



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO LOPES DA SILVA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA A SÍNTESE DE
PENEIRAS MOLECULARES**

FORTALEZA

2025

DIEGO LOPES DA SILVA

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA A SÍNTESE DE
PENEIRAS MOLECULARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.
Coorientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S579a Silva, Diego Lopes da.
Aproveitamento de resíduos siderúrgicos para a síntese de peneiras moleculares / Diego Lopes da Silva. –
2025.
63 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação
em Química, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.
Coorientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
1. Resíduo siderúrgico. 2. Síntese hidrotérmica. 3. Zeólita A. I. Título.

CDD 540

DIEGO LOPES DA SILVA

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA A SÍNTESE DE
PENEIRAS MOLECULARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.
Coorientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

Aprovada em: 17/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Sandra de Aguiar Soares
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha família, em especial meu Pai, José, e meu irmão Valterclei, que foram nesse período meus alicerces para suportar a jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos liberta e ilumina os caminhos. Aos meus pais e meus irmãos, que sempre estiveram presentes ajudando nas dificuldades. Eles são fontes inesgotáveis de motivação para seguir em frente.

A todos os colaboradores que fazem parte do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, por ter me proporcionado aprendizados que contribuíram com o meu crescimento profissional. Em especial aos “Nanodeseestruturados”: Armando Diego, Natália Porto, Rafaella Gomes e Dr. Édipo. Com vocês, os dias foram mais leves e cheios de ternura.

Ao Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola e Prof. Dr. José Marcos Sasaki por toda orientação e por terem acreditado no meu trabalho, agradeço por toda generosidade e profissionalismo.

Agradeço a empresa Dot.Lib pela concessão da bolsa, pois, sem o apoio oferecido, seria inviável continuar minha trajetória na pesquisa científica.

Ao Laboratório de Raios-X - UFC, por sempre estar disponível para parcerias, e pela disposição dos equipamentos para a realização de todas as medidas necessárias.

A Central Analítica-UFC, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Peneiras Moleculares - UFRN, pela parceria e contribuições neste presente trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química por contribuir com a formação de muitos profissionais.

Aos colaboradores que trabalham na Cantina da Química: Anderson, Sr. Elton, Grasy, Isabel, Keila e Keile. Agradeço pelo ótimo tratamento recebido e pelos cafés que me concedeu energia para continuar a jornada da pós-graduação e principalmente na escrita da dissertação.

Gostaria, *in memoriam*, de expressar meu sincero agradecimento e lembrar com gratidão o Prof. Dr. Jackson Rodrigues, um dos professores mais inspiradores que tive durante minha graduação e início da pós-graduação. Ele sempre me fez sentir valorizado como aluno e me incentivou a acreditar que, por meio da educação, é possível conquistar novos horizontes.

Minha gratidão a tod@s @s que de alguma forma estiveram envolvidos nessa jornada. Obrigado pelo apoio!!!

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”

Marie Curie

RESUMO

A indústria siderúrgica é um dos setores estratégicos que contribuem com o desenvolvimento econômico do país, pois fornece matéria-prima para diferentes ramos da cadeia industrial. Apesar de sua importância, e mesmo diante de uma série de esforços direcionados para redução de resíduos, os processos siderúrgicos ainda contribuem significativamente na geração de passivos ambientais. Dentre estes, pode-se destacar os materiais refratários, os quais contêm em sua composição óxidos de silício e alumínio, compostos estes que podem ser explorados como matéria-prima na produção de zeólitas, aluminossilicatos cristalinos com estruturas porosas bem definidas e que encontram aplicações em catálise, processos de separação de gases, troca iônica etc. Neste trabalho, os resíduos refratários foram utilizados para a síntese de zeólitas, empregando-se o método hidrotérmico, com foco na obtenção da zeólita tipo A. Os materiais obtidos tiveram as principais propriedades exploradas por meio de medidas de difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção da região do infravermelho e fisissorção de argônio. O método de síntese empregado, e as modificações realizadas, indicaram ser possível a obtenção da zeólita A, sem misturas de fases, com hábitos bem definidos e homogêneos, demonstrando, assim, o potencial dos resíduos utilizadas como matéria-prima para a produção de um material com significativo valor comercial.

Palavras-chave: resíduo siderúrgico; síntese hidrotérmica; zeólita A.

ABSTRACT

The steel industry is one of the strategic sectors that contribute to the country's economic development, as it provides raw material for different branches of the industrial chain. Despite its importance, and even in the face of a series of efforts aimed at reducing waste, steelmaking processes still contribute significantly to the generation of environmental liabilities. Among these, refractory materials can be highlighted, which contain silicon and aluminum oxides in their composition, compounds that can be exploited as raw material in the production of zeolites, crystalline aluminosilicates with well-defined porous structures and that find applications in catalysis, gas separation processes, ion exchange, etc. In this work, the refractory residues were used for the synthesis of zeolites, using the hydrothermal method, with a focus on obtaining type A zeolite. scanning electronics, infrared absorption spectroscopy and argon physisorption. The synthesis method employed, and the modifications made, indicated that it was possible to obtain zeolite A, without phase mixtures, thus demonstrating the potential of the residues used as raw material to produce a material with significant commercial value.

Keywords: steelworks waste; hydrothermal synthesis; zeolite A.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparativo de tamanho de poros em escala nano, micro, meso e macro.....	16
Figura 2 – Ilustração da estrutura de espuma de poliuretano.....	17
Figura 3 – Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).....	18
Figura 4 – Tetraédros presentes na estrutura das zeólitas.....	19
Figura 5 – Unidades Secundárias de construção e seus Símbolos. Número entre parênteses indica frequência de ocorrência.....	20
Figura 6 – Unidades básicas de construção. (a-b) unidade básica de construção primária, (c-d) unidade básica de construção secundária e (e) Zeólita A.....	21
Figura 7 – Aplicações das zeólitas.....	23
Figura 8 – Ilustração do alto forno.....	26
Figura 9 – Fotografia das amostras (a) R1 e (b) R2. A escala é dada em cm.....	29
Figura 10 – Fluxograma das etapas do método hidrotérmico realizado com a amostra...	31
Figura 11 – Esquema da síntese da zeólita A.....	32
Figura 12 – Difrátogramas de raios-X das amostras (a) R1 (b) R1-Z1.....	38
Figura 13 – Refinamento da amostra R1-Z1 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados.....	39
Figura 14 – Espectros de IV em KBr: (a) R1e (b) R1-Z1.....	41
Figura 15 – Micrografias da amostra (a-e) R1.....	43
Figura 16 – Micrografias da amostra (a-d) R1-Z1.....	44
Figura 17 – Isoterma de adsorção e dessorção de argônio para a amostra R1-Z1.....	45
Figura 18 – Difrátogramas de raios-X das amostras (a) R2, (b) R2-Z1, (c) R2-Z2 e R2-Z3 (com respectivas identificações de fase).....	46
Figura 19 – Refinamento da amostra R2-Z1 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados.....	47
Figura 20 – Refinamento da amostra R2-Z2 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados.....	49
Figura 21 – Refinamento da amostra R2-Z3 com barras de referência das fases	

identificadas e picos calculados e observados.....	51
Figura 22 – Espectros de IV em KBr: (a) amostra R2, (b)R2-Z1, (c) R2-Z2 e (d)R2-Z3.....	53
Figura 23 – Micrografias da amostra (a-e) R2.....	54
Figura 24 – Micrografias das amostras (a-d) amostra R2-Z1.....	55
Figura 25 – Micrografia da amostra (a-d) R2-Z2.....	56
Figura 26 – Micrografia da amostrav (a-d) R2-Z3.....	57
Figura 27 – Isotermas de adsorção e dessorção de argônio para as amostras (a) R2-Z1 (b) R2-Z2 (c) R2-Z3.....	58

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Resíduos comuns de baixo custo usados na síntese de zeólitas.....	25
Tabela 2 – Composição percentual em massa de elementos	36
Tabela 3 – Produto da síntese R1-Z1 - Composição percentual em massa de óxidos..	37
Tabela 4 – Parâmetros de refinamento amostra R1-Z1.....	40
Tabela 5 – Bandas de absorção atribuídas aos produtos de sínteses.....	42
Tabela 6 – Parâmetros de refinamento amostra R2-Z1.....	48
Tabela 7 – Parâmetros de refinamento da amostra R2-Z2.....	50
Tabela 8 – Parâmetros de refinamentos amostra R2-Z3.....	52

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação de Scherrer.....	34
Equação 2 – Largura do pico à meia-altura corrigida pela largura instrumental.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BBU	Unidades Básicas de Construção
D4-R	Arranjo Cúbico Simples de Oito Tetraedros
DRX	Difração de raios-X
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
R1	Amostra do Resíduo 1
R1-Z1	Produto 1 da Amostra do Resíduo 1
R2	Amostra do Resíduo 2
R2-Z1	Produto 1 da Amostra do Resíduo 2
R2-Z2	Produto 2 da Amostra do Resíduo 2
R2-Z3	Produto 3 da Amostra do Resíduo 2
SBU	Unidades Secundária de Construção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Materiais porosos	16
1.2	Zeólitas	19
1.3	Aplicações	22
<i>1.3.1</i>	<i>Craqueamento catalítico fluido (FCC)</i>	22
<i>1.3.2</i>	<i>Tratamento de efluentes industriais</i>	22
1.4	Métodos de Sínteses	23
<i>1.4.1</i>	<i>Sol-Gel</i>	23
<i>1.4.2</i>	<i>Método do sal fundido</i>	24
<i>1.4.3</i>	<i>Método de fusão</i>	24
<i>1.4.4</i>	<i>Síntese assistida por micro-ondas</i>	24
<i>1.4.5</i>	<i>Síntese hidrotérmica</i>	24
1.5	Matérias-Primas alternativas	24
2	OBJETIVOS	28
2.1	Objetivo geral	28
2.2	Objetivos específicos	28
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
3.1	Extração de silício e alumínio das amostras de resíduos industriais	29
3.2	Síntese de zeólitas	30
<i>3.2.1</i>	<i>Síntese a partir da amostra R1 e R2</i>	30
3.3	Caracterização	33
<i>3.3.1</i>	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	33
<i>3.3.2</i>	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	33
<i>3.3.3</i>	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</i>	35
<i>3.3.4</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	35
<i>3.3.5</i>	<i>Fisissorção de Argônio</i>	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Amostra R1 e R2	36
<i>4.1.1</i>	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	36

4.2	Zeólitas obtidas a partir da amostra R1.....	37
4.2.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	38
4.2.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</i>	41
4.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	43
4.2.4	<i>Fisissorção de Argônio.....</i>	45
4.3	Zeólitas obtidas a partir da amostra R2.....	46
4.3.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	46
4.3.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	53
4.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	54
4.3.4	<i>Adsorção de Argônio.....</i>	58
5	CONCLUSÕES.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

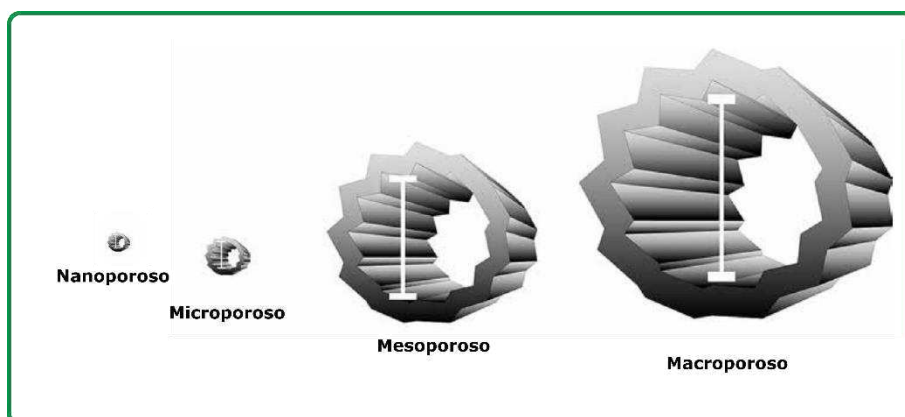
1.1 Materiais porosos

Diversos materiais e utensílios utilizados pelas primeiras civilizações, tais como potes cerâmicos, objetos de madeira trabalhada, ferramentas metálicas, são artefatos tecnológicos que contribuíram para o desenvolvimento da humanidade, possibilitando satisfazer diversas necessidades do cotidiano.

Uma classe especial de materiais, denominada de materiais porosos, que engloba materiais como carvão, argilas e argamassas tem sido utilizada ao longo da história, com registo de uso em sociedades antigas como as egípcias, romanas e gregas. Apesar do uso, somente no século XIX, com o entendimento de princípios gerais como capilaridade, difusão e fluxo de fluido, é que começaram ser observadas características específicas de materiais porosos, que abriram caminho para o desenvolvimento de novas aplicações, especialmente em escala industrial (Viana, 2017).

A química de materiais porosos possui uma ampla gama de abordagem e aplicações em diversas áreas de pesquisas. Estes materiais podem ser classificados de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como materiais nano, micro-, meso- e macroporosos. Materiais microporosos possuem dimensões menores que 2 nm, materiais meso e macroporosos possuem dimensões entre 2-50 nm e maior que 50 nm, respectivamente conforme ilustrado na *Figura 1*. Com os sistemas de poros de diferentes tamanhos e formatos, estes materiais possuem potenciais de serem utilizados em diversas áreas e aplicações (Santos *et al.*, 2016).

Figura 1. Comparativo de tamanho de poros em escala nano, micro, meso e macro

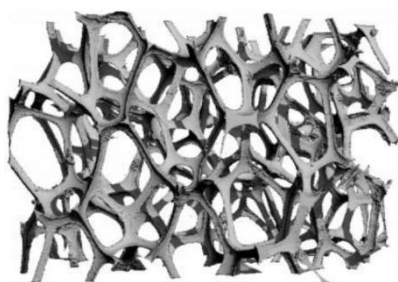


Fonte: Nascimento *et al* (2014).

Existem vários tipos de materiais porosos presentes no nosso cotidiano que possuem características específicas que podem ser utilizados em várias áreas e com finalidades diversas. Que podem ser destacados por serem bastantes comuns amplamente utilizados, como por exemplo: a espuma de poliuretano, carvão ativado, sílica gel etc.

As espumas de poliuretano são polímeros que podem ser constituídos por grupamentos: aromáticos, alifáticos, cíclicos, amidas, ureia, ésteres, éteres, entre outros. Quando durante a sua produção é adicionado agentes de expansão ocorre a formação das células/poros nas espumas. Os principais aditivos são os hidroclorofluorcarbonos (HCFCs), os hidrofluorcarbonos (HFCs), o dióxido de carbono líquido (CO_2). A reação de polimerização libera calor, ou seja, é uma reação exotérmica, logo tem-se a formação do polímero que pode apresentar rigidez e/ou flexibilidade. Estes têm em sua estrutura uma variedade de tamanhos de poros, estes por sua vez podem ter seus tamanhos controlados de acordo com a forma que são produzidos. Sua porosidade permite que soluções gasosas e líquidas permeie sua estrutura o que possibilita diversas aplicações (Soares, 2012). A morfologia da estrutura é representada pela *Figura 2*.

Figura 2. Ilustração da estrutura de espuma de poliuretano



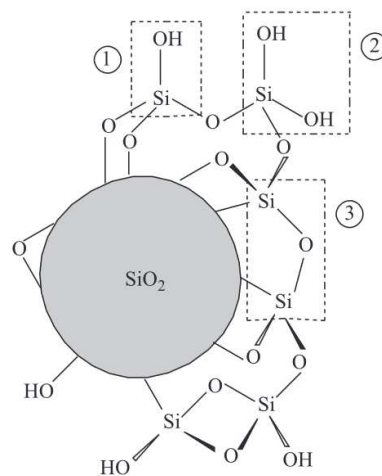
Fonte: Jang, Kraynik e Kyriakides (2008).

Suas características possibilitam uma série de aplicações, podendo atuar com suporte de mobilização de biomassa, micro-organismo etc.

O carvão ativado é um material oriundo de compostos orgânicos, rico em carbono. Para apresentar suas propriedades é necessário realizar o processo de ativação seja química ou física, a primeira se dá utilizando agentes ativantes como bases e ácidos forte, além de cloreto de zinco. Os ácidos mais utilizados são: ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e as bases são: hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH). A segunda consiste na carbonização do material sob gás inerte como o nitrogênio a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, cujo objetivo é a eliminação de compostos voláteis e impurezas (Costa; Furmanski; Dominguni, 2015; Rashidi; Yusup, 2016). Estes possuem elevada área superficial, por conta da presença de poros que lhe

confere uma grande capacidade de adsorção, seja líquido ou gases. As suas propriedades são amplamente utilizadas nas indústrias, nas quais buscam realizar o tratamento de água, auxiliar no armazenamento e purificação de gases, além de reduzir a emissão de poluentes (Pauletto; Bandosz, 2022). Outro material poroso muito utilizado são as sílicas géis. Estes são constituídos por grupos siloxanos e silanóis, sendo assim classificados como polímero inorgânico. A presença do segundo grupos, os silanóis que cobrem a superfície da estrutura são sítios ácidos que são responsáveis pela sua reatividade (Prado; Faria; Padilha, 2005), conforme ilustrado na *Figura 3*.

