

# SÍNTESE DE ZEÓLITA A UTILIZANDO O CAULIM DO NORDESTE DO PARÁ<sup>1</sup>

Túlio Alves dos Santos<sup>2</sup>  
Lindiane Biesenki<sup>3</sup>  
Micael de Mesquita Paiva<sup>2</sup>  
Sibele Berenice Castellã Pergher<sup>4</sup>  
Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira<sup>5</sup>

## Resumo

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, de origem natural ou sintética, estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais bem definidas, compostas de tetraedros SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos. Visando a obtenção de um material com essas características, esse trabalho teve como objetivo a síntese de zeólita do tipo A, a partir de um caulim fornecido pela Imerys localizada na cidade de Ipixuna no nordeste do Pará, região Amazônica que apresenta jazidas do tipo sedimentar com o mineral em seu estado mais puro. As zeólitas foram formadas através de sínteses hidrotérmicas utilizando o caulim, realizada no interior de autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente de teflon, a uma temperatura de 100°C, por diferentes tempos e caracterizada por difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Através das imagens e difratogramas de raios X, verificou-se que houve a formação da fase zeólita esperada e sodalita.

**Palavras-chave:** Caulim; Síntese hidrotérmica; Zeólitas.

## SYNTHESIS OF ZEOLITE A USING THE NORTHEAST KAOLIN PARÁ

### Abstract

Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates of natural or synthetic origin, structured in three-dimensional lattices well defined, composed of SiO<sub>4</sub> and AlO<sub>4</sub> tetraed. The structure of zeolites has interconnected channels and cavities of molecular dimensions, in which they are offset ions, molecules of water or other adsorvatos. In order to obtain a material with these characteristics, this work aimed to the synthesis of zeolite type A, from a kaolin supplied by Imerys located at Ipixuna city in the northeastern of Pará, this amazon region presents this type of sedimentary deposits mineral in its purest state. Zeolites were formed by hydrothermal synthesis using kaolin, held with in stainless steel autoclaves lined internally with PTFE at a temperature of 100°C, for different times and has characterized by X-ray diffractions and Scanning Electron Microscopy. Through the images and X-ray diffractometry, it was found that there was formation of the expected zeolite phase and sodalite.

**Key words:** Kaolin; Hydrothermal synthesis; Zeolites.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando, Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Brasil.

<sup>3</sup> Química. Mestranda, Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Brasil.

<sup>4</sup> Engenheira Química, Doutora, UFRN, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheira Química, Doutora, UFPA, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As zeólitas englobam um grande número de minerais e produtos sintéticos, cuja estrutura é formada basicamente por tetraedros de silício e alumínio unidos nos vértices por átomos de oxigênio comum, contendo canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Essa estrutura apresenta um desequilíbrio elétrico, pois possui uma carga negativa em excesso para cada átomo de alumínio presente. Portanto, átomos dos grupos dos metais alcalinos e dos alcalinos terrosos fazem o balanceamento dessa carga. Esses cátions (normalmente  $K^+$ ,  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ ) são chamados cátions de compensação e conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros íons. Essa transferência de matéria entre os espaços intracristalinos é limitada pelo diâmetro dos poros, que varia de uma zeólita para outra.<sup>(1)</sup>

Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise são sua alta área específica, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, o tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes.<sup>(2)</sup>

A zeólita A é sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. 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  $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} \cdot 27H_2O$ .<sup>(3)</sup>

Estruturalmente, a 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, melhor conhecido como cavidade  $\beta$  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  $\alpha$ ” 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.<sup>(3)</sup>

A combinação destas supercavidades  $\alpha$  entre si e com as cavidades  $\beta$  origina a estrutura final da zeólita (Figura 1), a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercavidades  $\alpha$ , 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 sodalitas e supercavidades  $\alpha$ , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å.<sup>(3)</sup>

A síntese tradicional de zeólitas A utiliza hidrogéis de aluminossilicato como matérias-primas, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. Novos processos de síntese hidrotérmica de zeólitas empregando matérias-primas mais econômicas vêm sendo objeto de vários estudos. Matérias-primas naturais, tais como diatomito, caulinita e outros argilominerais, vêm sendo empregadas na síntese de zeólitas, tais como: A,<sup>(4,5)</sup> X,<sup>(4,5)</sup> ZSM-5,<sup>(6)</sup> MOR,<sup>(7)</sup> MCM-22<sup>(8)</sup> entre outras.<sup>(5)</sup> Os rendimentos das sínteses utilizando argilas caulínicas são mais baixos do que os obtidos pela síntese tradicional e muitas vezes, mais de uma fase está presente. Isto ocorre principalmente porque o procedimento empregado na síntese de zeólitas a partir de argilas é o de fusão alcalina.<sup>(5)</sup>

