



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INDUSTRIAL**

LUCAS MATHEUS SANTOS NASCIMENTO

**VERIFICAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE CAULIM DE
REJEITO COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO PARA
OBTENÇÃO DA ESTRUTURA MCM-41.**

**CAMPINA GRANDE
2023**

LUCAS MATHEUS SANTOS NASCIMENTO

VERIFICAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE CAULIM DE REJEITO COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO PARA OBTENÇÃO DA ESTRUTURA MCM-41.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Maristela Alves da Silva

CAMPINA GRANDE

2023

expressamente proibido a comercializaco deste documento, tanto na forma impressa como eletrnica. Sua reprodução total ou parcial   permitida exclusivamente para fins acad micos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

N244v Nascimento, Lucas Matheus Santos.

Verificação da potencialidade de utilização de caulim de rejello como fonte alternativa de silício e alumínio para obtenção da estrutura MCM-41 (manuscrito) / Lucas Matheus Santos Nascimento. • 2023.

31 p. : Il. colorido.

Oigitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) • Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Prof. Dr. Maristela Alves da Sliva
Coordenação do Curso de Química Industrial • CCT. "

1. Caulim de rejello . 2. Penetra molecular. 3. Catalisador.

I. Título

21. ed. COO 660

LUCAS MATHEUS SANTOS NASCIMENTO

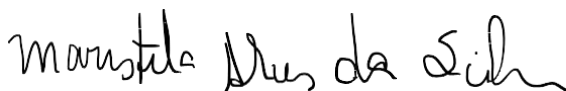
VERIFICAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE CAULIM DE REJEITO
COMO FONTE ALTERNATIVA DE SILÍCIO E ALUMÍNIO PARA OBTENÇÃO DA
ESTRUTURA MCM-41.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Química
Industrial da Universidade Estadual da
Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Química Industrial.


Área de concentração: Química.

Aprovada em: 29/06/2023.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Maristela Alves da Silva (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. MSc. Maria da Conceição Nóbrega Machado
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe que sempre me apoiou em todas as minhas empreitadas, estando sempre ao meu lado para me guiar.

Ao meu irmão que sempre me fez sorrir mesmo quando eu estava nos meus piores momentos.

Àqueles que desafiaram e duvidaram da minha capacidade, sempre despertando em mim um desejo incansável de vitória.

À minha orientadora que teve a paciência mais infinita que eu já vi pra poder lidar com meus prazos apertados e minha forma de fazer as coisas sempre no meu tempo.

Por fim agradeço a minha namorada e futura esposa que é a luz guia da minha vida e a única que sabe tudo que eu suportei para chegar até aqui.

RESUMO

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 é um importante material com grande potencial de aplicações em processos catalíticos devido ao tamanho de seus poros. Porém, a síntese desses materiais tem custo elevado e utiliza reagentes de partida que podem causar impacto ambiental. Neste sentido, este trabalho objetivou substituir fontes de alumínio e silício por caulim de rejeito, o qual possui silício e alumínio como principais óxidos em sua composição. A Al-MCM-41 foi sintetizada hidrotérmicamente em tempos variados e foram realizadas análises de Difratometria de raios X, Fluorescência de raios X e Análise termogravimétrica. Os resultados da análise por DRX indicaram que a fase MCM-41 pode ser evidenciada em tempos a partir de 120 horas.

Palavras-Chave: caulim de rejeito; peneira molecular; catalisador.

ABSTRACT

The mesoporous molecular sieve MCM-41 is an important material with great potential for applications in catalytic processes due to the size of its pores. However, the synthesis of these materials is expensive and uses starting reagents that can cause environmental impact. In this sense, this work aimed to replace sources of aluminum and silicon by waste kaolin, which has silicon and aluminum as the main oxides in its composition. Al-MCM-41 was hydrothermally synthesized at different times and X-ray diffraction, X-ray fluorescence and thermogravimetric analysis were performed. The results of XRD analysis indicated that the MCM-41 phase can be evidenced in times from 120 hours.

