



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

JANETTY JANY PEREIRA BARROS

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA SINTÉTICA PARA PRODUÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE OLEOSA**

João Pessoa-PB
Junho/2018

JANETTY JANY PEREIRA BARROS

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA SINTÉTICA PARA PRODUÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE OLEOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

João Pessoa – PB
Junho/2018

**Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação**

B277o Barros, Janetty Jany Pereira.

Obtenção de zeólita sintética para produção de fluidos de perfuração base oleosa / Janetty Jany Pereira Barros. - João Pessoa, 2018.

91 f. : il.

Orientação: Heber Sivini Ferreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Método de Pechini. 2. Zeólita. 3. Síntese hidrotérmica. 4. Fluidos de Perfuração. I. Ferreira, Heber Sivini. II. Título.

UFPB/BC

JANETTY JANY PEREIRA BARROS

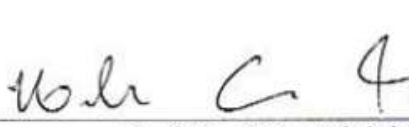
**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA SINTÉTICA PARA PRODUÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE OLEOSA**

Data de defesa: 11 de Junho de 2018.

Período: 2017.2

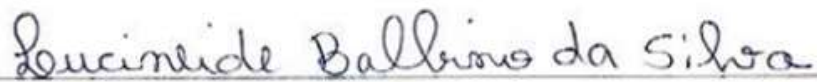
Resultado: APROVADO

Banca Examinadora:

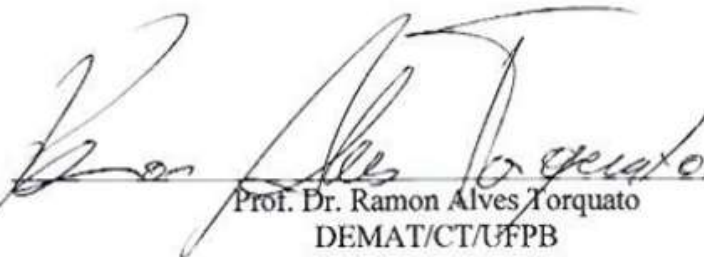


Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
UFPB/CT/DEMat
SIAPE - 1644533

Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
Orientador
UFPB



Prof. Dra. Lucineide Balbino da Silva
DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
DEMAT/CT/UFPB

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, por ser soberano em minha vida e permitir a realização da conclusão de mais uma etapa, sem ele nada disso seria possível;

Aos meus pais e irmão toda minha gratidão, por serem meu ponto de apoio, por toda dedicação, incentivo, amor e ensinamentos dedicados ao longo da minha vida;

Ao meu Orientador Dr. Heber Sivini Ferreira, por toda disponibilidade, por ser um profissional excepcional e por ter dado todo suporte necessário para a realização deste trabalho;

À professora Dra. Lucineide Balbino da Silva, por ter desenvolvido seu papel de professora com maestria e pela inestimável contribuição durante a graduação;

Ao professor Dr. Ramon Alves Torquato pela participação na avaliação deste trabalho;

Aos meus amigos em geral, por todo companheirismo, apoio e incentivo;

Às minhas queridas amigas que tive oportunidade de conhecer na graduação, vocês sem dúvida tornaram tudo mais leve. De modo particular, a Ana Natália, por toda ajuda na realização desse trabalho em especial nas análises de DRX.

RESUMO

As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos que são definidos como aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional composta por um conjunto de cavidades ocupadas por grandes íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível. Estes materiais podem ser obtidos através de inúmeras formas, e uma maneira eficaz para a síntese das zeólitas é a utilização de sedimentos amorfos, onde uma mistura de espécies de Si e Al, cátions metálicos, moléculas orgânicas e água, são convertidos através de uma solução supersaturada alcalina em um aluminossilicato cristalino microporoso. As matérias primas precursoras utilizadas no presente trabalho foram a sílica amorfa e a alumina amorfa obtida pelo método de Pechini, que consiste em um método de produção de alumina a partir de um precursor polimérico. Esse método tem demonstrado bastante eficácia na preparação de pós com alta homogeneidade e reatividade química, cuja transformação em zeólitas ocorre através da ativação alcalina com hidróxido de sódio (NaOH). Esse estudo tem como objetivo obter zeólitas sintética, para posterior tratamento com tensoativo iônico tornando-as organofílicas para aplicação como agente viscosificante para fluidos de perfuração base oleosa. As amostras foram caracterizadas através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), composição química por Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise das propriedades viscosificantes foi baseada na norma da Petrobras EP-1EP-00023A. Os resultados mostraram a obtenção de zeólitas do tipo A e sodalita, em todas as concentrações e tempos distintos de 3,05 ou 3,5 M NaOH por 6, 12 ou 24 horas. Não foi verificado benefício da organofilização das amostras para serem usadas como agente viscosificante em fluidos de perfuração base oleosa. Com a determinação da viscosidade aparente, foi observado que os materiais obtidos não atendem os valores de viscosidade normatizados.

Palavras-Chave: Método de Pechini; zeólita; síntese hidrotérmica; fluidos de perfuração.

ABSTRACT

The zeolites are part of a large group of porous solids that are defined as crystalline aluminosilicates with a three-dimensional structure composed of a set of cavities occupied by large ions and water molecules, both with considerable freedom of movement, allowing ion exchange and hydration reversible. These materials can be obtained in a number of ways, and an effective way to synthesize the zeolites is the use of amorphous sediments where a mixture of Si and Al species, metal cations, organic molecules and water are converted through a solution supersaturated in a microporous crystalline aluminosilicate. The precursor raw materials used in the present work were amorphous silica and amorphous alumina obtained by the Pechini method, which consists of a method of producing alumina from a polymeric precursor. This method has been shown to be very effective in the preparation of powders with high homogeneity and chemical reactivity, whose transformation into zeolites occurs through alkaline activation with sodium hydroxide (NaOH). This study aims to obtain synthetic zeolites for further treatment with ionic surfactant making them organophilic for application as a viscosifying agent for oily base drilling fluids. The samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (FRX), Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. The analysis of the viscosifying properties was based on the Petrobras standard EP-1EP-00023A. The results showed the obtaining of type A and sodalite zeolites at all concentrations and times of 3.05 or 3.5 M NaOH for 6, 12 or 24 hours. No benefit of organophilization of the samples was found to be used as a viscosifying agent in oily base drilling fluids. With the determination of the apparent viscosity, it was observed that the materials obtained do not meet the normalized viscosity values.

Key words: Pechini method; Zeolite; Hydrothermal synthesis; Drilling Fluids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- (A) Esquema da unidade básica da zeólita; (B) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura da zeólita e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.	16
Figura 2- Unidades secundárias de construção (SBU).	17
Figura 3-Construção de Diferentes Estruturas a Partir da Cavidade SOD: Sodalita, Zeólita A e Faujasita.	18
Figura 4- Formação do poliéster durante a síntese pelo método de Pechini.	23
Figura 5- Ilustração da evolução do processo de síntese desde (a) a fase preliminar amorfa, (b) da secundária amorfa e (c) o produto final cristalino.	26
Figura 6- Representação esquemática da estrutura cristalina de uma zeólita Linde Tipo A (LTA).	37
Figura 7-Fórmula Molecular do Sal Quaternário de Amônio.	49
Figura 8- DRX da Alumina Amorfa.	57
Figura 9- DRX da Sílica Amorfa.	58
Figura 10-Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Sílica Amorfa; (b) Alumina Amorfa.	59
Figura 11-DRX das zeólitas sintetizadas (a) 3,05M por 6h; (b) 3,05M por 12h; (c) 3,05M por 24h; (d) 3,5M por 6h; (e) 3,5M por 12h; (f) 3,0M por 24h. Com Apresentação de Picos Referentes a: A- Zeólita do tipo A; S- Zeólita do tipo Sodalita; G-Gibbsite e B-Bayerite.	61
Figura 12- Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Zeólita sintetizada a 3,05M NaOH por 6h; (b) Zeólita sintetizada a 3,05M NaOH por 12h; (c) Zeólita sintetizada a 3,05M NaOH por 24h; (d) Zeólita sintetizada a 3,5M NaOH por 6h; (e) Zeólita sintetizada a 3,5M NaOH por 12h; (f) Zeólita sintetizada a 3,5M NaOH por 24h.	64
Figura 13-Análise Térmica (TGA) da amostra sintetizada a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.	66
Figura 14-Análise Térmica (DTA) da amostra sintetizada a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.	66
Figura 15- Análise Térmica (TGA) da amostra sintetizada a 3,5M por 6, 12 e 24 horas.	68
Figura 16- Análise Térmica (DTA) da amostra sintetizada a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.	68
Figura 17- Viscosidade Aparente Normalizada.	70
Figura 18- Viscosidade Aparente- Ensaio realizado com as amostras sintetizadas a 3,05M NaOH (a) sintetizada por 6 horas; (b) sintetizada por 12 horas; (c) sintetizada por 24 horas.	71
Figura 19-Viscosidade Aparente- Ensaio realizado com as amostras sintetizadas a 3,5M NaOH (a) 6 horas; (b) 12 horas; (c) 24 horas.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características dos poros de algumas peneiras moleculares.	19
Tabela 2- Composição da mistura reacional das zeólitas.	29
Tabela 3- Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas.	41
Tabela 4- Normatização para Viscosidade Aparente de Fluidos Não Aquosos.	56
Tabela 5- Quantificação de Fase Cristalina e Amorfa dos Materiais Sintetizados.	62
Tabela 6- Percentual de Óxidos do Material Sintetizado.	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Zeólitas.....	14
2.1.1	Breve histórico.....	14
2.1.2	Definição e Estrutura das Zeólitas.....	15
2.2	Matérias-Primas Precursoras de Zeólitas.....	20
2.2.1	Obtenção da Alumina Pelo Método de Pechini.....	22
2.3	Síntese de Zeólitas	25
2.3.1	Principais Parâmetros que Influenciam a Síntese das Zeólitas.....	29
2.3.2	Principais Propriedades das Zeólitas	33
2.4	Zeólita LTA	36
2.5	Principais Aplicações das Zeólitas	40
2.6	Organofilização.....	43
2.7	Agente Viscosificante para Fluidos Base Oleosa	45
3	METODOLOGIA	49
3.1	Materiais	49
3.2	Métodos	50
3.2.1	Caracterização Microestrutural.....	50
3.2.2	Obtenção da Alumina	53
3.2.3	Tratamento Alcalino com Hidróxido de Sódio (NaOH) Para a Obtenção da Zeólita	53
3.2.4	Organofilização	54
3.2.5	Preparação dos Fluidos Base Oleosa.....	55

3.2.6	Determinação da Viscosidade Aparente.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Caracterização dos Materiais Precursores	57
4.1.1	Composição Mineralógica por Difratomia de Raios X (DRX).....	57
4.1.2	Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX).....	58
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.2	Caracterização dos Materiais Sintetizados	60
4.2.1	Composição Mineralógica por Difração de Raios X (DRX).....	60
4.2.2	Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX).....	63
4.2.3	Análise por Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	64
4.3	Caracterização do Material Organofilizado	65
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	65
4.3.2	Viscosidade Aparente (VA)	69
5	CONCLUSÕES.....	76
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas abrangem um amplo grupo de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. Devido as suas propriedades particulares de troca de cátion, adsorção e catálise, possuem significativas aplicações nas indústrias. A utilização de zeólitas naturais ou produzidas a partir de materiais alternativos se apresenta como uma tecnologia limpa de fácil aplicação e baixo custo (PETKOWICZ, 2009).

Para a obtenção de zeólita utiliza-se fonte de alumínio e silício como matéria-prima, por serem os materiais essenciais para a estrutura da zeólita. Dentre as matérias-primas alternativas mais comumente requeridas para esse processo tem-se a cinza de casca de arroz, resíduos da cana de açúcar, metacaulim e cinza volante (GIANNETTO, 1990; MEDEIROS, 2015). Em meio às diversas fontes de materiais precursores para a síntese de zeólitas sintéticas, ficou comprovado através de pesquisas realizadas, que a fonte de matéria-prima mais eficaz para a síntese de zeólitas é a utilização de sedimentos amorfos (CARVALHO, 2011). No caso da alumina, a amorfa é preferida devido a sua maior reatividade. Assim por se tratar de uma fase metaestável, com o aumento da temperatura ocorre a transformação para a fase gama, diminuindo sua reatividade e propriedade catalítica (ROSÁRIO, 2012).

Existem algumas maneiras para a obtenção da alumina amorfa e uma forma promissora é a obtenção pelo método de Pechini, que propõe uma via de preparação química de óxidos. O método de Pechini permite obter grande quantidade de óxidos metálicos na forma de pó com controle estequiométrico, permitindo que o produto sintetizado apresente uma ótima reprodutibilidade. Essa técnica também tem sido bastante utilizada devido ao seu baixo custo e versatilidade. Dentre as vantagens está a possibilidade de preparar composições complexas com boa homogeneidade, em temperatura relativamente baixa. (MONTEIRO, 2005; ROSÁRIO, 2012)

De modo geral, as zeólitas são sintetizadas por síntese hidrotérmica que consiste na mistura das fontes contendo silício e alumínio, geralmente em meio básico (meio mineralizante) com uma fonte do cátion de compensação, sob condições de temperatura entre 25 a 300°C e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1994; GRECCO, 2013).

As zeólitas possuem grande versatilidade de aplicação na indústria química. Esse amplo espectro de aplicações está relacionado às propriedades físicas e químicas desses

materiais, que podem ser controladas durante a sua preparação, visando uma aplicação específica. Além de seu particular sistema de microporos, as zeólitas apresentam propriedades específicas, que as diferenciam de outros materiais, tais como acidez ou basicidade superficial e capacidade de troca iônica (GRECCO, 2013).

Como alternativa para ampliar a gama de aplicações das zeólitas e possibilitar o uso como agente viscosificante para fluidos de perfuração base oleosa, tem-se o processo de organofilização. O tratamento de organofilização de zeólitas com sal quaternário de amônio visa aprisionar íons amônio na superfície da zeólita e modificar as propriedades químicas do material zeolítico. O tratamento em análise é realizado em meio aquoso para adsorção de tensoativos e consequente obtenção de moléculas oleofílicas, tornando-as hidrofóbicas, que atribui às mesmas a possibilidade de novas aplicações (MEDEIROS, 2015).

Os fluidos de perfuração são definidos como fluidos ou lamas de circulação utilizados para auxiliar a operação de perfuração de poços. Desempenham várias funções, como: resfriar e lubrificar a broca, limpar o fundo do poço dos detritos de perfuração, estabilizar as pressões, permitir uma adequada avaliação da formação geológica, reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço, entre outras. Os fluidos de perfuração de poços de petróleo mais tradicionais são os à base de água. No entanto, em virtude das exigências relativas a perfurações cada vez mais profundas e as condições de perfuração em alto mar (“off shore”) torna-se necessário o uso de fluidos de perfuração especiais, com especial destaque para os fluidos base óleo contendo argilas organofílicas (SILVA, 2012; FARIAS et al., 2006).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo obter zeólita sintética, a partir de materiais não recicláveis, para aplicação como agente viscosificante em fluidos de perfuração base oleosa.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Obtenção da Alumina pelo método de Pechini para ser utilizado na síntese das zeólitas;
- II. Avaliar a influência da concentração e do tempo de tratamento com NaOH na síntese de zeólitas;
- III. Avaliar a aplicabilidade das zeólitas organofílicas como agente viscosificante para fluidos de perfuração base oleosa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Zeólitas

2.1.1 Breve histórico

Zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio. Fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados peneiras moleculares, devido à sua capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros (GIANNETO, 1989). O termo zeólita (zéo e líthos) é de origem grega e significa pedra que ferve. Elas foram identificadas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted (CLARKE, 1980).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1896, Friedel desenvolveu a ideia de que a estrutura das zeólitas consistia em um tipo de esponja depois de observar que vários líquidos como, álcoois, benzeno e clorofórmio ficavam ocluídos em zeólitas hidratadas. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais (BANERJEE e DEVI, 2007; FLANIGEN et al., 2001).

Foi na década de 1940 que estudos sistemáticos de síntese de zeólitas foram divulgados. Em 1948, a primeira síntese de uma zeólita que não tinha uma contrapartida natural foi realizada por Barrer (DEROUANE, 1996). No entanto, a tecnologia de zeólita foi iniciada no final da década de 1940 pelas metodologias de síntese em larga escala realizada. Por exemplo, Milton desenvolveu síntese de zeólitas hidrotermais utilizando géis de aluminossilicato de metal alcalino reativos a baixas temperaturas, de aproximadamente 100°C e pressões autógenas. Os géis foram formados utilizando hidróxidos de metal alcalino, formas "reativas" de sílica (sílica gel, silicato de sódio, sílica coloidal, sílica amorfa), alumina

(aluminato de sódio, hidróxido de alumínio, sulfato de alumínio) e água (DAVIS e LOBO, 1992).

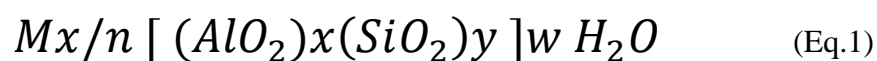
Para Giannetto (1990) foi à descoberta de Barrer sobre sintetização de zeólitas, na década de 40, que propiciou a evolução das técnicas de síntese, inclusive com a possibilidade de substituição dos elementos silício e alumínio por outros elementos tetravalentes e trivalentes, respectivamente.

As primeiras zeólitas sintéticas utilizadas industrialmente foram as do tipo A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por R. M. Milton e D. W. Breck. Essas zeólitas exibiram maiores capacidades de troca iônica e hidratação/desidratação do que qualquer outro material (HIGGINS, 1994; CORRÊA et al., 1995). Nas décadas de 80 e 90 ocorreu uma grande explosão na descoberta e no estudo das zeólitas, com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosílica. No final da década de 80 já havia mais de 10 mil patentes em síntese de zeólitas. E até hoje há constante evolução em pesquisas relacionadas à síntese e descoberta de zeólitas (GIANNETTO, 1989).

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica (MAESEN e MARCUS, 2001).

2.1.2 Definição e Estrutura das Zeólitas

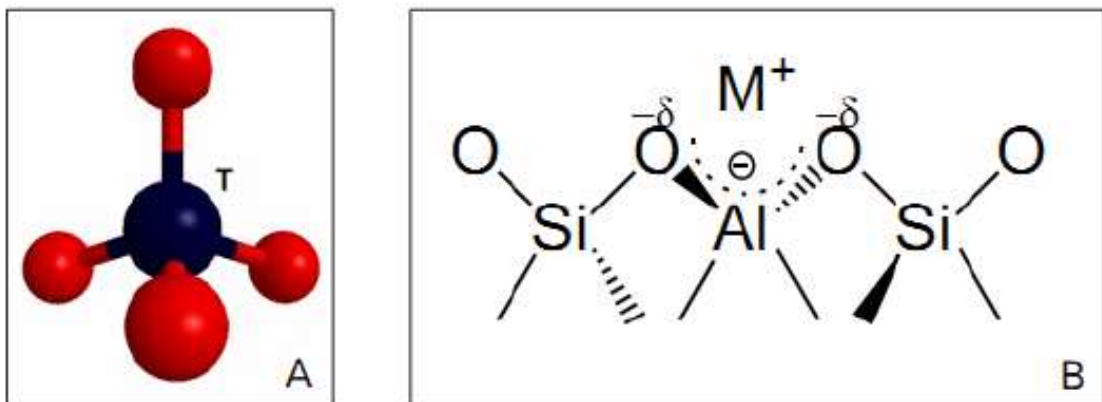
As zeólitas agregam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características similares. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1990). A Equação 1 apresenta a fórmula geral das zeólitas:



Em que: M é o cátion intercambiável de valência n que neutraliza as cargas negativas da estrutura do aluminossilicato. Somando-se x e y tem-se o número de tetraedros por célula unitária. E w é a quantidade, em mol, de moléculas de água presente nas cavidades da zeólita (GIANNETO, 1990).

Apesar das zeólitas ainda serem classicamente definidas como uma classe de aluminossilicatos cristalinos, essa definição foi ampliada mais recentemente para adicionar uma grande classe de materiais microporosos relacionados. Com essa descrição expandida, qualquer estrutura tridimensional com átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) um com o outro através de átomos de oxigênio compartilhados e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos T por 1000 \AA^3 pode ser considerada do tipo zeolítica (MACEDO, 2011). As figuras 1A e 1B demonstram a estrutura básica das zeólitas. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Si seja substituído por um de Al, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga.

Figura 1- (A) Esquema da unidade básica da zeólita; (B) Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura da zeólita e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.

