

ESTUDO DA RAZÃO NaOH/METACAULIM E TEMPO DE CRISTALIZAÇÃO PARA A SÍNTESE DE ZEÓLITA A PARTINDO-SE DE UM REJEITO DE CAULIM UTILIZANDO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO.

S. H. da Silva Filho^{1*}; L. Bieseki¹; A. A. B. Maia²; H. Treichel³; R. S. Angelica⁴;
S. B. C. Pergher¹

- 1- 1 LABPEMOL - Instituto de Química – UFRN
Av. Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59078-970– Natal - RN – Brasil
*Email: quimsever@gmail.com
- 2- Universidade da Amazônia - UNAMA
Campus Alcindo Cacela – Belém - PR – Brasil
- 3- Universidade Fronteira Sul - UFFS
Erechim - RS – Brasil
- 4- Universidade Federal do Pará - UFPA
Belém – PA – Brasil.

RESUMO: RESUMO: A relação de NaOH /metacaulim e tempo de cristalização foram estudadas para a síntese da zeólita NaA a partir de uma amostra de caulim da mina Capim, Brasil. Os experimentos foram realizados utilizando planejamento estatístico (com pontos axiais) e réplica do ponto central. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), análises microscópicas de varredura e análise química utilizando-se uma microsonda EPMA. Os resultados mostraram que existe uma relação entre a quantidade de NaOH adicionado e o tempo de cristalização. Os experimentos realizados utilizando a mais baixa relação NaOH / metacaulim (0,5) e menor tempo (4 h) produziu um material não cristalino. Já o aumento da relação NaOH /Metacaulim e o tempo de síntese proporcionam a formação de uma fase NaA com elevado grau de ordem estrutural, mas com a presença da fase sodalita como impureza.

PALAVRAS-CHAVE: Zeólita NaA; metacaulim; planejamento estatístico.

ABSTRACT: The NaOH/metakaolin ratio and crystallization time were studied for Zeolite A synthesis using a kaolin residue from the Capim region, northern Brazil. The experiments were made using a Statistic Design (with axial points) and triplicate of central point. The obtained samples were characterized by X ray Diffraction, Scanning electron microscopy and chemical analysis using a microprobe EPMA. The results pointed to a direct relationship between the NaOH quantity added and crystallization time. The experiments carried out with low NaOH /metakaolin ratio (0.5) and lower time (4 h) resulted in a non-crystalline material. With the increase of NaOH /metakaolin ratio and synthesis time, NaA Zeolite with high structural order was obtained, but associated with sodalite as impurity.

KEYWORDS: NaA Zeolite; metakaolin; statistic design.



1. INTRODUÇÃO.

O Caulim é uma argila com diferentes aplicações tais como cerâmica, adsorvente e fonte de Si e Al para a síntese de zeólitas. Este material é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, que apresenta uma relação Si / Al próxima de 1 o que o torna muito interessante para síntese da zeólita A (COSTA et al., 1988; RIGO et al., 2009; RIOS et al., 2009).

Os materiais sintetizados a partir de argilas podem ser aplicados em adsorção e catálise, apresentando resultados comparáveis ou até mesmo melhores que alguns materiais comerciais. Loiola et al. (2012) mostraram que uma zeólita do tipo NaA sintetizada a partir de metacaulim, (produzido a partir de um caulim brasileiro calcinado a 900° C por 2h) foi mais eficiente que uma zeólita A comercial, na retirada de Ca^{2+} da água. Isto quando são comparados velocidade de remoção e quantidade de adsorvente para quantidade de adsorbato. Modificações como a magnetização podem ser realizadas nestes materiais sem grande perda na eficiência da adsorção. Isto foi observado por Liu et al. (2013) em uma zeólita sintetizada a partir de um metacaulim nas condições: $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,4$, $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 50$, tempo de cristalização de 8 h a 95 °C, em que mostrou uma eficiência acima de 95% para remoção de chumbo e cobre, tendo propriedades magnéticas pela adição de Fe_3O_4 . A troca com Ca^{2+} em zeólitas NaA produzidas a partir de caulim e com capacidade de troca catiônica de 183,40 meq /100 g, produziu um adsorvente para arsênio (MELO et al., 2012).