Keywords: waste kaolin; molecular sieve; catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Família M41S MCM-41(A), MCM-48(B), MCM-50(C).....	12
Figura 2 - Mecanismo de formação da MCM-41	14
Figura 3 - Organosilicatos utilizados como fonte de silício (TEOS e TMOS)....	14
Figura 4 - Extração de Caulim em uma pedraira.....	16
Figura 5 - Bloco de caulim após mineração.....	16
Figura 6 - Autoclave utilizada para síntese hidrotérmica do Al-MCM-41.....	18
Figura 7 - Difrátogramas de raio-x de uma amostra de caulim	20
Figura 8 - Difrátograma de raios X do caulim calcinado a 700 °C	21
Figura 9 - Difrátograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41 sintetizado com 48 horas.	22
Figura 10 - Difrátograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41 sintetizado com 120 horas.	23
Figura 11 - Difrátograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41(Pereira, F.A.R., 2010).	23
Figura 12 - Análise da composição química do caulim calcinado a 700 °	25
Figura 13 - Análise da composição química da amostra de Al-MCM-41	26
Figura 14 - Análise termogravimétrica do caulim	27
Figura 15 - Análise térmica caulim por diferença de temperatura	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
CTMABR	Cetyltrimethylammonium bromide
CERTBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
DRX	Difratometria de raios X
EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva
IUPAC	international Union of Pure and Applied Chemistry
MCM	Mobil Crystalline Materials
nm	Nanômetro
NaOH	Hidroxido de Sódio
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMOS	Tetrametilortosilicato
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	Peneiras moleculares	11
2.2	Materiais mesoporosos	11
2.3	Peneiras moleculares mesoporosas - Família M41S.....	11
2.4	A Peneira molecular Al-MCM-41.....	12
2.5	Síntese de materiais do tipo MCM-41	13
2.6	Materiais argilosos como fonte de Silício e Alumínio - Caulim.....	15
3	METODOLOGIA	17
3.1	Obtenção do metacaulim	17
3.2	Preparação do Material mesoporoso Al-MCM-41	17
3.3	Caracterização do Caulim e da peneira molecular Al-MCM-41	18
3.3.1	<i>Difratometria de raios X</i>	18
3.3.2	<i>Análise Térmica</i>	18
3.3.3	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)</i>	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1	Difratometria de raios X	20
4.2	Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)	24
4.3	Análise térmica	27
5	CONCLUSÃO	28
	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

Os sólidos inorgânicos desempenham um papel importante nas mais diversas áreas das ciências, o que os torna objetos de estudos interessantes, principalmente devido às infinitas possibilidades de uso, modificação e síntese que os mesmos apresentam. Sólidos inorgânicos porosos despertam o interesse dos cientistas por possuírem uma variedade de aplicações tais como a catálise heterogênea, adsorção e separação molecular bem como sua capacidade de interagir com íons e moléculas não apenas em sua superfície como também em toda sua estrutura (DAVIS, 2002).

De maneira geral, todos os materiais apresentam algum nível de porosidade, podendo ser essa porosidade resultante da presença de canais, cavidades ou interstícios. Estes materiais porosos podem ser classificados em três grandes grupos, baseado no diâmetro dos seus poros, sendo eles: microporosos, mesoporosos e macroporosos. Os materiais que possuem arranjos de poros regulares tem uma grande importância na química em suas mais variadas vertentes de aplicação.

Por muitos anos os materiais microporosos ($< 2\text{nm}$) foram o foco dos estudos e pesquisas realizadas no mundo, que envolviam sua síntese, caracterização e utilização, porém esses materiais tinham baixa versatilidade. Na década de 1990 surgiu uma grande revolução nessa área, quando os primeiros materiais mesoporosos ordenados foram apresentados à comunidade científica (BECK *et al*, 1992). Dentre todos os materiais mesoporosos os que mais receberam destaque foram os que compõem a família M41S, constituída pelos materiais do tipo MCM-50, MCM-48 e MCM-41 (MCM do inglês *Mobil Crystalline Materials*).

Desenvolvidos pelo departamento de pesquisa e desenvolvimento do grupo mobil a família M41S é até hoje de extrema importância para a ciência no que se trata de tecnologia de adsorção e peneiras moleculares, dentre os três compostos, o que têm mais destaque é o MCM-41 devido a sua estrutura e versatilidade. A obtenção dos produtos da família M41S revolucionou a indústria petroquímica, visto que materiais de características mesoporosas são amplamente utilizados no processo de craqueamento do petróleo. No geral a maior parte das aplicações girou em torno de catálise, porém recentemente uma expansão para diversas áreas levou esses materiais a serem usados na liberação controlada de drogas, adsorção

de corantes, aplicações ambientais e outras aplicações que abrem um leque de diversidade para esses compostos (GIBSON, 2014).

Devido às preocupações econômicas e ambientais do uso de materiais de natureza sintética na formação do MCM-41, estudos buscam como forma alternativa utilizar compostos minerais naturais (a exemplo das argilas) que possuem em sua estrutura uma alta concentração de silício e alumínio, podendo ser um método de menor custo e impacto ambiental para a síntese de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas (DU; YANG, 2012).