Figura 3. Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3)



Fonte: Prado, Faria e Padilha (2005).

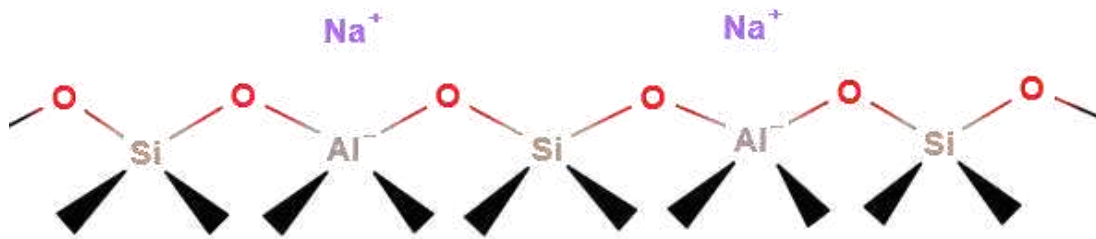
Outras características desse material é sua resistência e sua forma amorfa, podendo ser utilizados na fabricação de vidros, em cerâmicas, como isolantes térmicos etc. Além disso, com a modificação da estrutura da sílica gel é possível diversificar a sua aplica tal como: a capacidade de troca catiônica, adsorção de pesticidas, catálise, sensores eletroquímicos etc (Airoidi; De Farias, 2000; Prado; Faria; Padilha, 2005). Além disso, existem materiais que possuem poros de vários tamanhos em níveis moleculares são os conhecidos como peneiras moleculares. Essas podem ser constituídas por: metalo-silicoaluminofosfatos (MeAPSO), metalofosfatos (MePO), metaloaluminatos, silicoaluminofosfatos (SAPO), germanatos aluminofosfatos (ALPO), metalogermanatos, metalossilicatos etc.

Uma das principais peneiras moleculares utilizadas até a atualidade são as zeólitas, um tipo de material da família dos aluminossilicatos.

1.2 Zeólitas

A descoberta das zeólitas é atribuída ao mineralogista sueco Axel Cronstedt, em 1756, o qual descreve um material que ao ser submetido a temperaturas elevadas apresentava “fervura”. O termo zeólita origina-se do grego “*zeo*” que significa “que ferve” e “*lithos*”, pedra, ou seja, “pedra que ferve” (Grecco; Rangel; Urquieta-González, 2013; Moshoeshoe *et al.*, 2017; Weckhuysen; Yu, 2015). Zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos microporosos, que apresentam altas áreas superficiais e cátions trocáveis em sua estrutura, sendo constituídas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- com microporos de cavidade definida. Além disso, esta definição pode se estender a materiais que possuem estruturas análoga contendo tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.) (Cundy; Cox, 2003; Loiola *et al.*, 2012).

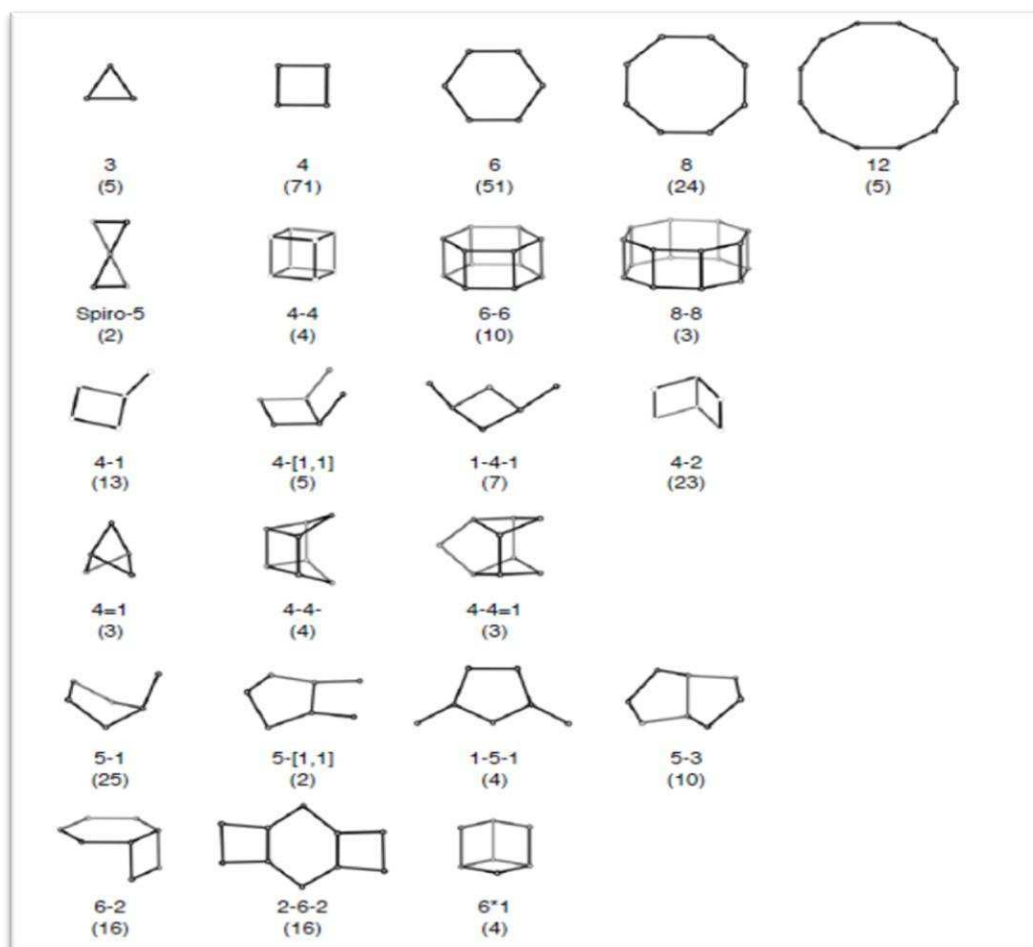
Figura 4. Tetraédros presentes na estrutura das zeólitas



Fonte: O autor (2023).

As estruturas das zeólitas são constituídas por unidades básicas de construção primárias (BBU) e secundárias (SBU), conforme ilustrado na *Figura 5*. As estruturas primárias correspondem aos tetraedros de Si e Al ligados entre si por átomos de oxigênios com distribuição espacial que resulta em geometrias simples. A segunda se organiza de várias formas: anéis simples, duplos, poliedros, além de unidades mais complexas, que produzem sistemas únicos de canais e gaiola. As zeólitas possuem células unitárias que sempre irão conter um número inteiro de SBU. Estas unidades perfazem um total de 23 tipos diferentes (Moshoeshoe *et al.*, 2017).

Figura 5. Unidades Secundárias de construção e seus Símbolos. Número entre parênteses indica frequência de ocorrência



Fonte: Mashoeshoe, Nadiye-Tabbiruka e Obuseng (2017).

Classificações

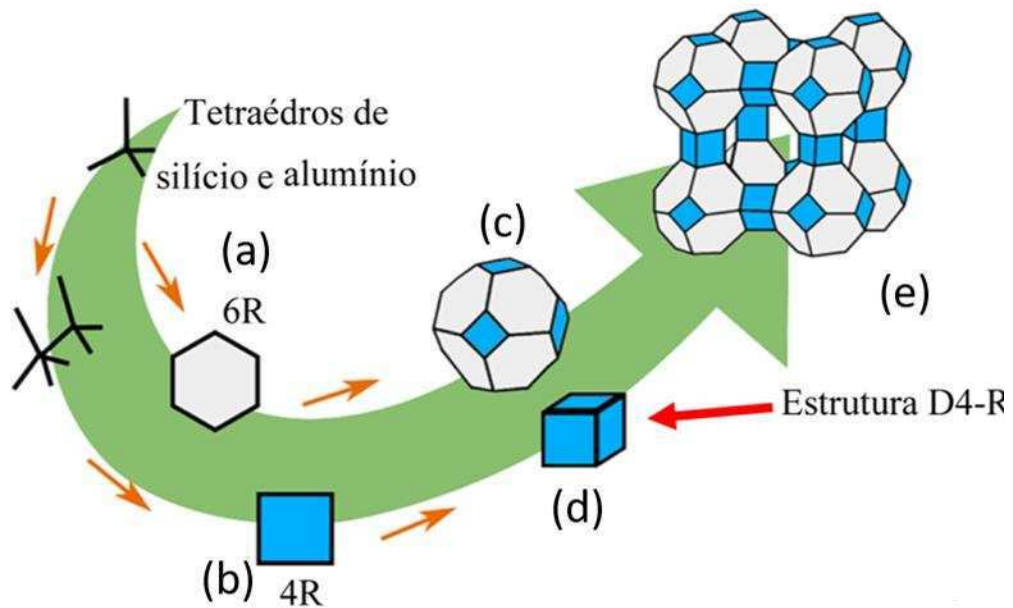
Na base de dados internacional de zeólita há um com 247 códigos referentes a diferentes estruturas de zeólitas, em que envolve tanto as zeólitas de origem natural como as produzidas em laboratório (zeólitas sintéticas)(Baerlocher *et al.*, 2025).

As zeólitas naturais estão presentes na natureza em grandes jazidas e em grandes quantidades. As que possuem uso industriais, possuem custo de obtenção muito baixo comparadas com as sintéticas. Exemplos de zeólitas naturais que pode ser destacada são a clinoptilolita e a chabazita. Todavia, os minérios zeolíticos naturais geralmente não são puros, tendendo a apresentar-se misturados junto a outros materiais tais como metais, óxidos e argilas (Król, 2020; Moshoeshoe *et al.*, 2017).

As zeólitas sintéticas apresentam vantagens importantes frente às zeólitas naturais dada a possibilidade de obtenção de produtos com alta pureza, o que amplia o leque de aplicações desses materiais (Król, 2020).

Um exemplo de zeólita sintética é a zeólita do tipo A, que possuem as unidades básicas de construção tanto primária quanto secundárias conforme as ilustrações presentes na *Figura 6*.

Figura 6. Unidades básicas de construção. (a-b) unidade básica de construção primária, (c-d) unidade básica de construção secundária e (e) Zeólita A



Fonte: O autor (2023).

1.3 Aplicações

As principais aplicações das zeólitas, a saber: adsorção, catálise e troca iônica estão diretamente relacionadas a especificidades encontradas na estrutura destes materiais. A seguir, é feita uma breve apresentação de importantes aplicações.

1.3.1 Craqueamento catalítico fluido (FCC)

A indústria petroquímica engloba os setores de óleo e gás que, historicamente, empregam materiais zeolíticos durante os processos de transformação do petróleo bruto em seus derivados. Dessa forma, há a conversão do petróleo bruto em quantidades máximas de combustíveis destilados com propriedades específicas, processos que ocorrem por meio do craqueamento catalítico fluido (FCC), além de processos como: desparafinação com hidrotreatamento, reforma de hidrotreatamento, isomerização, oligomerização, aromatização de olefinas (Ghobarkar; Schäfer; Guth, 1999; Zhang *et al.*, 2022).

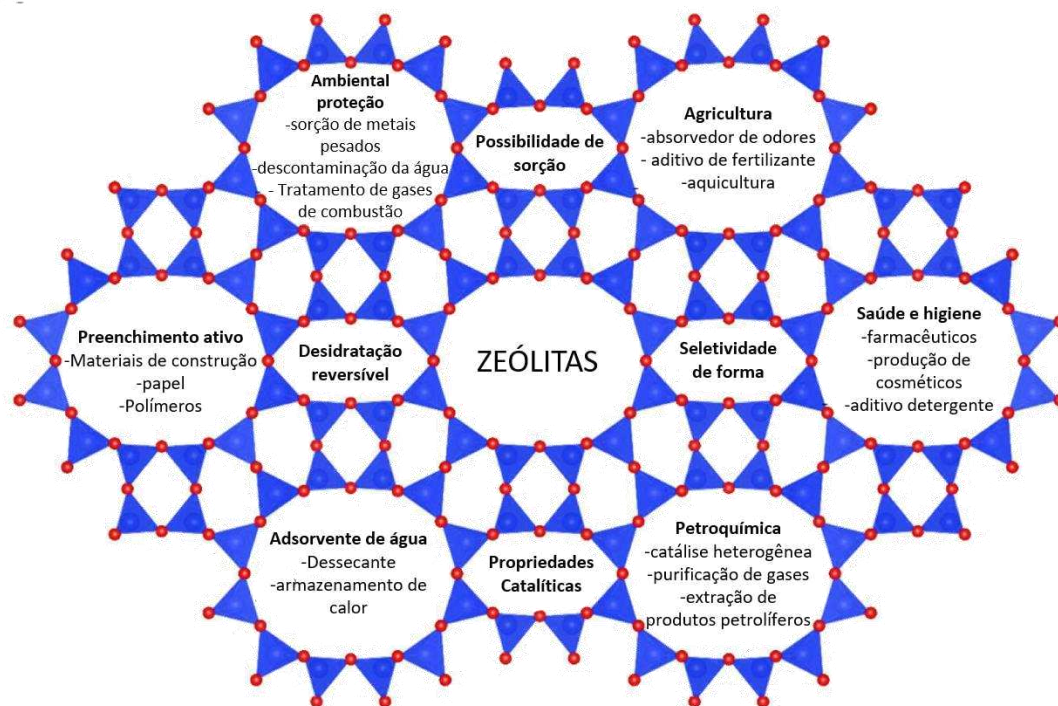
1.3.2 Tratamento de efluentes industriais

Outra aplicação importante de materiais zeolíticos é no tratamento de efluentes industriais, pois este tipo de resíduo, na ausência de um tratamento correto, pode causar sérios impactos ambientais. Uma vez que podem fazer parte da composição desses resíduos de efluentes: corantes, metais pesados, compostos orgânicos, compostos de nitrogênio etc. Nesse contexto, há uma grande preocupação em tratar e reaproveitar esses resíduos gerados. Assim, uma forma de mitigar os impactos causados está no uso de zeólitas, dada as características de troca catiônica, adsortiva e o baixo custo de síntese (Magalhães; Silva; Peres, 2022).

Assim, a procura por este tipo de material tem levado a um aumento das pesquisas e é um dos temas de relevância internacional (Kouser *et al.*, 2022). A síntese de zeólitas requer o controle de parâmetros como: temperatura, pressão, concentração dos reagentes e razão de silício e alumínio, que determina o tipo de zeólita produzida (Khaleque *et al.*, 2020).

Além das aplicações destacadas anteriormente existem uma vasta gama de aplicações envolvendo zeólitas sendo exemplificadas na *Figura 7*.

Figura 7. Aplicações das zeólitas



Fonte: Król (2020).

1.4 Métodos de Sínteses

As zeólitas podem ser sintetizadas por meio de diferentes métodos que oferecem abordagens específicas para a formação controlada desses materiais porosos. Esses métodos permitem ajustar as propriedades das zeólitas, como composição química e morfologia, para atender às necessidades de diversas aplicações tecnológicas. Cada método de síntese possui vantagens e desafios particulares, assim é possível escolher a melhor abordagem para obter zeólitas com características desejadas. A seguir, serão apresentados alguns dos principais métodos de síntese de zeólitas.

1.4.1 Sol-Gel

Este método se baseia na solubilidade de sais precursores, fonte de silício e alumínio, que em soluções alcalinas reagem, de forma a se obter um gel. Esta suspensão é submetida a pressões

autógenas atingida a partir da pressão de vapor da própria água. Que será convertido em materiais zeolíticos (Ghobarkar; Schäfer; Guth, 1999).

1.4.2 Método do sal fundido

O método de sal fundido para síntese de zeólita é realizado sem adição de água. A preparação do material precursor se dá por meio da mistura de base e sal, todos na forma de pós finos. A mistura é aquecida a um estado de fundição, em torno de 350 °C, por um grande período de tempo. O material obtido é resfriado a temperatura ambiente e lavado. Finalizando assim o processo de síntese de zeólitas (Park *et al.*, 2000).