Não somente na área de adsorção, mas também estes materiais podem ser utilizados como suporte na área de catálise. Selim e El-Maksoud, (2004) realizaram testes com a zeólita LTA produzida a partir do tratamento hidrotérmico de um caulim egípcio com Ni, nos quais observaram que o material estudado apresentou alta atividade catalítica na hidrogenação do óleo de girassol.

Em vista do exposto, existem diferentes possibilidades de aplicação destes materiais e o estudo da sua síntese é importante, devido a variação na composição química e mineralógica que as matérias primas (caulins) podem apresentar. Estes produtos naturais são obtidos em diferentes regiões e suas características influenciam na síntese de materiais zeolíticos. Por isso, diferentes estudos foram ou são realizados sobre os

procedimentos de síntese, de forma a adequar as metodologias, bem como aperfeiçoá-las para o uso de matérias primas regionais.

Por exemplo, Alkan et al. (2005) estudaram a influência da concentração de NaOH e da razão sólido/líquido na síntese da zeólita NaA utilizando metacaulim obtido a 900°C por 2h. O tempo de síntese foi fixado em 2 h, sendo a melhor concentração utilizada de 4 mol / L de NaOH. Já utilizando uma concentração de 6 mol/L observou que as melhores razões obtidas sólido / líquido para a síntese foram de 1,25 a 5,0 g para 25 mL com tempo de 2 h e temperatura de síntese de 105°C.

A ativação do caulim também pode ser feita por ativação mecânica ou calcinação. A utilização de caulins ativados através dessas duas formas é interessante para produção de zeólita A. Cristóbal et al. (2010), mostraram que um caulim com composição de 47,76 % de SiO_2 e 39,68 % de Al_2O_3 e apenas 5% de quartzo, tratado mecanicamente através de moagem ou calcinação, proporcionou a formação de zeólita A, após ativação com NaOH 5 mol / L a 90 °C por 3 h, sob agitação.

Além dos métodos hidrotérmicos, a síntese de zeólita A pode ser realizada com o uso de uma pré- etapa de fusão alcalina, como a utilizada por Rios et al. (2009), em que o caulim é misturado com NaOH na proporção de caulinita /NaOH = 1 / 1,2 em peso. Esse processo utilizou um caulim não calcinado e produziu uma zeólita A com elevado grau de ordem estrutural. Também existem estudos utilizando síntese por microondas que apresentam bons resultados em relação a formação da fase zeólita A pura. Chandrasekha e Pramada (2008) estudaram a otimização de condições para síntese de zeólitas a partir de metacaulim utilizando microondas, chegando as seguintes melhores condições: 2 minutos de irradiação por microondas da mistura de reação seguida por um envelhecimento de 20h, a temperatura ambiente, e por fim aquecimento em microondas a 85°C por 2h.

A quantidade de NaOH adicionada na síntese também vai influenciar o processo de formação da estrutura desejada. De acordo com a síntese padrão IZA, a relação Na / Al utilizada para a síntese da zeólita A é de 1,78. No estudo de Maia et al. (2011) foram estudadas as relações Na / Al de 1,26, 1,36 e 1,45 no tempo de síntese de 24 h a 110 °C. Foi observado que a relação de Na / Al 1,36 proporcionou os melhores resultados em



termos de cristalinidade para a zeólita NaA a partir do rejeito de caulim da Amazônia calcinado, com tempo de cristalização de 24 h. Variando os valores da relação Na / Al se está modificando de forma indireta a relação NaOH / Caulim na síntese, e vice versa.

Assim, neste trabalho, tem-se como objetivo estudar diferentes razões NaOH / metacaulim em função do tempo de cristalização, utilizando planejamento estatístico, de forma a definir um domínio em que estes parâmetros de síntese podem ser otimizados.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Métodos

O Caulim utilizado neste estudo é proveniente da mina do Capim, denominado caulim de cobertura. O Caulim utilizado em todos os experimentos foi calcinado a 700 °C em mufla por 2 h de forma a ser transformado na fase metacaulim, mais reativa.