Portanto, este trabalho apresenta um estudo que tem como objetivo investigar a viabilidade de obtenção de zeólitas do tipo A, empregando o método de síntese IZA (*International Zeolite Association*), e o método de síntese de argilas utilizando o caulim como fonte alternativa de silício e alumínio, além da possibilidade do uso de resíduos de processos industriais como matéria-prima, contribuindo desta forma, para a preservação do meio ambiente. O caulim utilizado nesta pesquisa foi fornecido pela Imerys, empresa de economia mista, localizada na cidade de IPIXUNA no nordeste do Pará, região Amazônica que apresenta jazidas do tipo sedimentar com o mineral em seu estado mais puro, diferente do que acontece em outras regiões do país onde ocorre a predominância de caulim primário.<sup>(9)</sup>

A utilização do caulim como matéria-prima na síntese de zeólitas tem-se mostrado bastante viável,<sup>(10,11)</sup> isso porque tal material é composto essencialmente por caulinita, argilomineral mais empregado como fonte de Si e Al em síntese de zeólita e de material com estrutura relacionada.<sup>(12,13)</sup>

A caulinita é o principal constituinte do caulim, quimicamente é um silicato de alumínio hidratado, que normalmente se encontra associada a outros minerais sob a forma de impurezas, de modo geral, quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio. É formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, isto é, cada camada é constituída de uma folha de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  ligadas entre si por oxigênios comuns, dando uma estrutura fortemente polar. A fórmula estrutural da cela unitária da caulinita é  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a composição percentual:  $\text{SiO}_2$  - 46,54%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 39,50% e  $\text{H}_2\text{O}$  - 13,96%.<sup>(14,15)</sup>

O desenvolvimento de adsorventes e catalisadores a partir de argilominerais continua sendo atraente devido ao baixo custo, contribuindo desta forma, para a preservação do meio ambiente. As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. E também são bastante utilizadas no tratamento de efluentes, águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia.<sup>(1)</sup>

Neste sentido, o presente trabalho teve o objetivo de realizar as sínteses das zeólitas A através do método padrão IZA e a partir de argilas cauliniticas, caracterizar o caulim e os materiais obtidos através das técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

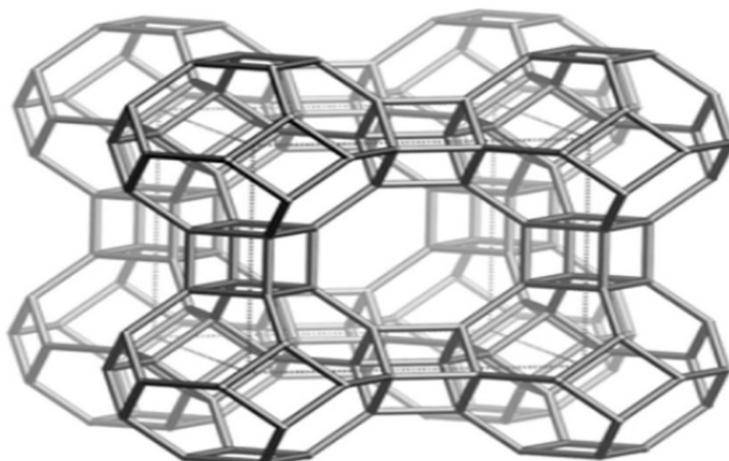


Figura 1. Estrutura da Zeólita A.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais empregados neste trabalho para a síntese padrão IZA das zeólitas do tipo A foram o hidróxido de sódio, P.A. (Isofar, 99% NaOH); Aluminato de sódio ( $\text{NaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), (Riedel de Hain, 50% a 56% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40% a 44% de  $\text{NaO}_2$ ); e Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (Vetec, 20% a 30% de  $\text{SiO}_2$ , 20% a 30% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Como fonte de Si e Al na síntese de zeólita a partir de argilas foi utilizado o caulim fornecido por uma indústria de beneficiamento chamada Imerys, localizada no município de Ipixuna, na região Nordeste do Estado do Pará. Como os elementos de interesse fazem parte da estrutura cristalina da caulinita, fez-se necessário um pré-tratamento térmico (calcinação a  $700^\circ\text{C}$  por 3 h) para que toda caulinita se transformasse em metacaulinita. Esta argila foi empregada na síntese após calcinação, e foi caracterizada para determinação de sua composição química através da Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX), (utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW), mineralógica, por difração de raios X (DRX), (As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios X modelo X'Pert PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu, modelo PW3373/00, foco fino longo, 2.200 W, 60 kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator), térmica, por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), (Shimadzu modelo DTG-60H com capacidade para análise diferencial e termogravimétrica simultaneamente (TGA-DTA), balança tipo *Top Plan* de guia diferencial paralela, faixa de temperatura:  $25^\circ\text{C}$  à  $1.200^\circ\text{C}$ , com 15 mm a 20 miligramas de amostra, em atmosfera de nitrogênio), e morfológica, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TM 3000, Hitachi) em 15 KV (Voltagem de aceleração constante), de modo que os pós foram previamente fixados sobre uma fita de carbono.