1.4.3 Método de fusão

A metodologia da fusão alcalina consiste na mistura de materiais precursores, compostos por óxidos de silício e alumínio com uma base forte. Seguida da fusão, em temperatura variado de 60 a 600 °C. Busca-se levar em conta as proporções entre o material de partida com a base (Feijen; Martens; Jacobs, 1994; Ríos R.; Williams; Roberts, 2009).

1.4.4 Síntese assistida por micro-ondas

Este método consiste no aquecimento dielétrico por micro-ondas, que oferece uma contribuição significativa na redução do tempo de reação durante a síntese. De forma, a otimizar o processo de síntese, visto que há um aumento na taxa de aquecimento até a temperatura desejada (Cundy; Cox, 2003).

1.4.5 Síntese hidrotérmica

O método hidrotérmico, que é de longe o mais utilizado, devido à sua simplicidade, versatilidade e capacidade de produzir zeólitas de alta qualidade, além de que os reagentes e equipamentos utilizados são acessíveis. consiste em um processo de cristalização em que é empregado um agente mineralizante, em geral hidróxidos dos metais alcalinos, capazes de solubilizar fontes de silício e alumínio (Cundy; Cox, 2003).

1.5 Matérias-Primas alternativas

As fontes alternativas têm sido objeto de pesquisa com o intuito de substituir ou reduzir o uso dos sais comerciais, visando agregar valor a resíduos, reduzir os custos associados à produção de zeólitas e, principalmente, contribuir para redução de impactos ambientais relacionados a materiais residuais de origem industrial (Cundy; Cox, 2005; Feijen; Martens; Jacobs, 1994). Inúmeros trabalhos têm mostrado o potencial de resíduos tais como o caulim da indústria de papel (Sousa *et al.*, 2020), resíduos oriundos do processo de produção de lítio (Bieseki *et al.*, 2013), cinzas volantes de carvão (Amoni *et al.*, 2019), resíduos de mineração (Ye *et al.*, 2022) e de escoria de aço (Kuwahara *et al.*, 2007), como fontes alternativas de silício e alumínio para a síntese de zeólitas.

Na tabela *Tabela 1* resume os materiais residuais de baixo custo já utilizado para a síntese de zeólitas de variados tipos.

Tabela 1. Resíduos comuns de baixo custo usados na síntese de zeólitas

Resíduos	Óxido fornecido		Zeólita	Referências
	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
Caulim metacaulim	Sim	Sim	A, sodalita, zeolita tipo LOS, zeolita MEL-, X, Na-P1, analcima	[31, 121, 124–131]
Pó de vidro	Sim	Não	13X, analcima, sodalita, A	[132–136]
Resíduos de alumínio	Não	Sim	X, A, sodalita, 4A, Na-P1, phillipsita, thomsonita, Y	[137, 138]
Cinza volantes de carvão	Sim	Sim	A, Na-P	[139–145]
Sílica pirogênica	Sim	Não	Zeolita tipo FAU, zeolita tipo GIS, 4A magnetica, A, X, ZK-5	[146, 147]
Lama vermelha	Não	Sim	X, A	[56, 148, 149]
Cinzas de xisto betuminoso	Sim	Sim	X, A, P	[118, 150]
Resíduo de bauxita	Não	Sim	X, A, P	[151, 152, 172]

Resíduo eletrolítico de manganês	Sim	Sim	P, A, chabazita	[153]
Diatomita	Sim	Sim	X, Y	[85, 154, 155]
Cinza de casca de arroz	Sim	Não	A, ZSM-5, X	[15, 156–158, 173]

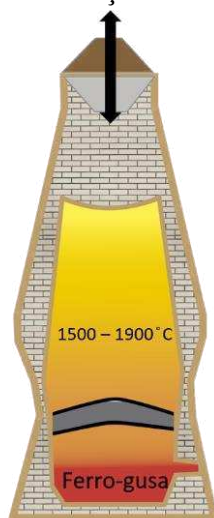
Fonte: De Magalhães, Da Silva e Peres (2022).

Além dos resíduos já mencionados anteriormente, podemos destacar os que são oriundos das indústrias siderúrgicas, em face de sua importância econômica.

A indústria siderúrgica figura-se como um dos setores mais importantes para o desenvolvimento econômico e tecnológico do país, dada sua capilaridade na indústria de transformação, que constitui uma parcela significativa do Produto Interno Bruto (Viana, 2017). Setores de indústrias como a automobilística, metalúrgica e energia, necessitam de grandes quantidades de produtos oriundos da siderurgia. Isso requer da indústria siderúrgica uso de matéria prima e energia que supra toda a demanda exigida, tendo assim como resultado a geração de passivos ambientais como: escórias de aço, refratários fragmentados, efluentes, gases etc. Apesar do empenho do setor em reduzir a geração de resíduos e otimizar os processos industriais (Martins, 2010; Viana, 2017).

Os refratários são materiais cerâmicos geralmente utilizados em revestimento de superfícies que são submetidas a altas temperaturas, e que apresentam resistências física e térmica como suas principais características. Na indústria siderúrgica são utilizados principalmente nos altos-

Figura 8. Ilustração do alto forno



Fonte: O autor (2023).

fornos e em canais de transporte do ferro-gusa. Os resíduos de refratários são gerados devido à necessidade do uso contínuo da unidade do alto-forno, onde há a produção do ferro-gusa, que opera em altas temperaturas (1400- 1900 °C), e por longos períodos.

Desse modo, o uso contínuo e ininterrupto desta unidade, ocasiona fraturas e corrosão do material durante o processo, fazendo com que os mesmos se tornem inutilizáveis e requerendo, portanto, sua substituição (Cunha-Duncan; Bradt, 2003). Como resultado, tem-se a geração de resíduos de refratários em grandes quantidades. Estima-se que a produção anual de resíduos desse tipo seja na ordem de 28 milhões de toneladas, sendo a indústria siderúrgica a principal geradora (Horckmans *et al.*, 2019).

A geração de resíduos há muito causa apreensão entre cientistas, visto que impactos causados por eles são iminentes. Para melhor gerir os resíduos, no Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), formalizada por meio da lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010, tem por objetivo orientar sobre a forma correta de gerenciar os resíduos sólidos produzidos em toda atividade humana, em prol da preservação ambiental e do bem estar social. Refletir sobre este assunto se torna cada vez mais necessário no setor industrial, visto que a geração de resíduos industriais pode impactar seriamente o meio ambiente (BRASIL, 2010).

Dessa forma, as indústrias modernas têm buscado reduzir a geração de resíduos, o que muitas vezes pode ocorrer por meio da reutilização ou modificações que possibilitem adicionar valor agregado, tornando-os assim adequados para outras aplicações. E nesse contexto, tem-se a possibilidade fomentar retornos financeiros e contribuir com a preservação ambiental.

Uma estratégia que pode se mostrar benéfica como forma de reaproveitar os resíduos de refratários são elevados teores de alumínio e silício. Além disso, devemos considerar as quantidades de materiais gerados anualmente que se tornam passivos ambientais, já que não se tem um aproveitamento imediato. Logo, o emprego destes como matéria-prima para a produção de zeólitas é uma maneira de contribuir com o melhor gerenciamento destes resíduos siderúrgicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar a zeólita do tipo A utilizando os resíduos de refratários como matéria-prima alternativa.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os resíduos de refratários por meio da fluorescência de raios-X, difração de raios-X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho a fim de realizar a síntese de zeólitas;
- Propor uma metodologia de síntese de zeólita A a partir do resíduo de refratário;
- Obter a zeólita do tipo A sem mistura de fases a partir do resíduo de refratário;
- Analisar a composição e morfologia da zeólita A por meio das seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de raios-X (EDS) e fisissorção de Argônio.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As sínteses visando a obtenção de zeólitas foram realizadas utilizando resíduos de refratários oriundos de uma siderúrgica. As amostras de resíduos obtidos foram identificadas como amostras R1 e R2. Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da Universidade Federal do Ceará.

3.1 Extração de silício e alumínio das amostras de resíduos industriais

As duas amostras utilizadas neste trabalho são identificadas como amostras R1 e R2, e consistem em fases estáveis compostas majoritariamente por óxidos de silício e de alumínio que podem ser solubilizadas quando submetidos a tratamento junto a soluções alcalinas em elevadas concentrações ou mesmo junto a bases fortes fundidas, em um processo denominado de fusão alcalina. Há inúmeros relatos da eficiência deste método quanto a capacidade de promover extração de óxidos de Si e Al, compostos esses que se apresentam como fundamentais na síntese de zeólitas (Belviso *et al.*, 2017).

Figura 9. Fotografia das amostras (a) R1 e (b) R2. A escala é dada em cm



Fonte: O Autor (2023).

As amostras R1 e R2 apresentam cores distintas. A primeira possui coloração amarelada, enquanto a segunda apresenta cor preta. A diferença de coloração pode ser atribuída às diferenças na composição química das amostras, que serão detalhadas posteriormente. Estes resultados são relevantes para compreender as diferenças entre as amostras e a influência da composição química.

O tratamento das amostras seguiu os seguintes passos: inicialmente, procedeu-se a fragmentação das amostras manualmente, com auxílio de uma marreta, e posterior moagem em moinho

de bolas, com jarro de porcelana e esferas de alumina de diâmetro médio de 2,5 cm. Os volumes do recipiente ocupados pelas esferas e pela amostra correspondem a 20% e 30%, respectivamente. A velocidade de rotação foi de 48 rpm, e o processo de moagem foi de 3 h. Em seguida, a granulometria foi padronizada usando-se peneira de 200 mesh (74 μm). 1,000 g de amostra foi misturada a 10,00 g de hidróxido de sódio (Exodo científico, 97%), em cadinho de alumina, e aquecido a 550 °C por 2 h, em mufla.

3.2 Síntese de zeólitas

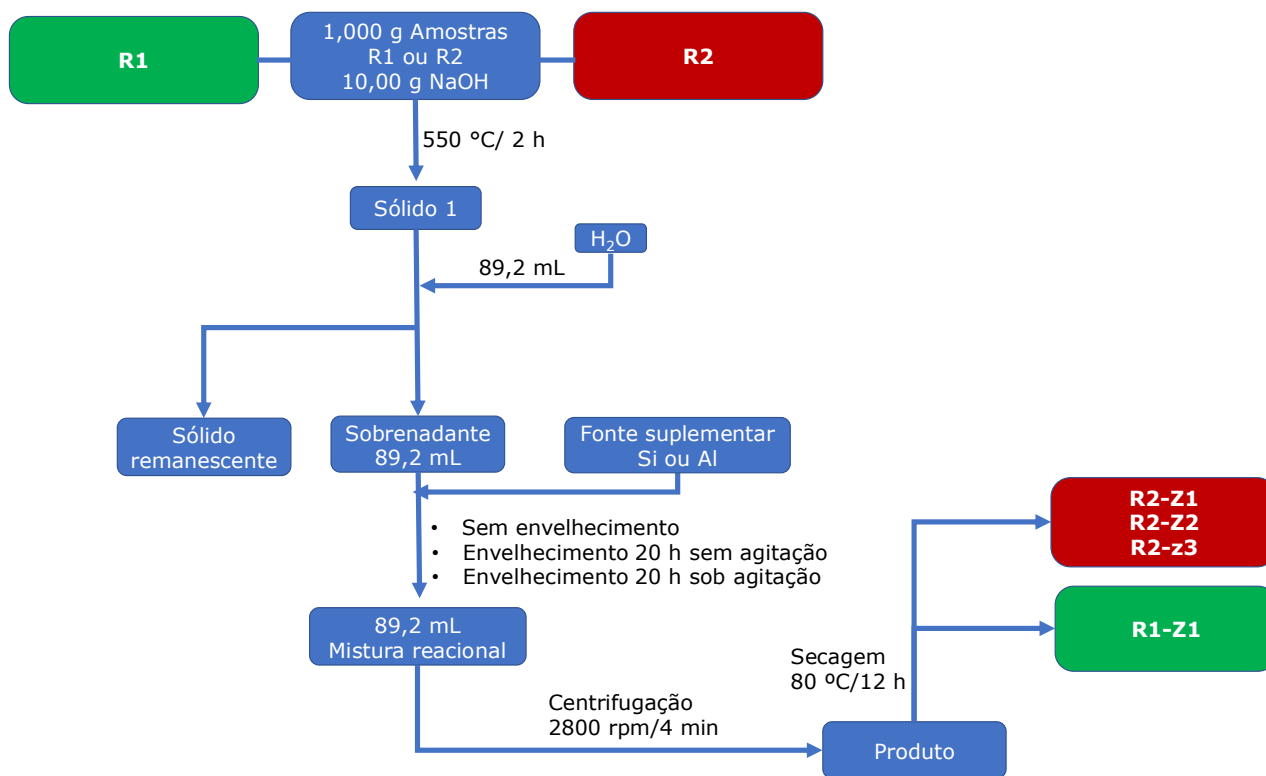
Neste trabalho, foi utilizado o método hidrotérmico para a síntese de zeólita. Primeiramente, o sólido obtido na fusão alcalina foi solubilizado em água destilada, com auxílio de agitação magnética, durante 1 h. Em seguida, a razão Si/Al foi ajustada adicionando-se aluminato de sódio (Sigma-Aldrich, 99,9%) à solução e agitando-a novamente com auxílio do agitador magnético (Cundy; Cox, 2005; Khaleque *et al.*, 2020; Loiola *et al.*, 2012).

3.2.1 Síntese a partir da amostra R1 e R2

A síntese realizada a partir da amostra R1 teve o produto identificado como R1-Z1, já as sínteses a partir da amostra R2 tiveram seus produtos identificados como: R2-Z1, R2-Z2 e R2-Z3. Foram realizados cálculos estequiométricos tendo como base as proporções das quantidades de silício e alumínio presentes nas amostras.

Os procedimentos de síntese encontram-se ilustrados no fluxograma mostrado na *Figura 10*.

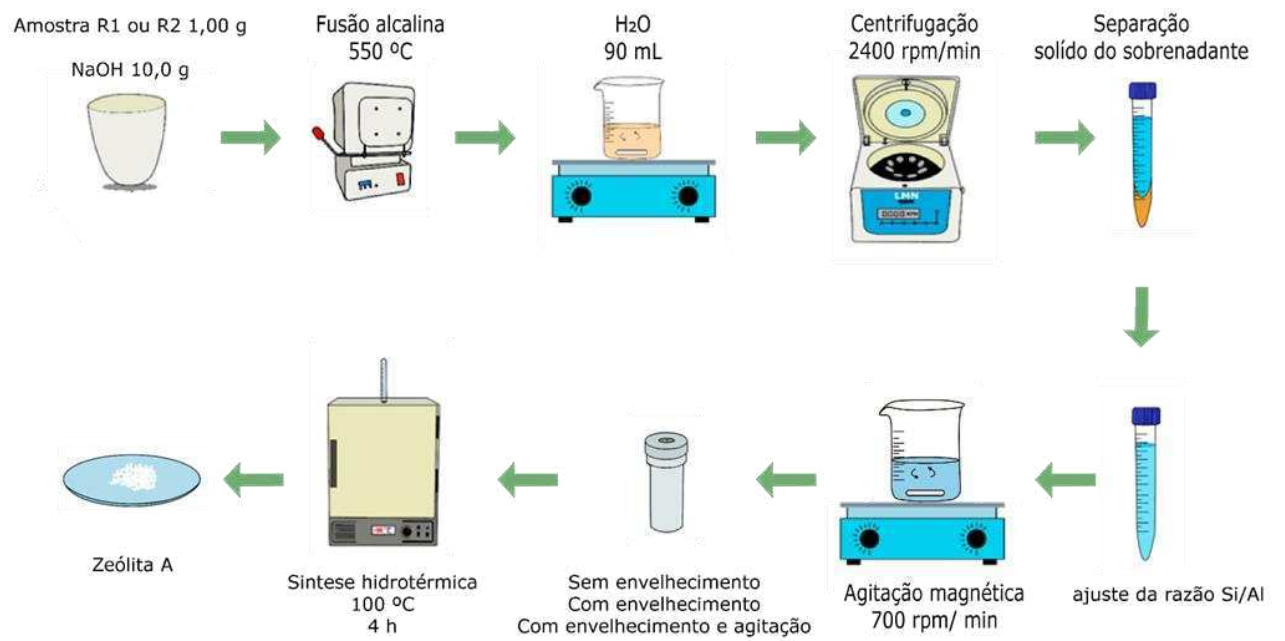
Figura 10. Fluxograma das etapas do método hidrotérmico realizado com a amostra



Fonte: O autor (2023).