2.2. Síntese da Zeólita NaA

Para estudar a relação entre os parâmetros de tempo de cristalização e razão NaOH / Metacaulim foi utilizado um planejamento estatístico 2^2 com 3 pontos centrais. Na Tabela 1 é apresentada a matriz do planejamento, as faixas de tempo de cristalização e razões NaOH / Metacaulim estudadas. As amostras foram nomeadas como: P_xZAY_H , onde **P** se refere ao experimento, *x* representa o número do experimentos, **ZA** o material sintetizado no caso zeólita NaA, *y* o tempo de cristalização utilizado e **H** representa que o tempo esta indicado em horas.

A composição do molar do gel de síntese de todos os procedimentos realizados foi estipulada para ser: 0,04 SiO₂; 0,02 Al₂O₃; 2,4 H₂O; x NaOH. Onde o valor de x igual a: 0,046; 0,055; 0,078; 0,1 e 0,11 para os procedimentos onde a razão NaOH / metacaulim (g/g) variou de 0,42; 0,5; 0,7; 0,9 e 0,99. Os experimentos 6 e 7 são replicatas do experimento 5. O Tempo padrão para síntese da zeólita A é de 4 h. Desta forma, os tempos mínimos utilizado nestes estudos foram de 0 e 4 h e os valores de ponto central e máximos foram 16, 28 e 33 h, respectivamente. Na Figura 1 é apresentado o esquema de síntese realizado baseado na síntese padrão da zeólita NaA.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Experimentos	Tempo de Cristalização	Razão NaOH/Caulim
P1ZA4H	-1	-1
P2ZA28H	-1	+1
P3ZA4H	+1	-1
P4ZA28H	+1	+1
*P5ZA16H	0	0
*P6ZA16H	0	0
*P7ZA16H	0	0
P8ZA16H	0	- 1,41
P9ZA16H	0	+1,41
P10ZA0H	- 1,41	0
P11ZA33H	+1,41	0

Níveis	Tempo Cristalização (h)	Razão NaOH/Caulim
-1,41	0	0,42
-1	4	0,5
0	16	0,7
+1	28	0,9
+1,41	33	0,99

*Pontos Centrais

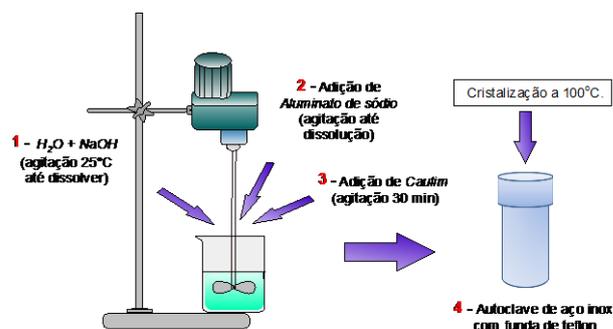


Figura 1. Esquema de síntese para a zeólita NaA.

Uma adição muito pequena de Aluminato de sódio foi realizada de forma que as relações Na / Al apresentassem valores de: 1,45; 1,97; 2,75; 3,54 e 3,89 para as amostras com relação NaOH / metacaulim de 0,42; 0,5; 0,7; 0,9 e 0,99; respectivamente.



2.3. Caracterização

A amostra de caulim utilizada neste estudo foi calcinada a 700° C por 2h, passando a forma Metacaulda. Esta e as outras amostras obtidas neste estudo analisadas por Difratomia de raios X em um difratômetro D2-PHASER (Bruker), com tubo de Cu ($K\alpha_1 = 1,5406\text{\AA}$). Os resultados obtidos foram utilizados não só para a identificação de fases, como para o cálculo da cristalinidade relativa das amostras. Estes resultados foram analisados estatisticamente por meio do software Statistica 6.0 (Statsoft Inc, Tulsa, EUA). Resultados referentes a composição química e morfologia de todas as amostras foram obtidos através de análises microscópicas de varredura e análise química utilizando-se uma microsonda EPMA, Modelo 1720H, Shimadzu, com voltagem de aceleração de 15KV e BC variando de 50 nA a 0,01nA. Para esta análise as amostras foram dispersas numa fita de carbono e metalizadas com ouro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Caulim Cobertura não calcinado apresentou reflexões características da presença dominante da Caulinita (Figura 2a). Após o processo de calcinação o difratograma apresentado na Figura 2b é característico de um material amorfo.