A síntese da zeólita A foi realizada seguindo o procedimento IZA.<sup>(16)</sup> Em uma síntese típica, inicialmente prepara-se uma solução de NaOH: 80 ml de água + 0,723 g de hidróxido de sódio, sendo misturada até que NaOH seja completamente dissolvido. A solução de hidróxido de sódio foi dividida em dois volumes iguais ( $V_1$  e  $V_2$ ) em frascos de polipropileno. Na primeira fração  $V_1$  foram adicionados 8,258 g aluminato de sódio, sendo misturado em frasco fechado até obter uma solução transparente em um período de 10 minutos a 20 minutos. Na segunda fração  $V_2$  foi adicionado 15,48 g de silicato de sódio, também misturado em frasco fechado em um período de 10 minutos a 20 minutos. Após a homogeneização de ambas as frações, foi despejado rapidamente a solução de silicato de sódio na solução de aluminato de sódio e o sistema foi mantido sob agitação por aproximadamente 15 minutos, até formar um gel. O gel formado é transferido para autoclaves de aço inox revestidas de Teflon de capacidade de 60 mL. A cristalização ocorreu em modo estático, na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  e pressão autógena. Os tempos de cristalização para formar a fase da zeólita A foram de 2 horas e de 4 horas. O produto foi resfriado a  $30^\circ\text{C}$ , lavado com água deionizada até o pH do filtrado ficar abaixo de 9, esse procedimento têm como finalidade recuperar os sólidos. Após filtragem o produto foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 12 horas.

Na síntese hidrotérmica empregando argilas cauliniticas, o procedimento utilizado foi o padrão IZA.<sup>(16)</sup> Entretanto, no lugar do silicato de sódio e aluminato de sódio utilizou-se nas sínteses hidrotérmicas 10,50 g de metacaulim.

### 3 RESULTADOS

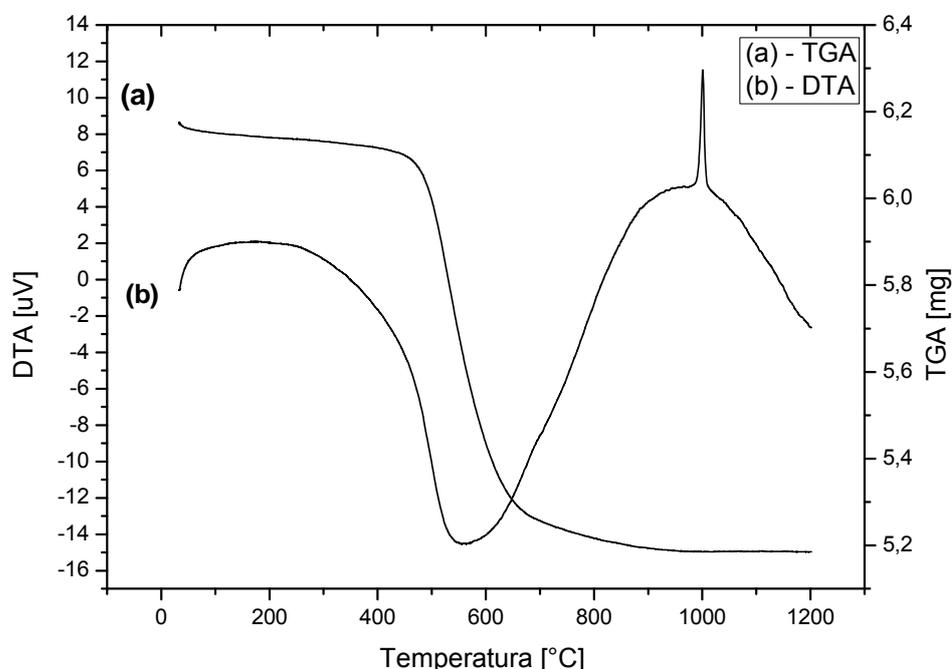
Os resultados apresentados a seguir são das sínteses das zeólitas segundo o procedimento IZA empregando argila caulinitica, com tempos de cristalização de 2 horas, 4 horas e 8 horas, utilizando somente o sistema estático. E também serão apresentados os resultados de caracterização do caulim processado e calcinado. A Tabela 1 apresenta a análise química comparando a caulinita utilizada no trabalho com a caulinita teórica.