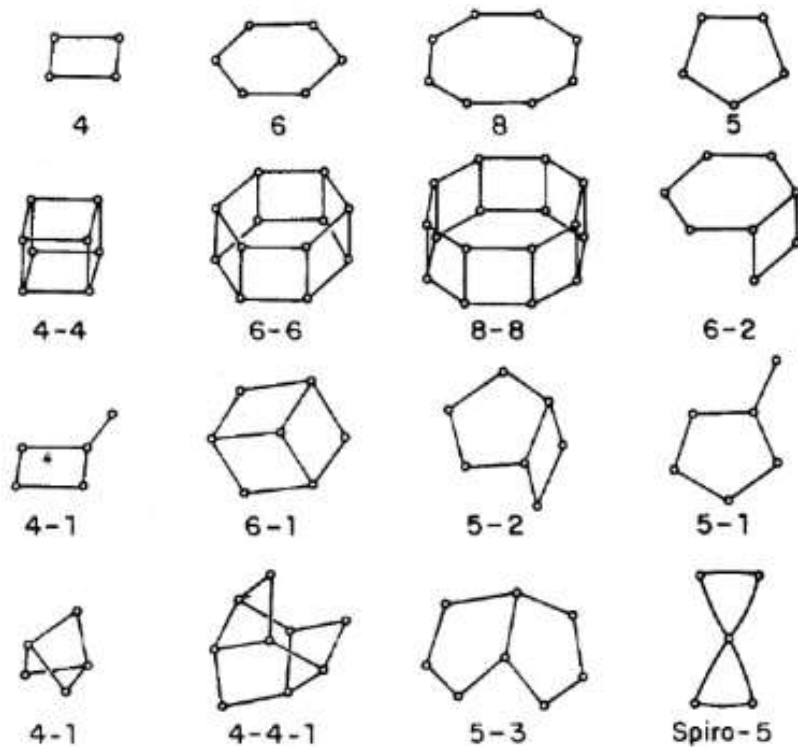


Fonte: (MARTIN e CARDOSO, 2006).

Mesmo sendo difícil projetar a construção de uma estrutura espacial contínua e complexa através de uma simples combinação de tetraedros, a formação pode ser visualizada mais facilmente por meio da existência de unidades secundárias de construção (secondary building units ou SBU) originadas da união de tetraedros como mostra a Figura 2. A

combinação destas espécies formará às diferentes estruturas cristalinas das zeólitas, como exemplificado na Figura 3 (GIANNETO, 1990; BARRER, 1959).

Figura 2- Unidades secundárias de construção (SBU).

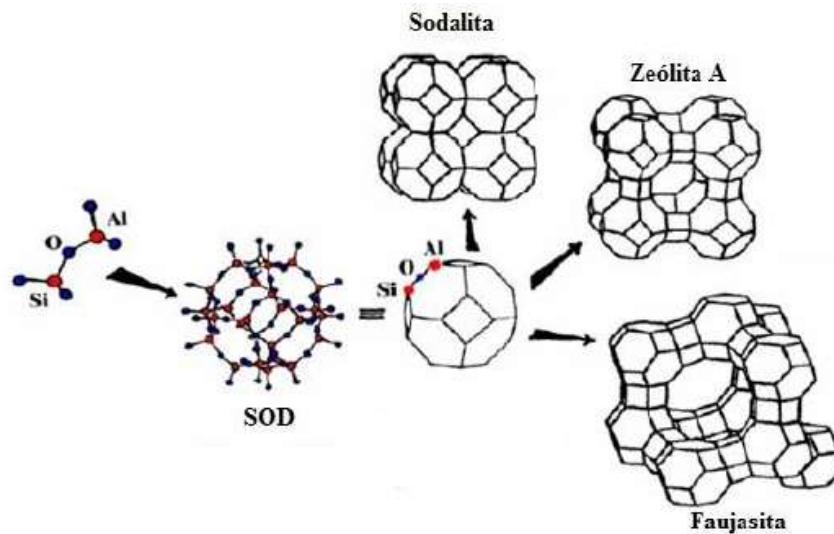


Fonte: (MEIER; OLSON, 1992).

A unidade primária de construção das zeólitas tem a configuração de um átomo central, normalmente de Si ou Al. As unidades de construção secundária (Secondary Building Unit-SBU) contêm até 16T - átomos, havendo a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a Figura 2 (LUZ, 1994).

A estrutura da zeólita é formada pelo conjunto destes anéis, possibilitando que estes materiais apresentem diferentes tipos de configuração estrutural, como canais e cavidades intermoleculares de dimensões moleculares variadas, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de águas ou outros adsorbatos e sais. Na Figura 3 observa-se a cavidade e a forma estrutural para três diferentes zeólitas. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares (Ball, 1997).

Figura 3- Construção de Diferentes Estruturas a Partir da Cavidade SOD: Sodalita, Zeólita A e Faujasita.



Fonte: (PAYRA; DUTTA, 2003).

A sua estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, conferindo assim, uma estrutura porosa a qual permite que esses materiais tenham uma superfície interna muito grande em relação a sua superfície externa e o seu uso vai desde adsorventes, peneiras moleculares, trocadores iônicos, até a sua mais nobre utilização, na catálise heterogênea (LUZ, 1994; DETONI, 2005).

Uma maneira de classificação das zeólitas consiste em: naturais e sintéticas.

Zeólitas de ocorrência natural apresentam limitações:

- Elas quase sempre contêm fases impuras indesejáveis;
- Sua composição química varia de um depósito para outro e até de uma camada para outra no mesmo depósito; e
- A natureza não aprimorou suas propriedades para aplicações catalíticas (LUZ, 1994).

As zeólitas também podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros de acordo com a Tabela 1. Elas apresentam poros com dimensões constantes, que podem variar de 3 a 12 Å, de acordo com o tipo de estrutura cristalina. O tamanho dos poros é função do número de átomos de oxigênio presentes no espaço intracristalino (DAVIS e LOBO, 1992).

Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$).

Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química (MEIER e OLSON, 1992).

Tabela 1- Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

tamanho do microporo	diâmetro do poro/ \AA	nome comum	símbolo estrutural	dimensionalidade *	maior molécula adsorvível
pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
médio	5,3 \times 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	ciclohexano
	3,9 \times 6,3	AIPO-11	AEL	1	ciclohexano
	5,5 \times 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	7,4	zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	$\sim 6 \times \sim 7$	zeólita β	BEA	3	-
supergrande	7,9 \times 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 \times 4,0	cloverita	CLO	3	-
mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z

Fonte: (LUNA, 2001).

Outra maneira de classificar as zeólitas é de acordo com sua composição química:

- Zeólita de baixa sílica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$)
- Zeólitas de sílica intermediária ($2 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$)
- Zeólitas de alta sílica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$) (FLANIGEN, 1980).

2.2 Matérias-Primas Precursoras de Zeólitas

Para a produção de zeólita há necessidade de materiais com predominância em alumínio e silício, que são os materiais essenciais para a estrutura da zeólita. Há diversas fontes de materiais precursores. São consideradas fontes de alumínio os aluminatos metálicos, sais de alumínio, os vidros, sedimentos e minerais como argila, feldspato e outras zeólitas. Como fontes de silício os silicatos, vidros solúveis, sílica sol, sílica gel, ésteres de silício, basalto e, assim como nas fontes de alumínio, tem-se os minerais, argila, feldspato e outras zeólitas (GIANNETTO, 1990).

Com os grandes incentivos para a busca de materiais alternativos, que possam vir a substituir matérias-primas já utilizadas, diversas pesquisas veem sendo realizadas para a utilização de materiais baratos, abundantes e renováveis, se enquadrando assim nos princípios da química limpa (SCHWANKE et al., 2011). Um exemplo desses materiais amplamente estudados são as argilas onde o caulim é o mais utilizado (BRECK, 1984).

O caulim é um material que naturalmente possui uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} \leq 2$). Essa razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode ser aumentada tanto pela adição de sílica na mistura reacional como por um tratamento da argila com um ácido mineral forte, por um tempo suficiente para extrair parte do óxido de alumínio nela contida (LOIOLA, 2006).

Maia et al., (2007) utilizaram como fonte de silício e alumínio um rejeito de beneficiamento de caulim oriundo de uma indústria de mineração instalada na região amazônica. A fonte de metal alcalino usado na síntese foi hidróxido de sódio. A mistura reacional utilizada na síntese apresentou a composição molar $1,26\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Khatamian (2009) utilizou o caulim como fonte de alumina, a fonte de sílica usada foi o ácido silícico e a fonte alcalina foi os grânulos de hidróxido de sódio. Nesta pesquisa, o caulino foi aquecido a 600°C e uma fase metaestável referida como metacaulim ou caulim desidratado foi obtido. Foi constatada a formação da zeólita ZSM-5.

A casca de arroz é uma matéria que também desperta interesse na produção de zeólitas pela sua composição rica em sílica (95 a 98% de SiO_2), disponibilidade e pelo seu custo, assim agregando valor a este refugo e o utilizando como fonte secundária de materiais (JUNKES, 2007).

Panpa e Jinawath (2009) sintetizaram a zeólita ZSM-5, utilizando a sílica da casca de arroz. A sílica foi obtida pela lixívia ácida da casca de arroz, que foi calcinada a 700°C por um período de 3 horas.

Kordatos et al. (2008) utilizaram as cinzas de casca de arroz, pellets de hidróxido de sódio, brometo de tetrapropilamônio e água destilada como materiais de partida na mistura inicial para a síntese da zeólita ZSM-5.

Outro material com grande potencial para a síntese de zeólitas é a cinza de carvão. Utilizando suas propriedades é possível convertê-las em zeólita após tratamento químico. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que respondem por cerca de 50% e 30% da sua massa, respectivamente (FUNGARO e DA SILVA, 2002).

Fungaro et al., (2002) sintetizaram zeólitas a partir da cinza residuária de carvão. Como resultado as zeólitas foram eficientes trocadoras de íons para a remoção de cádmio, zinco e cobre de soluções aquosas.

WANG et al. (2015) utilizaram oito tipos de cinzas volantes de carvão como matéria-prima para síntese de zeólita, foram coletados das usinas representativas de energia elétrica de carvão na China. Como resultados as zeólitas sintetizadas a partir de cinza volante de carvão podem ser bem utilizadas como sorventes para a remoção de Hg nos quais as zeólitas de sodalita e cancrinita foram os principais cristais ativos e sua eficiência de remoção de Hg pode ser mantida acima de 75% e 60% para pelo menos 450 minutos a 100 °C.

Na indústria há inúmeras formas para a obtenção de zeólitas sintéticas. Através de pesquisas realizadas, ficou evidente que um desses meios seria a utilização de sedimentos amorfo (CARVALHO, 2011). A alumina amorfa é um material que possui aplicações em inúmeras áreas, como adsorção de fluoreto em água, barreiras dielétricas, catálise, suporte catalítico, além da síntese de zeólitas. Embora, a alumina gama e a alumina amorfa possuam propriedades similares, para alguns processos a amorfa é preferida, devido a sua maior reatividade. Assim por se tratar de uma fase metaestável, com o aumento da temperatura ocorre a transformação para a fase gama, diminuindo sua reatividade e propriedade catalítica. Existem algumas maneiras para a obtenção da alumina amorfa e uma forma promissora é a obtenção pelo Método de Pechini (ROSÁRIO, 2012).

2.2.1 Obtenção da Alumina Pelo Método de Pechini

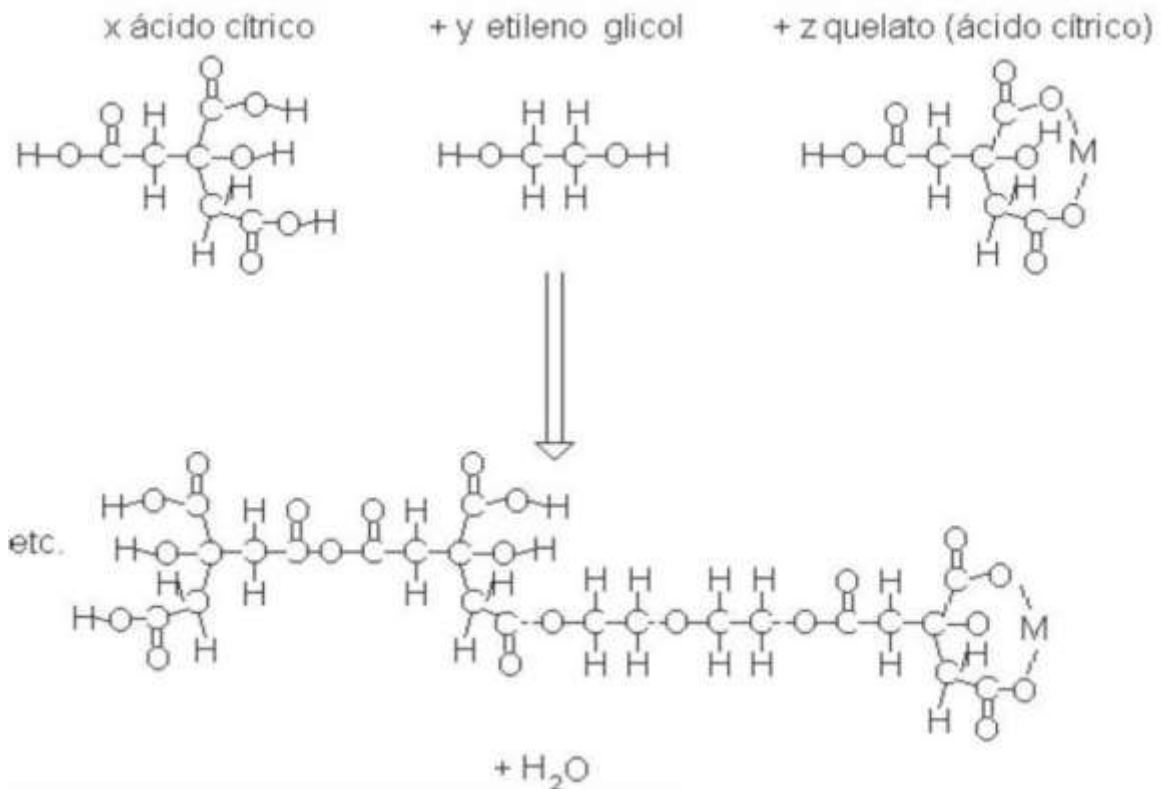
A alumina pode ser obtida por diversos tipos de processos químicos, porém o método de obtenção mais utilizado é o processo Bayer, criado pelo austríaco Karl Josef Bayer em 1888. O método consiste em retirar a alumina da bauxita. Apesar do método de Bayer ser o mais utilizado e o mais viável economicamente, existem outros processos para a produção da alumina, como o método de Gardanne, Perderse, Cal-Soda e Haglund, porém caíram em desuso na década de 20 e 40 do século XX e foram substituídos pelo processo Bayer. Existem também processos eficazes e que estão sendo amplamente utilizados (ROSÁRIO, 2012).

Uma forma simples para obtenção de nanocápsulas de alumina pode ser pelo o uso do método sol-gel, no qual se pode usar uma mistura de dois “sols” nanométricos, uma infiltração de um sol numa matriz porosa, microemulsão ou um gel precursor num sol nanoparticulado (MACIELA et al., 2005).

Outra forma eficaz é a obtenção de alumina pelo método baseado na patente de Pechini. É um processo adequado, utilizado em pequena escala para produção laboratorial (ROSÁRIO, 2012). O método de Pechini é uma técnica descrita como promissora pelos pesquisadores para a obtenção de alumina, pois tem como resultado a formação de um material com alta homogeneidade e reatividade química. Sua principal vantagem está ligada a nucleação múltipla e isolada durante a pirólise do polímero e a formação de óxidos, além de possibilitar a fácil inclusão de materiais dopantes e permitir o controle da formação das fases (ROSÁRIO, 2012). É um atraente método para preparação de filmes finos e pós, oferecendo algumas vantagens sobre outros métodos (PONTES et al., 2000; BOUQUET et al., 1997).

O método Pechini, também chamado método dos precursores poliméricos se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético, ácido maléico ou ácido cítrico) e um álcool polihidroxilado (como o etileno glicol) em temperaturas moderadas da ordem de 70 °C ocorre à solubilização dos componentes. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água (DE MELO COSTA et al., 2007). Pode ser observado na Figura 4.

Figura 4- Formação do poliéster durante a síntese pelo método de Pechini.



Fonte: (ROSÁRIO, 2012).

O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos. Um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. Entre as vantagens desse método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, baixo custo e permite a obtenção de pós com alta pureza (DE MELO COSTA et al., 2007).

Atualmente o método de produção de alumina a partir de um precursor polimérico, baseado na patente de Pechini, tem demonstrado bastante eficácia na preparação de pós com alta homogeneidade e reatividade química. (CASTRO e GOUVÊA, 2005).

Castro e Gouvêa, (2005) produziram alumina utilizando o método baseado na patente de Pechini. Pechini propôs uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas. O precursor polimérico foi preparado pela adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ anidro P.A. (Synth, >98%) a uma solução de ácido cítrico anidro P.A. (Synth, >99,5%) e etileno glicol P.A. (Synth) na proporção 25%,

45% e 30% em massa, respectivamente. Essa composição foi determinada de modo a maximizar a oxigenação do sistema. Seguiu-se um processo de solubilização total dos componentes a aproximadamente 70 °C e polimerização a aproximadamente 120 °C. A resina polimérica obtida foi então calcinada a 400 °C por 4 horas para decomposição térmica do polímero. Após desaglomeração em almofariz de ágata, o material obtido foi calcinado novamente a 650 °C por 15 horas para oxidação dos cátions e formação dos cristalitos. Esta última oxidação foi feita em um forno tubular com controle da atmosfera.

Monteiro (2005) obteve alumina e alumina dopada através do método de Pechini. A obtenção dos produtos teve início com a adição de ácido cítrico ($C_8H_8O_7$) à solução aquosa de nitratos de alumínio e de terras raras. O ácido cítrico promoveu a formação de quelatos com os cátions metálicos. A adição de etileno glicol ($C_2H_6O_2$), na razão mássica (ácido cítrico e etileno glicol) fixada em 3,6:1, mediante aquecimento a 70°C e agitação contínua promove a reação de esterificação. Após a liberação de grande quantidade de gases, sendo os principais CO_2 , NO e NO_2 , tem início a formação de uma resina polimérica “tipo caramelo” intermediária. O aquecimento dessa resina acima 300°C, origina a formação de uma massa preta, que foi macerada para obtenção na forma de pó. O produto final (branco) só foi obtido a partir da remoção do material orgânico mediante calcinação a temperatura de 900°C por um período de 4 horas. Os óxidos resultantes também foram aquecidos à temperatura de 1000 e 1100, 1200 e 1400°C.

Salem et al. (2014) utilizaram o método de Pechini para obtenção da alumina, a partir da síntese das resinas precursoras utilizando ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$, Vetec) e etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$, Synth) como formadores da resina e o sal nitrato de alumínio nona-hidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Vetec) como fonte de alumina. Na função de germens de cristalização foi utilizado um pó de alumina calcinada (A3000, Alcoa), com tamanho médio de partícula 0,5 μm . Para a síntese, dissolveu-se o nitrato de alumínio nona-hidratado no etilenoglicol, à temperatura de 60°C sob constante agitação. Após a completa dissolução do sal, foi adicionado o ácido cítrico, utilizando a mínima quantidade possível de água para facilitar a sua dissolução. Em seguida foram adicionados os germens de cristalização. Manteve-se a mistura sob agitação por mais 1 hora, mantendo a temperatura média de 80°C, promovendo a liberação de gás castanho (derivados da decomposição térmica do nitrato de alumínio). Em relação às quantidades de cada componente, foi utilizada uma proporção molar de nitrato/ácido cítrico/ etilenoglicol de 0,5/1/4. Foram produzidas inicialmente 4 resinas, variando-se a quantidade de germens de alumina em 0%, 5%, 10% e 15% em massa, em

relação à massa prevista de óxido de alumínio a ser obtido com base na quantidade de nitrato de alumínio utilizado na resina.

2.3 Síntese de Zeólitas

Os esforços para sintetizar zeólitas remontam a 1862. Onde se iniciou as primeiras tentativas de síntese de zeólitas, centradas em imitar condições geológicas que envolvem altas temperaturas ($T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressões ($P > 100\text{ bar}$) (DEROUANE, 1996).

As zeólitas e outros materiais similares são habitualmente preparados por síntese hidrotérmica, que envolve o aquecimento de uma mistura reacional aquosa e sob pressão. De uma forma genérica, a síntese hidrotérmica das zeólitas (aluminossilicatos), também designada por zeolitização, consiste na transformação de uma mistura de compostos de silício e de alumínio, cátions alcalinos ou moléculas orgânicas e água, em um aluminossilicato cristalino microporoso, a partir de uma solução supersaturada (FEGAN, 1986).

As primeiras zeólitas sintéticas usadas industrialmente foram as do tipo A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por R. M. Milton e D. W. Breck. Essas zeólitas exibiram maiores capacidades de troca iônica e hidratação/desidratação do que qualquer outro material (HIGGINS, 1994; CORRÊA, 1995). Os mecanismos de formação de zeólitas são muito complexos devido à infinidade de reações químicas, equilíbrios e variações de solubilidade que ocorrem ao longo da síntese da mistura heterogênea durante o processo de cristalização (VARIANI, 2015).