Neste sentido, este estudo buscou a utilização do caulim de rejeito da região do Junco do Seridó - Paraíba como fonte alternativa de substituição dos materiais de partida das fontes de silício e alumínio (53% SiO_2 e 43% Al_2O_3 , aproximadamente) para a síntese da peneira Molecular Al-MCM-41.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Peneiras moleculares

As peneiras moleculares são sólidos dotados da capacidade de adsorção seletiva, de acordo com o dimensionamento dos seus poros uniformes, além de apresentarem uma alta capacidade de adsorção de substâncias polares de baixa concentração (BECK *et al*, 1992).

São materiais sintetizados a partir de um processo de cristalização em condições rigorosamente controladas, como temperatura, pressão, tempo, pH, fontes de silício e alumínio, de agitação e de ordem de adição de componentes (GIANNETTO, 1990).

As peneiras moleculares têm como característica principal sua capacidade catalítica. São catalisadores eficientes devido a aproximação entre as moléculas reagentes estando sob a influência dos fatores eletrostáticos no interior de suas cavidades, provocando um abaixamento da energia de ativação (BOND, 1987).

2.2 Materiais mesoporosos

Os materiais porosos são importantes para o avanço tecnológico da sociedade tendo em vista suas aplicações tanto na atividade industrial, como adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos, assim como pelo seu potencial de utilização em materiais avançados como semicondutores, fotossensores e outros (SAYARI, 1996).

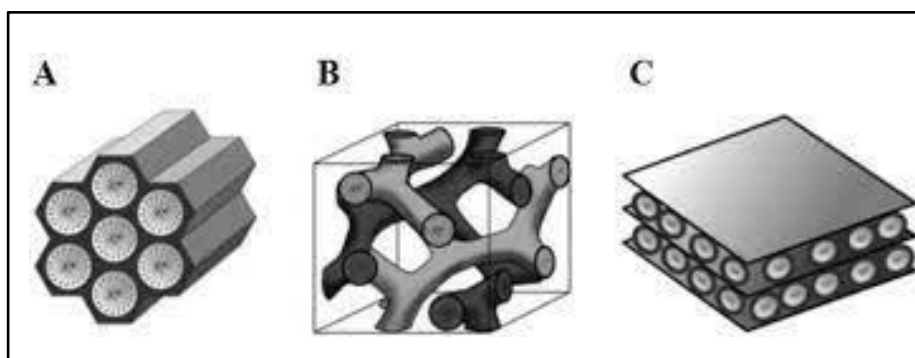
A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais porosos em três classes, baseadas no dimensionamento de seus poros, que são: Microporosos, Mesoporosos e Macroporosos (CIESLA, 1999).

Considera-se um material mesoporoso quando seus poros possuem diâmetros que se encaixam na faixa entre 2 a 50 nm de espessura dos poros.

2.3 Peneiras moleculares mesoporosas- Família M41S

Do início da década de 90 até os dias atuais, as pesquisas sobre sínteses de materiais mesoporosos têm sido de grande interesse dentro da comunidade científica. Embora existam um grande leque de materiais que apresentam microporos, mesoporos e macroporos, não se tinha conhecimento de materiais que possuíssem mesoporos uniformes e esse fato se postergou até o início de 1990, quando foi sintetizada a primeira classe de materiais M41S: MCM-41 (figura 1a), MCM-48 (figura 1b) e MCM-50 (figura 1c) (KUMAR *et al*, 2001). O grupo Mobil Research & Development Corporation em 1992 sintetizou pela primeira vez esses materiais pertencentes à família M41S, ao se utilizar surfactantes iônicos que interagem com os íons inorgânicos formando uma rede organizada mesoporosa (DU; YANG, 2012). Esta descoberta abriu as fronteiras da área da tecnologia na época, devido a grande variedade de aplicações que os materiais mesoporos se encaixam. A maior parte das aplicações foram direcionadas a catálise, no entanto a utilização desses materiais é abordada em diversas áreas, como na liberação controlada de substâncias, adsorção de corantes e em aplicações ambientais (GIBSON, 2014).