A descrição dos procedimentos de síntese é apresentada a seguir: A mistura obtida após a fusão alcalina foi um sólido ao qual foram adicionados 90 mL de água destilada. Agitada com o auxílio de um agitador magnético a 700 rpm por 1 h. Em seguida, foi separado o sobrenadante por meio de centrifugação a 2800 rpm por 5 minutos. Posteriormente, na síntese a partir da amostra R1, foram adicionados 0,492 g de NaAlO_2 (0,006 mol) (Sigma-Aldrich, 40-45%) na mistura reacional e já na síntese utilizando a amostra R2, foram adicionados 0,399 g de Na_2SiO_3 (0,00327 mol) (Sigma-Aldrich) na mistura reacional, para realizar o ajuste da razão de Si/Al, sendo solubilizado com auxílio de agitação magnética, a 700 rpm por 15 minutos, visto que esta etapa confere uma maior solubilização dos reagentes, passo determinante para a efetivação da síntese. Na síntese R1-Z1, solução precursora foi transferida para um reator de teflon revestido por autoclave aço inox, e em seguida aquecido a 100 °C por 4 h. O sólido obtido foi lavado com água destilada até pH 7, centrifugado a 2800 rpm e por fim, seco a 80 °C por 13 h. Já na síntese R2-Z1 não foi realizado envelhecimento, na R2-Z2 realizou-se envelhecimento por 20 h e R2-Z3 envelhecimento por 20 h sob agitação. Essa sequência metodológica é ilustrada na Figura 11.

Figura 11. Esquema da síntese da zeólita A



Fonte: O autor (2023).

3.3 Caracterização

Na caracterização da amostra R1, R2 e dos produtos da síntese, foram empregadas as técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fisissorção de argônio.

3.3.1 *Fluorescência de raios-X (FRX)*

A determinação da composição elementar das amostras foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios-X. Para isso, foi utilizado equipamento Rigaku, modelo ZSXMini II, do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O equipamento possibilita a quantificação de elementos do flúor ao urânio, tornando a análise bastante abrangente. O método de fluorescência de raios-X é baseado na emissão de fótons quando um feixe de elétrons incide sobre as amostras, o que possibilita a identificação e quantificação dos elementos presentes. A intensidade da luz emitida é proporcional à concentração de cada elemento, sendo possível obter resultados semiquantitativos. Os resultados obtidos fornecem informações relevantes para a análise de materiais, como a identificação de elementos presentes em pequenas concentrações.

3.3.2 *Difração de raios-X (DRX)*

As medidas de difração de raios-X foram feitas nas amostras na forma de pó utilizando o equipamento Rigaku DMAXB, equipado com tubo de Cu ($\lambda = 0,154056$ nm), do Laboratório de Raios-X do departamento de Física da UFC. Os difratogramas das amostras analisadas foram obtidos em intervalos de 2θ entre 5 e 90 °. As fases cristalinas foram identificadas utilizando o software X-Pert High Score (Panalytical) (DEGEN, 2014) e as microfichas (estrutura) referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando as bases de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* (Dot.lib, 2023) e *Crystallography Open Database (COD)* (Le Bail, 2005). A difração de raios-X é um método amplamente utilizado para a análise estrutural de materiais em conjunto com Método Rietveld de refinamento.

O método de Rietveld foi aplicado utilizando-se do software GSAS II (Dreele; Toby, 2023) onde é possível determinar as estruturas cristalinas que constituem os produtos (Rietveld, 1967). Além disso, a largura total à meia altura (FWHM) foi obtida a fim de calcular os tamanhos dos cristalitos por intermédio da equação de Scherrer.

Em 1918, Scherrer estudou a relação entre o tamanho de um cristal e a largura do pico de difração, chegando-se à Equação 1 (Scherrer, 1918), onde k é uma constante cristalográfica para qual adotou-se o valor ($k = 1$), λ é o comprimento da radiação utilizada, o valor de λ do tubo de Raios-X que produziu os difratogramas foi 1,54067 Å característico do Cobre (K α 1), θ é ângulo de difração, β é a largura do pico à meia-altura corrigida pela largura instrumental (p.ex. divergência do feixe incidente e outros fatores instrumentais),

Equação 1. Equação de Scherrer

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Os picos mais largos são relacionados as partículas maiores, fato que pode ser confirmado diretamente da equação de Scherrer, assim pode-se determinar o tamanho da partícula (D):

Equação 2. Largura do pico à meia-altura corrigida pela largura instrumental

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2)$$

Na qual β_{exp} é a largura experimental da amostra (calculados pelo GSAS II) e β_{inst} é a largura do pico de difração da amostra padrão SEM 660b (LaB₆) (Black *et al.*, 2010).

Fornecendo assim, uma estimativa para o tamanho da partícula em escala nanométrica, já que leva em consideração que toda a largura do pico de difração é provocada pelo tamanho da partícula. Isso faz com que os tamanhos de partícula calculados na difração de raios-X sejam diferentes dos calculados por outras técnicas. Para apresentar um valor mais real, faz-se necessário levar em consideração outros fatores e outro método de analisar os resultados de uma medida de difração de Raios-X.

Esta investigação forneceu importantes informações para o entendimento da estrutura cristalina das amostras estudadas.

3.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A análise de infravermelho (FTIR) permitiu identificar as bandas de absorção na região do infravermelho ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) e, por conseguinte, a tentativa de atribuições das ligações químicas existentes nas amostras. A técnica foi realizada usando pastilhas de KBr, a qual as amostras foram acondicionadas. As medidas de absorção foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo IRTracer-100, com resolução de 2 cm^{-1} , na Central Analítica do Programa de Pós-graduação em Química da UFC.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características de superfície das amostras foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para essas análises, fez-se necessário a metalização das amostras, que consistiu na formação de uma fina película de ouro (20-30 nm) utilizando metalizador Quorum Q150T ES. A metalização com ouro é essencial para a MEV, pois permite analisar amostra que possuem baixa condutividade de forma rápida e precisa. As medidas foram realizadas em microscópio Quanta FEG450-FEI, na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC). A técnica de microscopia de alta resolução que permite a obtenção de imagens de superfície com alta precisão e detalhamento. Essa técnica fornece informações sobre a morfologia e outras características da superfície da amostra.

3.3.5 Fisissorção de Argônio

As análises de fisissorção de argônio foram realizadas no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPMOL), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, utilizando analisador da Micromeritics, modelo ASAP 2020 plus. Antes das medidas de fisissorção, as amostras, com massa de aproximadamente 100 mg cada, foram degaseificadas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sobre vácuo, durante 8 h. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas a 77 K.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação da composição das duas amostras de resíduos de refratários (R1 e R2) foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios-X e análise cristalográfica por meio da técnica de difração de raios-X. Os materiais zeolíticos obtidos foram estudados e suas propriedades foram determinadas a partir das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de argônio. Nas seções seguintes serão apresentados detalhadamente os resultados correspondentes.

4.1 Amostra R1 e R2

As amostras R1 e R2, foram caracterizadas com fluorescência de raios-X, difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, a fim de se obter dados de composição química, estruturais e morfologia de cada uma.

4.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição elementar, em porcentagem de massa, das amostras R1 e R2, foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios-X. Os resultados das medidas realizadas são apresentados na *Tabela 2*.

Tabela 2 . Composição percentual em massa de elementos

Elementos	Amostras (% massa)	
	R1	R2
Al	14,69	24,95
Si	28,51	18,86
K	1,546	0,749
Ca	0,524	2,350
Ti	2,824	2,070
Fe	2,416	3,010
Zn	0,024	-
Sr	0,383	0,095
Cl	-	0,105
Cd	-	0,292

Fonte: o autor (2023)

De acordo com os dados apresentados na tabela 2, os percentuais em massa de silício e alumínio somam 43,2% e 43,8% para as amostras R1 e R2, respectivamente, esses valores são os mais altos em comparação com os percentuais dos outros elementos presentes nas amostras. As

concentrações elevadas desses dois elementos apontam a potencialidade do uso desses materiais para a síntese de zeólitas. Para tal, um passo importante no processo é conseguir solubilizar esses elementos uma vez que eles se encontram na forma de óxidos, cuja solubilização se mostra complexa. Diante desse cenário, a eficiência no processo de extração de Si e Al do material de partida será decisiva para que a rota de síntese aqui proposta se mostre atrativa, isto é, com rendimento satisfatório e com a necessidade, ou mesmo sem a necessidade, de reagentes adicionais, pois do contrário o processo pode acabar se mostrando excessivamente oneroso (Yoldi *et al.*, 2019).

4.2 Zeólitas obtidas a partir da amostra R1

A partir da composição elementar dos elementos da amostra R1, foi possível calcular a razão molar Si/Al, de forma a realizar seu ajuste a fim de se preparar uma mistura reacional adequada para se obter a zeólita A, cuja razão Si/Al é igual a 1. Diante disso, os produtos obtidos nas sínteses tiveram seus rendimentos calculados de acordo com suas massas.

A massa da amostra R1-Z1 obtida foi de 0,506 g, correspondente a um rendimento de 73,50%. Na *Tabela 3* é mostrado a composição dos produtos obtidos na síntese.

Tabela 3. Produto da síntese R1-Z1 - Composição percentual em massa de óxidos

Óxidos	Amostra R1-Z1 (%)
Na₂O	2,314
Al₂O₃	30,99
SiO₂	63,11
K₂O	0,4644
CaO	0,9460
Fe₂O₃	2,170

Fonte: o autor (2023)

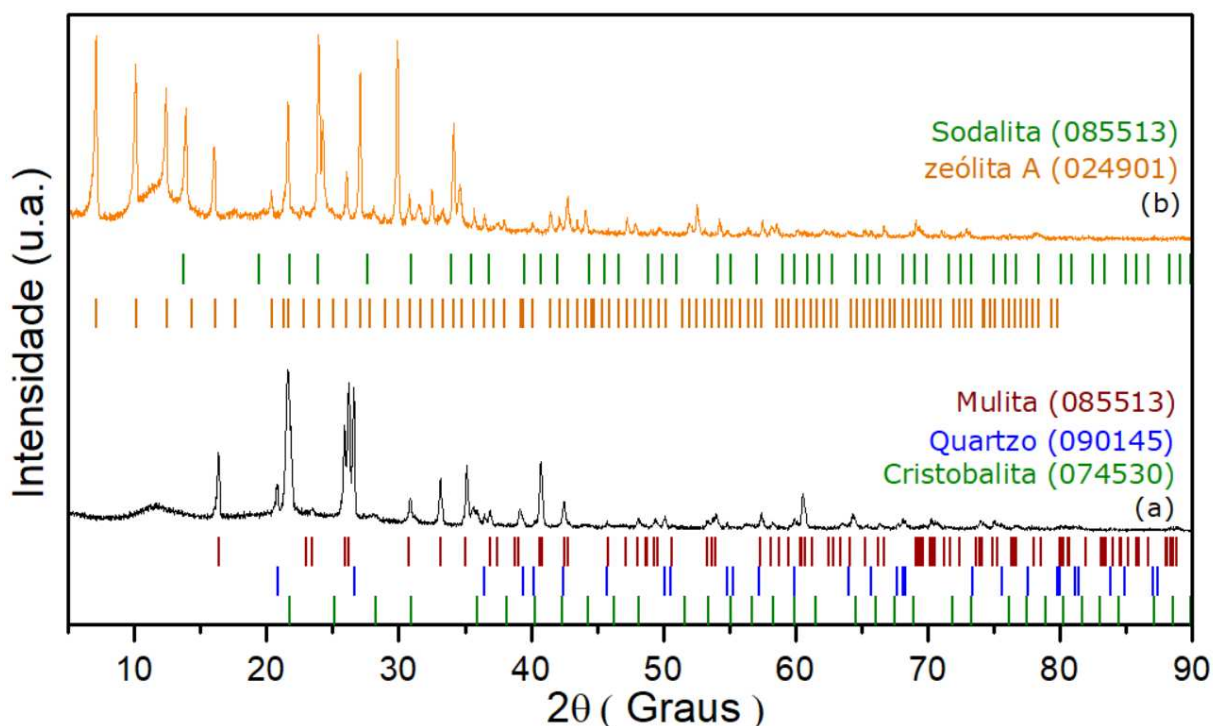
Os dados apresentados na *Tabela 3*, mostram a composição dos produtos das sínteses. Nos quais foram observados a presença de silício e alumínio na forma de óxidos, que são os componentes principais presentes nas estruturas zeolíticas.

Conforme os valores apresentados na *Tabela 3*, pode-se verificar a razão molar de Si/Al dos produtos da síntese R1-Z1. Assim, a razão Si/Al é igual à 1,736. Essa diferença da razão da zeólita A, igual a 1, pode ser justificado pelo fato de se tratar de uma mistura de fases que posteriormente serão identificadas nas medidas de difração de raios-X.

4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados das medidas de difração de raios-X presentes na *Figura 12* evidenciam as fases cristalinas da amostra R1, além das fases que compõe o produto da síntese R1-Z1.

Figura 12. Difratomogramas de raios-X das amostras (a) R1 (b) R1-Z1



Fonte: O autor (2023)

No difratograma mostrado na *Figura 12a*, correspondente a amostra R1, são identificadas as fases mulita (ICSD 085513), quartzo (ICSD 090145) e cristobalita (ICSD 074530) (compostos formados por Al_2O_3 e SiO_2).

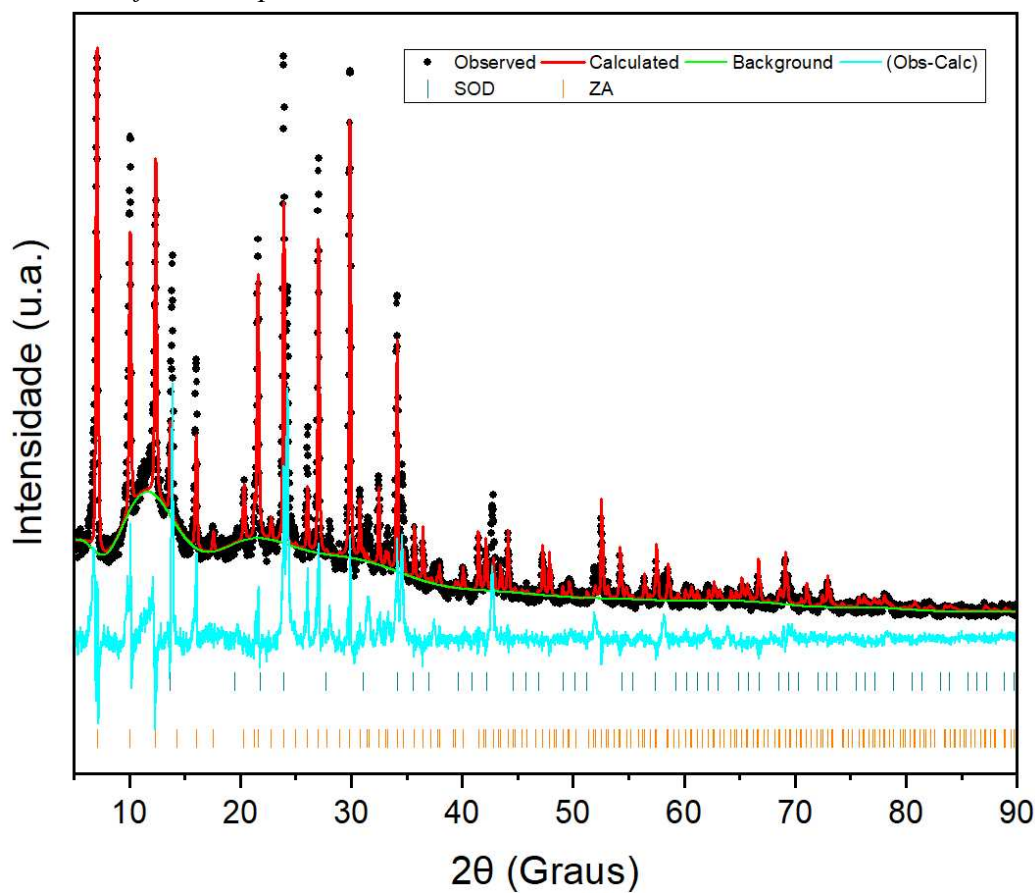
O difratograma mostrado na *Figura 12b* é condizente com as fases da zeólita A e da sodalita, cujas morfologias características são posteriormente evidenciadas por meio da análise de MEV. A comparação entre os difratogramas do material de partida e do produto de síntese, permite a pronta verificação na mudança dos sinais, o que indica alteração estrutural. Além disso, no difratograma evidencia a existência de um pico largo em torno de 11.8° , sendo assim um possível interferente na medida, onde pode ter sido causado pelo porta-amostra de vidro ou por conta da graxa utilizada na preparação da amostra o que pode dificultar o refinamento e o que justifica os valores dos parâmetros encontrados.