As micrograficas apresentadas na Figura 2 mostram que o material possui uma morfologia que consiste em aglomerados de placas finas uma característica típica do argilomineral caulinita e assim como observado por (MAIA et al., 2013) com amostras de caulim também da região amazonica após processo de calcinação, onde também apresentaram baixo grau de ordem estrutural.

A calcinação promove a desidroxilação da caulinita o que implica uma mudança no ambiente dos átomos de alumínio, que passam a ter número de coordenação 4 e 5 (FABBRI et al., 2013). Desta

forma o alumínio octaédrico passa para tetraédrico, tornando o material amorfo e mais reativo.

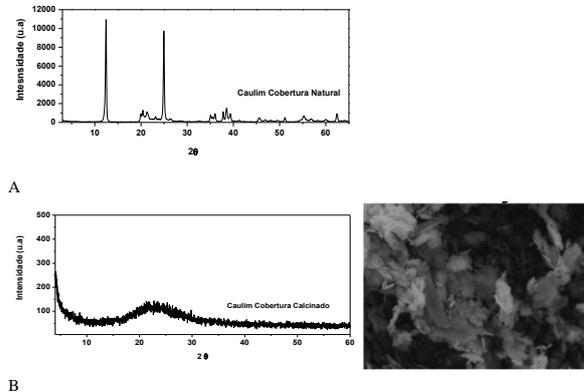


Figura 2: Difratogramas de Raios-X e micrografias das amostras de Caulim Cobertura natural e calcinado a 700 °C por 2 h.

Pelos resultados de análise química, o caulim é constituído de Alumínio (16,27 %), Silício (15,75%), além de Titânio (0,27 %) e Ferro (0,5 %). A análise com uso de microsonda é semi-quantitativa, e os resultados obtidos estão de acordo com o esperado para amostras de Caulim.

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas a partir do planejamento estatístico. Pode-se observar que os materiais formados caracterizam-se pela presença da fase zeólita A, sendo os picos identificados a partir de comparação com um padrão (8664 para zeólita A) do banco de dados ICSD “Inorganic Crystal Structure Database”, exceto a amostras P1ZA4H e P10ZA0H. Estas amostras apresentam um difratograma característico de material amorfo. Em 2θ entre 20 e 35° observa-se uma elevação do “background”, principalmente para as amostras P3ZA4H, P2ZA28H e P8ZA16h, indicando que uma parte do metacaulim não foi convertido totalmente em zeólita. Nas amostras P4ZA28H, P9ZA16H e P11ZA33H esta elevação é menor, indicando uma síntese mais eficiente.