Figura 1 - Família M41SMCM-41 (A), MCM-48 (B) e MCM-50 (C)



Fonte: Researchgate, 2006, John Willey and Sons

2.4 A Peneira molecular Al-MCM-41

Em se tratando da família M41S o principal material a ser estudado é o MCM-41 devido às suas características, que lhe conferem uma melhor estabilidade hidrotérmica, sendo elas: uma elevada conformidade estrutural dos poros,

espessura das paredes dos poros que podem variar entre 2 a 10nm. Esse material possui uma organização hexagonal de mesoporos que lhe permitem a captura de moléculas volumosas (SANTOS, 2015). No entanto, o MCM-41 é um material neutro, puramente sílico, fato que torna a sua aplicação na área catalítica mais restrita. Para modificar a neutralidade estrutural, faz-se o emprego do alumínio na parede do mesoporo substituindo o silício (LIU; CHEN; ZHANG, 2015). A peneira molecular Al-MCM-41 é um dos materiais derivados do MCM-41 tendo em sua estrutura átomos de alumínio tetracoordenados. A incorporação do alumínio à estrutura do material conduz a formação de sítios ativos de ácidos de Brønsted, tendo como principal característica a sua afinidade para remoção de poluentes como os fenóis, clorofenóis, íons metálicos bivalentes, compostos orgânicos voláteis e corantes (ZHOUA, *et al*, 2015; SHARIFI, 2010).

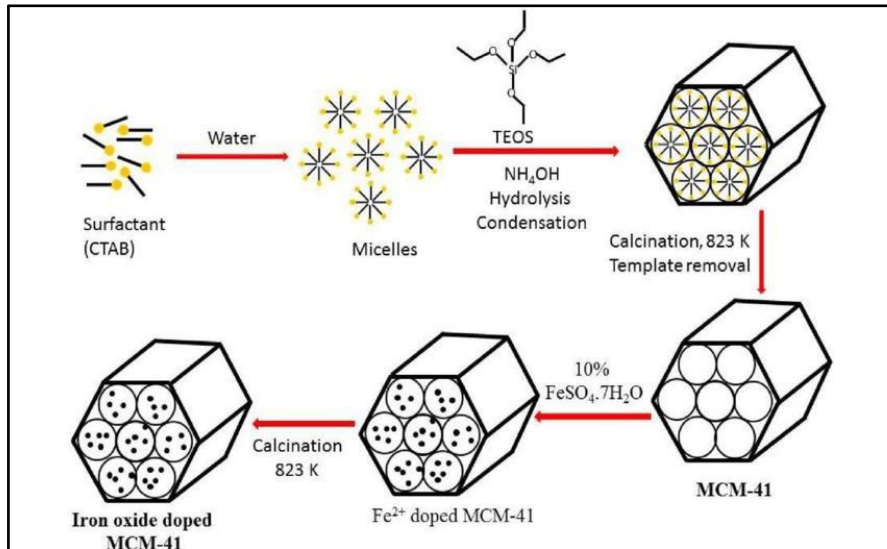
Dentre as mais diversas aplicações do Al-MCM-41, a que mais se destaca é a sua utilização no tratamento de efluentes que se encontram contaminados por corante, especificamente o azul de metileno, porque a poluição causada por corantes tem grande impacto ambiental, tanto na questão visual dos efluentes quanto no impacto negativo causado na fauna e na flora do local que isso acontece, pois a contaminação por corantes interfere na passagem de luz para dentro da água dificultando o crescimento de bactérias, o que promove uma insuficiência da degradação biológica de impurezas (SILVA & OLIVEIRA, 2012).

2.5 Síntese de materiais do tipo MCM-41

No processo de síntese da peneira molecular MCM-41, se faz necessário a utilização de um agente surfactante. Desde a década de 90 vários mecanismos para a formação do MCM-41 foram propostos, sendo que o mais aceito até os dias de hoje é o proposto por Beck e colaboradores no ano de 1992. De acordo com Beck et al., o agente surfactante age como direcionador formando micelas cilíndricas organizadas de forma hexagonal nas quais os ânions de silicatos se depositam, sendo que essa deposição contínua do silicato nessas micelas que dá origem às cadeias poliméricas que formam as paredes inorgânicas do material poroso.

Na figura 2 é mostrado o mecanismo de formação do MCM-41 ao se utilizar o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), como agente surfactante.