Portanto, o procedimento adotado na síntese sinaliza a efetividade da metodologia adotada nas sínteses, em que o material de partida se converteu nos produtos zeolíticos.

O tratamento prévio de fusão alcalina, de modo a possibilitar obtenção dos precursores para a realização da síntese, visto que o NaOH atua na despolimerização da amostra e fornecem Si e Al para nuclear e cristalizar as zeólitas (Cundy; Cox, 2005).

Os dados obtidos no refinamento da amostra constam na *Figura 13*

Figura 13. Refinamento da amostra R1-Z1 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados



Fonte: O autor (2023)

Tabela 4. Parâmetros de refinamento amostra R1-Z1

Parâmetros	Valores Refinados ZA	Valores Literatura ZA(COD 4124673)	Valores da Refinados SOD	Valores da Literatura SOD (COD 9004010)
a (Å)	24,564	24,610	9,0891	9,1220
b (Å)	24,564	24,610	9,0891	9,1220
c (Å)	24,564	24,610	9,0891	9,1220
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
U	373,67	-	373,67	-
V	-411,849	-	-411,849	-
W	85,255	-	85,255	-
D(g/cm ³)	1,9143	-	2,0546	-
V(Å ³)	14821	1869.9	750,88	759,05

Fonte: O autor (2023)

AMOSTRA	FASE	MASSA / %	χ^2
R1-Z1	ZA	96,1	6,72
	SOD	3,90	

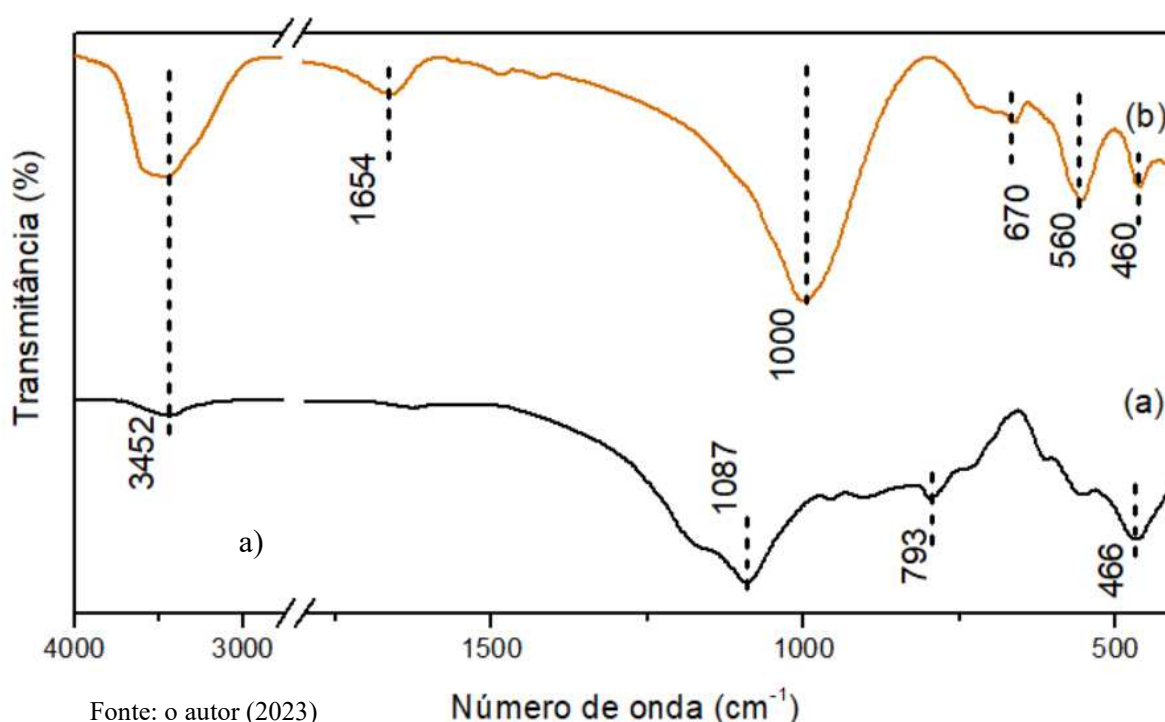
Fatores de confiabilidade para o refinamento		
WRP=20,497%	GOF = 2,59	$\chi^2 = 6,72$

Fonte: O autor (2023)

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho fornecem informações valiosas sobre as ligações químicas presentes na estrutura dos materiais estudados, mostrando-se uma ferramenta muito útil de modo a auxiliar na elucidação da estrutura desses materiais, complementando as informações obtidas nas medidas de DRX.

Figura 14: Espectros de IV em KBr: (a) R1e (b) R1-ZI



A Figura 14a mostra as bandas de absorção centradas em 1087, 793 e 466 cm^{-1} , bandas estas que podem ser atribuídas as vibrações das ligações Al—O e Si—O, presentes na amostra R1. Observa-se no espectro da Figura 14b as bandas 3452 e 1654 cm^{-1} que podem ser associadas ao estiramento simétrico e deformação angular da molécula de água (Iqbal *et al.*, 2019). Isso se deve à presença de água estrutural na zeólita A ou, ainda, a água adsorvida. Já a banda em torno de 1000 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento assimétrico dos átomos T (Al ou Si) ligados ao oxigênio. Em 670, 560 e 460 cm^{-1} se atribui a vibração interna de estiramento simétrico Si—O—Al sendo estas duas últimas bandas fundamentais na identificação da zeólita (Bessa *et al.*, 2017; Loiola *et al.*, 2012; Tanaka *et al.*, 2006).

Na *Tabela 5* são mostradas as bandas de absorção atribuídas à amostra R1 e ao produto da síntese R1-Z1

Tabela 5. Bandas de absorção atribuídas aos produtos de sínteses

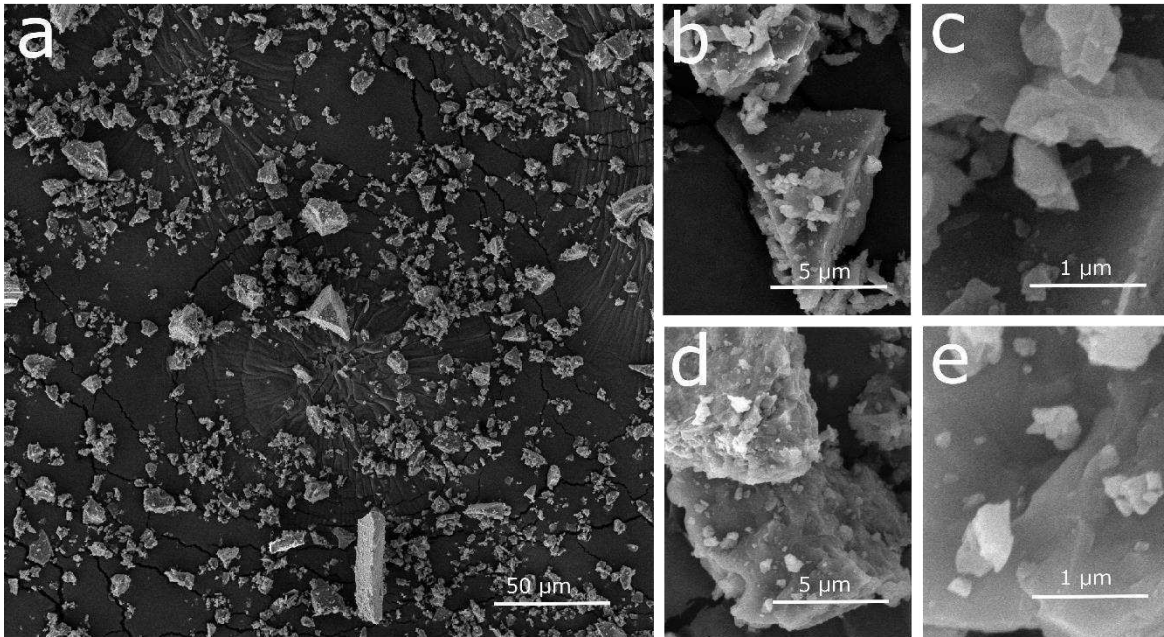
Observado/ cm⁻¹	Iqbal, A. (Iqbal <i>et al.</i> , 2019)	Loiola, A. R. (Loiola <i>et al.</i> , 2012)	Tanaka, H. (Tanaka <i>et al.</i> , 2006)	Wang, J. Q. (Wang <i>et al.</i> , 2014)	Tentativa de atribuição
3452	3344,26	-	-	3446	v(O—H) da água
1624	1646,91	1655	-	1641	δ(O—H) da água
1000	1047,27	1001	1003	996	v _{ass} (T—O)
670	673	671	666	-	v _s (T—O)
560	-	557	565	556	νD4R
460	-	467	556	466	δD4R

Fonte: O autor (2023)

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias possibilitam observar a morfologia das amostras em diferentes magnificações, de modo a permitir verificar o tamanho e a distribuição das partículas. Na *Figura 15* é mostrado as micrografias da amostra R1.

Figura 15. Micrografias da amostra (a-e) R1

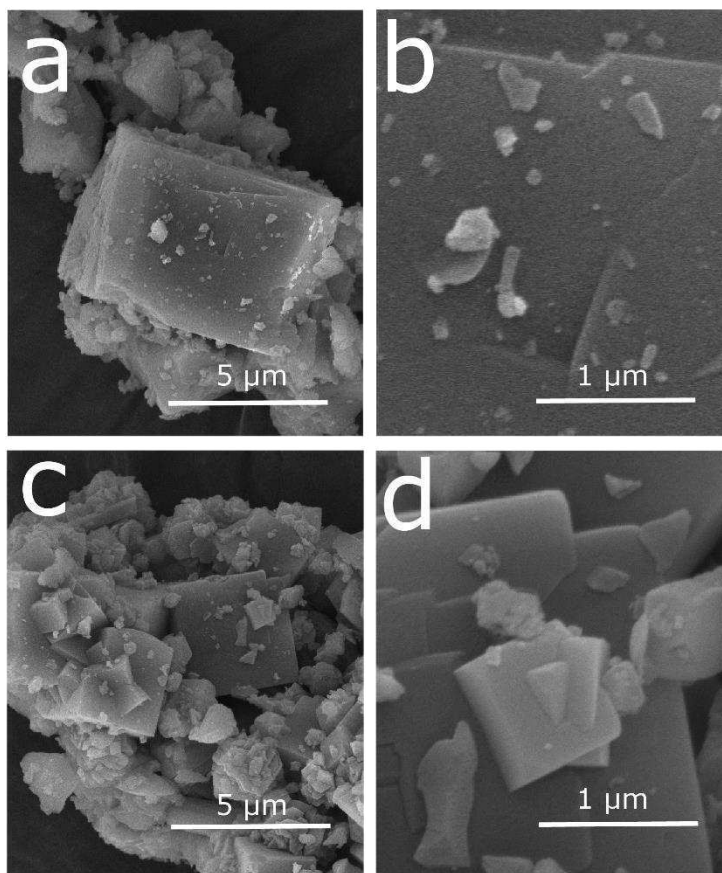


Fonte: O autor (2023)

Conforme observado nas micrografias apresentadas na *Figura 16a-e*, a amostra R1 é constituída predominantemente por partículas aglomeradas, com formas diversas. Nas quais observa-se partículas com morfologia heterogênea de diversos tamanhos.

Nas *Figura 16a-d* são mostradas micrografias da amostra R1-Z1.

Figura 16. Micrografias da amostra (a-d) R1-Z1



Fonte: o autor (2023)

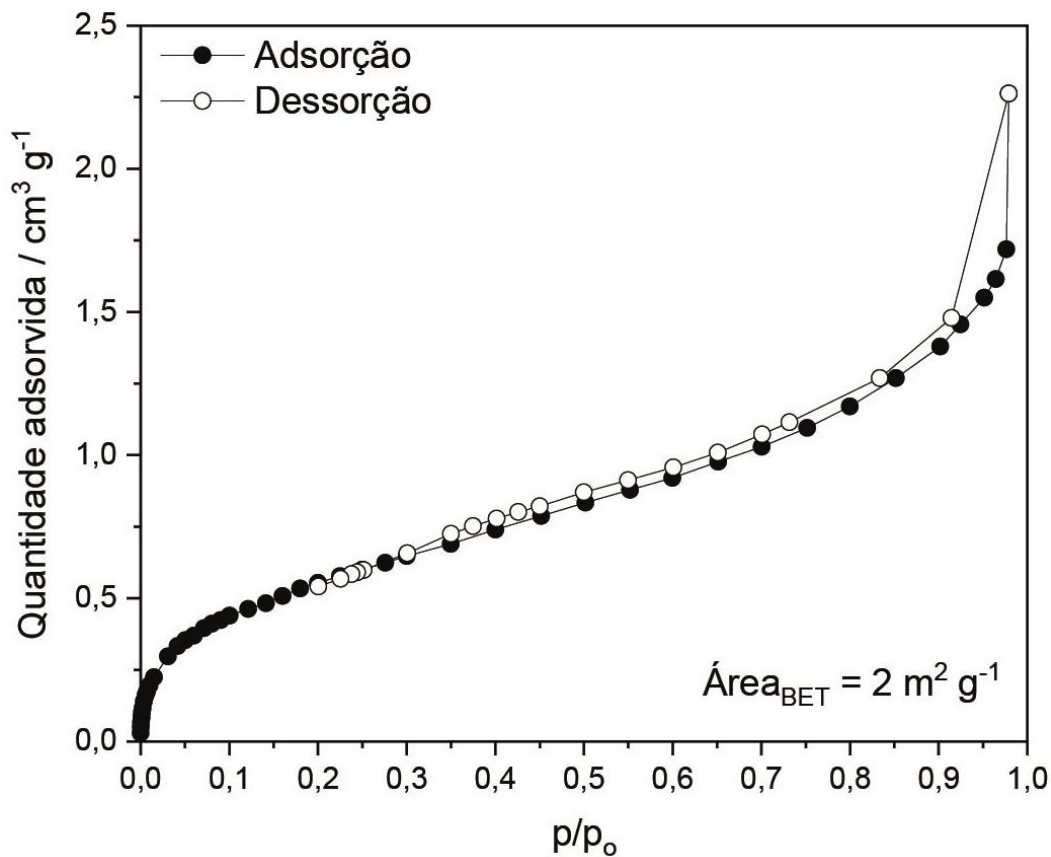
A zeólita A e a sodalita estão presentes na amostra, sendo que a primeira se apresenta na forma de cristais cúbicos, sendo perceptível as suas faces e arestas (Amoni *et al.*, 2019; Loiola *et al.*, 2012; Paz; Angélica; Neves, 2010). Já a segunda, não é possível identificar com tanto detalhe tendo em vista que há aglomerados de cristais de diferentes formas (Franus; Wdowin; Franus, 2014; Thommes *et al.*, 2015).

Além disso, os fragmentos de formas não definidas observados neste material pode ter sido causado pela presença de impurezas que podem interferir na síntese ou até mesmo por desajuste da razão Si/Al, afetado principalmente pela não solubilização completa dos materiais silicoaluminosos mais estáveis. Com isso, a síntese produziu mistura de fases. Estas observações, foram confirmadas pelos resultados das medições de DRX realizadas mostradas anteriormente. Portanto, as micrografias revelam que ocorreram mudanças estruturais significativas, ao compararmos a amostra R1, matéria-prima, e os produtos das sínteses utilizando a mesma.

4.2.4 Fisissorção de Argônio

Na *Figura 17* é mostrada a isoterma de adsorção/dessorção de argônio (77K) cujos resultados foram obtidos a partir da amostra R1-Z1.

Figura 17. Isoterma de adsorção e dessorção de argônio para a amostra R1-Z1



Fonte: O autor (2023)

A isoterma de adsorção do argônio mostradas na *Figura 17* é dada a partir da relação entre a quantidade de gás adsorvido (eixo das ordenadas) pela razão da pressão relativa (p/p_0) (eixo das abscissas). Neste gráfico é possível observar que a característica da curva corresponde ao tipo II, conforme definida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada no que se refere à adsorção física, que corresponde a interações de materiais nano ou microporosos com as moléculas do gás adsorvido, conforme descreve o método padrão para avaliação da área de superfície (BET) (Thommes, 2007; Thommes; Guillet-Nicolas; Cychosz, 2015).