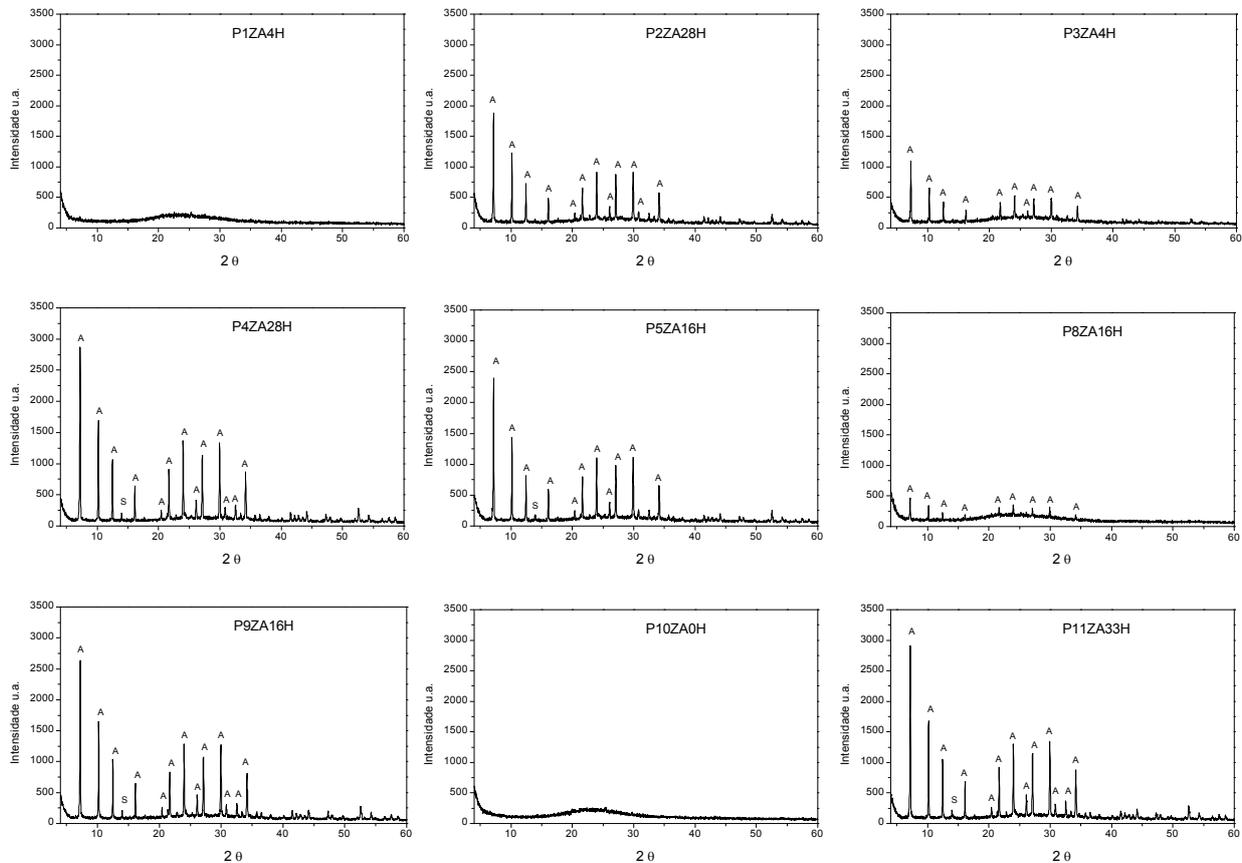


Figura 3: Difratomogramas de Raios-X das amostras obtidas a partir do planejamento estatístico 22 com 3 pontos centrais, para a zeólita A a partir do caulim de cobertura calcinado (A = zeólita NaA e S = sodalita).

Os valores de cristalinidade relativa foram calculados para todas as amostras sintetizadas, a partir da soma das áreas dos picos em 2θ igual a: 7.2° , 12.5° , 16.1° , 21.7° , 30° , 34.2° . Uma amostra de zeólita A sintetizada pelo método IZA foi tomada como padrão. Abaixo é apresentada a equação utilizada para efetuar este cálculo.

$$\% \text{ cristalinidade relativa} = \frac{\sum \text{área dos picos da amostra sintetizada}}{\sum \text{área dos picos da amostra padrão}} \times 100$$

Equação (1)

Os valores de cristalinidade relativa de todas as amostras sintetizadas com o uso de planejamento experimental são apresentados na Tabela 2.

As amostras P4ZA28H, P9ZA16H e P11ZA33H são as mais cristalinas quando comparadas as outras amostras sintetizadas. Na Tabela 3 são apresentados as razões molares de Na / Al e H_2O / NaO_2 para cada uma das razões NaOH/ metacaulim utilizadas.

Tabela 2: Percentual de cristalinidade relativa das amostras sintetizadas utilizando planejamento estatístico 2^2 com 3 pontos centrais.

Amostras	Percentual de Cristalinidade
P1ZA4H	0
P2ZA28H	49,7
P3ZA4H	31,3
P4ZA28H	66,4
P5ZA16H	60,2
P6ZA16H	59,5
P7ZA16H	58,8
P8ZA16H	18,5
P9ZA16H	62,4
P10ZA0H	0
P11ZA33H	65,4

Tabela 3: Razões H₂O / Na₂O para as sínteses realizadas.