Figura 2- Mecanismo de formação da MCM-41

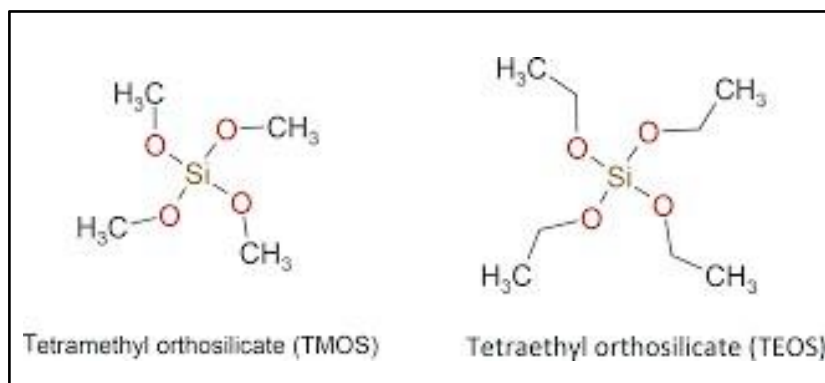


Fonte: DHAL, 2020

A síntese se dá a partir da formação das micelas pelo agente direcionador, e após a sua organização na forma hexagonal, tem-se a disposição das fontes de sílica e alumina formando as cadeias poliméricas. Após total formação das cadeias, o processo de síntese será finalizado com a remoção do material direcionador a partir da calcinação resultando na obtenção do Al-MCM-41 (SANTOS, 2015).

O material mesoporoso MCM-41 foi originalmente sintetizado a partir da utilização de organossilicatos como fonte de silício sendo os mais comuns o tetraetilortossilicato TEOS e o tetrametilortossilicato o TMS representados na figura 3.

Figura 3 - Organossilicatos utilizados como fonte de silício (TEOS e TMOS)



Fonte: <http://polymerdatabase.com>

O material mesoporoso MCM-41 também pode ser obtido por meio de reagentes inorgânicos, como silicato de sódio (Na_2SiO_3), aluminato de sódio (NaAlO_2), isopropóxido de alumínio ou sílica. Porém, esses materiais que são usados na síntese de MCM-41 são geralmente caros, além de causar um impacto ambiental negativo (DU & YANG, 2012). É nesse contexto que a busca por materiais de menor custo e maior sustentabilidade se iniciou. Uma forma alternativa para a produção de compostos ordenados mesoporosos, como a peneira molecular MCM- 41, é a utilização de compostos minerais que apresentam alto teor de silício e alumínio e são considerados de baixo custo e baixo impacto ambiental (DU &YANG, 2012).

2.6 Materiais argilosos como fonte de Silício e Alumínio - Caulim

Dentre todos os materiais inorgânicos cogitados para utilização na produção de compostos mesoporosos e zeólitas um que tem ganhado grande destaque é o caulim, como fonte primária de silício e alumínio a ser utilizado na síntese. Porém, para que seu uso seja feito de forma eficaz é necessário aplicar tratamento térmico ao mesmo, calcinação ($450\text{-}980^\circ\text{C}$), para a formação do metacaulim (JIANG *et al.*, 2012).

Apesar da sua grande importância socioeconômica, a mineração de caulim gera perda na qualidade ambiental do local. O beneficiamento do caulim assim como qualquer outro processo é rodeado de estágios químicos e físicos que levam a formação de dois tipos de rejeitos do minério: o primeiro referente a 10% da produção bruta é composto basicamente por quartzo, e o segundo que representa cerca de 26%, armazenado em grandes lagoas de sedimentação é constituído basicamente por caulinita. Tornando possível a partir desse resíduo a formação de metacaulinita extremamente reativa (MAIA, *et al.*, 2008). Dessa forma, o rejeito do beneficiamento de caulim ainda apresenta em sua composição quantidades de silício e alumínio que tornam a sua utilização viável para a síntese de zeólitas e peneiras moleculares, tornando a síntese destes materiais mais sustentável. A figura 4, apresenta um local de extração de caulim e a figura 5 apresenta um bloco de caulim após a extração.

Figura 4 - Extração de caulim em uma pedreira



Fonte: <https://pt.dreamstime.com>

Figura 5. Bloco de caulim após mineração



Fonte: defatoonline.com. Br

A utilização de caulim como fonte de silício e alumínio foi realizada por MAIA *et al.*, 2007 na síntese da zeólita A, utilizando caulim de rejeito de uma indústria de beneficiamento de caulim. HILDEBRANDO *et al* (2012) também utilizou caulim na síntese da zeólita do tipo faujasita. MELO (2009) e PAZ *et al* (2010) comprovaram a versatilidade do caulim quanto à síntese das mais diferentes zeólitas, onde MELO conseguiu sintetizar a zeólita tipo 5A enquanto PAZ *et al* sintetizaram a sodalita.