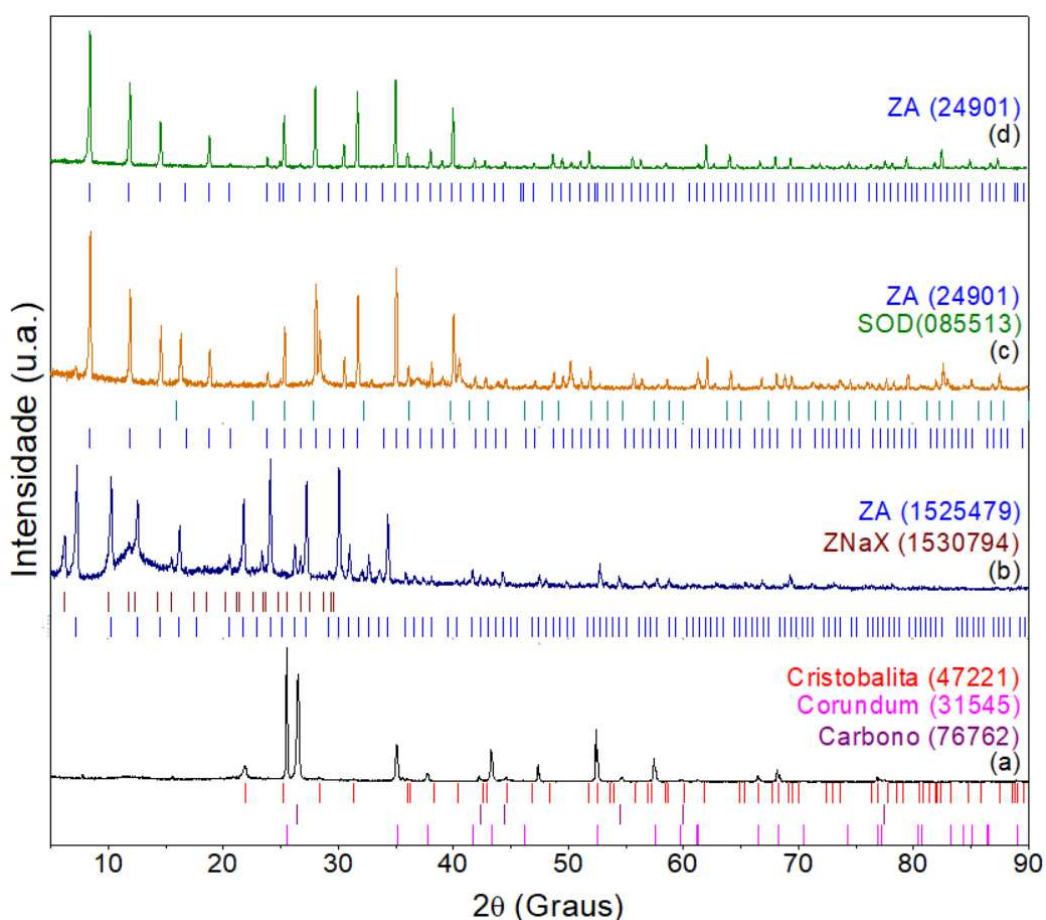
4.3 Zeólitas obtidas a partir da amostra R2

A composição da amostra R2, conforme os resultados da análise de FRX apresentados na *Tabela 2*, possui 18,86% e 24,95% de silício e alumínio, respectivamente, estas quantidades podem contribuir com sua utilização como matéria-prima para sínteses de zeólitas. Além disso, vale ressaltar a necessidade do ajuste da razão Si/Al a fim de obter zeólita A.

4.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas apresentados na *Figura 18* mostram as fases presentes na amostra R2, além das fases constituintes do produto da síntese R2-Z1, R2-Z2 e R2-Z3.

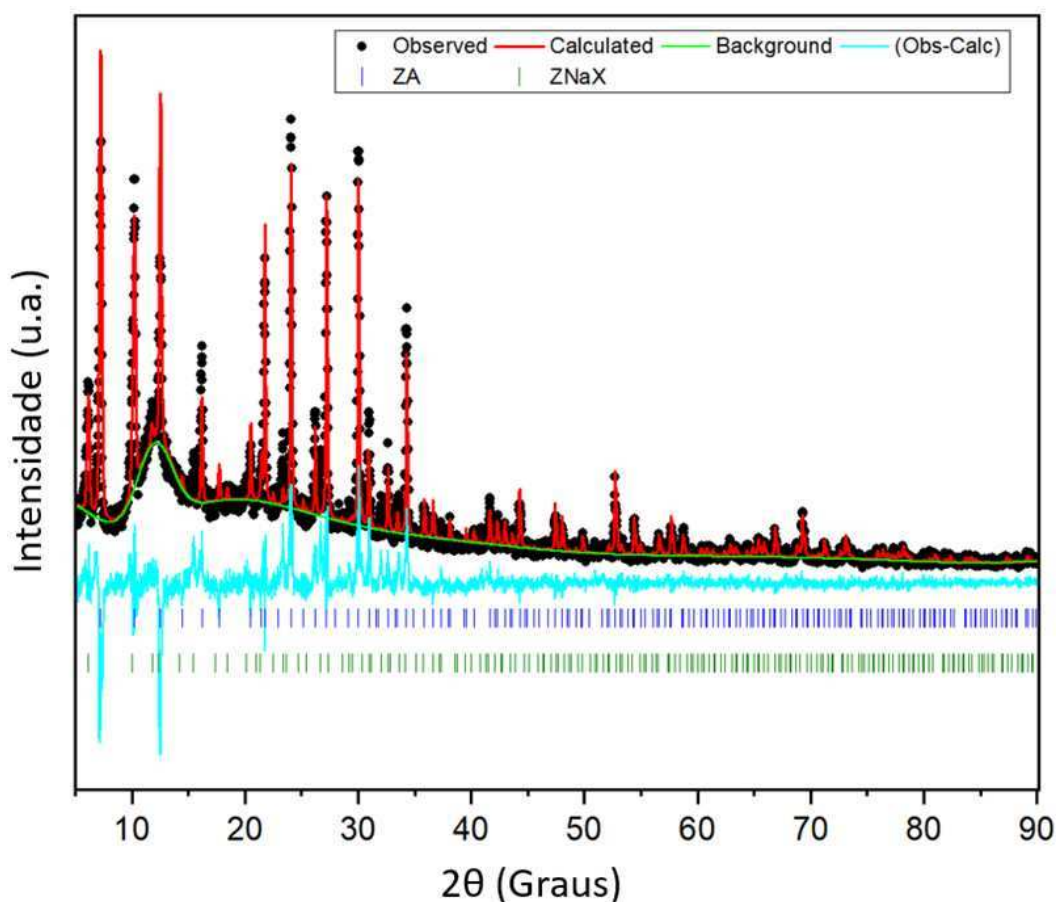
Figura 18. Difratogramas de raios-X das amostras (a) R2, (b) R2-Z1, (c) R2-Z2 e R2-Z3 (com respectivas identificações de fase)



Fonte: O autor (2023)

Nos difratogramas apresentados *Figura 18a*, observa-se picos que estão associados às fases de carbono (ICSD 76762), corundum (ICSD 31545) e cristobalita (ICSD 047221), já na *Figura 18b*, pode-se observar picos referentes as fases de zeólita A (COD 1525479) e zeólita NaX (COD 1530794). Na *Figura 18c* pode-se observar fases referentes a fases da zeólita A (ICSD 24901) e sodalita (ICSD 085513). Na *Figura 18d* observa-se fase somente da zeólita A (ICSD 24901), com picos estreitos e intensos, que está relacionado diretamente às estruturas cristalinas com hábitos bem definido. Isso evidencia que ocorreu conversão significativa nas estruturas da matéria-prima, convertendo-se em produto zeolítico. Isso está relacionado aos ajustes realizados na metodologia da síntese, onde foi possível obter. De modo complementar serão apresentadas a seguir os refinamentos utilizando-se o método Rietveld.

Para o produto R2-Z1, os dados do refinamento são mostrados na *Figura 19*,
Figura 19. Refinamento da amostra R2-Z1 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados



Fonte: O autor (2023)

Tabela 6. Parametros de refinamento amostra R2-Z1

Parâmetros	Valores Refinados ZA	Valores Literatura ZA (ICSD 20901)	Valores da Refinados ZNaX	Valores da Literatura ZNaX (COD 1530794)
a (Å)	24,550	24,610	25,071	24,894
b (Å)	24,550	24,610	25,071	24,894
c (Å)	24,550	24,610	25,071	24,894
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
U	703,37	-	703,37	-
V	-863,45	-	-863,45	-
W	129,85	-	129,85	-
D(g/cm ³)	2,0344	-	1,6187	-
V(Å ³)	14797,3	-	15759	15427

Fonte: O autor (2023)

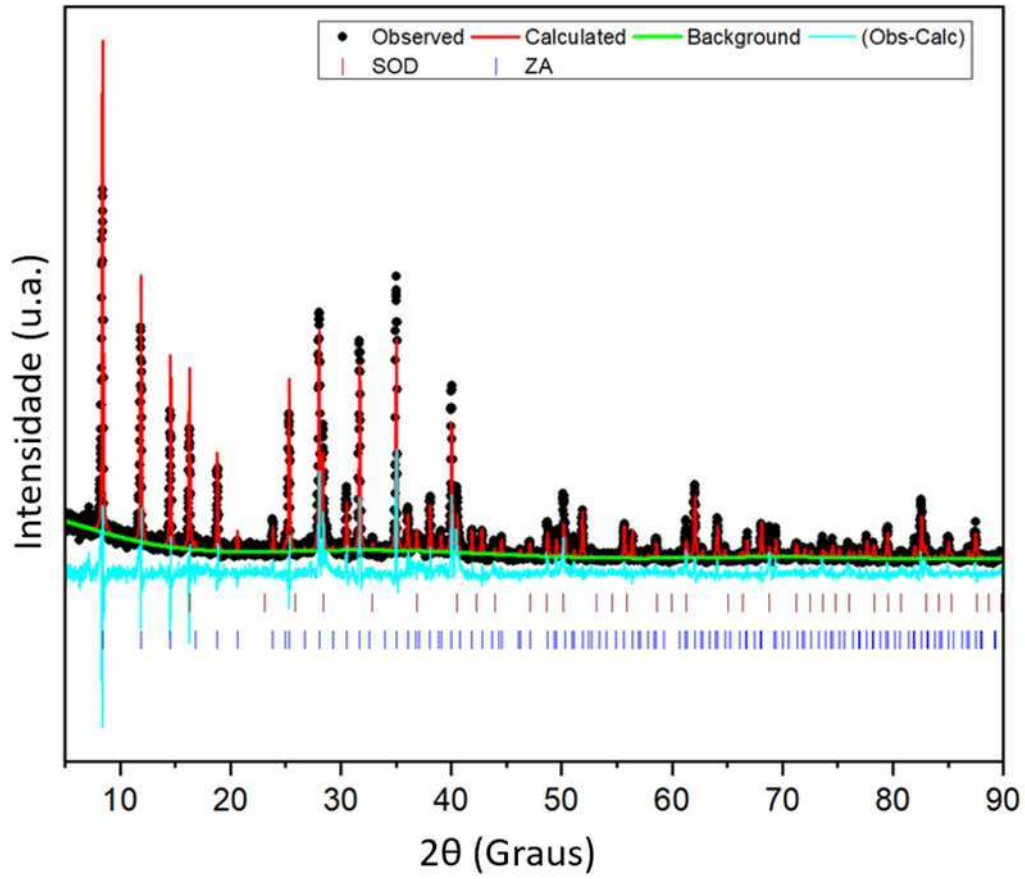
Fatores de confiabilidade para o refinamento		
WRP=16,729%	GOF = 1,68	$\chi^2 = 2,81$

AMOSTRA	FASE	MASSA / %	χ^2
R2-Z1	ZA	98,9	2,81
	ZNaX	1,10	

Fonte: O autor (2023)

R2-Z2

Figura 20. Refinamento da amostra R2-Z2 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados.



Fonte: O autor (2023)

Tabela 7. Parâmetros de refinamento da amostra R2-Z2

Parâmetros	Valores Refinados ZA	Valores Literatura ZA (ICSD 24901)	Valores da Refinados SOD	Valores da Literatura SOD (ICSD 85513)
a (Å)	24,558	24,610	8,9598	9.122(1)
b (Å)	24,558	24,610	8,9598	9.122(1)
c (Å)	24,558	24,610	8,9598	9.122(1)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
U	940,83	-	940,83	-
V	-846,18	-	-846,18	-
W	-208,192	-	-208,192	-
D(g/cm ³)	2,0327	-	1,9673	1,8600
V(Å ³)	14809,7	-	719,29	759,05

Fonte: O autor (2023)

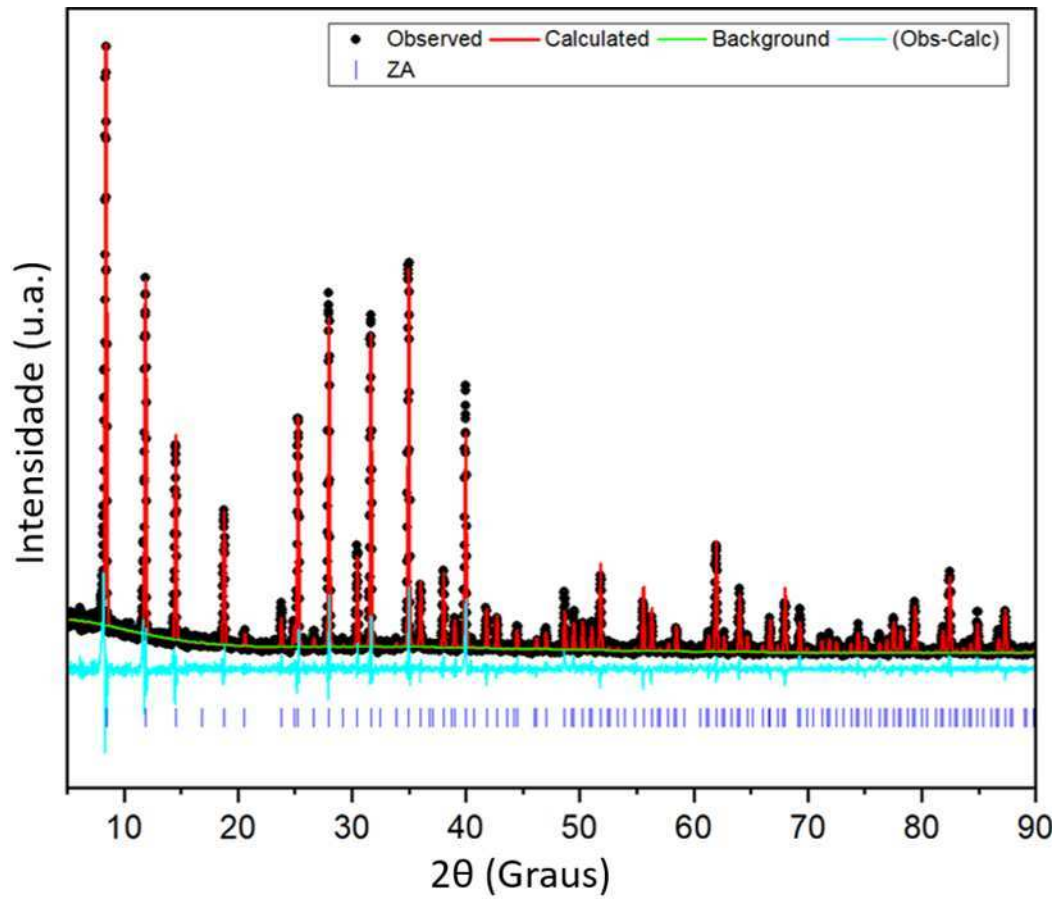
Fatores de confiabilidade para o refinamento		
WRP=26,71%	GOF = 1,51	$\chi^2 = 2,29$

AMOSTRA	FASE	MASSA / %	χ^2
R2-Z2	ZA	87,88	2,29
	SOD	12,12	

Fonte: O autor (2023)

R2-Z3

Figura 21. Refinamento da amostra R2-Z3 com barras de referência das fases identificadas e picos calculados e observados



Fonte: O autor (2023)

Tabela 8. Parâmetros de refinamentos amostra R2-Z3

Parâmetros	Valores Refinados ZA	Valores Literatura ZA (ICSD 24901)
a (Å)	24,558	24,610
b (Å)	24,558	24,610
c (Å)	24,558	24,610
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
U	68,603	-
V	-76,073	-
W	48,574	-
D(g/cm ³)	2,0251	-
V(Å ³)	14865,3	-

Fonte: O autor (2023)

Fatores de confiabilidade para o refinamento		
WRP=20,838%	GOF = 1,22	$\chi^2 = 1,49$