**Tabela 1.** Composição química da caulinita

Constituintes (%)	Caulinita Imerys	Caulinita Teórica <sup>(14)</sup>
SiO <sub>2</sub>	46,66	46,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,54	39,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	-
TiO <sub>2</sub>	0,15	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	-
P.F	14,00	13,96

P.F: perda ao fogo

A Figura 2 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTA) do caulim.



**Figura 2.** Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTA) do caulim utilizado na síntese.

De acordo com os resultados de difração de raios X, a amostra de caulim (Figura 3) é principalmente formada pelas fases caulinita e alguns traços de quartzo. Enquanto

que na Figura 4 é apresentado o DRX do metacaulim, onde houve o total rompimento da estrutura cristalina da caulinita, devido sua desidroxilação.

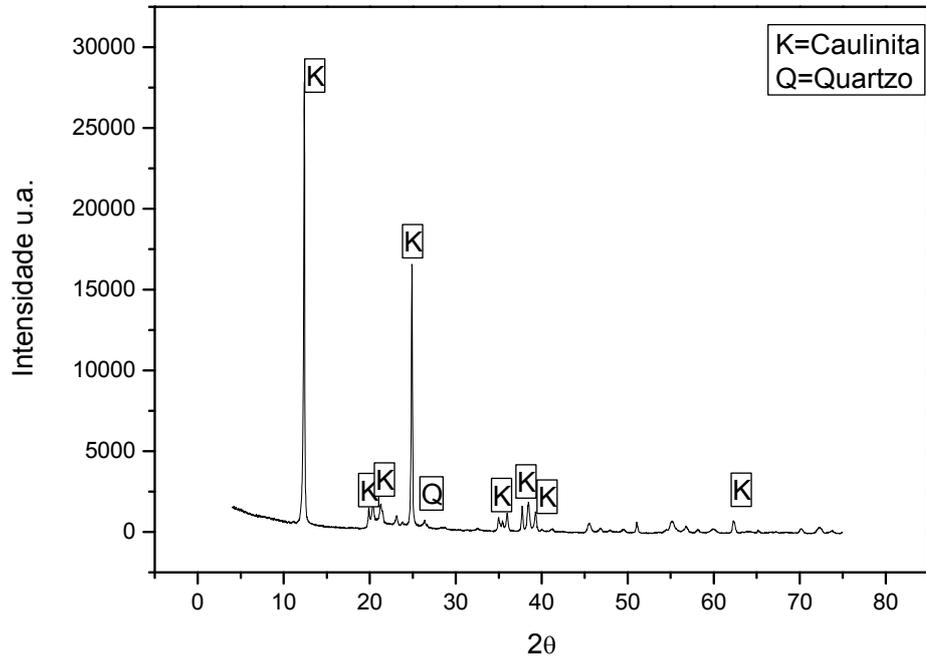


Figura 3. Análise por DRX do caulim.

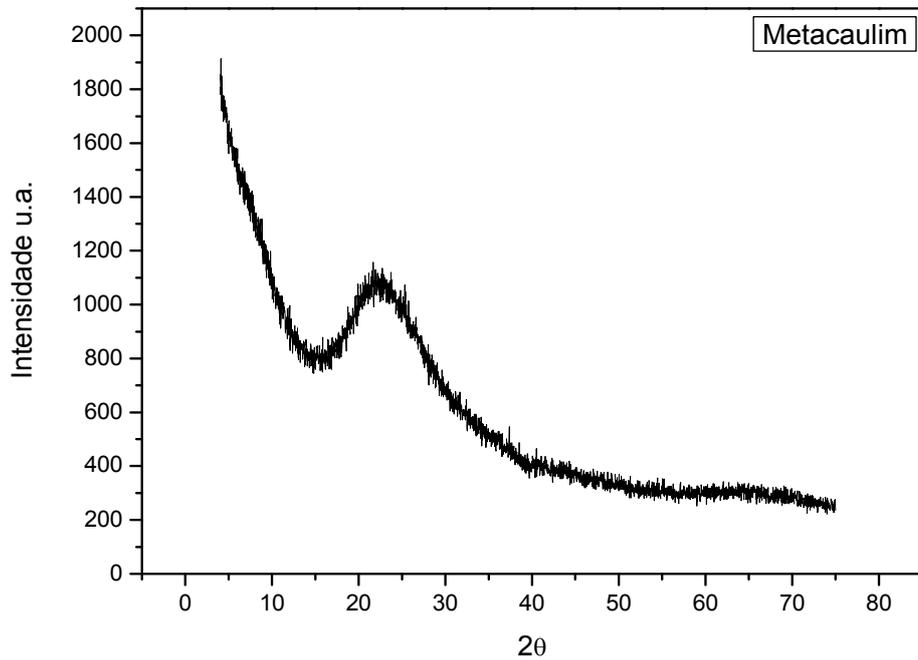


Figura 4. Análise por DRX do metacaulim.