As zeólitas podem ser sintetizadas através de duas maneiras: pela cristalização de um gel de alumínio silicato, também chamado de hidrogel (preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido de sódio); ou mediante a cristalização a partir do caulim calcinado. As duas rotas são sintetizadas hidrotermicamente (SCHMIDT, 2014).

- Processo Hidrogel

A síntese da zeólita pode ocorrer por meio de um processo hidrotérmico, sendo os reagentes uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, um agente de mineralização como OH^- ou F^- . As etapas do mecanismo de reação da síntese hidrotérmica de zeólitas podem ser generalizadas da seguinte forma:

1 – Os reagentes, geralmente não cristalino, contendo os elementos estruturais (Si e Al) são misturados com um reagente fornecedor de cátions, normalmente num meio básico (pH elevado). Esta mistura dá origem à formação de um gel por dissolução dos reagentes de partida em espécies monoméricas e oligoméricas de silicato e aluminato (FEGAN, 1986).

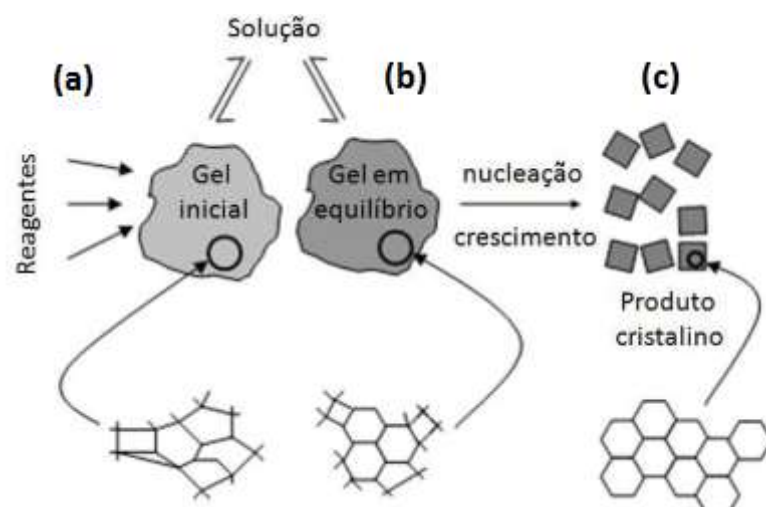
2 – A mistura reacional, ou gel é aquecido, geralmente a temperaturas entre 50°C e 300°C, numa autoclave selada. Deste modo a pressão de trabalho é a pressão autogerada.

3 – Os reagentes permanecem “amorfos” durante algum tempo (período de indução), mesmo depois do aumento de temperatura. Neste período são formados os primeiros núcleos cristalinos que devido ao reduzido tamanho não são detectados por difração de raios X. Estes núcleos são formados a partir de espécies oligoméricas aluminossilicato precursoras específicas da estrutura zeolítica a preparar (FEGAN, 1986).

4 – Após o período de indução é possível detectar os primeiros cristais de zeólita (FEGAN, 1986).

5 – Gradualmente todo o material amorfo dá origem a cristais de zeólita, os quais são posteriormente recuperados por filtração, lavagem e secagem (FEGAN, 1986). As etapas da formação de zeólitas estão representadas na Figura 5.

Figura 5- Ilustração da evolução do processo de síntese desde (a) a fase preliminar amorfa, (b) da secundária amorfa e (c) o produto final cristalino.



- Processo de Conversão do Caulim

A primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim através de calcinação (500 - 600°C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido "in situ" pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C (LUZ, 1994). Durante a calcinação, os átomos de alumínio passam de uma geometria octaédrica para uma geometria tetraédrica, em uma completa amorfização. Se o caulim for submetido à reação de hidróxido de sódio sem ter sido calcinado, o produto é geralmente um feldspatoide hidratado ou hidroxisodalita (LOIOLA, 2006).

Rigo et al. (2009) sintetizaram a zeólita do tipo LTA a partir de uma solução de NaOH com 80 g de H₂O + 0,72 g de NaOH. Após completa dissolução, dividiu-se a solução em duas frações de volumes iguais (V1 e V2). Na primeira fração V1, foi adicionado 3,15 g de aluminato de sódio. Na segunda fração (V2) foram adicionados os seguintes reagentes: 8,22 g de metacaulim, 5,84 g NaOH e 6,58 g de H₂O. Após a homogeneização de ambas as frações, misturou-se a fração V1 na V2 e manteve-se o sistema sob agitação por aproximadamente 15 minutos. O gel formado foi transferido para autoclaves de aço inox revestidas de Teflon de capacidade de 60 ml. A cristalização ocorreu em modo estático ou sob agitação, a 100 °C. O tempo de cristalização foi de 2 a 4 horas.

Hildebrando et al. (2012) realizaram o processo de zeolitização utilizando rejeito de caulim previamente calcinado em forno mufla a 700°C por 2 horas. As amostras foram baseadas na seguinte composição molar: $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, adotando-se valores para x na faixa de 1 a 10 mol, y de 3 a 6 mol, procurando-se manter o teor de água em 40 ml para todos os ensaios. O material zeolítico foi obtido através de síntese hidrotérmica, estática e sem envelhecimento, realizada em estufa com circulação de ar através de autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente por um vaso de teflon com volume total de 47,4 ml. Após o processo de síntese os produtos formados foram lavados através de filtração com água destilada até pH 7-8, e em seguida submetidos à secagem a 90°C por 24 horas.

Foi observada a influência do teor de sódio no processo de síntese, onde pode ser dividido em três estágios: no primeiro deles, para concentrações de sódio abaixo de quatro não se tem fases zeolíticas cristalizadas, neste aparece apenas uma banda larga característica de material amorfo. Para um segundo estágio, teor de sódio entre 4 e 7, tem o surgimento da fase faujasita e da zeólita NaA; nesta etapa observaram um aumento na cristalinidade das

zeólitas formadas. À medida que a quantidade de sódio aumentou a relação de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 8 e 10 teve tendência ao desaparecimento das fases, faujasita e NaA.

Schwanke et al. (2011) realizaram a síntese da zeólita Cancrenita, onde utilizaram a receita da IZA que possui a seguinte composição molar: $93 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2 : 10 \text{ NaHCO}_3 : 1386 \text{ H}_2\text{O}$.

Sendo assim, 45 ml de água foram adicionados a 14,4 g de NaOH, homogeneizaram até a total dissolução. Posteriormente, adicionaram 0,5 g de caulim e 1,7 g de Na_2CO_3 . Após homogeneização, transferiram a mistura para autoclaves de aço inox, onde foi mantida a 200°C em modo estático por 48 horas. Por fim o material foi separado por centrifugação, lavado com aproximadamente 150 ml de água destilada e seco a 100°C durante a noite.

Henmi et al. (1987) obtiveram zeólitas do tipo hidroxisodalita, faujasita e philipsita utilizando o tratamento alcalino convencional. A solução precursora foi adicionada em um erlenmeyer, posteriormente acoplado a um condensador onde a solução foi aquecida através de uma placa térmica. A amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi adicionada a 240 ml de NaOH $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (relação cinzas/solução $0,125 \text{ gm.L}^{-1}$) e aquecida em estufa, à 100°C , por 24 horas. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH aproximadamente 11 e seco em estufa a 50°C .

Hasan et al. (2012) utilizaram um procedimento de síntese adaptado de Thompson e Franklin (2001). Na síntese realizada por Hasan et al. (2012), 2 g de hidróxido de alumínio são dissolvidos em 37,6 g de água deionizada. Foram adicionados 3,9 g de aluminato de sódio à metade dessa solução sob agitação, até obtenção de uma solução translúcida. A outra metade da solução alcalina é misturada com 8,7 g de silicato de sódio. As duas soluções são então misturadas e agitadas vigorosamente até homogeneização. Em seguida, 1,04 g de surfactante catiônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) é adicionado ao gel inicial sob agitação e, finalmente, uma quantidade de *n*-hexano (estipulada pelos autores) é adicionada sob agitação à solução anterior. A solução final é envelhecida em temperatura ambiente por duas semanas, seguida de reação em autoclave a 100°C por 4 horas, filtragem/lavagem sob vácuo e secagem a 70°C por 12 horas.

Maia et al. (2007) realizaram a síntese da zeólita A, onde foi submetida a duas etapas. A primeira consistiu na ativação térmica do resíduo de caulim, submetido à calcinação a 700°C por 2 horas para que toda caulinita se transformasse em metacaulinita. Na segunda

etapa o hidróxido de sódio em solução 5N foi adicionado a metacaulinita a 110 °C por 24 horas em condições hidrotermais através de autoclavagem estática.

Miao et al. (2009) obtiveram a zeólita NaA através da síntese de metacaulim, onde foi misturado metacaulim com solução de NaOH sob agitação à temperatura ambiente. Após o envelhecimento durante 12 horas, a mistura reacional foi transferida para autoclave para pré-cristalizar a 70 °C e cristalizar a 100 °C, sucessivamente. A zeólita NaA obtida foi lavada com água deionizada até o pH = 8 e depois seca a 45 °C por 24 horas.

2.3.1 Principais Parâmetros que Influenciam a Síntese das Zeólitas

O processo de síntese de zeólitas depende de inúmeros fatores de natureza química e física, tais como: Composição do meio reacional, fonte de alumínio e silício, razão Si/Al, alcalinidade, temperatura e tempo de cristalização, sendo apresentados a seguir.

Composição do meio reacional

A composição do meio reacional desempenha um papel importante, para a determinação de cristais zeolíticos como produto final. Sua composição geral é dada pelas seguintes razões: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, OH/SiO_2 , Cátion(s) inorgânicos e Aditivos orgânicos/ SiO_2 . A Tabela 2 mostra os efeitos dessas razões no processo de cristalização das zeólitas (GIANNETTO, 1990).

Tabela 2- Composição da mistura reacional das zeólitas.

Razões Molares	Efeito Principal
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Composição da estrutura.
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Transporte de espécies, velocidade de cristalização.
OH/SiO_2	Transporte de espécies, peso molecular do gel de síntese.

Cátion(s) inorgânico(s)/SiO ₂	Distribuição catiônica, tipo de estrutura.
Aditivos orgânicos/ SiO ₂	Distribuição de alumínio na estrutura, tipo de estrutura.

Fonte: (GIANNETTO 1990).

As condições de preparação do meio reacional da mistura influenciam a reatividade das espécies e conseqüentemente o produto final. Dentro dessas condições se inclui o estado físico dos reagentes, a ordem de introdução dos reagentes, a homogeneização da mistura. A falta de controle desses fatores é o que pode explicar dificuldades na síntese em grande escala (GIANNETTO, 1990).

Fonte de Alumínio e Silício

Para o fornecimento de elementos estruturais (Al, Si), podem ser utilizados diversos tipos de compostos de silício e alumínio. No entanto, as diferenças em termos de propriedades físicas e impurezas químicas podem influenciar fortemente a cinética de cristalização e mesmo as propriedades catalíticas dos materiais preparados. No que se refere à fonte de silício, os compostos de partida mais utilizados são a sílica pirogênica, sílica coloidal, alcóxidos de Si e outros silicatos. Dependendo das condições restantes, um tipo específico de sílica pode favorecer ou não uma determinada estrutura. A velocidade de dissolução de espécies silicatos monoméricas e oligoméricas e, conseqüentemente, a concentração dessas espécies, depende muito do agente mineralizador em solução, mas também do tamanho das partículas iniciais de sílica. Assim a sílica pirogênica, que apresenta um diâmetro de partícula de 12 nm será mais rapidamente hidrolisada do que uma sílica do tipo Optipur (Aldrich) que apresenta um diâmetro de partícula de 200 nm (FIGUEIREDO, 2007).

As fontes de alumínio mais utilizadas são o aluminato de sódio, a pseudobohemita, o nitrato de alumínio e óxido de alumínio. A facilidade de hidrólise da fonte de alumínio e/ou as impurezas presentes, podem influenciar a cinética da cristalização e as características (FIGUEIREDO, 2007).

Razão Si/Al

A razão Si/Al no sistema da reação desempenha um papel importante na determinação da estrutura e composição do produto cristalizado. Em geral, as zeólitas com baixa relação Si/Al ($\text{Si/Al} \leq 5$) por exemplo, zeólitas A (LTA), X (FAU), e hidroxisodalita (SOD), são preparados a partir de mistura da reação de baixa razão de Si/Al e forte alcalinidade, enquanto zeólitas com alto teor de sílica ($\text{Si/Al} > 5$) como por exemplo, zeólita beta (BEA), ZSM-11(MEL) e ZSM-5(MFI) são preparadas a partir de um gel com elevada razão de Si/Al e fraca alcalinidade. Existe uma correlação quantitativa da relação de Si/Al no sistema da reação inicial e no produto final (ČEJKA et al., 2007).

Em condições mais favoráveis obtém-se a razão de Si/Al no produto, como por exemplo, com auxílio de um agente direcionado específico na estrutura (ADS) ou utilizando o íon F^- no meio sintético (ČEJKA et al., 2007).

Alcalinidade

A alcalinidade é um dos parâmetros de controle da cristalização das zeólitas, existindo uma relação proporcionalmente direta entre o aumento da alcalinidade e a elevação da cristalização, por consequência de uma maior concentração de silicatos reativos, aluminatos e aluminossilicatos (PAYRA e DUTTA, 2003). A maioria dos sistemas cristalinos das zeólitas tem como base $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Para este sistema específico, a alcalinidade é definida como a razão de OH^-/Si ou a relação de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Uma maior alcalinidade aumenta a solubilidade das fontes de Si e Al, e diminui o grau de polimerização dos ânions de polissilicato e aluminato. Consequentemente, o aumento da alcalinidade vai encurtar a indução e o período de nucleação e acelerar a cristalização das zeólitas (ČEJKA et al., 2007).

A mudança da alcalinidade também tem um efeito sobre o tamanho das partículas das zeólitas. O aumento da alcalinidade resulta na diminuição do tamanho das partículas, bem como de uma estreita distribuição de tamanhos das partículas. A alcalinidade pode também afetar a morfologia das zeólitas. Por exemplo, a maior razão (comprimento/largura) foi

observada para a zeólita MFI cristalizado em baixa alcalinidade, o que sugere que a razão encontrada no MFI aumenta para baixa saturação (FEGAN, 1986).

Temperatura e o Tempo de Cristalização

A temperatura é um fator importante para a síntese da zeólita. Todo o trabalho de síntese de zeólita sintética, em particular deve ser dado à temperatura de cristalização em função do forte efeito que esta variável exerce na formação das zeólitas. A fase zeolítica desejada pode ser obtida em uma faixa específica de temperatura, além disso, a nucleação e o crescimento dos cristais são fortemente afetados pela temperatura de cristalização. Um aumento na temperatura irá aumentar tanto a taxa de nucleação como também, a taxa de crescimento do cristal (ČEJKA et al., 2007).

O tempo de cristalização é também um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. No entanto, deve-se notar que as zeólitas são fases termodinamicamente metaestáveis e desta forma a lei de Ostwald das reações sucessivas é seguida no processo de síntese das mesmas, ou seja, uma fase menos estável aparece primeiro sendo substituída em seguida por outra fase mais estável. Por exemplo, com o prolongamento do tempo de cristalização, zeólita A (LTA) e X (FAU) se dissolvem para formar zeólita sodalita (SOD) e P (GIS), respectivamente, quando sintetizado em gel de aluminos silicato alcalino. Desta forma, deve-se ter em mente que a formação de zeólitas não pode ser racionalizada apenas com uma base termodinâmica, a cinética também deve ser considerada (ČEJKA et al., 2007).

Temperatura de cristalização

A gama de temperaturas de cristalização usadas para materiais micro e mesoporosos é relativamente larga e pode ir desde a temperatura ambiente até cerca 300°C. Alguns materiais podem cristalizar num intervalo de temperaturas que podem ir até 150°C, mas existem outros materiais que só podem ser sintetizados num intervalo de temperaturas

muito estreito, por exemplo, 20°C. Os materiais de maior porosidade são normalmente obtidos a temperaturas mais baixas e as fases mais densas, tais como o quartzo (fase SiO₂), AlPO₄ ou GaPO₄, são obtidas preferencialmente a temperaturas mais elevadas. Em geral, tem-se observado que quanto maior é a razão Si/Al da zeólita que se pretende sintetizar, maior é a temperatura de reação. As zeólitas ricas em Al sintetizam-se entre 25°C e 125°C; as zeólitas com razões Si/Al intermediárias, entre 100°C e 150°C e as zeólitas mais ricas em Si, cristalizam entre 125°C e 200°C (FIGUEIREDO, 2007).

Tempo de aquecimento

A cristalização pode ocorrer em poucos minutos, ou demorar vários meses, dependendo das condições operatórias escolhidas para a síntese de um determinado material. Quando o tempo de aquecimento é muito prolongado, pode ocorrer a formação de outras fases, as quais de acordo com a regra de Ostwald evoluem no sentido das menos estáveis para as mais estáveis. Como resultado torna-se difícil obter produtos puros, pois os produtos aparecem contaminados com uma segunda ou mesmo uma terceira fase formada antes que se complete a cristalização da primeira fase (FIGUEIREDO, 2007).

2.3.2 Principais Propriedades das Zeólitas

Devido à zeólitas serem estruturalmente baseadas em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de [SiO₄]⁻⁴ e [AlO₄]⁻⁵ unidos pelos vértices por oxigênio, estas redes iram formar uma grande quantidade de espaços vazios e abertos, sendo estas responsáveis pela definição de inúmeras propriedades especiais das zeólitas. A substituição de Si⁺⁴ por Al⁺³ nos tetraedros explica a carga negativa da estrutura, o que gera uma alta capacidade de troca iônica quando os poros e canais permitem o acesso dos cátions (BRECK, 1974; ROCHA JUNIOR, 2010).

As zeólitas têm propriedades físicas e químicas que lhes proporcionam grande versatilidade de aplicação na indústria química. A estrutura tridimensional na forma de canais e cavidades interconectadas conferem às zeólitas interessantes características e propriedades

como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios (quando desidratadas), estabilidade da estrutura cristalina, elevada capacidade de troca catiônica, canais uniformes (mesmo desidratada), capacidade de adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (VAUGHAN, 1978). Algumas destas propriedades são descritas a seguir:

- **Capacidade de adsorção:** A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A mordenita tem uma superfície interna de $400 \text{ m}^2/\text{g}$, e a da clinoptilolita é de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Para o caso da mordenita a quantidade de SO_2 adsorvido é 47-120 ml/g (LUZ, 1994).

Fungaro, (2006) utilizou zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão para descontaminação de água ácida de mina e observaram uma redução substancial das concentrações de Pb, Cd, Mn, Cu, Cr e As. O tratamento com a zeólita permitiu também que as altas concentrações de Fe e Zn atingissem os níveis aceitáveis de qualidade de água. A redução nas concentrações dos íons metálicos na faixa de 70 a 99%.

- **Catálise:** As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al na sua estrutura cristalina com a consequente formação de sítios ácidos, bem como a seletividade de forma de suas estruturas (FERRET, 2004).

Suppes et al. (2004) utilizaram zeólitas básicas, do tipo ETS-10 e NaX, como catalisadores para a metanólise do óleo de soja. Conversões superiores a 90% em monoésteres metílicos foram obtidas para ambos os catalisadores. As reações foram conduzidas por 24 horas a 150°C para a zeólita NaX e a 120°C para a zeólita ETS-10. Concluíram que a zeólita ETS-10 possui uma maior capacidade de troca, o que certamente explica o seu melhor desempenho catalítico em comparação à zeólita NaX. Isso ocorre devido à existência de octaedros de titânio (TiO_{68-}) e tetraedros de silício (SiO_{44-}) na estrutura da zeólita ETS-10. A carga elevada desses octaedros, presentes na zeólita ETS-10 e ausentes na NaX, confere maior desempenho as zeólitas ETS-10.

- **Alta estabilidade térmica:** A temperatura de decomposição varia a partir de cerca de 700°C em zeólitas de baixa sílica e cerca de 1300 °C em zeólitas com elevado teor de sílica ou 100% composta por SiO₂ como a silicalita (PAYRA e DUTTA, 2003).

Maia et al.(2008) observaram a estabilidade térmica das zeólitas tipo A, onde cerca de 2 g de zeólita A foram colocadas em cadinhos de porcelana para tratamento térmico a 200 °C por 2 horas. Os ensaios foram repetidos para 400, 600, 800 900, 950 e 1000 °C. Concluindo que a zeólita tipo A não sofreu transformação de fase na faixa de 200 a 800 °C, havendo apenas variações nas intensidades dos picos característicos nessas temperaturas, além dessa observação, verificou-se também o desaparecimento de alguns picos, provavelmente devido à desordem de sua estrutura cristalina. Entre as temperaturas de 900 a 1000 °C observou-se a formação de nefelina, sodalita e mulita.