Razão NaOH / Metacaulim (g/g)	Razão molar H ₂ O / Na ₂ O	Razão molar Na / Al
0,42	104	1,65
0,5	96	1,97
0,7	60	2,75
0,9	48	3,54
0,99	44	3,89

Pode-se observar que para as amostras mais cristalinas (P4ZA28H e P9ZA16H) a relação NaOH/metacaulim foi a mais alta 0,9 e 0,99 o que levou a uma razão Na/Al de 3,54 e 3,89. Para a síntese P11ZA33H a relação NaOH/Metacaulim foi de 0,7, mas com o maior tempo de síntese estudado 33h, o que também levou a formação de um material com alto grau de ordem estrutural. Na síntese de zeólitas, o cátion compensador de carga (neste caso Na) também pode funcionar como um direcionador estrutura (GIANNETTO PACE et al., 2000).

Isto pode ser citado como um dos fatores que levou a um material mais cristalino. Na síntese de zeólitas existem domínios em que a interação entre os parâmetros de síntese pode definir o tipo de estrutura formada. Neste caso a maior quantidade de NaOH aliada a um maior tempo de cristalização proporcionou a formação da fase NaA mais cristalina. A interação destes dois parâmetros no rendimento das sínteses pode ser melhor visualizado através do gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.

Observa-se que o tempo e a razão NaOH / metacaulim apresentam alta influencia na síntese, em relação a obtenção de um produto com elevado grau de ordem estrutural, tanto linearmente como também de forma quadrática. Mas se observarmos os difratogramas apresentados, percebe-se que o aumento da cristalinidade da fase NaA é acompanhado pelo aumento da presença de sodalita. A amostra P2ZA28H foi a que apresentou melhores valores de cristalinidade com a fase NaA pura. WANG et al., (2008), utilizado cinzas do carvão para síntese da zeólita A observaram que o aumento da concentração de NaOH leva a uma redução no tempo de cristalização.

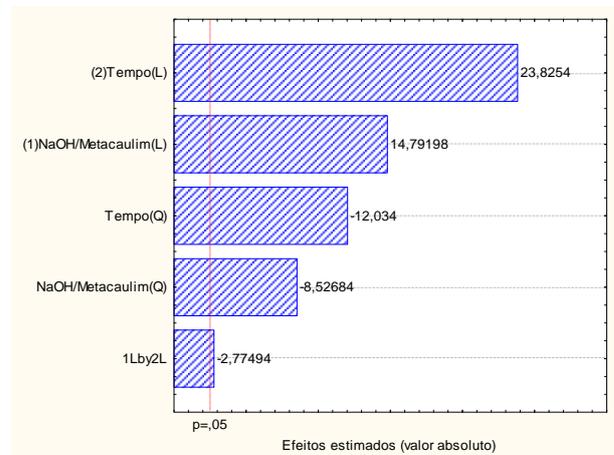


Figura 4: Gráfico de Pareto para síntese de zeólita A a partir do caulim.

Isto é esperado pois a taxa de dissolução da matéria prima nesse estudo, como no caso do caulim, aumenta com o aumento da quantidade de NaOH. Em contrapartida a este efeito observa-se a formação de fases mais estáveis como a sodalita (estrutura mais condensada). Também se observa que a diminuição da quantidade de NaOH pode levar a formação de material amorfo.

Na Tabela 4 é apresentado o modelo proposto e a análise de variância para o mesmo. Este modelo não se mostrou robusto o suficiente para estas condições experimentais mas pode-se avaliar a influencia dos parâmetros de tempo de cristalização e razão NaOH/Metacaulim.

Tabela 4: Modelo empirico predito para a síntese da zeólita NaA como função do tempo de cristalização e razão NaOH / metacaulim e análise de variância para o modelo apresentado. (NaOH / Metacaulim = N e tempo de cristalização = T).