A Figura 5 representa a síntese padrão IZA em tempos de 2 horas e 4 horas.

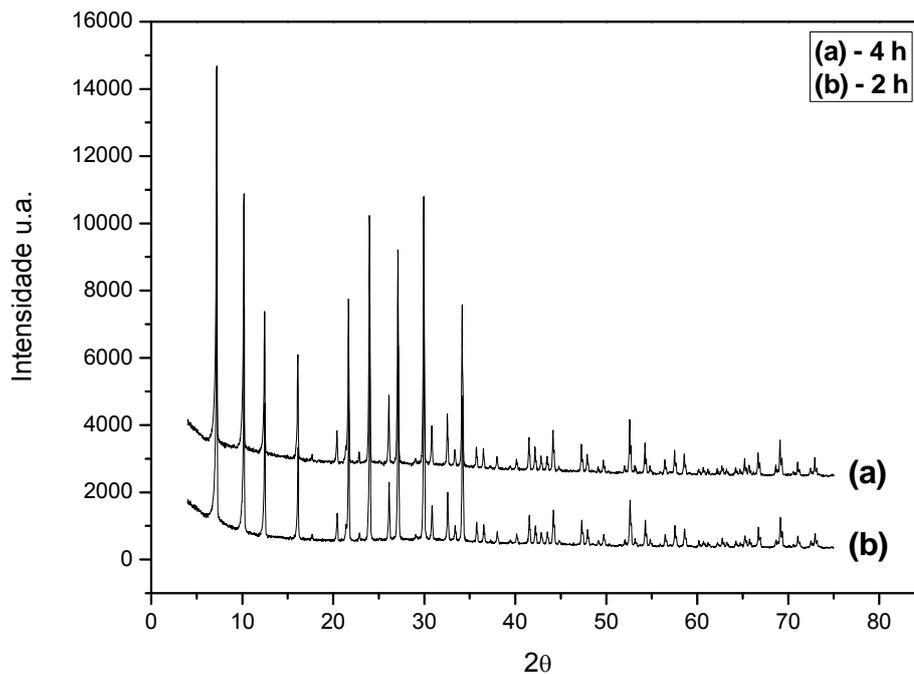


Figura 5. Difratogramas de raios X da síntese padrão da zeólita A.

A Figura 6 representa as sínteses utilizando metacaulinita.

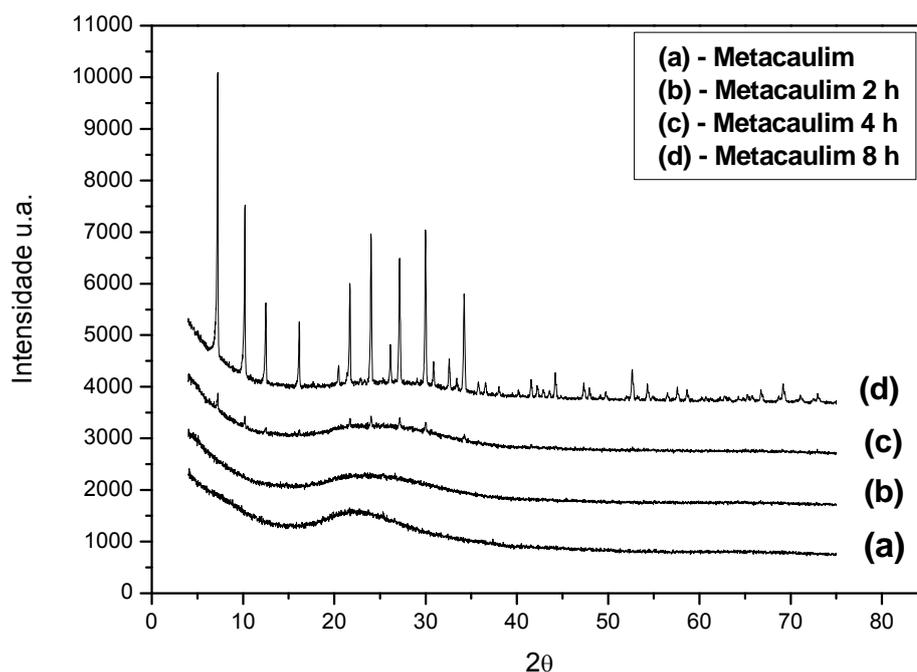
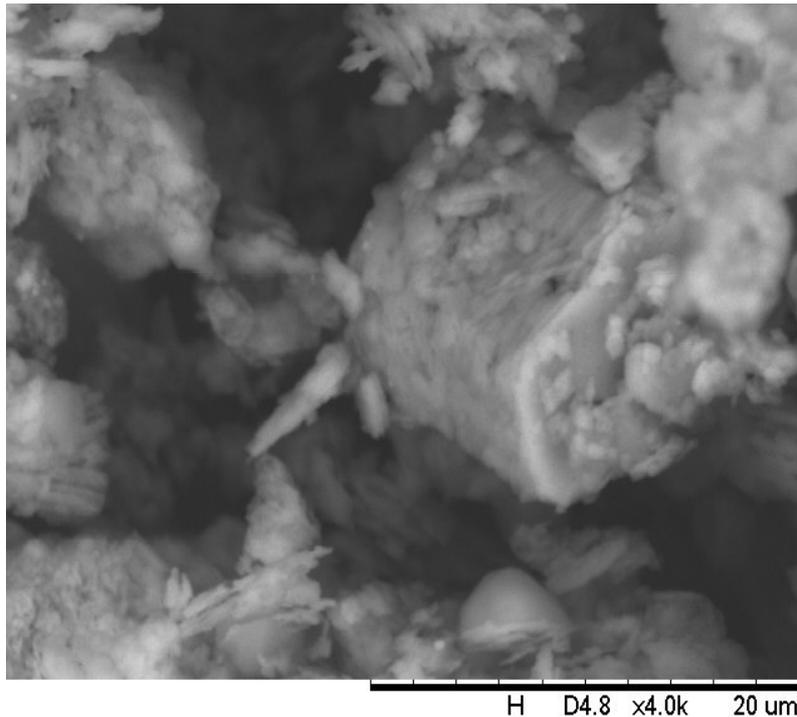