- **Capacidade de troca iônica:** As estruturas dos aluminossilicatos possuem carga negativa devido ao desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátion trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica. Nas zeólitas esta propriedade permite a incorporação de vários metais dentro das estruturas, aumentando a atividade catalítica. A remoção de moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis deixam inalteradas as estruturas básicas das zeólitas (LUZ, 1994).

Fungaro et al. (2006) observaram em seu estudo sobre a descontaminação de água ácida de mina, que a precipitação de fases sólidas estáveis dos íons metálicos como hidróxidos ou sulfatos ocorre em conjunto com o processo principal de troca iônica, devido ao aumento de pH da solução pela adição da zeólita e, com isso, a eficiência da remoção melhora, influenciando também a série de afinidade.

- **Seletividade de forma, ou peneiramento por tamanho ou forma das substâncias:** As zeólitas possuem uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma. Em função de tal característica estrutural, as zeólitas limitam, em tamanho, o acesso ao seu interior dos reagentes

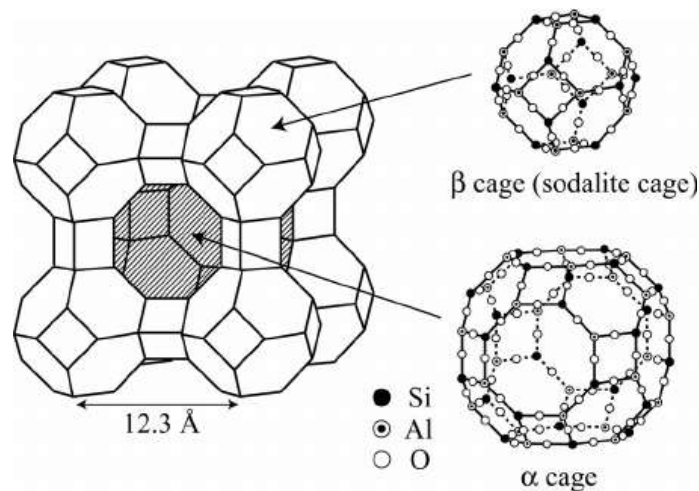
e, portanto o tipo de reações que podem produzir evitando assim reações paralelas indesejáveis (FEGAN, 1986).

Dal Bosco et al. (2004) utilizaram a zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais, onde a escolecita apresentou uma elevada eficiência de adsorção dos cátions de metais pesados Mn(II), Cd(II) Ni(II) e Cr(III), concluíram que a seletividade de zeólitas naturais pode ser avaliada em função do teor de alumínio em sua estrutura. Para zeólitas com baixa relação Si/Al, como a escolecita, temos uma carga estrutural relativamente elevada e, por consequência, uma preferência por cátions de maior valência e por cátions pequenos ou altamente carregados. Este comportamento está relacionado à menor distância média entre sítios adjacentes aniônicos (AlO_2) na estrutura zeolítica, o que diminui a dificuldade de um cátion divalente em satisfazer os campos de dois sítios aniônicos adjacentes.

2.4 Zeólita LTA

De acordo com a Associação Internacional de Zeólitas, a zeólita A, também conhecido como Lynde tipo A (LTA), tem tamanho de poro de 4 Å aproximadamente, considerado pequeno em comparação a outros tipos de zeólitas. A zeólita LTA é um dos tipos mais representativos de zeólitas sintéticas, e foi um dos primeiros tipos obtidos pelo método de cristalização hidrotérmica. Tem sido amplamente utilizada em adsorção, permuta iônica, membranas de zeólitas e catálise devido a suas estruturas mesoporosas e microporosas (X.ZHANG, 2013). Sua estrutura pode ser observada na Figura 6.

Figura 6- Representação esquemática da estrutura cristalina de uma zeólita Linde Tipo A (LTA).



Fonte: (Modificada de NAKANO et al. 2001).

Centenas de milhares de toneladas de zeólitas LTA são produzidas a cada ano para aplicações industriais diversas, tais como utilização como aditivo em cloreto de polivinila (PVC) de termoplásticos, secagem de gases industriais, separação de hidrocarbonetos lineares e ramificados, entre outras (AUERBACH *et al.*, 2003).

Foi (Barrer, 1933), que preparou a primeira zeólita A com base em trabalhos anteriores para utilizá-la como agente desidratante e meio de separação para parafinas leves e misturas gasosas. A síntese deste tipo de material envolve a reação hidrotérmica de géis de sílica e alumina em um meio básico, de 70 °C a 100 °C, à pressão atmosférica e em excesso de água (BRECK, 1974; SZOSTAK, 1998).

A zeólita A, é sintetizada normalmente na forma sódica e assim como o caulim e o metacaulim, a zeólita A apresenta uma proporção Si/Al de 1:1. Ela pertence ao sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,60 Å. A fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{384} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (GIANNETTO, 2000).

Outras formas catiônicas podem ser produzidas através de troca iônica, deste modo é uma zeólita que possui poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3Å), Na (4Å) e Ca (5Å) e pode ser chamada com um nome que lembre essa variação de comportamento. Assim, tem-se: zeólita 3A ou KA, zeólita 4A ou NaA e zeólita 5A ou CaA (CHEN, 2012).

A estrutura da zeólita A pertence ao grupo C4-C4. Sua estrutura cristalina pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros: um cubo simples (4-4) formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e, um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, conhecido melhor como cavidade β ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å (GIANNETTO, 2000).

A combinação destas supercavidades “ α ” entre si e com as cavidades “ β ” origina a estrutura final da zeólita a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercavidades α , que conforme anteriormente mencionado apresenta um diâmetro interno de 11,4 Å, acessível através de aberturas circulares formadas por anéis de 8 átomos de oxigênio, de diâmetro igual a 4,2 Å; e, um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalita e supercavidades α , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (GIANNETTO, 2000).

Devido a seu diâmetro tão reduzido, esse segundo sistema de canais é inacessível a moléculas orgânicas e inorgânicas, já que as mesmas apresentam diâmetro cinético superiores a 2,5 Å. Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por anéis de 8 átomos de oxigênio) está limitado a moléculas com diâmetro cinético inferiores a 4,5 Å, tais como alcanos lineares, água, CO₂, por exemplo. Cabe ressaltar que é devido a esse segundo sistema de canais que as zeólitas possuem grande aplicação em processos industriais, graças ao grande poder de peneiramento molecular (GIANNETTO, 2000).

García-Soto et al., (2013) sintetizaram a zeólita A através de metassilicato de sódio (Na₂SiO₃) e aluminato de sódio (NaAlO₂), ambos de grau comercial. Também foi utilizada água deionizada. A síntese envolveu o uso de reatores de aço inoxidável de 100 cm³. Os cálculos foram feitos usando o programa de computador para carregar o reator em 70% do volume total com a mistura de reação. A mistura de partida foi preparada e a síntese subsequente foi realizada como se segue: os géis silatos de sódio e os géis de aluminato de sódio foram preparados separadamente com metade da água requerida pelo balanço de massa. As misturas foram agitadas vigorosamente durante 10 minutos à temperatura ambiente e depois misturadas, adicionando o gel de silicato sobre o gel de aluminato. A mistura final foi agitada por 10 minutos novamente e deixada à temperatura ambiente durante o tempo de

maturação necessário. A mistura foi então carregada no reator, que foi conectado a um eixo rotatório, permitindo que todo o reator rotei dentro de um forno a temperatura controlada. Depois do reator ter sido carregado, a temperatura e a velocidade de rotação foram definidas e o período de síntese ou cristalização começou. O reator foi então descarregado e rapidamente arrefecido. A suspensão foi filtrada e lavada com água deionizada até se obter pH entre 9 e 10. O sólido úmido foi então seco a 110 °C durante 15 horas.

Belaabed et al. (2016) utilizaram silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) e aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ anidro, Sigma-Aldrich) como fonte de sílica e alumina, respectivamente. Um hidrogel com a razão molar de $3\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.9\text{SiO}_2 : 128\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado para a síntese de zeólita por aquecimento convencional. São preparadas duas soluções. A solução A foi feita dissolvendo aluminato de sódio em água deionizada e subsequente adição de pastilhas de hidróxido de sódio (NaOH 99%, Sigma Aldrich) com agitação vigorosa. Uma segunda solução, designada B, foi obtida por dissolução de aluminato de silicato em água deionizada e adição final de grânulos de hidróxido de sódio. As duas soluções são mantidas sob agitação até se obter uma solução límpida, então a solução B é adicionada à solução A. O gel geral é misturado até homogeneizado e tratado hidrotermicamente durante 4 horas a uma temperatura de 100 ° C sem agitação. Em seguida, o produto sólido é filtrado, lavado com água deionizada até pH neutro e seco no ar a 80 ° C durante a noite.

Ríos et al. (2010) obtiveram zeólitas LTA a partir da Metacaulinita que foi utilizada como material de partida para a síntese de zeólitas. Outros reagentes utilizados na ativação da caulinita foram: hidróxido de sódio, NaOH, como pellets, SiO_2 precipitado, agentes diretores de estrutura (SDAs) tais como o brometo de tetrapropilamônio (TPAB), Triethylamine e água destilada usando métodos de purificação padrão.

A síntese da zeólita foi investigada por duas rotas: (1) síntese hidrotérmica convencional e (2) fusão alcalina antes da síntese hidrotermal. Durante o primeiro método, adicionou-se uma quantidade calculada de grânulos de NaOH a água destilada em vasos de plástico reacionais (150-250 ml) para preparar soluções de NaOH, nas quais foi adicionada metacaulinita. Para avaliar a influência dos aditivos, realizaram tratamentos hidrotermais com NaOH aquoso e SiO_2 precipitado para aumentar a relação Si/Al. A adição de reagentes foi realizada sob agitação até dissolverem para homogeneizar os géis de reação. No segundo método, um passo de fusão alcalina foi introduzido antes do tratamento hidrotérmico. A metacaulinita foi misturada a seco com NaOH em pó e a mistura resultante foi fundida a

600°C durante 1 hora. O produto fundido foi moído numa argamassa e depois uma quantidade calculada deste foi adicionada a água destilada sob condições de agitação.

A cristalização foi realizada por síntese hidrotérmica sob condições estáticas em vasos de PTFE de 65 ml a 100 °C e em autoclaves de aço inoxidável revestidas com teflon de 20 ml a 200 °C durante vários tempos de reação. Uma vez atingido o tempo de ativação, os reatores foram removidos do forno e arrefecido em água fria para parar a reação. Após o tratamento hidrotérmico, as misturas reacionais foram filtradas e lavadas com água destilada para remover o excesso de álcali até o pH do filtrado se tornar neutro. Em seguida, as amostras foram secas no forno a 80°C durante a noite. O PH do hidrogel foi medido antes e após o tratamento hidrotermal.

2.5 Principais Aplicações das Zeólitas

Atualmente, quarenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas. As sintéticas, como por exemplo, as zeólitas A, X, Y, L, F e ZSM-5, são utilizadas como catalisadores devido à sua grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza (MACEDO, 2011; FLANIGEN, 1980). As zeólitas naturais são utilizadas principalmente no tratamento de efluentes, onde uma alta pureza não é um fator tão preponderante quanto nos processos catalíticos. As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (LUZ, 1994).

As zeólitas, possuindo estruturas cristalinas e redes ordenadas de microporos (tipicamente 0,25-1,5 nm), são largamente utilizadas como importantes catalisadores heterogêneos em vários processos industriais, como refinação de petróleo, petroquímica e conversões relevantes de hidrocarbonetos, e como adsorventes na purificação de hidrocarbonetos e separação do ar, devido a sua grande área superficial, microporos uniformes e ajustáveis, composições químicas personalizáveis, altas capacidades de adsorção, ácido-basicidades ajustáveis, estabilidades térmicas e hidrotermais superiores, alta resistência mecânica e tamanho de poros bem definidos, com excelente seletividade. Além do tamanho e forma de poros diferentes, a natureza hidrofílica / hidrofóbica das zeólitas as torna como úteis sorventes seletivos e hospedeiros para moléculas convidadas (orgânicas ou inorgânicas) que são estáveis em fase gasosa e líquida (CHEN, 2012; ZAAROUR, 2014).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às suas propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada), alta estabilidade da estrutura cristalina e presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (HARBEN & KUZVART, 1996). Na Tabela 3 são apresentadas as principais aplicações das zeólitas.

Tabela 3- Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas.

Zeólita	Tamanho Poro (Å)	Composição		Principais Usos
		Si/ Al	Cátion	
Poros grandes (Max. 7,5 Å)				
X	7,4	1-1,5	Na ⁺	Craqueamento e redução catalítico seletivo de NO, NO ₂ ; remoção de CO ₂ ; separação de frutose-glucose; separação de N ₂ atmosférico.
Y	7,4	1,5-3	Na ⁺	
USY	7,4	>3	H ⁺	
Mordenita	6x7	5,5	*N ⁺	Hidroisomerização; desengraxante
Mordenita	6x7	5-6	Na ⁺	Tratamento de rejeito nuclear
Mordenita	6x7	5-10	H ⁺	Tratamento de esgoto urbano
Poros médios (máx. 6,3 Å)				
Ferrierita	5,5x4, 8	5-10	H ⁺	Desengraxante
L type	6	3-3,5	K ⁺	Catalisador corretivo.
Silicalita	6	Infinito	H ⁺	Remoção de SO _x , NO _x , traços org. da água
ZSM-5	6	10-500	H ⁺	Desengraxante, Craqueamento catalítico.
Poros pequenos (máx. 4,3 Å)				
Cabazita	4	4	*N ⁺	Tratamento de resíduo radioativo.
Clinoptilolita	4x5	5	*N ⁺	Tratamento de esgoto, resíduo nuclear
Erionita	4	4	*N ⁺	Craqueamento catalítico, remoção de metais
Phillipsita	3	2	*N ⁺	Remoção de metais em solução
A	3	1	K ⁺ , Na ⁺	Concentração de álcools.
A	4	1	Na ⁺	Construtor de detergente; remoção de CO ₂ .
A	5	1	Ca ⁺ , Na ⁺	Separação de iso/n-parafina; produção de O ₂

Fonte: (Modificado de HARBEN & KUZVART,1996).

Lima et al. (2007) avaliaram a capacidade de adsorção de CO₂ em zeólitas, em função da temperatura, por meio da avaliação do parâmetro termodinâmico entalpia (H) e das isotermas de Langmuir. A habilidade das zeólitas na adsorção seletiva de CO₂ tem sido estudada por diversos pesquisadores, como uma das alternativas mais limpas e econômicas de recuperação deste gás. Por apresentar elevada área superficial (544 m²/g) e grande volume total de poros (0,353 cm³/g), a zeólita estudada mostrou-se eficiente na adsorção de CO₂, tendo sua eficiência diminuída em função do aumento da temperatura.

Harben (2002) aplicaram as zeólitas para tratamento de rejeitos radioativos, e observaram que as zeólitas apresentam excelente resistência a altas dosagens de radiação; essa propriedade, aliada à alta seletividade na troca de íons, permite que esses minerais sejam utilizados na remoção de isótopos perigosos, como Sr90 e Cs137 presentes em concentrações muito baixas (1µg/L), mesmo na presença de outros íons .

O uso pioneiro de zeólitas no craqueamento de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Como catalisador ou suporte de catalisadores, são listadas as principais aplicações industriais das zeólitas sintéticas (ENVIRONMENTAL, 1996; HAZARDOUS, 2002). Como é o caso do polipropileno que pode ser obtido pela passagem de metanol sobre zeólitas (processo MTO) (SCHUCHARDT, 2001).

Silva (1998) utilizou zeólitas A e X nas formas cálcica e bária na separação frutose-dextrana, verificando que somente frutose foi adsorvida na zeólita, garantindo total separação.

Kodaka (1977) patenteou um processo de purificação de esteviosídeo, o qual utiliza uma zeólita em pó como adsorvente para a clarificação do extrato aquoso de Stevia rebaudiana, porém, não especificou nem o tipo nem a quantidade de zeólita utilizada. Esteviosídeo é um adoçante extraído das folhas de Stevia rebaudiana, e o processo empregado pela Empresa Steviafarma Industrial (Maringá, Estado do Paraná) para sua extração gera um subproduto, denominado caramelo, que apresenta grande quantidade de compostos orgânicos de coloração escura, especialmente pigmentos folhaves extraídos no processo e ainda teores significativos de adoçante não extraído. (MIOTTO e MACHADO, 2002).

Ismail et al. (2010) abordaram síntese, otimização e caracterização de Zeólita A e suas propriedades de permuta iônica. A pesquisa teve como objetivo a obtenção de zeólitas com elevada capacidade de permuta iônica e afinidade com íons de metais pesados,

resultando em elevado poder de adsorção dos elementos Cu, Cr, Cd e Ni em percentuais de 100%, 98,7%, 68,08% e 35,28%, respectivamente, aplicando-se 0,5g de zeólita em 100 ml da solução que contém os metais pesados.

A fim de melhorar e ampliar a variedade de aplicações às quais destinam-se as zeólitas, processos de organofilização têm sido utilizados para transformação do material de hidrofílico em organofílico. Essa modificação tem sido comumente empregada em zeólitas destinadas à adsorção de óleo para facilitar a interação do meio orgânico com a superfície da zeólita, devido à afinidade possibilitada pela organofilização (MEDEIROS, 2015).

Medeiros et al. (2015) utilizaram tensoativo iônico para a organofilização de zeólitas, com objetivo de utilizá-las como agente adsorvedor de óleo e viscosificante para fluidos de perfuração não aquosos. Foram ensaiadas três concentrações de NaOH (3,5; 5,25 e 7,0 M) por 24, 36 e 48 horas e foi verificado o benefício da organofilização apenas para a concentração de 3,5 M NaOH. A determinação da viscosidade aparente, inovação na área de zeólitas, apresentou resultados satisfatórios com atendimento dos valores de viscosidade normatizados para ser utilizado como agente viscosificante para fluidos de perfuração.

2.6 Organofilização

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas (Mittal, 1979). Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) com afinidade por compostos orgânicos (entre eles, óleo). De acordo com a natureza do grupo hidrofílico, os tensoativos são classificados em três grupos principais: tensoativos iônicos, não-iônicos e anfóteros. (CURBELO, 2006).

Tensoativos iônicos são tensoativos caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica, classificando-se em dois grupos:

- **Tensoativos aniônicos:** Estes tensoativos, quando estão dissociados em água, originam íons carregados negativamente na superfície ativa. Os principais

exemplos destes tensoativos são os sabões, os amino-compostos e os compostos sulfatados, sulfonados e fosfatados (CURBELO, 2006).

- **Tensoativos catiônicos:** A dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio (CURBELO, 2006).

O tratamento de organofilização de zeólitas com sal quaternário de amônio visa aprisionar íons amônio na superfície da zeólita e modificar as propriedades químicas do material zeolítico. O tratamento em análise é realizado em meio aquoso para adsorção de tensoativos e consequente obtenção de moléculas oleofílicas, tornando-as hidrofóbicas, que atribui às mesmas a possibilidade de novas aplicações (MEDEIROS, 2015).

O processo de adsorção do surfactante catiônico sobre a superfície da zeólita é governado principalmente por mecanismo de troca catiônica e interações hidrofóbicas. Quando a zeólita é misturada com a solução do surfactante em concentração menor do que a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas catiônicas do surfactante formam uma monocamada na superfície externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica. Quando a concentração do surfactante aumenta excedendo a CMC, forma-se uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante devido às forças coercivas fracas de Van der Waals. Frequentemente observa-se a formação de monocamadas e/ou bicamadas incompletas antes da formação da bicamada completa. Quando ocorre a formação de bicamada completa, a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva. Além do mais, a bicamada do surfactante aumenta o conteúdo de carbono orgânico total da zeólita por aproximadamente 5% em massa tornando-se um meio similar a um solvente onde compostos orgânicos tendem a dissolver. Devido a esta fração orgânica criada sobre a superfície da zeólita, há uma mudança na propriedade do material de altamente hidrofílico para organofílico (hidrofóbico) (FUNGARO e BORRELY, 2012).

O material zeolítico apresenta carga superficial negativa e propriedade hidrofílica. Uma vez modificado por surfactante catiônico poderá ter partes organofílicas e carga superficial positiva, melhorando a afinidade por ânions e compostos orgânicos como os corantes (Bowman, 2003; Fungaro e Borrely, 2012; Fungaro e Magdalena, 2012).

Alcântara et al. (2015) investigaram o potencial do uso de zeólita modificada com surfactante, sintetizada a partir de cinzas pesadas de carvão como adsorvente de baixo custo para a adsorção do corante RB de solução aquosa. A zeólita modificada foi preparada pela mistura de 10 g de ZCC com 200 ml de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br)

1,8 mmol.L⁻¹. A mistura foi agitada por 7 horas a 120 rpm em temperatura ambiente em mesa agitadora. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50°C (Fungaro e Borrely, 2012). O material obtido foi denominado ZMSPB. Os resultados obtidos indicaram que a zeólita de cinzas pesadas modificada com o surfactante HDTMA-Br pode ser considerada uma boa alternativa para a remoção do corante Rodamina B presente em meio aquoso.