3 METODOLOGIA

3.1 Obtenção do metacaulim

O caulim utilizado foi o da região do Junco do Seridó - PB. Para a obtenção da fase metacaulim foi necessário realizar três diferentes etapas sendo a primeira a desagregação dos torrões de caulim recebidos, seguido da trituração e o peneiramento do material, após isso o material foi calcinado em mufla por 4 horas em temperatura de 700 °C. Por fim, o metacaulim obtido foi submetido a análises de difratometria de raios X.

3.2 Preparação do Material mesoporoso Al-MCM-41

A mistura reacional foi preparada da seguinte forma: em um becker adicionou-se 80 mL de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1\text{MolL}^{-1}$, 0,9512g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e 2g de metacaulim. A mistura reacional preparada foi posta sob agitação magnética por 24 horas, seguidas de 24 horas em repouso. Após esse tempo a mistura foi agitada por 30 minutos, colocada em autoclaves (Figura 6) e levada à estufa pré-aquecida a 100 °C. Os Materiais foram sintetizados em tempos de 48 e 120 horas. Após o tempo, o material foi resfriado, centrifugado e lavado cinco vezes utilizando água destilada. Por fim as amostras foram secas na estufa a 60 °C por cerca de 12 horas e armazenadas em microcubos plásticos para posterior análises.

Figura 6 - Autoclave utilizada para a síntese hidrotérmica do Al-MCM-41



Fonte: Santos, 2015

3.3 Caracterização do Caulim e da peneira molecular Al-MCM-41

3.3.1 Difractometria de raios X

Os materiais metacaulim e a peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 foram analisados em um difratômetro de raios X SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando à uma tensão de 40kV, uma de corrente 30 mA, tempo por passo de 0,60 s e varredura de $2\theta = 0,5^\circ$ à 20° .

3.3.2 Análise Térmica

A análise térmica foi realizada no laboratório CERTBIO/UEPB em um instrumento SDT Q600 V20.9 Build 20, com 15,5 mg de amostra.

3.3.3. Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)

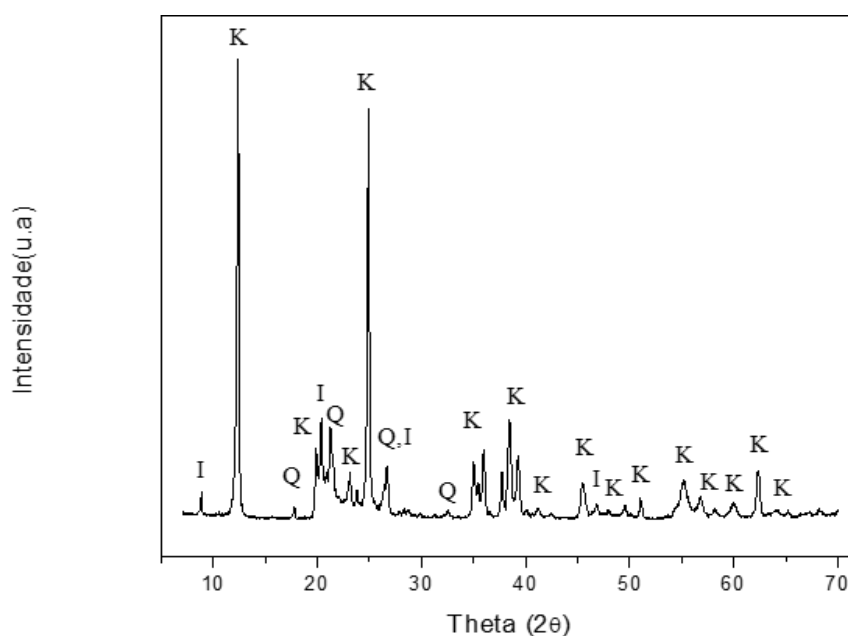
A determinação da composição química foi realizada através da espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-7000, marca Shimadzu, analisados com uma corrente de 30 μA , voltagem de 50 kV, um colimador de 10 (mm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difratometria de raios X

A figura 7 mostra o difratograma de um caulim. Observa-se que a caulinita (K) é o argilomineral predominante na estrutura desse sólido, com alguns picos de quartzo (Q) porém com baixa intensidade.