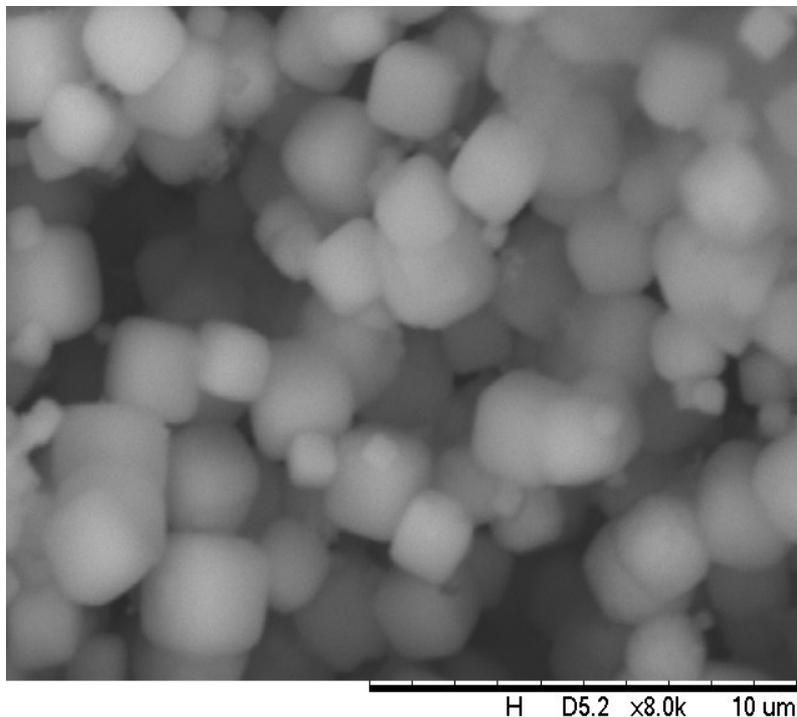
Figura 6. Síntese utilizando metacaulim por diferentes tempos.

A Figura 7 representa a micrografia da caulinita obtida através do Microscópio Eletrônico de varredura, com aumento de 4.000 vezes em 15 kV. Observa-se agregados de formas lamelares, que são característicos de argilas caulíníficas.



**Figura 7.** Microscopia eletrônica de varredura da caulinita.

A Figura 8 representa a morfologia da zeólita A sintetizada através do método padrão IZA, obtida através do Microscópio Eletrônico de varredura, com aumento de 8.000 vezes em 15 kV.



**Figura 8.** Microscopia eletrônica de varredura dos cristais da zeólita A.

A Figura 9 representa a morfologia da zeólita A sintetizada a partir do metacaulim, com ampliação de 5.000 vezes.