Fungaro e Borrely (2012) Estudaram o processo de adsorção envolvido na modificação da zeólita de cinzas de carvão por cátions HDTMA para posterior utilização da zeólita modificada como adsorvente. A zeólita modificada com surfactante foi preparada pela mistura de 25 g de ZNM com 0,5 L de HDTMA-Br. A mistura foi agitada por 7 horas a 120 rpm e em temperatura ambiente em agitador mecânico. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50 °C. Os materiais obtidos foram denominados ZMS-2 e ZMS-20. As caracterizações mineralógica e estrutural de zeólitas de cinzas de carvão modificadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 2,0 mmol.L⁻¹ e 20 mmol.L⁻¹ mostraram que ocorreu o processo de adsorção sem que houvesse alteração da natureza cristalina e estrutural da zeólita que serviu como matéria prima.

2.7 Agente Viscosificante para Fluidos Base Oleosa

Agentes viscosificantes são os sólidos coloidais oleofílicos que provocam o aumento do limite de escoamento. Os principais sólidos coloidais utilizados no controle da reologia dos fluidos a base óleo são as argilas organofílicas, denominadas de bentonas, e os modificadores reológicos (GONÇALVES, 2003).

Segundo o “American Petroleum Institute - API”, fluidos de perfuração são definidos como fluidos de circulação usados em perfurações rotativas para desenvolver funções requeridas durante a operação de perfuração de poços de petróleo (BARBOSA, 2007). Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. A base dos fluidos de perfuração pode ser aquosa, oleosa ou sintética. Durante o processo de perfuração, podem ainda ser utilizados fluidos dessas diferentes bases, de acordo com a condição de perfuração exigida e ainda diferentes tipos de aditivos (THOMAS, 2001).

As propriedades reológicas de um fluido de perfuração descrevem as características de fluxo de um fluido, submetidos às várias circunstâncias de deformação. Em um sistema de circulação de fluido, o fluxo acontece em uma variedade de taxas nas canalizações de tamanhos e de formas diferentes. Para prever os efeitos deste fluxo é preciso saber o comportamento reológico do fluido nos vários pontos de interesse dentro do sistema de circulação (MELO e BARROS, 2013). Em termos reológicos, a viscosidade é o parâmetro mais conhecido, sendo definida como a resistência que uma substância apresenta ao fluxo (VITAL, 2005).

A viscosidade aparente é a viscosidade do fluido quando medida a uma taxa de cisalhamento fixada pelo American Petroleum Institute (API). No modelo reológico plástico de Bingham, a viscosidade aparente é o valor da metade da leitura executada em um viscosímetro rotacional a 600 rpm (VITAL, 2005).

Os principais agentes viscosificantes para fluidos são as argilas organofílicas que consistem de materiais sintetizados pela troca de cátions inorgânicos de um mineral argiloso (bentonita) por cátions orgânicos portadores de nitrogênio quaternário. A intercalação de surfactantes orgânicos entre as camadas das argilas não somente muda as propriedades da superfície de hidrofílica para hidrofóbica, como também aumenta significativamente o espaço basal entre as camadas (VITAL, 2005).

No Brasil, as argilas comumente utilizadas na preparação de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes dos depósitos localizados no município de Boa Vista, PB. No entanto, a exploração desordenada dos jazimentos de Boa Vista por dezenas de anos levou ao esgotamento das variedades de boa qualidade o que ocasionará em curto prazo um problema muito grave para a indústria nacional de petróleo (CAMPOS 2007; MENEZES et al., 2008).

Martins et al.(2007) organofilizaram a argila bentonítica, com os sais quaternários de amônio: Cetremide, Dodigem, Genamim e Praepagem, e a argila organofílica comercial VG-69 foi utilizada para comparação de resultados. Como meios dispersantes orgânicos dos fluidos de perfuração não aquosos foram utilizados: óleo diesel marítimo, o éster e parafina. Os resultados mostram que, em certos teores de argila, os fluidos não aquosos obtidos com as argilas organofílicas a partir das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, satisfazem às normas da Petrobrás (N-22581 1997 e N-2259, 1997).

Costa et al. (2012) organofilizaram argilas através de tensoativo iônico (Praepagen WB) e tensoativo não iônico (Imidazolina Oléica Vegetal) objetivando o uso em

fluidos de perfuração base óleo, utilizaram como meio líquido orgânico dispersante o diesel, a parafina e éster. O processo de organofilização foi realizado com 60% de tensoativo em relação ao teor de argila bentonita seca. De acordo com a Norma da Petrobrás P-1EP-00023-A, os resultados de viscosidade aparente obtidos com o tensoativo Imidazolina Oléica Vegetal não foram satisfatórios, enquanto que os ensaios de argila organofílica com tensoativo iônico apresentaram resultados satisfatórios para as amostras produzidas com o meio orgânico éster, no caso da parafina e do diesel as amostras não apresentaram resultados relevantes, não ocorrendo à obtenção dos valores mínimos de viscosidade aparente normatizados.

Silva et al. (2012) desenvolveram argilas organofílicas através da incorporação de tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo. Utilizaram três argilas bentoníticas, (Cloisite, Braskel e Argila Chocolate), para o processo de organofilização utilizaram dois tensoativos Ultramina 20 - amina etoxilada TA20TM e Ultramina 50 - amina etoxilada TA50TM. Para a obtenção dos fluidos de perfuração foram utilizados três líquidos orgânicos como meios dispersantes, óleo diesel tipo D, éster e parafina. Observaram que os tensoativos estudados mostraram eficácia no processo de incorporação nas argilas, aumentando de forma notável o espaçamento interlamelar.

De maneira geral, nesta revisão foi retratada uma abordagem teórica sobre as zeólitas, onde foi possível compreender a importância destes materiais, que possuem em sua estrutura canais e cavidades de dimensões moleculares, conferindo assim, uma estrutura porosa a qual permite que esses materiais tenham uma superfície interna muito grande em relação a sua superfície externa, sendo estas responsáveis pela definição de inúmeras propriedades especiais das zeólitas.

Para a produção de zeólita há necessidade de materiais com predominância em alumínio e silício, que são os materiais essenciais para a estrutura da zeólita. Há diversas fontes de materiais precursores, a utilização de sedimentos amorfos é um deles. Neste trabalho foram utilizados materiais precursores amorfos para a síntese das zeólitas. A alumina amorfa utilizada foi obtida pelo método de Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos. Uma técnica descrita como promissora para a obtenção de alumina, pois tem como resultado a formação de um material com alta homogeneidade e reatividade química.

O processo de síntese de zeólitas depende de inúmeros fatores de natureza química e física e a partir da variação deles, ocorre à variação na estrutura e no tipo de zeólita formada.

As zeólitas possuem propriedades físicas e químicas que lhes proporcionam grande versatilidade de aplicação na indústria química. A estrutura tridimensional na forma de canais e cavidades interconectadas conferem às zeólitas interessantes características e propriedades como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios (quando desidratadas), estabilidade da estrutura cristalina, elevada capacidade de troca catiônica, capacidade de adsorção de gases e vapores.

Com a finalidade de atribuir às zeólitas a possibilidade de novas aplicações, tem sido realizado o tratamento de organofilização na sua superfície. O processo de adsorção de surfactante sobre a superfície da zeólita é governado principalmente por mecanismo de troca catiônica e interações hidrofóbicas. O tratamento em análise é realizado em meio aquoso para adsorção de tensoativos e consequente obtenção de moléculas oleofílicas, tornando-as hidrofóbicas. Este tratamento foi realizado no presente estudo com o objetivo de tornar as zeólitas capazes de desenvolver o papel de agente viscosificante para fluidos de perfuração base oleosa.

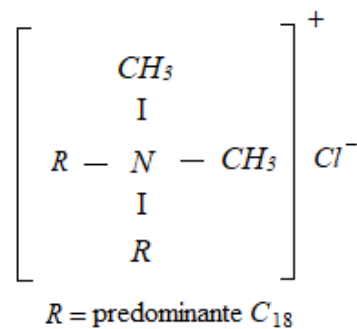
3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os materiais necessários para a realização desse trabalho foram:

- Nitrato de alumínio nonahidratado P.A $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ do fabricante NEON;
- Ácido cítrico anidro P.A $(\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H})$ do fabricante química moderna;
- Etileno glicol P.A $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ do fabricante química moderna;
- Hidróxido de sódio (NaOH) industrializado pela Sigma-Aldrich;
- Sílica Pirogênica Hidrofílica industrializada pela AEROSIL®;
- Sal quaternário de amônio (Praepagem WB – Cloreto de diestearil dimetil amônio), com 81,7% de matéria ativa para o processo de organofilização, cuja fórmula molecular está apresentada na figura 7.

Figura 7-Fórmula Molecular do Sal Quaternário de Amônio.



Fonte: (FERREIRA, 2009).

- Óleo Diesel, obtido no posto de combustíveis Petrobrás-BR, localizado nos Bancários – João Pessoa/PB;
- Cloreto de sódio 99% do fabricante Química Moderna.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização Microestrutural

3.2.1.1 Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (ALBERS et al., 2002).

A difração de raios X ocorre de acordo com a Lei de Bragg, segundo a equação ($n\lambda = 2d \sin \theta$), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). Onde n é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X, que é medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos. (ALBERS et al., 2002).

A difratometria de raios-X (DRX) das amostras foi realizada sob radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda de 1,5418 Å, filtro monocromador, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com variação angular de incidência de 5° a 60°, no modo contínuo com step size de 0,02° e velocidade do goniômetro de 2°/min.

A quantificação da fase amorfa e cristalina foi feita pelo método da área. Realizado através dos softwares X'Pert HighScore Plus 3.0 e Origin, que possibilitaram o cálculo da área cristalina e o cálculo da área total. A determinação da cristalinidade por DRX pode ser estimada subtraindo-se o halo amorfo das curvas e calculando-se a relação entre a área da curva resultante (contribuição cristalina) denominado A_{rc} e a área da curva inicial

(contribuições cristalinas e amorfas) denominada Ar_{c+a} conforme Equação 2 (SANTOS, 2011).

$$Cristalinidade = \frac{Ar_c}{Ar_{c+a}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB.

3.2.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectroscopia de raios X é uma técnica que usa raios X característicos para identificar e quantificar elementos químicos em uma amostra. Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama ou radiação X de elevada energia, para provocar a excitação dos átomos da substância que pretende-se analisar. A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons, partículas alfa e íons. E, também, pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios-X ou de uma fonte radioativa (CANEVAROLO, 2003).

Para a realização do ensaio de Fluorescência de raios X as amostras foram prensadas para formação das pastilhas e secas em estufa por 24 horas, para posterior análise. A análise foi feita pelo método quali-quant, tensão de 40KV e 95 mA. A geração dos raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB.

3.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual é feito o monitoramento da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, com objetivo de avaliar o comportamento e estabilidade térmica da zeólita organofílica.

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura é medida entre uma substância e um material de referência, quando submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem (MEDEIROS, 2015).

Foi utilizado um analisador termogravimétrico da marca SHIMADZU, modelo DTG 60H, com taxa de aquecimento de 15°C/min e faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

Todas as análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB.

3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O aparelho consiste basicamente de um canhão de elétrons que pode ser termo iônico ou de emissão de campo, uma série de lentes eletromagnéticas e aberturas óticas, todos posicionados dentro de uma coluna com alto vácuo (LENG, 2008; PADILHA, 2004).

Para a realização do MEV, as amostras a serem analisadas foram previamente dispersas em álcool isopropílico, foram arranjadas sobre um suporte, foram secas e,

posteriormente, metalizadas a uma corrente de 25 mA por 3 minutos – com camada aproximada de 24 nm com ouro. O equipamento utilizado foi o LEO 3430.

As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB.

3.2.2 Obtenção da Alumina

A alumina utilizada na síntese da zeólita foi obtida através do método de Pechini. Onde foi preparado o precursor polimérico com a adição de nitrato de alumínio, a uma solução de ácido cítrico e etileno glicol, em proporções de 25, 45, e 30% em massa, respectivamente. A solução foi aquecida até 70 °C para a solubilização total dos componentes, e polimerização a 120 °C. A resina polimérica obtida foi aquecida a 450 °C por 4 horas para a decomposição térmica do polímero (Pirólise). Em seguida foi desaglomerado em almofariz de ágata e o material obtido foi calcinado a 650 °C por 15 horas para eliminação do material orgânico ainda presente e para estabilização do tamanho da partícula (ROSÁRIO, 2012).

Um ciclo completo do processo demora em media 24 horas para o término, com rendimento final de aproximadamente 3,5 g de alumina amorfa.

Este processo foi realizado no Laboratório de Aspersão e Purificação de Minerais Argilosos (LAPAMA) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2.3 Tratamento Alcalino com Hidróxido de Sódio (NaOH) Para a Obtenção da Zeólita

Para a obtenção da zeólita foi realizado tratamento com hidróxido de sódio. O tratamento alcalino foi realizado na concentração de (3,5 M de NaOH), onde foram adicionados 10 g de alumina e 10 g de sílica a 22,5 g de NaOH sendo este diluído em 160 ml de água destilada. Também foi realizado o tratamento alcalino para a concentração de (3,05 M

de NaOH), onde os reagentes foram utilizados em proporções estequiométricas iguais. Foram adicionados 10 g de alumina e 7,45 g de sílica a 6,1 g NaOH, sendo este diluído em 50 ml de água destilada. A mistura foi transferida para um balão de fundo chato que foi disposto sobre uma placa aquecedora por intermédio de um recipiente vítreo revestido por uma manta de areia. O balão foi conectado a um sistema de condensação para que não houvesse eliminação de vapores de água participantes do processo (Henmi, 1987).

A contagem do tempo de tratamento tem início com o alcance da temperatura de 80 °C pelo material no interior do balão. Com o término do tempo de exposição do material ao tratamento hidrotérmico em meio alcalino (NaOH), sendo este tempo de 6, 12 e 24 horas, ocorre à filtração com 500 ml de água destilada. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24 horas.

Para a obtenção de todas as amostras zeolíticas sintetizadas é necessário em média 60 dias, sendo inviável a obtenção em maior quantidade para a realização do TCC.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aspersão e Purificação de Minerais Argilosos (LAPAMA) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2.4 Organofilização

Após a obtenção das zeólitas, foi realizado o processo de organofilização da zeólita com o sal quaternário de amônio (Praepagem WB – Cloreto de diestearil dimetil amônio) com 81,7% de matéria ativa. Onde foram adicionados 20 g de zeólita, 6 g de tensoativo (30% em massa) a 500 ml de água destilada, sob agitação a 3000 rpm durante 20 minutos, esse processo foi realizado para todos os materiais zeolíticos obtidos.

Após o processo de organofilização ser realizado, as amostras foram para a centrífuga, sob rotação de 2500 rpm por 30 minutos, para a separação da fase sólida. Posteriormente as amostras foram destinadas a estufa para a secagem, onde permaneceram durante 24 horas a 60 °C.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aspersão e Purificação de Minerais Argilosos (LAPAMA) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2.5 Preparação dos Fluidos Base Oleosa

Após a obtenção da zeólita organofílica, foi realizada a preparação dos fluidos base oleosa. Onde foi adicionado 336 ml de líquido orgânico que é à base do fluido (óleo diesel) em um copo agitador MA 147 da Marconi sob agitação contínua, adicionou-se 84 ml de uma solução saturada de Cloreto de Sódio (NaCl) (0,395 g/ml), permanecendo sob agitação a 18000 rpm por 5 minutos. Foi adicionado a essa emulsão, que é denominada de lama base, o material organofilizado, e agitado por mais 20 minutos a 18000 rpm.

Depois de pronto, o fluido foi aquecido a 66 °C em estufa por 16 horas para que ocorresse o envelhecimento. Todos os parâmetros avaliados: tempo, temperatura de aquecimento em estufa, percentual de adição de material organofilizado, seguiram o padrão estabelecido pela Norma da Petrobrás. A quantidade em gramas utilizada no experimento em análise foi de 2,4 g e 6,0 g. Para cada amostra obtida no presente trabalho foi realizado teste para verificação da viscosidade aparente obtida para fluidos de perfuração base óleo, embasados na Norma EP-1EP – 00023-A.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aspersão e Purificação de Minerais Argilosos (LAPAMA) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.2.6 Determinação da Viscosidade Aparente

Após a preparação do fluido não aquoso e, posterior processo de envelhecimento, foi realizado o ensaio de viscosidade. Primeiramente, agitou-se a amostra por 5 minutos a 18000 rpm para posteriormente, ser direcionada ao viscosímetro, onde após 1 minuto a 600 rpm foi realizada a medida de viscosidade aparente, dividindo o valor apresentado no viscosímetro por 2, baseado na Norma EP-1EP- 00023-A. Os valores foram interpretados tomando como referencial os valores de viscosidade aparente normatizados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Normatização para Viscosidade Aparente de Fluidos Não Aquosos.

Lama base (g/420 mL de lama base)	Viscosidade Aparente (cP) Mínima
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0

Fonte: (NORMA DA PETROBRÁS - EP-1EP-00023-A, 2011).

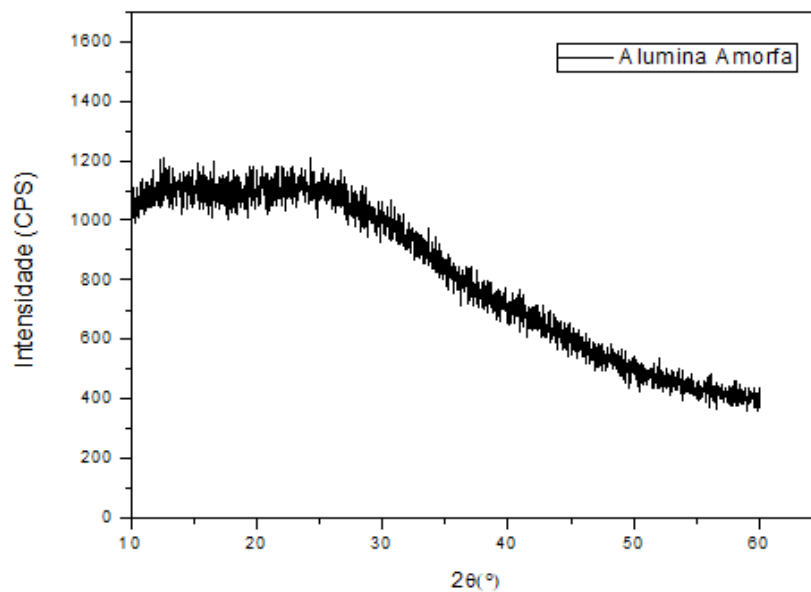
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Materiais Precursores

4.1.1 Composição Mineralógica por Difratoimetria de Raios X (DRX)

A Figura 8 apresenta o difratograma da Alumina amorfa obtida pelo método de Pechini.

Figura 8- DRX da Alumina Amorfa.

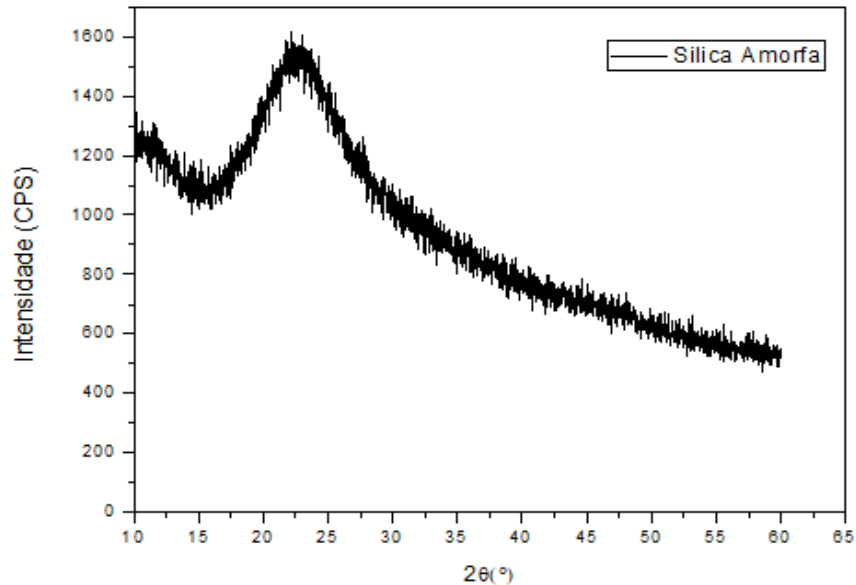


Fonte: Elaboração própria, 2018.

O difratograma da alumina obtida pelo método de Pechini mostra que o material analisado é constituído apenas por fase amorfa, sem nenhum pico cristalino. Resultados semelhantes foram observados por Costa et al. (2014), que avaliaram o efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. Eles observaram por meio dos difratogramas que entre as temperaturas de calcinação de 500 a 800°C as amostras obtidas são amorfas.

A Figura 9 apresenta o difratograma da Sílica amorfa.