Coded model				
	59.5 + 6.89.N - 4.74.N ² + 11.10. T - 6.69. T ² - 3.65. N. T			
	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean of squares	F calculated
Regression	6688,8	5	1337,7	193,3
Residues	34,6	5	6,9	
Total	6723,4	10		

Listed F5;5;0.95 = 5.05

Na Figura 5, gráfico de superfície pode-se observar mais claramente que o domínio onde se obtém os melhores resultados de cristalinidade para a zeólita A fica na região de mais alta temperatura e maiores tempos de cristalização.

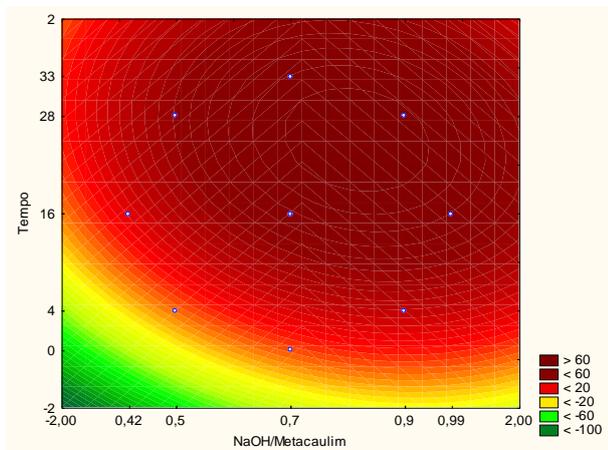


Figura 5: Superfície de resposta para os experimentos realizados.

ALKAN et al., (2005) também observou uma aumento na formação da fase sodalita com aumento da quantidade de NaOH e diminuição da fase líquida. Quando a razão metacaulim / H₂O foi fixada em 0,3 o material produzido foi sodalita, na faixa de 0,05 – 0,2 obteve uma mistura de fases sodalita e zeólita A. Neste estudo a relação Metacaulim / H₂O foi fixada em 0,1 para todos os experimentos, de forma a minimizar esse efeito no aparecimento da fase sodalita. Modificando-se a razão NaOH/Metacaulim também indiretamente as razões H₂O/Na₂O são modificadas nos géis de síntese, e influencia pois uma diminuição na quantidade de H₂O leva a um aumento na concentração de NaOH. Na Tabela 3. também são apresentadas as razões H₂O/Na₂O para cada síntese realizada.

Liu, X. et al., (2013) usando cloreto de alumínio como fonte de alumínio e ortosilicato de tetraetila observou que uma diminuição na relação H₂O/Na₂O levou a formação de uma mistura zeólita NaX e NaA quando esta relação foi aumentada de 20 para 30 e 40 obteve-se somente a fase NaA pura. Em nosso estudo a fase zeólita A pura foi sintetizada utilizando-se uma relação NaOH/Metacaulim = 0,5 e uma razão H₂O/Na₂O de 96. Mas a maior cristalinidade foi obtida com uma diminuição dessa relação para 48, na síntese P4ZA28H. Isto indica que nesta faixa de 96 a 48 pode-se obter a zeólita NaA utilizando metacaulim, com alta cristalinidade e pura. Desta forma o uso de diferentes fontes de Si e Al deve ser estudado de forma a se conhecer as melhores condições de síntese destes materiais.

Na Figura 6 são apresentas as micrografias das amostras P2ZA28H, P3ZA4H, P4ZA28H e P6ZA16H. A amostra P1ZA4H não foi apresentada pois trata-se de um material amorfo.

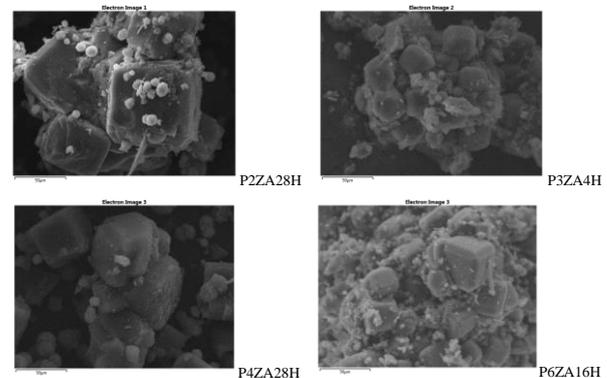


Figura 6: Micrografias das amostras sintetizadas a partir do planejamento estatístico.