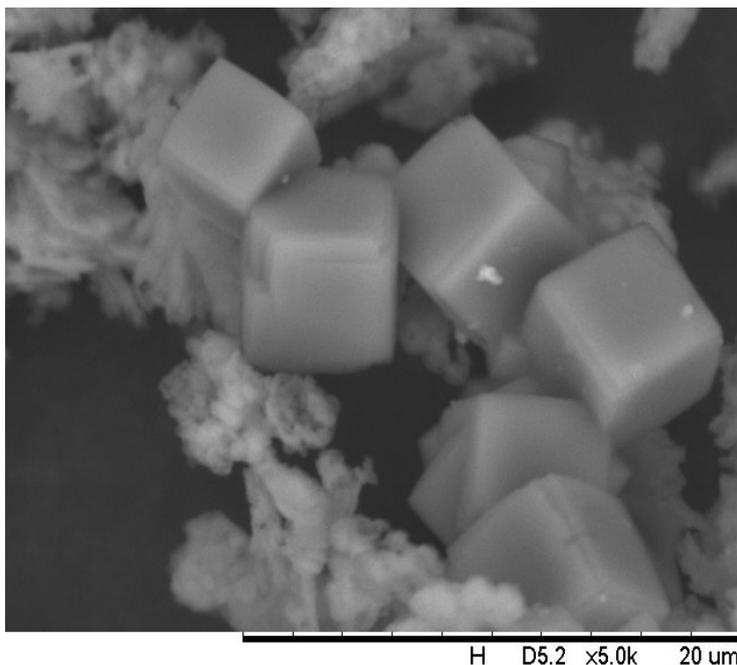


Figura 9. Micrografia dos cristais da zeólita A sintetizada com metacaulinita.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Análises Químicas da Argila Empregada

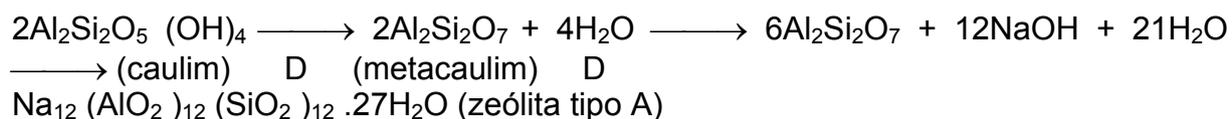
O resultado da análise química da caulinita (Tabela 1), mostra que  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os principais componentes no material analisado, correspondendo a 85,2%, e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,21 (adequada para zeólitas de baixa sílica). Os outros componentes, desconsiderando-se a perda ao fogo-14%, somam menos de 1%. Os teores obtidos de sílica, alumina e da perda ao fogo, estão próximos dos valores teóricos da caulinita.

### 4.2 Análises Térmicas do Caulim

Na Figura 2 são apresentadas as curvas da análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTA) do caulim sendo possível verificar dois picos, um endotérmico e outro exotérmico. O pico endotérmico em torno de  $555^\circ\text{C}$  está associado à desidroxilação da caulinita, enquanto que o pico exotérmico está associado à nucleação de mulita primária em torno de  $1.000^\circ\text{C}$ . Com base nas curvas TGA e DTA observam-se entre  $500^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  uma acentuada perda de massa, em torno de 16,29%, associada à desidroxilação da caulinita. E entre a faixa de  $555^\circ\text{C}$  e  $1.000^\circ\text{C}$  encontra-se a fase da metacaulinita.

### 4.3 Processos de Conversão do Caulim

Utilizou-se para esse estudo métodos desenvolvidos por Sniart<sup>(17)</sup> e Murat et al.<sup>(18)</sup> para a ativação térmica e tratamento sódico do caulim utilizado na síntese. A primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim através de calcinação ( $700^\circ\text{C}$ ). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido *in situ* pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a  $100^\circ\text{C}$ , em 2, 4 e 8 horas. As reações de síntese da zeólita do tipo A a partir do caulim são as seguintes:



#### 4.4 Obtenção da Zeólita A padrão IZA

De acordo com a Figura 5, observam-se picos bem definidos e finos indicando que as zeólitas A obtidas através da síntese padrão IZA,<sup>(16)</sup> caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza. Observa-se ainda que, independentemente do tempo de síntese estudado, as fases obtidas foram puras e cristalinas.

#### 4.5 Síntese Empregando o Caulim Calcinado

Na síntese empregando o caulim calcinado a 700°C (Figura 6), observa-se que com o tempo de 4 horas de cristalização há o início da formação da zeólita A com presença de sodalita (fase secundária), com o tempo de 8 horas de cristalização há a presença predominante da zeólita A, isso é demonstrado devido a elevada intensidade dos picos do difratograma, assim demonstrando que o pré-tratamento da amostra através da calcinação, formando fase metacaulim, conduz a fases zeolíticas mais abertas como a fase A.