Figura 9- DRX da Sílica Amorfa.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

O difratograma referente à Sílica amorfa comprova que o material analisado é constituído por fase amorfa, formado apenas por um halo de baixa intensidade entre 15 e 30° sem picos que evidenciem fases cristalinas. Resultado semelhante foi observado por Della (2005), que obteve sílica a partir da casca de arroz, e constatou que a forma e a posição do halo tende para um valor angular próximo ao pico principal da sílica, mostrando que a fase vítrea possui algum ordenamento de curto alcance.

4.1.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

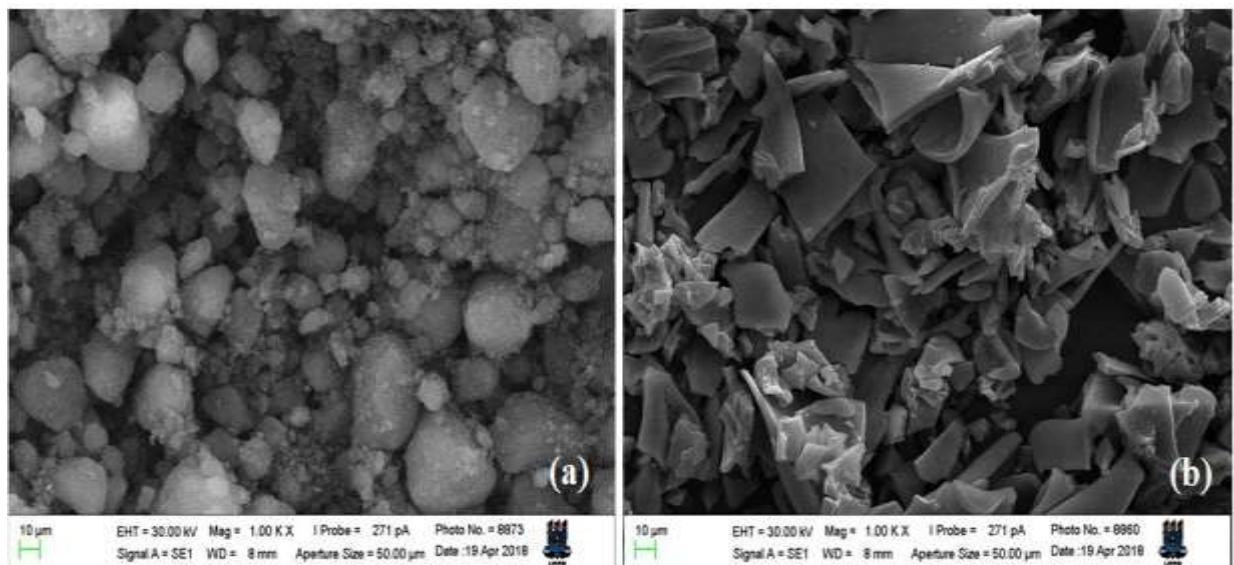
O resultado obtido para a análise química da alumina obtida pelo método de Pechini mostra que 99,8% é referente a (Al_2O_3) e a análise realizada para a sílica amorfa mostra que 97,8% é referente a (SiO_2) , resultando em materiais com forte potencial para a obtenção de zeólitas, visto que para a produção de zeólitas há necessidade de materiais com

predominância em alumínio e silício, que são os materiais essenciais para a estrutura da zeólita (GIANNETO, 1990).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 10 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura dos materiais precursores para a síntese da zeólita (a) Sílica Amorfa, (b) Alumina Amorfa.

Figura 10- Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Sílica Amorfa; (b) Alumina Amorfa.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

A partir da morfologia obtida na análise por microscopia eletrônica de varredura para a sílica amorfa mostrada na Figura 10 (a) foi observado que as partículas apresentam formatos esférico e irregular. A figura 10 (b) se refere à morfologia da alumina obtida pelo método de Pechini. Foi observado que as partículas apresentam formato de placas irregulares em tamanhos diferentes e se apresentam distribuídas aleatoriamente. Segundo Costa et al. (2014) é uma característica típica do processo de Pechini, com aspecto denso, de difícil desaglomeração, distribuídos de formas e tamanhos diferentes.

Bitencourt et al. (2010) obtiverem em seu estudo morfologias semelhantes para a Alumina obtida pelo método de Pechini. Costa et al. (2014) relata que a variação na temperatura durante a etapa de calcinação de aluminas sintetizadas pelo método Pechini é suficiente para causar alteração na estrutura e morfologia das mesmas, possibilitando dessa forma que esses materiais possam ser direcionados a diversos setores referentes a suas aplicações.

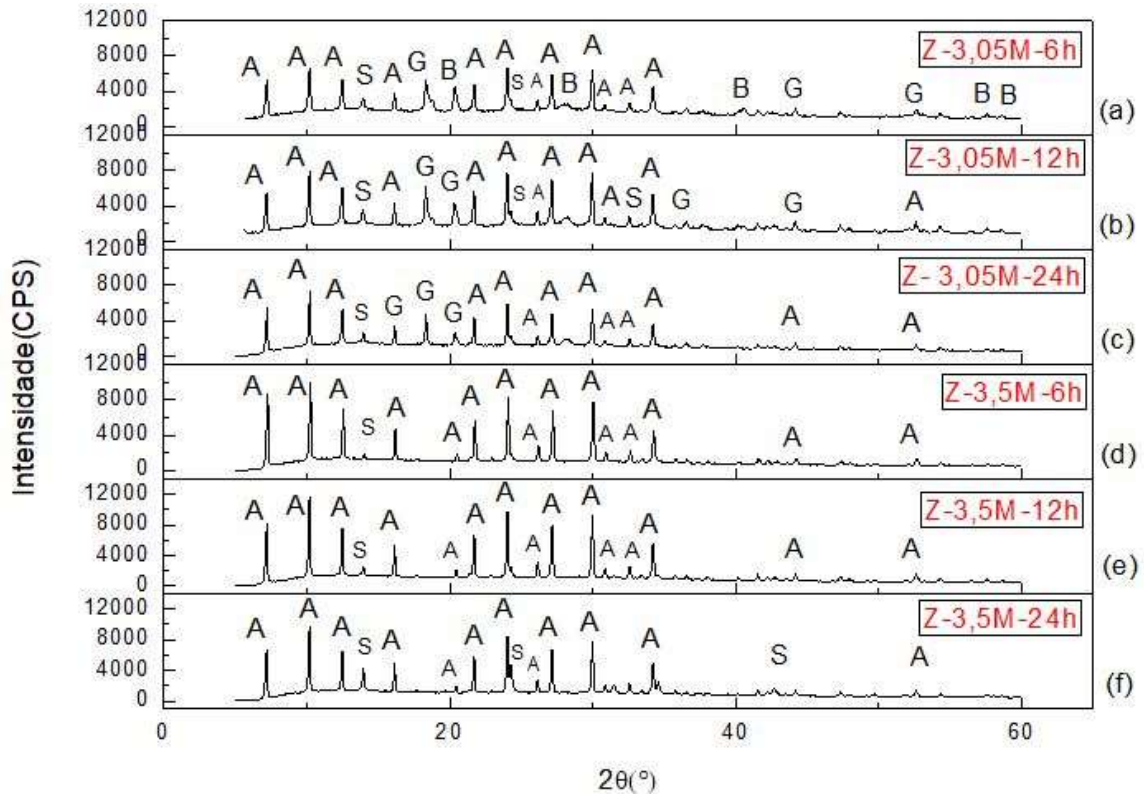
Para a temperatura de calcinação utilizada nesse estudo ficou evidente a formação de alumina amorfa, o que é satisfatório, pois, através das pesquisas realizadas, ficou evidente que materiais precursores amorfos para a obtenção de zeólitas são eficazes (CARVALHO, 2011).

4.2 Caracterização dos Materiais Sintetizados

4.2.1 Composição Mineralógica por Difração de Raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de zeólitas sintetizadas a 3,05M NaOH (a, b, c) e 3,5M NaOH (d, e, f) por 6, 12 e 24 horas respectivamente.

Figura 11- DRX das zeólitas sintetizadas (a) 3,05M por 6h; (b) 3,05M por 12h; (c) 3,05M por 24h; (d) 3,5M por 6h; (e) 3,5M por 12h; (f) 3,0M por 24h. Com Apresentação de Picos Referentes a: A- Zeólita do tipo A; S- Zeólita do tipo Sodalita; G-Gibbsite e B-Bayerite.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

A partir do DRX do material sintetizado é possível notar que todas as amostras sintetizadas apresentaram picos característicos da zeólita A e da zeólita sodalita. As amostras sintetizadas a 3,05M apresentaram picos característicos da gibbsite. Para as amostra sintetizada nessa concentração por 6 horas também foi observado pico referente a bayerite. Gibbsite e bayerite são formas minerais do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (MCHARDY et al., 1971).

A presença da zeólita sodalita pode ser comprovada pela presença das reflexões em $2\theta = 13,97^\circ$ e $24,37^\circ$ características da zeólita sodalita. Esse resultado também foi obtido por NASCIMENTO et al., (2014). É possível notar que com o aumento da concentração para 3,5M NaOH as intensidades referentes aos picos da zeólita A aumentam. Esse resultado é nítido nas amostras (d) e (e) onde praticamente todos os picos são referentes a zeólita A.

A tabela 5 apresenta a quantificação das fases cristalina e amorfa do material sintetizado.

Tabela 5- Quantificação de Fase Cristalina e Amorfa dos Materiais Sintetizados.

Amostras	Fase Cristalina (%)	Fase Amorfa (%)
Z-3,05M-6h	29	71
Z-3,05M-12h	28,8	71,2
Z-3,05M-24h	24,75	75,25
Z-3,5M-6h	33,61	66,39
Z-3,5M-12h	29,25	70,75
Z-3,5M-24h	30,22	69,78

Fonte: Elaboração própria, 2018.

Na tabela 5 observa-se que há uma faixa de 29-33,61% de fase cristalina presente nas zeólitas sintetizadas, restando uma considerável parcela de fase amorfa, na faixa 66,39-71%, mostrando que não houve uma completa sintetização. Nota-se que as zeólitas sintetizadas em meio com menor concentração alcalina 3,05M, apresentam maior quantidade de fase amorfa. Isso pode ser explicado devido à alcalinidade ser um dos parâmetros que controla a cristalização das zeólitas. Deste modo, há uma relação direta entre o aumento da alcalinidade e a elevação da cristalização conforme observado para a amostra com 3,5M. Isto é consequência de uma maior concentração de silicatos reativos, aluminatos e aluminossilicatos de acordo com Payra e Dutta (2003). Com o aumento da alcalinidade maior será a solubilização dos elementos amorfos, Si e Al presentes na reação e maior será a formação de fase cristalina.

4.2.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 6 apresenta os resultados de FRX com percentuais de óxidos constituintes das zeólitas sintetizadas.

Tabela 6- Percentual de Óxidos do Material Sintetizado.

Amostras	SiO₂(%)	Al₂O₃(%)	Na₂O(%)	Outros Óxidos (%)
Z-3,05M-6h	36,1577	42,4474	21,0911	0,3038
Z-3,05M-12h	36,2381	41,7934	21,6020	0,3665
Z-3,05M-24h	33,5546	41,3009	24,8428	03018
Z-3,5M-6h	38,0434	34,5107	27,2538	0,192
Z-3,5M-12h	39,4761	33,5489	26,7001	0,2749
Z-3,5M-24h	38,5600	34,1155	26,9987	0,3258

Fonte: Elaboração própria, 2018.

De acordo com as concentrações obtidas na análise de FRX mostradas na Tabela 6, podemos verificar uma relação Si/Al igual a $0,84 \pm 0,02$ para as zeólitas sintetizadas a 3,05M e uma relação igual a 1,1 para as zeólitas sintetizadas a 3,5M. No que diz respeito ao processo de síntese de zeólita A, sabe-se que a mesma apresenta uma proporção Si/Al de 1:1 (Ferret, 2004). Observa-se que a proporção de sódio apresenta-se menor, isso pode ser explicado pelo fato dele ser consumido na reação para a transformação da fase amorfa em fase cristalina, visto que, ele tem a função de dissolver o Si e o Al presentes na reação em forma amorfa, e assim possibilitar a cristalização da zeólita. À medida que a reação acontece a alcalinidade da solução decresce, interrompendo o processo de cristalização, isso explica a alta quantidade de fase amorfa presente no material sintetizado de aproximadamente 70%, esse resultado foi observado na quantificação de fase amorfa e cristalina. Além disso, após o término do processo de sintetização das zeólitas, o excesso de NaOH é retirado no processo de lavagem e filtragem, assim, não aparecendo na análise de FRX e por isso o Silício e o Alumínio aparecem em proporções maiores.

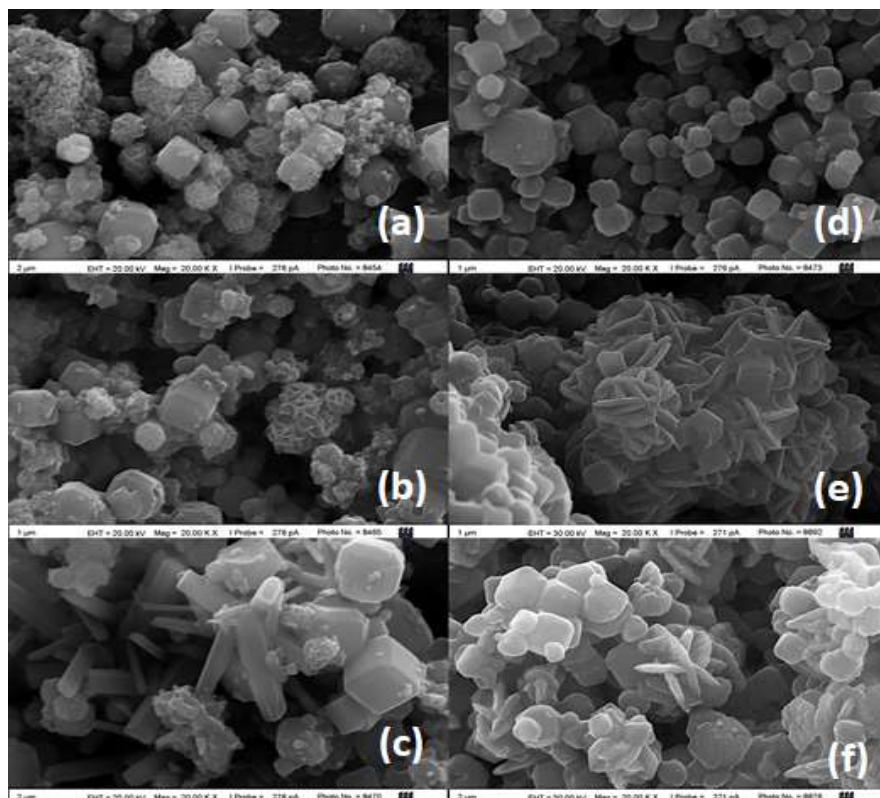
Os valores obtidos na análise química para os materiais zeolíticos confirmam a análise de fase cristalina anteriormente apresentada nos resultados de DRX. Constituída em

sua maioria por zeólita A e pequena quantidade de sodalita. Resultados semelhantes foram obtidos por Menezes et al., (2014) que a partir de rejeito de caulim sintetizaram zeólita A e Sodalita.

4.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

As morfologias das zeólitas obtidas são mostradas na Figura 12. As micrografias dos materiais sintetizados mostram que houve a formação de cristais cúbicos para todas as concentrações e tempos distintos, típicos da morfologia da zeólita A. Os resultados obtidos nas micrografias demonstram visivelmente que a morfologia depende das condições de cristalização. Fica claro quando se compara as imagens da Figura 12, onde as amostras com concentração e tempo diferentes, revelam modificações nas estruturas dos cristais.

Figura 12- Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Zeólita sintetizada a 3,05M NaOH por 6h; (b) Zeólita sintetizada a 3,05M NaOH por 12h; (c) Zeólita sintetizada a 3,05M NaOH por 24h; (d) Zeólita sintetizada a 3,5M NaOH por 6h; (e) Zeólita sintetizada a 3,5M NaOH por 12h; (f) Zeólita sintetizada a 3,5M NaOH por 24h.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Analisando a micrografia da Figura 12(a), (b), (e) e (f) percebe-se que ocorreu uma clara transformação das partículas, formando dois tipos distintos de partículas: cúbicas, referente à zeólita A e esférico tipo (novelos), morfologia referente à zeólita sodalita de acordo com Grizzetti e Artioli, (2002). Do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é uma fase metaestável e tende a transformar em sodalita. A morfologia da sodalita obtida é similar às estruturas formadas no trabalho de Medeiros, (2015), que observou partículas esféricas dotadas de policristais que cresceram e aglomeraram-se sob a forma de novelos.

Nascimento et al. (2014) observou o surgimento da zeólita sodalita a partir da variação dos parâmetros de cristalização. Observou que a zeólita A se redissolvia em condições de cristalização distintas e dava lugar à formação da sodalita, fato típico de acontecer, já que as zeólitas são fases metaestáveis que podem sofrer uma nova dissolução, enquanto uma fase mais estável se forma.

Com o aumento do tempo do tratamento alcalino para 24 horas, ocorreu modificação na estrutura, passando a ter partículas cúbicas e bastões como mostra a Figura 12(c).

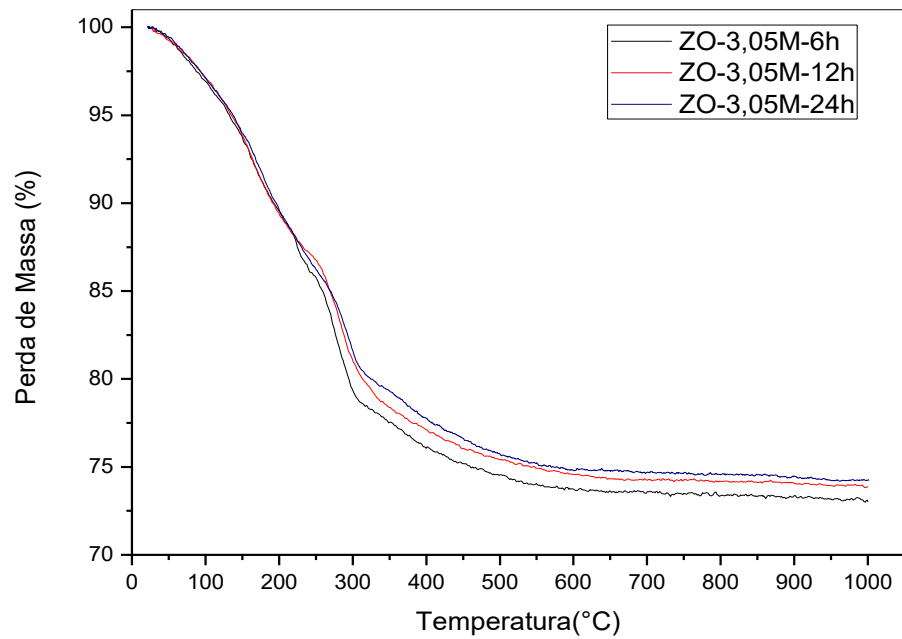
Com o aumento da concentração alcalina para 3,5M NaOH foi observado que a amostra (d) da Figura 12 apresentou morfologia de cristais cúbicos, comprovados na análise de difração de raios X, onde o difratograma apresentou predominantemente picos referente a zeólita A. Morfologia semelhante foi obtida por Hui e Chao (2006), onde obtiveram zeólita A sintetizadas a partir da cinza de carvão, com a mesma morfologia.

4.3 Caracterização do Material Organofilizado

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

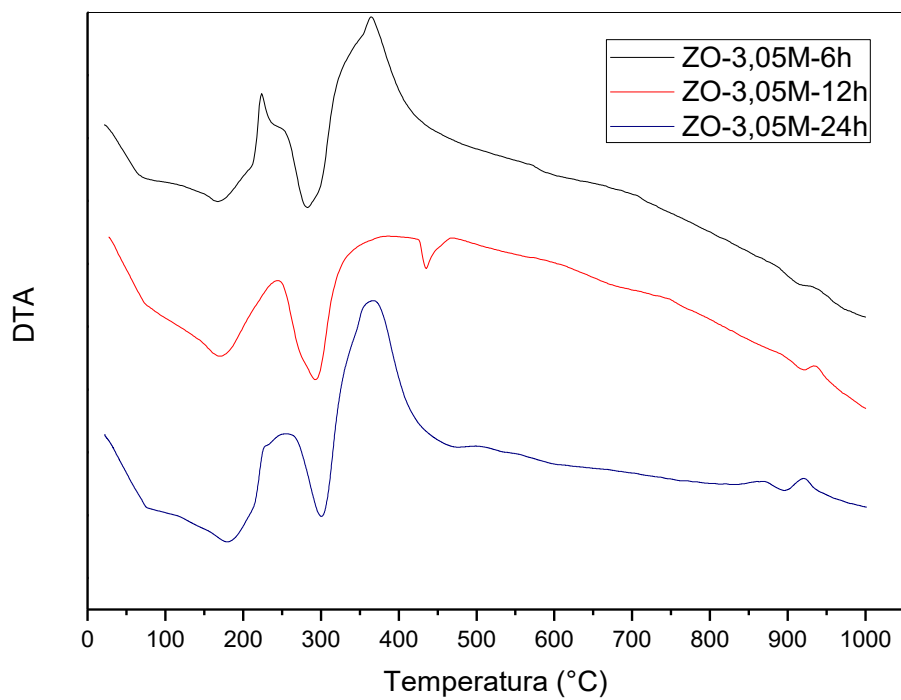
As Figuras 13 e 14 apresentam as curvas de análise térmica para as zeólitas sintetizadas a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.