Todas as amostras sintetizadas apresentam cristais com morfologia característica para zeólita NaA (cristais cúbicos). Pode-se observar pelas amostras P3ZA4H e P6ZA16H que o crescimento dos cristais ocorre sobre aglomerados de caulim calcinado. Assim como em todas as amostras observa-se um crescimento intracristalino para a fase zeólita A. A fase sodalita identificada pelo DRX aparece com morfologia semelhante a “novelos” sob os cristais de zeólita NaA. Entre a amostra P2ZA4H e P4ZA28H pode-se observar que ocorre um aumento do tamanho destes aglomerados de sodalita.

5. CONCLUSÃO

O aumento da relação NaOH / Metacaulim leva a formação da fase zeólita NaA mais cristalina, mas em contrapartida uma maior presença da fase sodalita é observada. O tempo de cristalização também tem influencia positiva no aumento da cristalinidade. Mas trabalhando-se a baixa relação NaOH / Metacaulim o aumento do tempo é favorável para formação da zeólita A sem a presença da fase sodalita, com valor de cristalinidade relativa de 49,7 %. O uso de planejamento estatístico se mostrou uma boa ferramenta para avaliar diferentes condições de síntese, determinando domínios em que os parâmetros de tempo e razão NaOH / Metacaulim podem ser estimados para obtenção de uma fase NaA pura.



6. REFERÊNCIAS

ALKAN, M.; HOPA, Ç.; YILMAZ, Z.; GÜLER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microp. and Mesop. Mater.*, v. 86, p. 176–184, 2005.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. *Microp. and Mesop. Mater.*, v. 108, n. 1-3, p. 152–161, 2008.

COSTA, E.; LUCAS, A. DE; UGUINA, M. A.; RUÍZ, J. C. Synthesis of 4A Zeolite from Calcined Kaolins for Use in Detergents. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, v. 27, n. 7, p. 1291–1296, 1988.

CRISTÓBAL, A. G.; CASTELLÓ, R.; LUENGO, M. A. M.; VIZCAYNO, C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study. *Applied Clay Sci.*, v. 49, p. 239 – 246, 2010.

FABBRI, B.; GUALTIERI, S.; LEONARDI, C. Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Sci.*, v. 73, p. 2–10, 2013. Elsevier B.V.

GIANNETTO PACE, G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. 2 ed., EdIT, Caracas – Venezuela, p. 352, março, 2000. 2ed ed. Caracas - Venezuela: EdIT, 2000.

LIU, H.; PENG, S.; SHU, L.; et al. Magnetic zeolite NaA: synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} . *Chemosphere*, v. 91, n. 11, p. 1539–46, 2013.

LIU, X.; WANG, Y.; CUI, X.; HE, Y.; MAO, J. Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. *Powder Technology*, v. 243, p. 184–193, 2013.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. DA. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *J. of colloid and interf. Sci.*, v. 367, n. 1, p. 34–9, 2012.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, v. 46, p. 127 – 136, 2011.

MAIA, A. Á. B.; ANGÉLICA, R. S.; FREITAS NEVES, R. DE; et al. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. **Applied Clay Science**, 2013. Elsevier B.V. Impress

MELO, C. R.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; et al. Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. *Mater. Sci. and Eng.: B*, v. 177, n. 4, p. 345–349, 2012.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. DOS. UM NOVO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA A EMPREGANDO ARGILAS NATURAIS. *Quím. Nova*, v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009.

RIOS, C.; WILLIAMS, C.; FULLEN, M. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Sci.*, v. 42, n. 3-4, p. 446–454, 2009.

SELIM, M. M.; EL-MAKSOUD, I. H. A. Hydrogenation of edible oil over zeolite prepared from local kaolin. *Microp. and Mesop. Mater.*, v. 74, p. 79 – 85, 2004.

WANG, C.-F.; LI, J.-S.; WANG, L.-J.; SUN, X.-Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *J. of haz. Mater.*, v. 155, n. 1-2, p. 58–64, 2008.