#### 4.6 Morfologia da Argila e das Zeólitas Obtidas

A Figura 7 mostra através do MEV que esse argilomineral possui um aspecto morfológico na forma de empilhamentos de placas lamelares estruturadas em camadas (1:1) de tetraedros SiO<sub>4</sub> e de octaedros de Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> ligadas entre si por oxigênios comuns.

Na Figura 8 é apresentada a morfologia dos cristais da zeólita A padrão (forma de cubos), confirmando uma morfologia típica desta fase zeolítica. As análises realizadas no MEV das amostras obtidas a partir do metacaulim apresentaram crescimento de cristais cúbicos (Figura 9), porém com presença de fase secundária (sodalita).

### 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos, foi possível concluir que formação de fases zeolíticas a partir do caulim é experimentalmente possível. A análise desses resultados mostra que a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, temperatura e o tempo de cristalização são fundamentais para a formação da fase zeolítica proposta. Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> próxima da requerida para síntese de zeólita tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de muitos depósitos de caulim no País, julga-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental, a saber: remoção de metais pesados (Pb, As, Cd, Hg, Zn) em efluentes minero-metalúrgicos; purificação de gases e efluentes industriais (adsorção de CO<sub>2</sub>); uso em detergentes de lavanderia, em regiões de água dura, e outras aplicações.

A caracterização por análises de Difração de raios X (DRX) identificou as fases cristalinas presentes nas zeólitas sintetizadas utilizando o método padrão IZA e a partir do caulim calcinado, assim pode-se concluir que com o crescimento do tempo

de cristalização das sínteses, há a tendência de formar mais cristais cúbicos. Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificou-se que a morfologia dos cristais da zeólita A estão na forma de cubos, a qual era esperada segundo as referências.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a empresa Imerys pelo fornecimento do caulim, ao laboratório de difração de raios X do Instituto de Geociências da UFPA e ao Laboratório de Peneiras Moleculares da UFRN pelo apoio na realização das sínteses hidrotérmicas. Túlio Alves dos Santos agradece a bolsa concedida Pibic-Pard da UFPA.

## REFERÊNCIAS

- 1 LUZ, A. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, 1<sup>a</sup> Ed, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 1995.
- 2 XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of zeolite and related porous materials, Wiley – Interscience: Weinheim, 2007.
- 3 GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRIGUEZ, G. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 2000.
- 4 FARZANEH, F.; OSKOOIE, M.K.; NEJAD, M.M.A. J. Sc. Isl. Rep. Iran. v. 1, n. 1, p. 23-28, 1989.
- 5 PETKOWICZ, D.I.; FERNANDES, N.R.C.; SALES, E.A.; PERGHER, S.B.C. Síntese de Zeólitas X, A, Sodalita, P e Analcima a partir de um caulim natural. In: Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 2005.
- 6 MIGNONI, M.; DETONI, C.; PERGHER, S.B.C. Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de Argilas Naturais. Química Nova, v.30, p. 45-48, 2007.
- 7 MIGNONI, M.; PETKOWICZ, D.I.; FERNANDES, N.R.C.; PERGHER, S.B.C. Mordenite Synthesis using natural clays as Si and Al source. Applied clay science, 2007.
- 8 DETONI, C.; PERGHER, S.B.C. Síntese da Zeólita MCM-22 Si/Al = 15: Influência da fonte de alumínio no processo de cristalização. In: 28 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2005.
- 9 NASTRI, S.; QUIORATO, G.A.; MELCHIADES, F.G.; BISCARO, E. ; FERRARI, A.; BOSCHI, A.O. Cerâmica Industrial, Janeiro/Fevereiro, 2011.
- 10 MAIA, A.A.B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R. F. Cerâmica Industrial, v. 53, p. 319, 2007.
- 11 MAIA, A.A.B.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Cerâmica Industrial, v. 54, p. 345, 2008.
- 12 BRECK, D.W.; Zeolitic Molecular Sieves, Wiley: New York, 1974.
- 13 ALKAN, M.; HOPA, Ç.; YILMAZ, Z.; GULER, H. Microporous Mesoporous Mater, v. 86, p.176, 2005.
- 14 MURRAY, H.; BUNDY, W.; HARVEY, C. Kaolin Genesis and Utilization. The Clay Minerals Society, 1993.
- 15 GARDOLINSKI, J.E.; MARTINS, H.P.F.; WYPYCH, F. Quim. Nova, v. 26, p. 30, 2003.
- 16 INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. <http://www.iza-online.org>, acessada em Novembro de 2011.
- 17 SNIART, M. Zeolites. CEH Product Review. In: Chemical Economic Handbook. Stanford: SRI, 1988.
- 18 MURAT et al. Syntese of zeolites from thermally activated kaolonite: some observations on nucleation and growth. Clay Minerals, v. 27, p. 119-130, 1992.