Figura 13-Análise Térmica (TGA) da amostra sintetizada a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Figura 14-Análise Térmica (DTA) da amostra sintetizada a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

As zeólitas sintetizadas a 3,05M por 6, 12 e 24 horas apresentaram perda de massa equivalente a 26,6%; 25,7% e 25,6%, respectivamente. Esses valores já eram esperados, devido à quantidade de tensoativo que foi incorporado nas amostras, 30% em massa, comprovando que a perda de massa observada é característica do tensoativo incorporado. A fração restante de tensoativo 4% pode-se dizer que foi eliminado juntamente com a água no processo de organofilização das zeólitas.

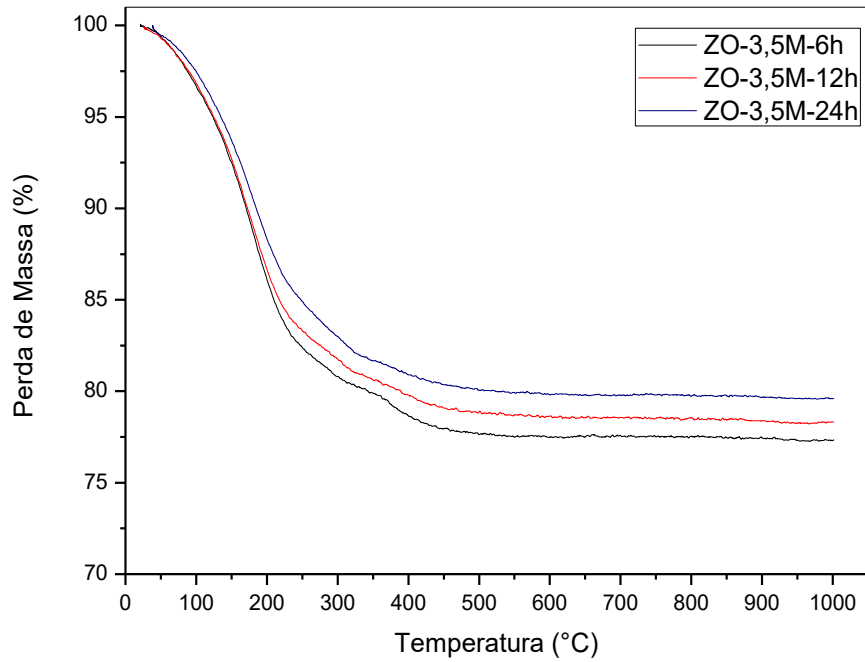
As amostras sintetizadas a 3,05M apresentaram comportamento semelhante, observando-se picos endotérmicos em dois pontos, o primeiro na faixa de 168-180°C e o segundo na faixa de 280-300°C. Os picos observados entre 100-200 °C indicam água zeolítica.

Foi observado também, comportamento exotérmico em três pontos para todas as amostras tratadas a 3,05M. O primeiro ponto na faixa de 222-260 °C, o segundo na faixa de 320-420 °C que são referentes à decomposição do tensoativo. A massa perdida acima de 210°C se refere principalmente à perda do tensoativo, pois este possui 81% de matéria ativa, conforme informações técnicas do fabricante, resultados semelhantes foram obtidos por De Oliveira et al., (2009).

O terceiro pico exotérmico na faixa de 919-934°C é comum em zeólitas, sendo referente à formação de aluminossilicatos amorfo por destruição da estrutura da zeólita e a sua subsequente recristalização para uma nova fase (MOREIRA, 2013).

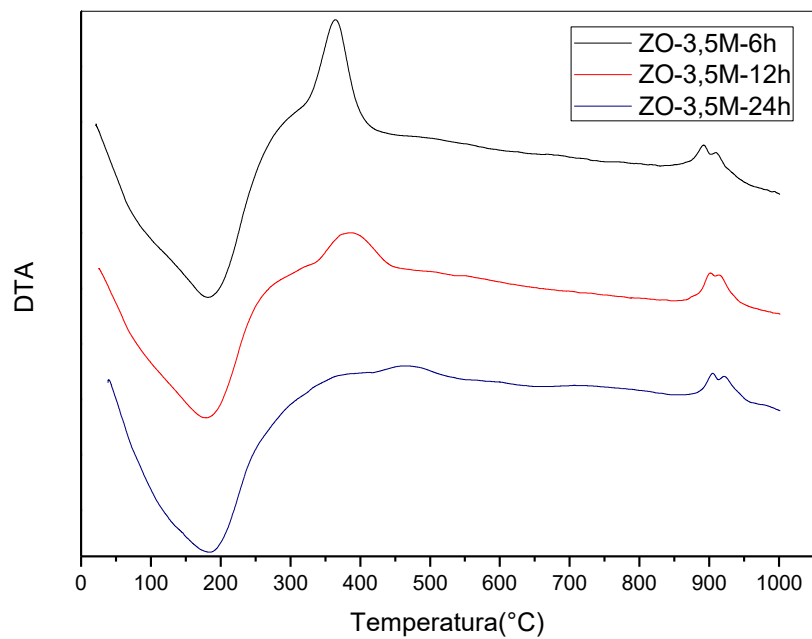
As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas de análise térmica para as zeólitas sintetizadas a 3,5M por 6, 12 e 24 horas.

Figura 15- Análise Térmica (TGA) da amostra sintetizada a 3,5M por 6, 12 e 24 horas.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Figura 16- Análise Térmica (DTA) da amostra sintetizada a 3,05M por 6, 12 e 24 horas.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

As zeólitas sintetizadas a 3,5M NaOH por 6, 12 e 24 horas apresentaram perda de massa total equivalente a 22,4%, 21,4% e 20%, respectivamente. Sendo a maior parte visualizada no pico endotérmico na faixa de 179-183 °C, pico que indica perda de água da estrutura zeolítica. As amostras sintetizadas a 3,5M apresentaram menor perda de massa quando comparadas com as zeólitas sintetizadas a 3,05M NaOH.

Foi realizada a análise de perda de massa no intervalo de 200-400 °C, intervalo que apresenta eventos relacionados ao tensoativo. As amostras sintetizadas a 3,5M por 6, 12 e 24 horas apresentaram respectivamente 5,85; 5,9 e 6,15% de perda de massa nesse intervalo. O que sugere que não há incorporação efetiva do tensoativo na estrutura das zeólitas obtidas nessa concentração, dado que, foi adicionado 30% em massa de tensoativo. Assim, supõe-se que esse resultado pode influenciar negativamente as propriedades reológicas.

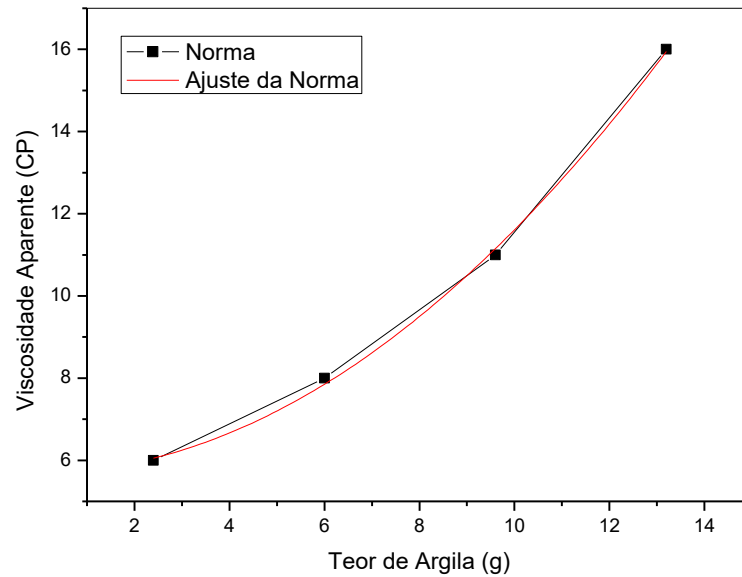
As amostras sintetizadas a 3,5M também apresentaram dois picos exotérmicos, o primeiro na faixa de 364-462°C indicando eliminação do tensoativo e o segundo na faixa de 895-919°C, indicando formação de aluminossilicatos amorfos, comportamento típico das zeólitas de acordo com outros autores (MOREIRA, 2013; DE OLIVEIRA et al., 2009).

4.3.2 Viscosidade Aparente (VA)

Para que o material seja considerado apropriado para aplicação como agente viscosificante para fluidos não aquosos, os quatro ensaios (2,4 g, 6,0 g, 9,6 g e 13,2 g) devem apresentar valores de viscosidade aparente superiores aos mínimos exigidos pela Norma da Petrobrás EP-1EP-00023A conforme apresentado na Tabela 4. Devido à quantidade limitada de zeólitas obtidas no trabalho, só foi possível a realização dos ensaios para as quantidades de (2,4g e 6,0g). A partir dos ensaios foram criados gráficos de como o material se comporta como agente viscosificante para fluidos de perfuração não aquosos.

A figura 17 apresenta os valores normatizados para viscosidade aparente.

Figura 17- Viscosidade Aparente Normalizada



Model	Polynomial		
Adj. R-Square	0,99736		
		Value	Standard Error
B	Intercept	5,68333	0,45579
B	B1	0,01389	0,13742
B	B2	0,05787	0,00863

Fonte: Elaboração própria, 2018.

A partir dos valores de viscosidade aparente normalizados foi plotada uma curva do comportamento da variação da viscosidade aparente (cP) em relação ao teor de argila (g), e foi realizado um ajuste matemático, utilizando o modelo de equação polinomial, apresentada na Equação 3:

$$Y = 0,0578x^2 + 0,0138x + 5,6833 \quad (\text{Eq. 3})$$

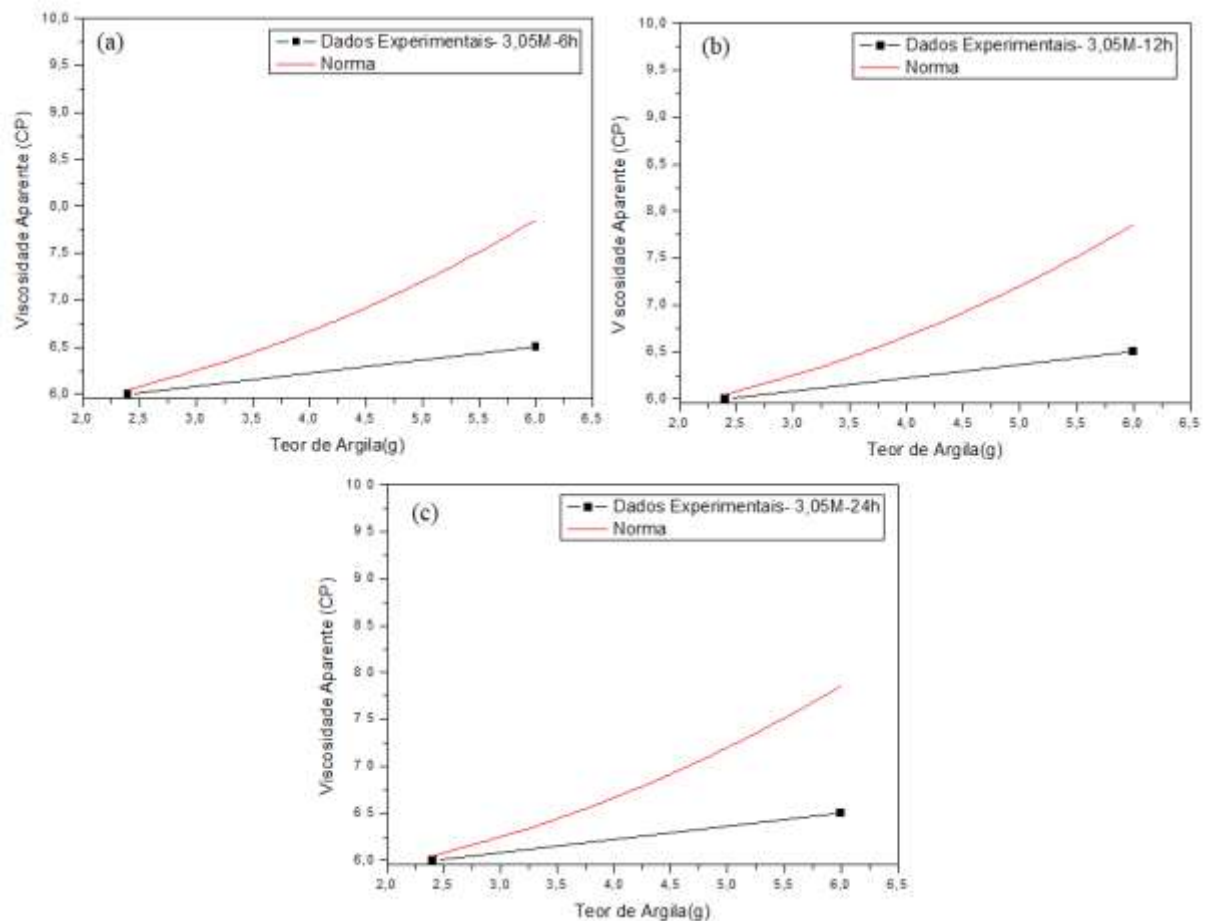
Onde, o coeficiente de determinação é simbolizado por R^2 e indica quanto da variação total é comum aos elementos que constituem os pares analisados. R^2 varia entre 0 (zero) e 1 (um). Evidentemente, quanto mais próximo da unidade for o coeficiente de determinação, maior será a validade da regressão (THEODORO, 2011).

O valor de R^2 obtido para o ajuste realizado sob os valores normalizados para viscosidade aparente mínima foi de 0,99736, confirmando que o modelo utilizado se ajusta e é eficaz para a obtenção dos gráficos apresentados a seguir.

Para as amostras sintetizadas a uma concentração 3,05 M NaOH todos os ensaios apresentaram os mesmos valores de viscosidade aparente, sendo 6,0 cP para o ensaio com 2,4g de zeólitas orgnofílica e 6,5 cP para o ensaio com 6,0 g de zeólita organofílica.

A figura 18 apresenta os resultados de viscosidade aparente para as amostras na concentração de 3,05M.

Figura 18- Viscosidade Aparente- Ensaio realizado com as amostras sintetizadas a 3,05M NaOH (a) sintetizada por 6 horas; (b) sintetizada por 12 horas; (c) sintetizada por 24 horas.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

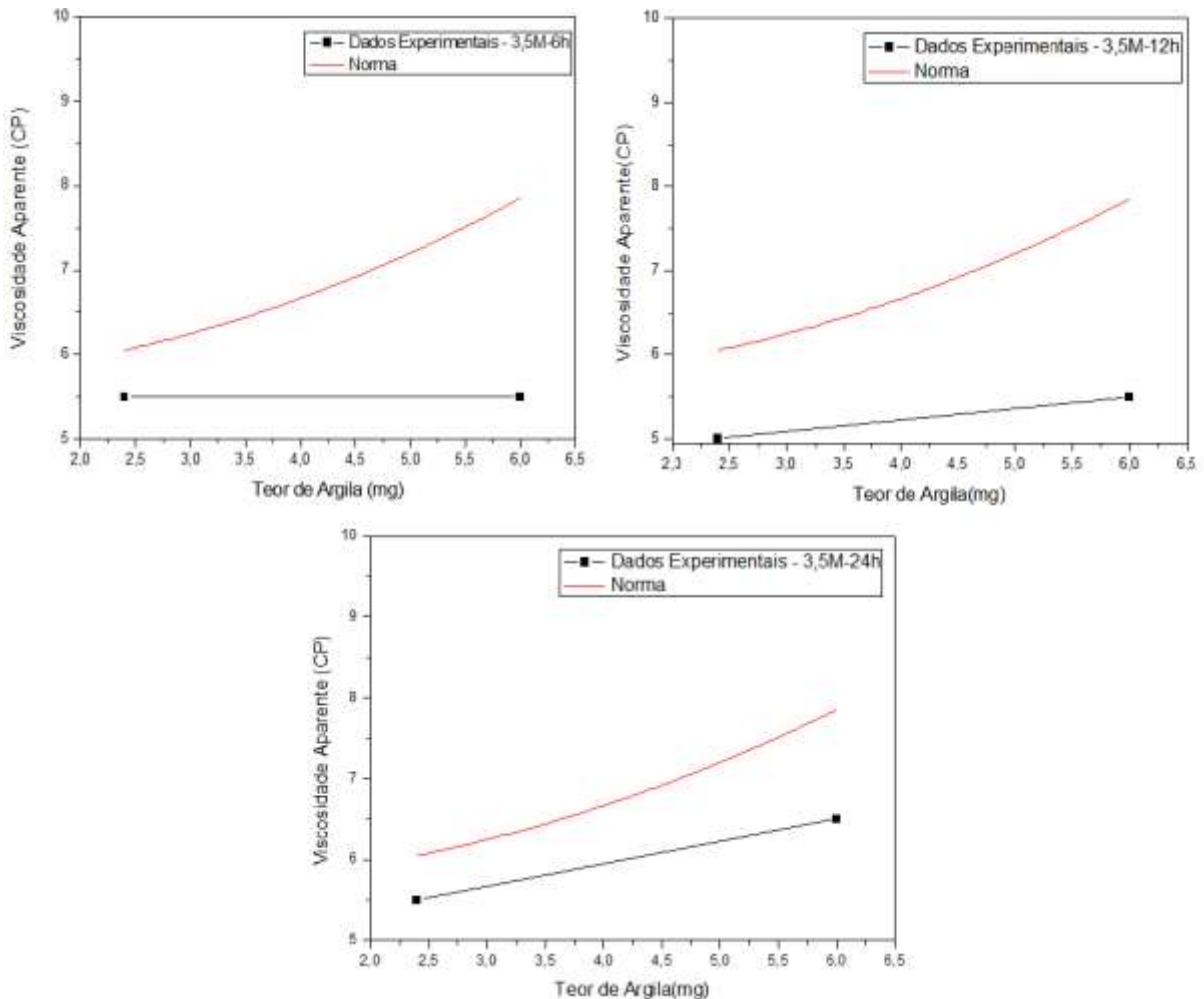
As amostras sintetizadas a uma concentração de 3,05M NaOH são mostradas na Figura 18. Os resultados mínimos de viscosidade aparente delimitado pela Norma da Petrobrás EP-1EP-00023 A, foram alcançados quando utilizado o teor de 2,4 g de argila,

porém, para o teor de 6,0 g, não foi alcançado o resultado mínimo para que o material possa ser usado como agente viscosificantes.

De acordo com os resultados observados na análise térmica, pode-se dizer que para as zeólitas sintetizadas nessa concentração há interação entre a zeólita e o tensoativo, o que explica os resultados estarem mais próximos dos valores normatizados e de ter apresentado resultado satisfatório para o teor de 2,4g de zeólita.

A Figura 19 apresenta os resultados de viscosidade aparente das amostras sintetizadas a 3,5M por 6, 12 e 24 horas respectivamente, baseado nos requisitos exigidos pela Norma da Petrobrás EP-1EP-00023A.

Figura 19-Viscosidade Aparente- Ensaio realizado com as amostras sintetizadas a 3,5M NaOH (a) 6 horas; (b) 12 horas; (c) 24 horas.



Fonte: Elaboração própria, 2018.

Os valores obtidos para viscosidade aparente das amostras sintetizadas a 3,5M NaOH para o ensaio realizado com 2,4 e 6,0 g de zeólita organofílica foram respectivamente, 5,5 e 5,5 cP para as sintetizadas no tempo de 6 horas; 6,0 e 5,5 cP para as sintetizadas no tempo de 12 horas; 6,0 e 6,5 cP para as sintetizadas no tempo de 24 horas.

As curvas para o material sintetizado na concentração de 3,5M NaOH mostrados na Figura 19, indicam que estas amostras não atingiram a viscosidade aparente mínima normatizada e apresentaram valores mais distantes dos resultados mínimos normatizados quando comparado com os resultados obtidos para as amostras sintetizadas a 3,05M.

Para o caso das zeólitas isso pode ser explicado devido a ineficiente incorporação de tensoativo na estrutura das zeólitas obtidas, como foi observado na análise térmica. A ineficiência na incorporação acontece pelo fato das amostras sintetizadas a 3,5M apresentarem em sua maioria zeólitas A, e esse tipo de zeólita possuir microporos considerados pequenos, com tamanho aproximado de 4Å e com capacidade de adsorver no máximo moléculas de n-hexanos (LUNA, 2011). Por sua vez, o tensoativo utilizado possui em sua fórmula molecular uma estrutura com C₁₈(FERREIRA, 2009). Então, pode-se dizer que o aumento de viscosidade observado nos gráficos, se dá pela adição de zeólita, que para esta aplicação está atuando como carga e provavelmente o excesso de sódio recobre a superfície carregada das zeólitas, dificultando a troca catiônica com o tensoativo e prejudicando as propriedades reológicas.