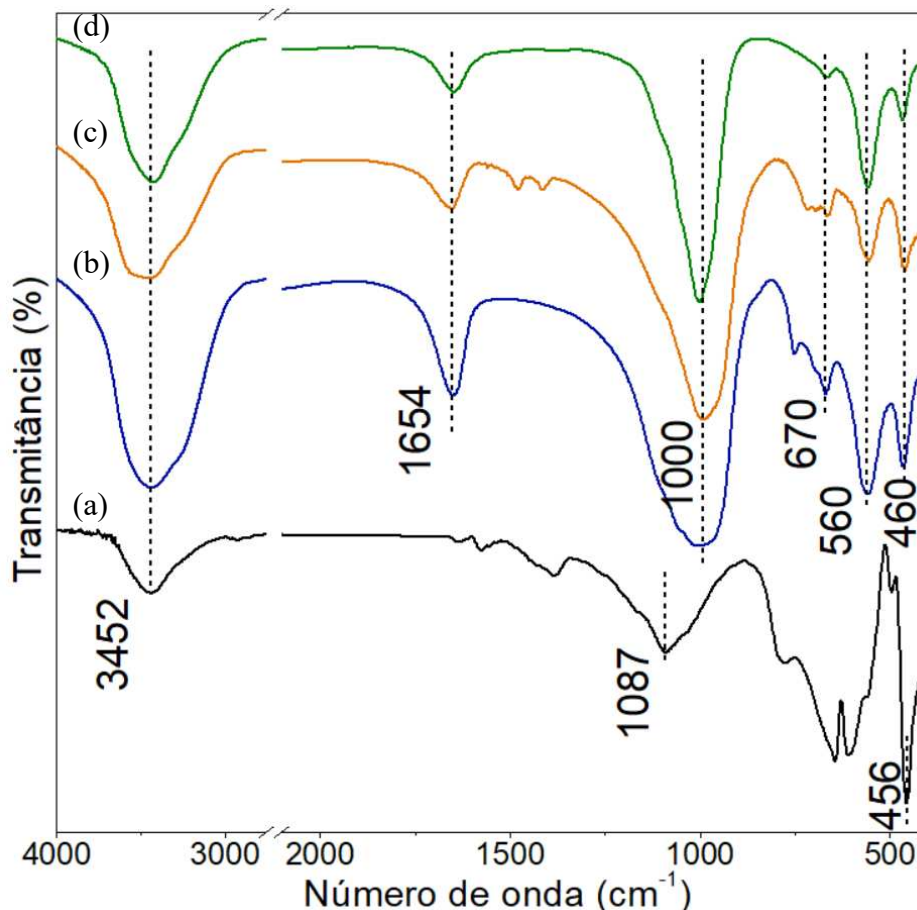
AMOSTRA	FASE	MASSA / %	χ^2
R2-Z3	ZA	100%	1,49

Fonte: O autor (2023)

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho possibilita obter informações úteis a respeito das ligações químicas presentes na estrutura dos materiais estudados e complementa as informações obtidas a partir de medidas de DRX, tornando-se uma ferramenta extremamente útil para elucidar a estrutura desses materiais.

Figura 22. Espectros de IV em KBr: (a) amostra R2, (b) R2-Z1, (c) R2-Z2 e (d) R2-Z3



Fonte: O autor (2023)

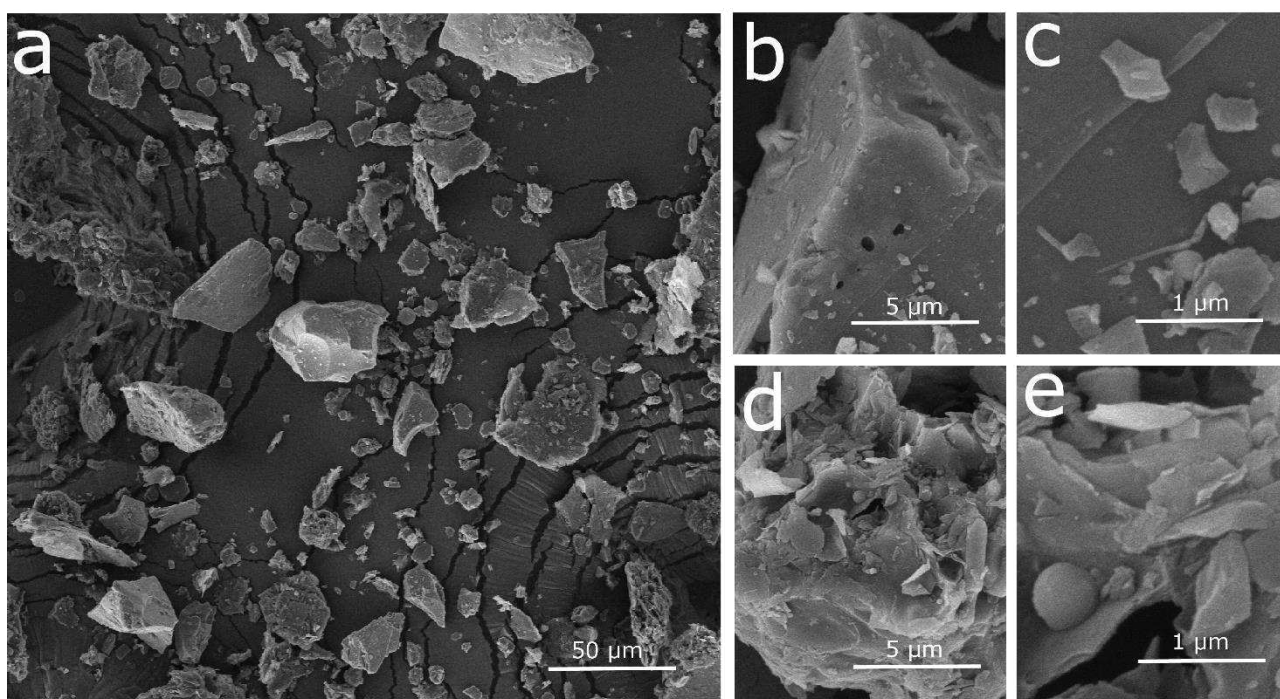
Nos espectros de infravermelho dos produtos R2-Z1, R2-Z2 e R2-Z3 são observadas bandas de absorção em torno de 3423 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} , que são atribuídas a deformação angular das moléculas de água, sejam elas adsorvidas ou compondo estrutura da zeólita (Iqbal *et al.*, 2019). Na banda em torno de 1000 cm^{-1} é atribuída a ligações T dos átomos de Si—Al. As bandas de absorções em torno de 650 cm^{-1} , 550 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , estão relacionadas a estrutura dos anéis D4-R, característicos das zeólita A (Bessa *et al.*, 2017; Iqbal *et al.*, 2019; Loiola *et al.*, 2012). No espectro da amostra R2, observa-se bandas em 1100 cm^{-1} , na quais podem ser atribuídas as ligações de Si—O.

Além da banda relacionadas a deformação angular das moléculas de água, em 3600 cm^{-1} . bandas associadas as ligações de Si—Al são em torno de 650 cm^{-1} .

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na *Figura 23*, são apresentadas as micrografias obtidas para a amostras R2, onde é possível observar detalhes da morfologia.

Figura 23. Micrografias da amostra (a-e) R2

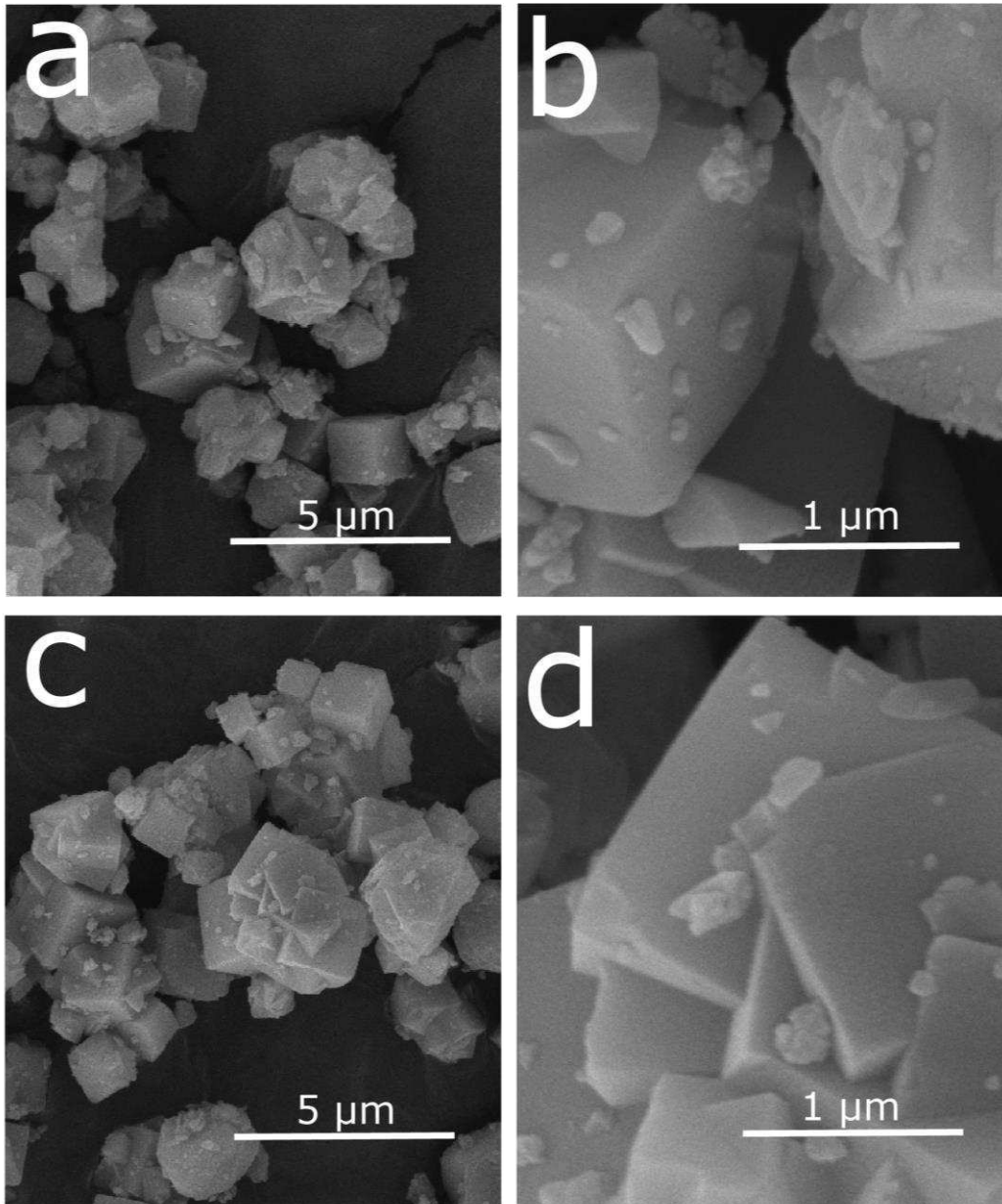


Fonte: O autor (2023)

A característica da amostra descritas nas micrografias mostram os diferentes tamanhos dos aglomerados das amostras, sem forma definida e com alta heterogeneidade.

Nas micrografias apresentadas nas *Figuras 24, 25 e 26*, correspondem aos produtos das sínteses realizadas apartir da amostra R2.

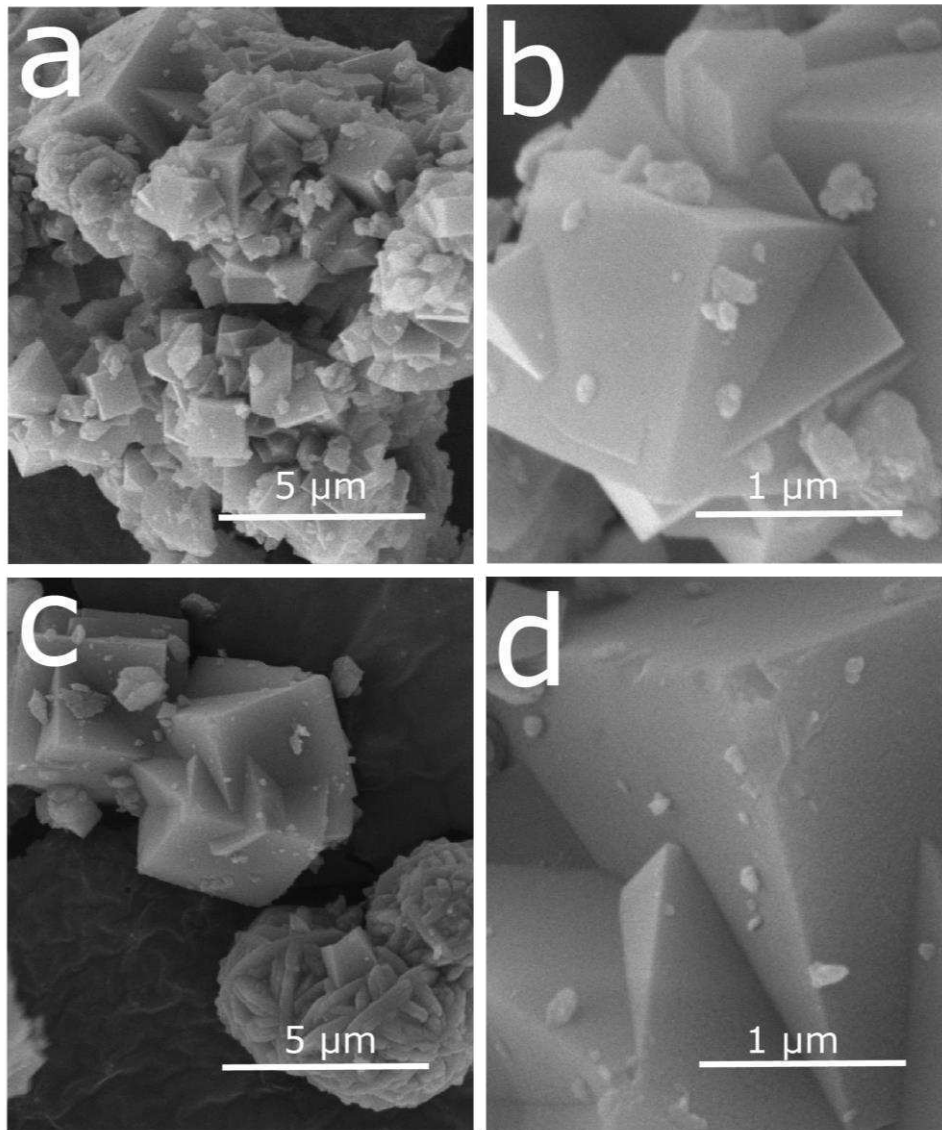
Figura 24. Micrografias das amostras (a-d) amostra R2-Z1



Fonte: O autor (2023)

Nas micrografias mostradas na *Figura 24* é possível observar morfologias que evidencia mistura de fases das zeólitas A e NaX, essas fases são identificadas nos difratogramas apresentados na *Figura 18*.

Figura 25. Micrografia da amostra (a-d) R2-Z2

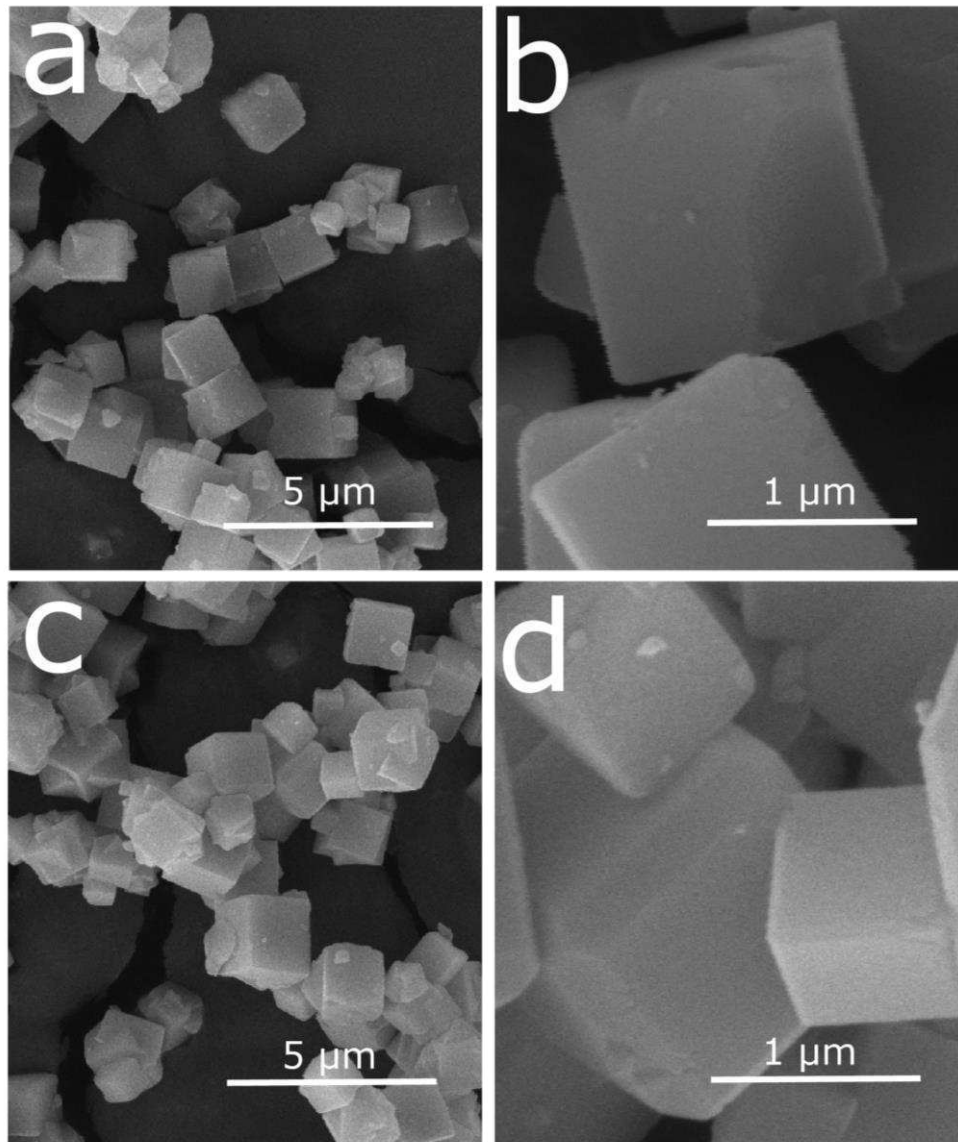


Fonte: O autor (2023)

Observa-se nas micrografias apresentadas na *Figura 25*, apesar de não possuir uma distribuição homogênea dos cristais de zeólitas, as morfologias observadas são características da zeólitas do tipo A e sodalita. Ambas, são identificadas nos difratogramas de difração de raios-X.