Figura 7 – Difratomogramas de raios X de uma amostra de caulim

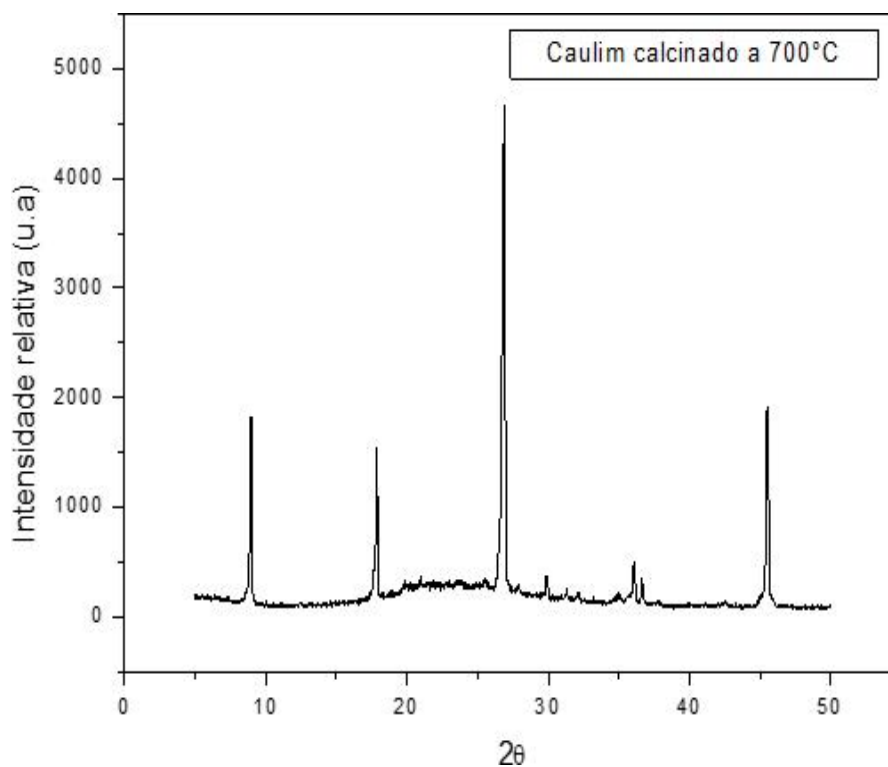


Fonte: OLIVEIRA, 2019.

K – caulinita; Q quartzo; I Ilita.

A figura 8, apresenta o difratograma do caulim de rejeito após calcinação a 700 °C. Quando comparado com a figura 7, nota-se que apesar da estrutura ainda apresentar picos bem definidos, vários deles não são mais visualizados.

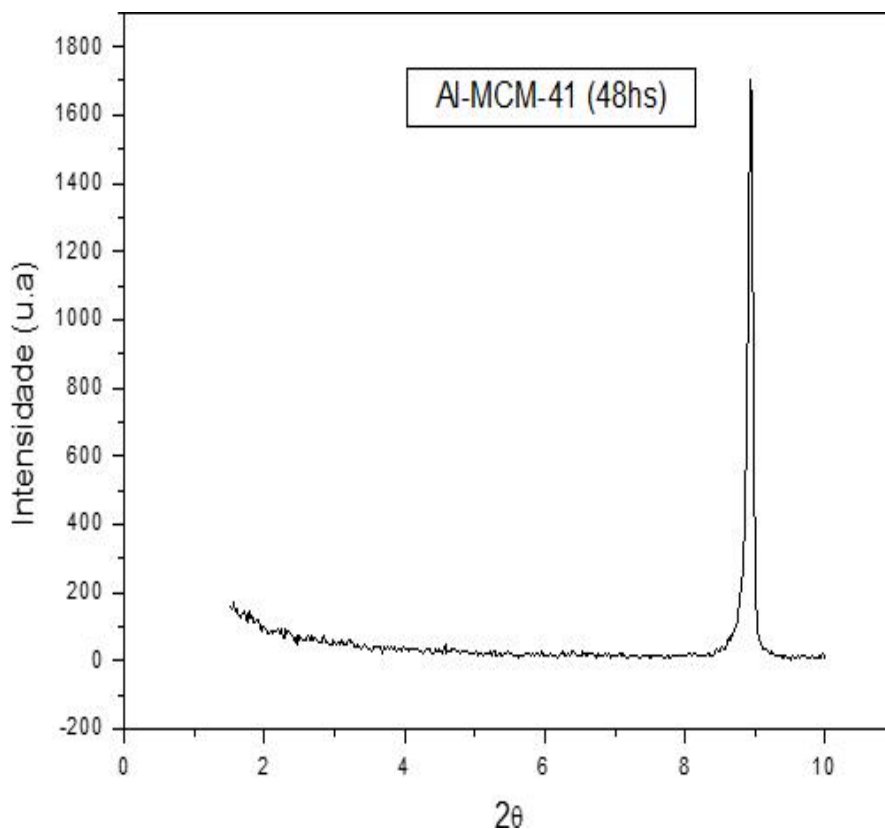
. Figura 8 - Difratoogramas de raios X do caulim calcinado a 700 °C



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

A figura 9 apresenta as amostras de Al-MCM-41 sintetizadas com 48 e 120 horas, respectivamente. É possível observar que a amostra sintetizada com 48 horas ainda não apresenta os picos característicos da fase MCM-41. No entanto, em comparação com DRX do caulim calcinado (Figura 7), a mesma apresenta uma diminuição na intensidade do pico em $2\theta = 8,78^\circ$.