Costa et al. (2012) obtiveram resultados semelhantes ao organofilizar argilas com tensoativo Praepagem WB e utilizar óleo diesel como meio dispersante.

Medeiros (2015) Utilizou tensoativo iônico para a organofilização de zeólitas, com objetivo de utilizá-las como agente adsorvedor de óleo e viscosificante para fluidos de perfuração não aquosos. Foram ensaiadas três concentrações de NaOH (3,5; 5,25 e 7,0M) por 24, 36 e 48 horas e foi verificado o benefício da organofilização apenas para a concentração de 3,5 M NaOH.

Dantas, Marques e Ferreira (2015), organofilizaram argila bentonita com dispersão via rota alcoólica, avaliando suas propriedades reológicas em meios orgânicos. Cinquenta amostras foram ensaiadas, contudo apenas duas amostras satisfizeram a norma da Petrobrás EP-1EP-00023-A.

Após uma análise geral de todos os resultados obtidos, ficou evidente que, o método de Pechini se mostrou eficiente na obtenção de alumina amorfa para a aplicação como material precursor na obtenção de zeólitas.

As variações da alcalinidade e do tempo, utilizados na síntese hidrotérmica possibilitou a obtenção de zeólita A, e zeólita sodalita, resultado observado na análise de DRX, variando a morfologia obtida quando se variava os parâmetros de síntese. Para as sínteses realizadas em concentração molar de 3,05M NaOH se observa a presença de zeólita A, que de acordo com as imagens obtidas pelo MEV possui morfologia em formato cúbico, nota-se também a presença significativa de sodalita, que de acordo com o MEV apresentou morfologia em formato de novelos. Para a concentração de 3,5M NaOH observa-se de acordo com os resultados de DRX predominância em zeólita A na estrutura das amostras obtidas.

A quantificação de fases a partir das análises de DRX mostrou que para as amostras obtidas existe em média 29% de fase cristalina e 70 % de fase amorfa, mostrando que não houve uma completa cristalização, sendo possível notar que as zeólitas sintetizadas em meio com menor concentração alcalina 3,05M, apresentam maior quantidade de fase amorfa, devido à alcalinidade ser um dos parâmetros que controla a cristalização das zeólitas, tendo relação proporcionalmente direta entre o aumento da alcalinidade e a elevação da cristalização.

A análise por FRX possibilitou a avaliação da composição química, onde foi observado que a razão Si/Al se manteve próximo a 1, resultado esse já esperado para a zeólita A. Também foi observado que a proporção de Si e Al é maior que a proporção de Na, isso se explica pelo fato do NaOH ser consumido na reação, sendo responsável pela dissolução dos elementos amorfos (Si e Al) no processo de cristalização. Além disso, no final da síntese o material passou por processo de lavagem para a retirada do excesso de NaOH, assim explicando o teor de sódio aparecer em menor quantidade quando submetido ao ensaio de FRX.

Após o processo de organofilização, o material foi submetido à análise térmica, onde foi possível observar para as amostras sintetizadas a 3,05M eventos referentes à decomposição do tensoativo, indicando que houve interação entre as zeólitas e o tensor. As amostras sintetizadas a 3,5M apresentaram curvas com comportamento diferente, onde há menor perda de massa quando comparada com a perda de massa para as amostras sintetizadas a 3,05M, referente a ineficiência na interação entre o tensoativo e as amostras sintetizadas a 3,5M. Isso se explica pelo fato de existir uma maior quantidade de zeólitas A nessa concentração, e esse tipo de zeólita possuir tamanho aproximado de 4Å, com capacidade de adsorver no máximo moléculas de n-hexanos, e o tensoativo utilizado possui em sua fórmula molecular uma estrutura com C₁₈.

A partir das zeólitas organofílicas e obtenção dos fluidos base oleosa, as zeólitas foram destinadas ao ensaio de viscosidade aparente, concluindo que as amostras sintetizadas a 3,05M NaOH apresentaram valores satisfatórios aos exigidos pela norma, quando utilizado o teor de 2,4g de zeólita, não atingindo os valor normatizado quando utilizado o teor de 6,0 g. Indicando que para a zeólita sintetizada na concentração de 3,05M houve interações da zeólita com o tensoativo no processo de organofilização, resultado esse comprovado na análise térmica. Assim, possibilitando interação entre as zeólitas e o fluido.

As amostras sintetizadas a 3,5M não atingiram os valores mínimos normatizados. O aumento de viscosidade apresentado pelas amostras quando se adiciona a zeólita organofílica ocorre devido à adição do material zeolítico atuar como carga e não pelas interações que eram esperadas. Das amostras ensaiadas para a aplicação como agente viscosificante para fluidos de perfuração não aquosos, nenhuma atingiu os resultados requeridos para a norma em análise.

5 CONCLUSÕES

Como base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

O método de Pechini foi um método eficiente na obtenção de alumina amorfa, possibilitando a formação de uma excelente fonte de Al a ser utilizado como material precursor para a síntese de zeólitas.

A variação de concentração molar de hidróxido de sódio e do tempo se mostraram eficientes na obtenção de zeólitas. Ocorrendo variação na morfologia das estruturas zeolíticas obtidas.

Foi verificado, a partir dos resultados de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, que foram obtidas zeólitas do tipo A, onde apresentaram morfologia com formato cúbico e zeólitas do tipo sodalita que apresentaram morfologia em forma de novelos.

O processo de organofilização das zeólitas, não se mostrou eficiente para a aplicação como agente viscosificante para fluidos de perfuração base oleosa, uma vez que apenas as amostras com 2,4g de zeólita sintetizada a 3,05M NaOH atingiram os valores mínimos especificados pela norma.

Em uma análise geral, foi possível verificar a possibilidade da obtenção de zeólita A e sodalita, a partir de materiais precursores amorfos utilizando como fonte de alumina, a alumina obtida pelo método de Pechini, para posterior tratamento com tensoativo iônico, tornando-as organofílicas, porém, para a aplicação como agente viscosificante para fluidos de perfuração não aquosos, o processo de organofilização não se mostrou viável.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Realizar o processo de organofilização com tensoativos distintos do usado no presente trabalho;
2. Investigar novas aplicações para as zeólitas obtidas;

REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.

ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. Aa. Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. In: 5th International Workshop| Advances in Cleaner Production–Academic Work, São Paulo. 2015.

AUERBACH, Scott M.; CARRADO, Kathleen A.; DUTTA, Prabir K. Handbook of zeolite science and technology. CRC press, 2003.

Ball, P.; *Made to Measure: new materials for the 21st century*, Princeton University Press, Princeton, 1997.

BANERJEE, S.; DEVI, P. S. Effect of citrate to nitrate ratio on the decomposition characteristics and phase formation of alumina. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.90, n.3, pp.699-706, 2007.

BARBOSA, M. I. R.; Amorim, L. V.; Ferreira, H. C., Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas, *Cerâmica*, v. 53, p. 354-360, 2007.

BARRER, R. M. et al. 36. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 195-208, 1959.

BELAABED, Raja et al. Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 55, n. 4, p. 152-158, 2016.

BITENCOURT, J. F. S. et al. A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 52-54, p. 2956-2959, 2010.

BOUQUET, V. et al. LiNbO₃ thin films prepared from a polymeric precursor method. *Key engineering materials*, p. 1143-1146, 1997.

BRECK, D. W. (ed.) 1974. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. Wiley, N. York, 771 pp.

BRECK, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

Breck, D., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use.*, New York, Wiley, 1974.

CAMPOS, L. F. A., Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado, Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande-PB, 2007.

CANEVAROLO Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Editora Artliber. São Paulo, 2003.

CARVALHO, Alexandre Fontes Melo de. Síntese de zeólita A a partir de diatomita como fonte de aluminossilicato. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos (Effect of water vapor on the synthesis by the polymeric precursor method of alumina doped powders). *Cerâmica*, v. 51, n. 320, p. 408-412, 2005.

ČEJKA, J.; BEKKUM, H.V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (eds). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Rev. Amsterdam: Elsevier., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3. ed, v. 168. p. 1-12, 2007.

CHEN, Li-Hua et al. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 34, p. 17381-17403, 2012.

CLARKE, C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys; *Industrial Minerals*, p. 21-32.Feb. 1980.

CORIOLOANO, Ana Catarina Fernandes et al. Aplicações Ambientais de Zeólitas na Indústria do Petróleo. *RUnPetro-ISSN 2316-6681*, v. 3, n. 2, p. 9-17, 2015.

CORRÉA, Maria Luiza S.; WALLAU, Martin; SCHUCHARDT, Ulf. AIPO-TYPE ZEOLITES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES. *Química Nova*, v. 19, n. 1, p. 43-50, 1996.

COSTA, J. M. R. et al. Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo (Getting purified organoclays by ionic and non-ionic surfactant aiming use in oil based drilling fluids). *Cerâmica*, v. 58, n. 348, p. 419-435, 2012.

COSTA, Mirele et al. Effect of calcination temperature on the structural characteristics and morphology of aluminas synthesized by the Pechini. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 19, n. 2, p. 171-182, 2014.

COSTA, Tiago Pereira Martins da. Síntese da zeólita ZSM-12 com utilização de duas fontes de sílica. 2012.

CUNDY, C. S.; COX, P.A. "The hydrothermal synthesis of zeolite: Precursors, intermediates and reaction mechanism". *Microporous and Mesoporous Materials*,v. 82, p. 1-78, 2005.

CURBELO, FD da S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DANTAS, S. L. A.; MARQUES, K. A.; FERREIRA, H. S. Influência da rota alcoólica e razão tensoativo/argila no processo de organofilização de argilas bentoníticas e em suas propriedades reológicas em meios não aquosos (Influence of alcohol route and surfactant/clay ratio in the process of bentonite clays organophilization and their rheological. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 199-205, 2015.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater*, v. 4, p. 756-768, 1992.

DAVIS, Mark E.; LOBO, Raul F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, v. 4, n. 4, p. 756-768, 1992.

DE MELO COSTA, Ana Cristina Figueiredo et al. 3. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 3, 2007.

DE OLIVEIRA, Akidauana DB et al. ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA BENTONITA E APLICAÇÃO COMO CARGA NANOMÉTRICA EM POLÍMEROS, 2009.

Della, V. P. Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

Derouane, E. G. In *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis: Proceedings of the First Francqui Colloquium*; Derouane, E. G.; ed.; DeBoeck Université:Brussels, 1996, ch.1.

DETONI, C. Síntese e caracterização da zeólita MCM-22. Monografia (Programa de Graduação em Química Industrial), URI-Campus de Erechim –RS, 2005.

FARIAS, K. V. et al. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos (Study of rheology and filter-cake thickness of drilling fluids: influence of anionic dispersants and surfactant). *Cerâmica*, v. 52, p. 307-314, 2006.

F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, P. S. Pizani, C. E. M. Campos, F. Lanciotti, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10, 2000.

FEGAN, Stuart G.; LOWE, Barrie M. Effect of alkalinity on the crystallisation of silicalite-1 precursors. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 82, n. 3, p. 785-799, 1986.

FERREIRA, H.S. Otimização do Processo de Organofilização Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração de Base Não Aquosa. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2009

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais do Centro de tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS), Porto Alegre –RS, 2004

FIGUEIREDO, F. R. R. *Catálise Heterogênea*. 2. ed.[s.l]:Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*: [S. l.]: Elsevier, p. 11-35. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137) 2001.

FLANIGEN, E. M.; In: REES, L. V.C. *Proceedings of the fifth international conference on zeolites*. London, p. 760-780, 1980.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 77-83, 2012.

FUNGARO, Denise Alves; DA SILVA, Magali Guilherme. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova*, v. 25, n. 6/B, p. 1081-1085, 2002.

FUNGARO, Denise Alves; DE CIZIDORO, J. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 735, 2006.

GARCÍA-SOTO, A. R.; RODRÍGUEZ-NIÑO, G.; TRUJILLO, Carlos Alexander. Zeolite LTA synthesis: Optimising synthesis conditions by using the modified sequential simplex method. *Ingeniería e Investigación*, v. 33, n. 3, p. 22-27, 2013.

GIANNETO, P. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Síntese de Zeolitas*. [s.l.]; Editorial Innovación Tecnológica, cap. 2 e 4, 1989.

Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, G.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones*, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 2000.

Giannetto, G.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, 1aed. Editorial Innovación Tecnológica:Caracas, 1990.

GRIZZETTI, R.; ARTIOLI, G. Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD. *Microporous and mesoporous materials*, v. 54, n. 1-2, p. 105-112, 2002.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Quim. Nova*, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GUIMARÃES, Ian Barros; ROSSI, LF dos S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. 4o PDPETRO, 2007.

HARBEN, P.W. & KUZVART, M. *Industrial Minerals –a Global Geology*. London, Industrial Minerals Information Ltd, 462 p, 1996.

HASAN, Fatin et al. Direct synthesis of hierarchical LTA zeolite via a low crystallization and growth rate technique in presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of colloid and interface science*, v. 382, n. 1, p. 1-12, 2012.

HENMI, T., Increase in Cation Exchange Capacity Of Coal Fly Ash By Alkali Treatment. *Clay Science*. Volume 6. Pg. 277-282, 1987.

Higgins, J. B. In *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*; Heaney, P. J.; Prewitt, C. T. Gibbs, G. V.; eds.; Book Crafters, Inc.:Washington, D.C., 1994, ch. 15.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica*, v. 58, n. 348, p. 453-458, 2012.

JUNKES, J. A. Síntese *in situ* de zeólita ZSM-5 sobre substratos biomórficos. Dissertação (Pós- graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de santa Catarina – UFSC). Florianópolis, 2007.

KHATAMIAN, MASOUMEH; IRANI, M. Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolite using kaolin and investigation of kaolin content, crystallization time and temperature changes on the size and crystallinity of products. *J Iran Chem Soc*, v. 6, p. 187-194, 2009.

KORDATOS, K. et al. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, n. 1, p. 189-196, 2008.

LENG, Y.-*Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*- John Wiley & Sons- Nova Jersey-2008.

LOIOLA, A. R. Diagênese acelerada de caulim a Zeólita NaA para uso no abrandamento de águas. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Ceará, Fortaleza –CE, 2006.

LUNA, F. J. Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise. *Química nova*. Volume 24. Nº 6. Pg. 885-892, 2001.

LUZ, Adão Benvindo da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. 1994.

Macedo, J. L., Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise. D.Sc. Tese, Universidade Federal de Brasília - Distrito Federal, 2011.

MAESEN, T.; MARCUS, B. The Zeolite Scene: An Overview. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. Introduction to Zeolite Science and Practice. [S. l.]:Elsevier, p. 1-9. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137), 2001.

MAIA, A. A. B. Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da amazônia com aplicações em adsorção. M. Sc. Diss. Federal Univesity of Pará, Brazil, 2011.

MAIA, A. A. B. et al. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A. *Cerâmica*, v. 53, n. 327, p. 319-324, 2007.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Thermal stability of the zeolite A synthesized after kaolin waste from Amazon region. *Cerâmica*, v. 54, n. 331, p. 345-350, 2008.

MARTINS, Alice Branquinho et al. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: 4 Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 2007.

MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358, 2006.

MCHARDY, W. J.; THOMSON, A. P. Conditions for the formation of bayerite and gibbsite. *Mineralogical Magazine*, v. 38, n. 295, p. 358-368, 1971.

MEDEIROS, F. K. - Obtenção de zeólitas sintéticas a partir de cinza volante ativada alcalinamente, tratada organicamente para uso como agente de adsorção de óleo e viscosificante. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2015.

MEIER, Walter M.; OLSON, David H. Atlas of zeolite structure types. *Zeolites*, v. 12, n. 5, p. 1-195, 1992.

MELO, K. C.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L. Influência da temperatura na reologia de fluidos de perfuração preparados com carboximetilcelulose, goma xantana e bentonita. *Holos*, v. 5, 2013.

MENEZES, R. R., Melo, L. R. L., Fonseca, F. A. S., Ferreira, H. S., Martins, A. B., Neves, G. A., Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, p. 36-43, 2008.

MENEZES, Raquel Aranha de et al. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthesized from kaolin waste. *Materials Research*, v. 17, p. 23-27, 2014.

MIAO, Qian et al. Synthesis of NaA zeolite from kaolin source. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, v. 3, n. 1, p. 8-11, 2009.

MIGNONI, M. L. Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MIOTTO, Denise Maria Malachini; MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 24, p. 1627-1635, 2002.

MONTEIRO, Maria Adriana Fraiha. Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras preparados pelos métodos cerâmico combustão e pechini. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2005.

MOREIRA, J. C. Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC. 57p. PINHEIRO, MHT. 2013.

NAKANO, T., IKEMOTO, Y., NOZUE, Y. Ferromagnetic properties of rubidium clusters in zeolite LTA. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1, 238-240, 2001.

NASCIMENTO, C. R. et al. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio (Synthesis of zeolite A using diatomite as silicon and aluminum source). *Cerâmica*, v. 60, p. 63-68, 2014.

PADILHA, Angelo F.; FILHO, Francisco A.- *Técnicas de análise micro estrutural*- Editora Hemus- São Paulo- 2004.

PANPA, W.; JINAWATH, S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 90, p. 389-394, 2009.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K.; Zeolites: A Primer. in: Auerbach, S. M. (Ed.); Carrado, K. A. (Ed.); Dutta, P. K. (Ed.); *Handbook of Zeolite Science and Technology*: New York, 2003.

PETKOWICZ, Diego Ivan. Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: aplicação em fotocatalise. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PONTES, F. M. et al. Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO₃ thin films obtained by the chemical route. *Advanced Functional Materials*, v. 10, n. 2, p. 81-89, 2000.

R. Grizzetti, G. Artioli, *Microporous and Mesoporous Mater.* 54, 105, 2002.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z.; Um Novo Procedimento de Síntese da Zeólita A Empregando Argilas Naturais. *Química Nova*. Volume 32. Nº 1. Pg. 21-25, 2009.

RÍOS REYES, Carlos Alberto; WILLIAMS, Craig Denver; CASTELLANOS ALARCÓN, Oscar Mauricio. Synthesis of zeolite LTA from thermally treated kaolinite. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n. 53, p. 30-41, 2010.

ROCHA JUNIOR, C. A.F. Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia, 2010.

Roland, E.; Kleinschmit, P.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5a. ed., vol. A28 (B. Elvers e S.Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, 476, 1996.

ROSÁRIO, Deise Cristina Carvalho do. Estudo da influência dos íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na transição de fase amorfo-gama da alumina. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2012.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação (Synthesis of alumina powders by a modified Pechini method with addition of seeds in different calcination atmospheres). *Cerâmica*, v. 60, p. 108-116, 2014.

SANTOS, Alessandra Fernandes. Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

SCHMIDT, R. de S. Síntese de Zeólita ZSM-5 a partir de Casca de Arroz e Metacaulim Comercial como Fontes Alternativas de Sílica e Alumina. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.

SCHWANKE, Anderson Joel et al. SÍNTESE DA ZEÓLITA CANCARENITA A PARTIR DE CAULIM: Uma Alternativa Viável à Redução de Impactos Ambientais. *Tecno-Lógica*, v. 15, n. 1, p. 11-14, 2011.

SILVA, I. A. et al. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica*, v. 58, n. 347, p. 317-327, 2012.

Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Duskocil, E. J.; *Appl. Catal.*, A 2004, 257, 213

Szostak, R., *Molecular sieves: principles of synthesis and identification.*, 2nd ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1998.

TAFFAREL, S.R; Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons Mn^{2+} e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas, 2010. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

THEODORO, Joseane DP et al. APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM DO CLORETO FÉRRICO PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTAVÉL.

Thomas, J. E. - “Fundamentos de Engenharia de Petróleo”, Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

VARIANI, Yuri Miguel. Síntese de zeólitas utilizando cátions orgânicos a base de um anel imidazólio como agentes direcionadores de estruturas em meio fluorídrico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

VAUGHAN, D. Properties of natural zeolites. In: SAND, L., MUMPTON, F. (Eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. New York, Pergamon Press, p. 353-372, 1978.

VITAL, G. S. Seleção de tensoativos e influência de um estabilizante para a otimização de formulações de fluidos de perfuração à base de óleo vegetal, Monografia de fim de Curso. Natal: UFRN, 50p. 2005.

WANG, Jiancheng et al. Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas. *Fuel Processing Technology*, v. 136, p. 96-105, 2015.

X. Zhang, D. Tang, G. Jiang, Synthesis of zeolite NaA at roomtemperature: the effect of synthesis parameters on crystalsize and its size distribution, *Adv. Powder Technol.* 24 689–696, 2013.

ZAAROUR, Moussa et al. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 189, p. 11-21, 2014.