Na *Figura 26* consta as micrografias do produto R2-Z3.

Figura 26. Micrografia da amostrav (a-d) R2-Z3



Fonte: O autor (2023)

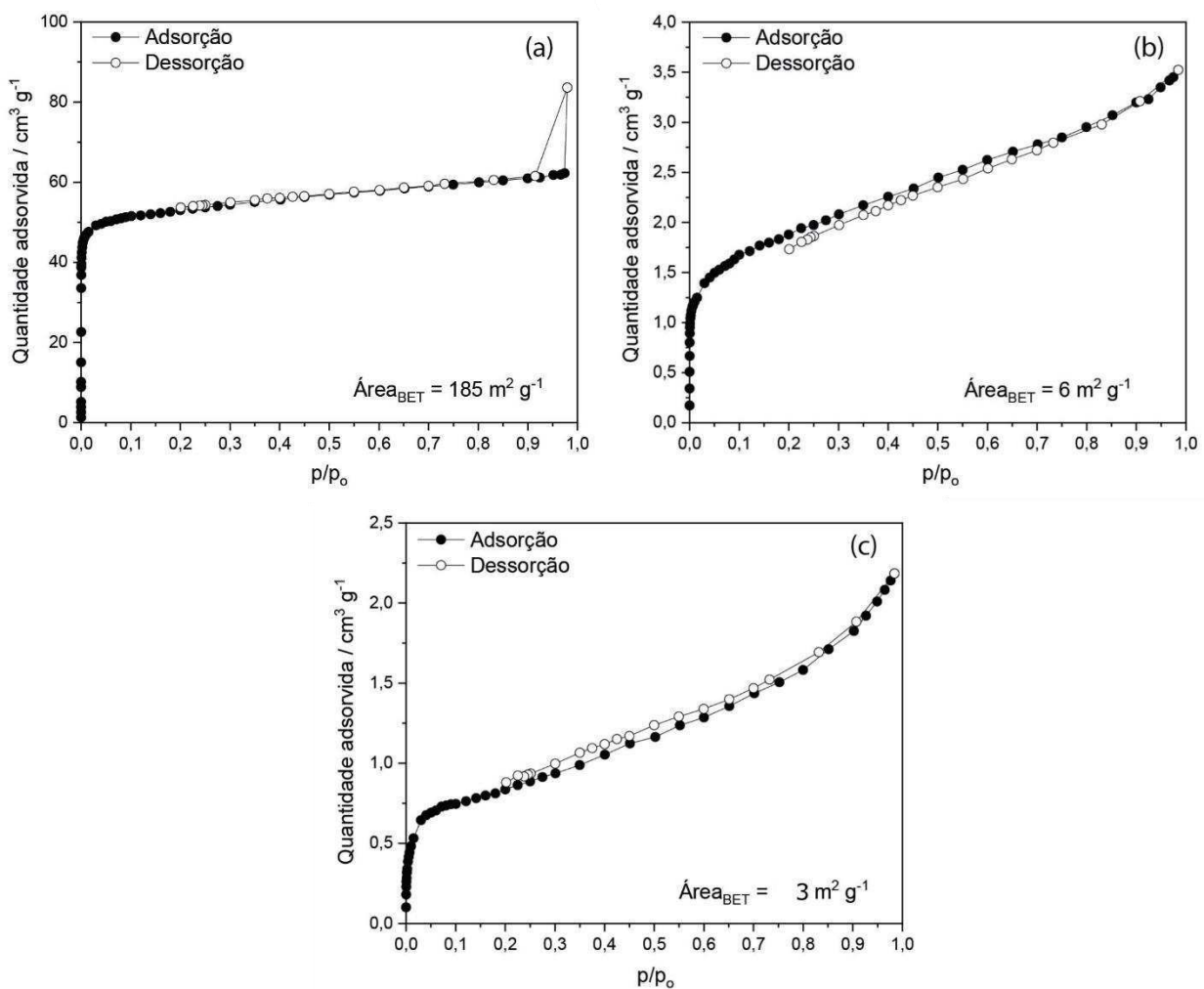
As micrografias mostradas na *Figura 26* observa-se a presença de cristais cúbicos com hábitos definidos, característicos da zeólita A, distribuídos de forma homogênea. De modo a evidenciar que a síntese foi bem-sucedida, ocorrendo a conversão da matéria-prima em produto de interesse.

Portanto, pode-se observar que o material utilizado como fonte de silício e alumínio é convertido em zeólita, conforme mostrados na *Figura 18* nos difratogramas de raios-X.

4.3.4 Fisissorção de Argônio

Os resultados das medidas de adsorção e dessorção de argônio realizadas nas amostras R2-Z1, R2-Z2 e R2-Z3 ilustram o tipo de interações físicas entre o adsorbato e o adsorvente, conforme observamos nas isotermas mostradas na *Figura 27*.

Figura 27. Isotermas de adsorção e dessorção de argônio para as amostras (a) R2-Z1 (b) R2-Z2 (c) R2-Z3



Fonte: O autor (2023)

A partir das isotermas apresentadas na *Figura 27*, foi possível aplicar o modelo de BET para a determinação da área superficial específica, em que há a formação da monocamada em baixas

pressões nas três amostras. Além disso, pode-se observar que a isoterma da amostra apresentada na *Figura 27a* indica uma área superficial significativamente maior ($185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), comparado com as outras amostras. Essa maior área está relacionada com a presença, além da zeólita A, também da zeólita NaX, cujo diâmetro de poro ($7,4 \text{ \AA}$) é maior que o diâmetro de poro da zeólita A ($4,1 \text{ \AA}$), fazendo com que o acesso do gás de análise ao interior dos poros seja facilitado. A amostra cuja isoterma está presente na *Figura 27b* apresenta área específica, $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, visto que as fases presentes são da zeólita A e sodalita, ambas com diâmetro de poro menor da zeólita NaX. Por fim, a amostra em que a isoterma é apresentada na *Figura 27c* possui menor área específica, $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, visto que a única fase presente é da zeólita A.

5 CONCLUSÕES

O resíduo de refratário mostrou-se apto para ser utilizado como matéria-prima para síntese de Zeólita A. Para isso foram feitos ajustes na metodologia e dessa forma contribuiu com melhoraria do rendimento da síntese e obtenção de uma única fase da zeólita.

O método Rietveld de refinamento de estruturas mostrou-se eficiente na identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. Por intermédio desse método foi possível determinar as fases constituintes tanto das amostras R1 e R2, quanto dos produtos obtidos. O refinamento contribuiu para melhor descrição dos materiais, nos quais foram realizadas mudanças estruturais mensuráveis.

Além disso, as análises de IV possibilitaram melhor compreensão a respeito das ligações químicas realizadas pelos elementos constituintes das zeólitas. Dessa forma, as atribuições das bandas presentes foram associadas as das zeólitas por possuírem características estruturais e elementares próprias. Nas quais, bandas atribuídas a água e as ligações de Si—Al foram destacadas de forma recorrente.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi essencial na caracterização de materiais cristalinos e assim foi possível observar os hábitos bem definidos, seu alto desempenho possibilita a obtenção de imagens de alta definição, ampliadas e com alta resolução. Isso contribui para uma melhor compreensão da morfologia do material e conseqüentemente nas possíveis aplicações nas diversas áreas. Nas micrografias dos materiais obtidas, observou-se a predominância das fases da zeólita A. Destacando-se formação dos cristais cúbicos bem definidos, o que caracteriza a zeólita A.

As análises de fisissorção de argônio permitiram estimar a área superficial dos materiais obtidos, mostrando a relação entre a composição das amostras e as respectivas propriedades texturais.

O aproveitamento de resíduos siderúrgicos como matéria-prima para a síntese de zeólitas apresenta uma significativa oportunidade para contribuir com o gerenciamento de resíduos, ao conferir utilidade a esses materiais que seriam descartados ou se tornariam passivos ambientais. Além de promover uma abordagem economicamente vantajosa, ao reduzir a necessidade de reagentes comerciais nas sínteses de zeólitas, essa prática também se alinha com os princípios da química verde, visto que é possível despertar uma consciência ambiental e com práticas que podem reduzir potenciais impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson Fernandes de. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.
- AMONI, Bruno de Castro *et al.* A method for NaA zeolite synthesis from coal fly ash and its application in warm mix asphalt. **Road Materials and Pavement Design**, v. 20, n. sup2, p. S558–S567, jul. 2019.
- BELVISO, Claudia *et al.* Sodalite, faujasite and A-type zeolite from 2:1 dioctahedral and 2:1:1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature. **Powder Technology**, v. 320, p. 483–497, out. 2017.
- BESSA, Raquel de Andrade *et al.* Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245, p. 64–72, 2017.
- BIESEKI, L. *et al.* Synthesis of zeolites using silico-aluminous residue from the lithium extraction process. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 466–472, set. 2013.
- BLACK, D. *et al.* Standard reference material 640d for X-Ray Metrology. *In*: Colorado Springs, CO., 2010. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/journals/powder-diffraction/article/Certification-of-standard-reference-material-660b/419E3F97810B56AE174E93748BF93D06>. Acesso em: 22 jan. 2025
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 26 set. 2025.
- LE BAIL, Armel. Inorganic structure prediction with GRINSP. **Journal of Applied Crystallography**, v. 38, p. 389–395, 2005.
- CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663–701, mar. 2003.
- CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism**. **Microporous and Mesoporous Materials**, jul. 2005.
- CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 199–215, 2003.
- COSTA, Patricia D. de; FURMANSKI, Luana M.; DOMINGUINI, Lucas. Production, characterization and application of activated carbon from nutshell for adsorption of methylene blue. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015.
- MAGALHÃES, Luciano Fernandes de; SILVA, Gilberto Rodrigues da; PERES, Antônio Eduardo Clark. Zeolite Application in Wastewater Treatment. **Adsorption Science and Technology**, v. 2022, p. 26, 2022.

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

DEGEN, T. *et al.* The HighScore suite. **Powder Diffraction**, v. 29, n. S2, p. S13–S18, 2014.

DOT.LIB. **Bases de Estruturas Cristalinas**. Disponível em: <https://bdec.dotlib.com.br/meu-perfil>. Acesso em: 27 set. 2025.

DREELE, Robert B. Von; TOBY, Brian H. **GSAS-II**. Chicago, 2023.

FEIJEN, Eddy J. P.; MARTENS, Johan A.; JACOBS, Pierre A. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, p. 3–21, 1994.

FRANUS, Wojciech; WDOWIN, Magdalena; FRANUS, Małgorzata. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 9, p. 5721–5729, 2014.

GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 29–73, 1999.

BAERLOCHER, Ch. *et al.* **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/DatabaseHistory.htm>. Acesso em: 16 out. 2022.

HORCKMANS, Liesbeth *et al.* Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 140, p. 297–304, 2019.

IQBAL, Asifa *et al.* Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 258–267, maio 2019.

JANG, Wen Yea; KRAYNIK, Andrew M.; KYRIAKIDES, Stelios. On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties. **International Journal of Solids and Structures**, v. 45, n. 7–8, p. 1845–1875, 1 abr. 2008.

KHALEQUE, Abdul *et al.* Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. **Environmental Advances**, v. 2, p. 100019, dez. 2020.

KOUSER, Salma *et al.* A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications. **Journal of Porous Materials**, v. 29, n. 3, p. 663–681, jun. 2022.

KRÓL, Magdalena. Natural vs. Synthetic zeolites. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 1–8, 17 jul. 2020.

KUWAHARA, Yasutaka *et al.* Synthesis of zeolite from steel slag and its application as a support of nano-sized TiO₂ photocatalyst. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2407–2410, abr. 2007.

LOIOLA, A. R. *et al.* Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 34–39, fev. 2012.

MARTINS, Bianca Peccin. **Estudo de alternativas para reaproveitamento de resíduos sólidos das indústrias metal-mecânicas em processos siderúrgicos**. Monografia (Bacharel em Engenharia Química)—Rio Grande do Sul: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nov. 2010.

MOSHOESHOE, M. *et al.* A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. **ddugu.ac.in**, v. 2017, n. 5, p. 196–221, 2017.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção : aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PARK, Man *et al.* Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 1–2, p. 81–89, 2000.

PAULETTO, Paola S.; BANDOSZ, Teresa J. Activated carbon versus metal-organic frameworks: A review of their PFAS adsorption performance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 425, n. November 2021, p. 127810, 2022.

PAZ, Simone Patrícia Aranha da; ANGÉLICA, Rômulo Simões; NEVES, Roberto de Freitas. Hydrothermal synthesis of basic sodalite from a thermally activated kaolin waste. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579–583, 2010.

PRADO, Alexandre G. S.; FARIA, Elaine A.; PADILHA, Pedro M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

RASHIDI, Nor Adilla; YUSUP, Suzana. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 13, p. 1–16, mar. 2016.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, jan. 1967.

RÍOS R., Carlos A.; WILLIAMS, Craig D.; ROBERTS, Clive L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1403–1416, ago. 2009.

SCHERRER, P. Gottinger Nachrichten. Gottinger Nachrichten. **Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse**, v. 1918, n. 2, p. 98–107, 1918.

SANTOS, Amanda V. *et al.* O Incrível Mundo dos Materiais Porosos - Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.

SOARES, Márcio Steinmetz. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese do biodiesel**. Lorena: Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, 2012.

SOUSA, B. B. *et al.* Synthesis and characterization of sodalite-type zeolite obtained from kaolin waste. **Ceramica**, v. 66, n. 380, p. 404–412, dez. 2020.

TANAKA, Hidekazu *et al.* Two-step process for synthesis of a single phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis. **Fuel**, v. 85, n. 10–11, p. 1329–1334, jul. 2006.

THOMMES, Matthias. Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. In: CEJKA, J. *et al.* (org.). **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3. ed. Flórida, USA: Elsevier B.V., 2007. v. 168 p. 495–523.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, out. 2015.

THOMMES, Matthias; GUILLET-NICOLAS, Rémy; CYCHOSZ, Katie A. Physical Adsorption Characterization of Mesoporous Zeolites. In: **Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. p. 349–384.

VIANA, Fernando Luiz. Indústria Siderúrgica. **Caderno setorial ETENE/BNB**, v. 13, p. 2–14, 2017.

WANG, Jing Quan *et al.* Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 199, p. 50–56, nov. 2014.

WECKHUYSEN, Bert M.; YU, Jihong. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7022–7024, out. 2015.

YE, Tianle *et al.* Green synthesis of ZSM-5 zeolite for selective catalytic reduction of NO via template-free method from tailing residue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107766, abr. 2022.

YOLDI, M. *et al.* Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 183–191, out. 2019.

ZHANG, Hongwei *et al.* Zeolites in catalysis: sustainable synthesis and its impact on properties and applications. **Catalysis Science and Technology**, v. 12, n. 19, p. 6024–6039, 2022.