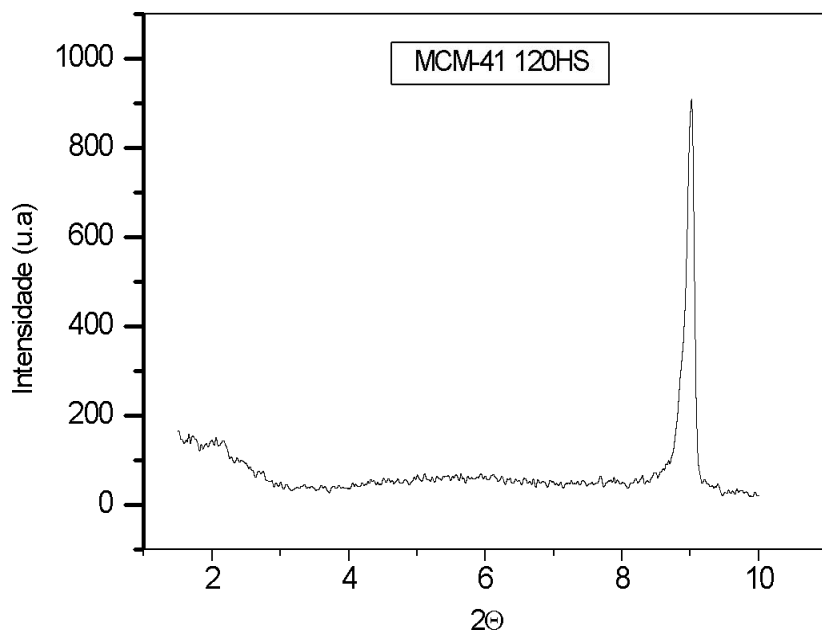
Figura 9 - Difratoograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41 sintetizado com 48 horas



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

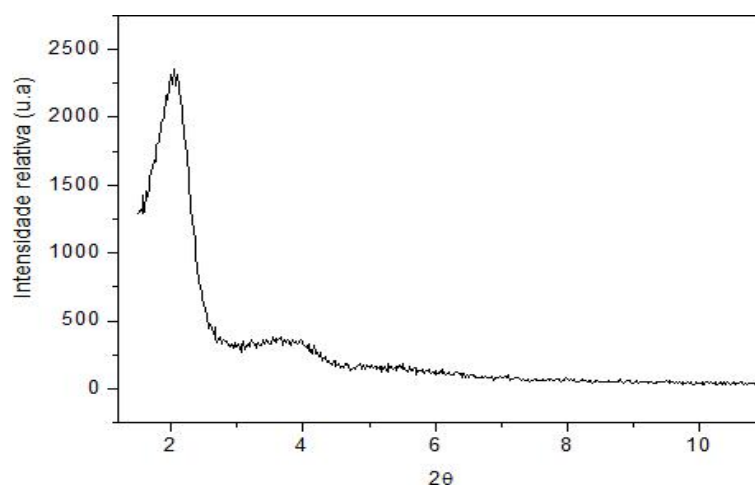
Na Figura 10, que apresenta o DRX da amostra de Al-MCM-41 com 120 horas de síntese e a figura 10, o DRX de uma amostra de Al-MCM-41 sintetizada por PEREIRA (2010). Observa-se que com o aumento no tempo de cristalização de 48 para 120 horas (figura 9) há uma diminuição mais acentuada na intensidade do pico em $2\theta = 8,78^\circ$ e nota-se o início do aparecimento, discreto, da fase MCM-41 na faixa em $2\theta = 2$ e 6° , dando indícios da potencialidade de utilização do caulim de rejeito como fonte alternativa de substituição de silício e alumínio para a formação da estrutura mesoporosa Al-MCM-41.

Figura 10 - Difratoograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41 sintetizado com 120 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Figura 11 - Difratoograma de raios X da peneira molecular Al-MCM-41(Pereira, F.A.R., 2010).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

4.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)

A tabela 1 apresenta os resultados da composição química percentual do caulim calcinado a 700 °C e Al-MCM-41.

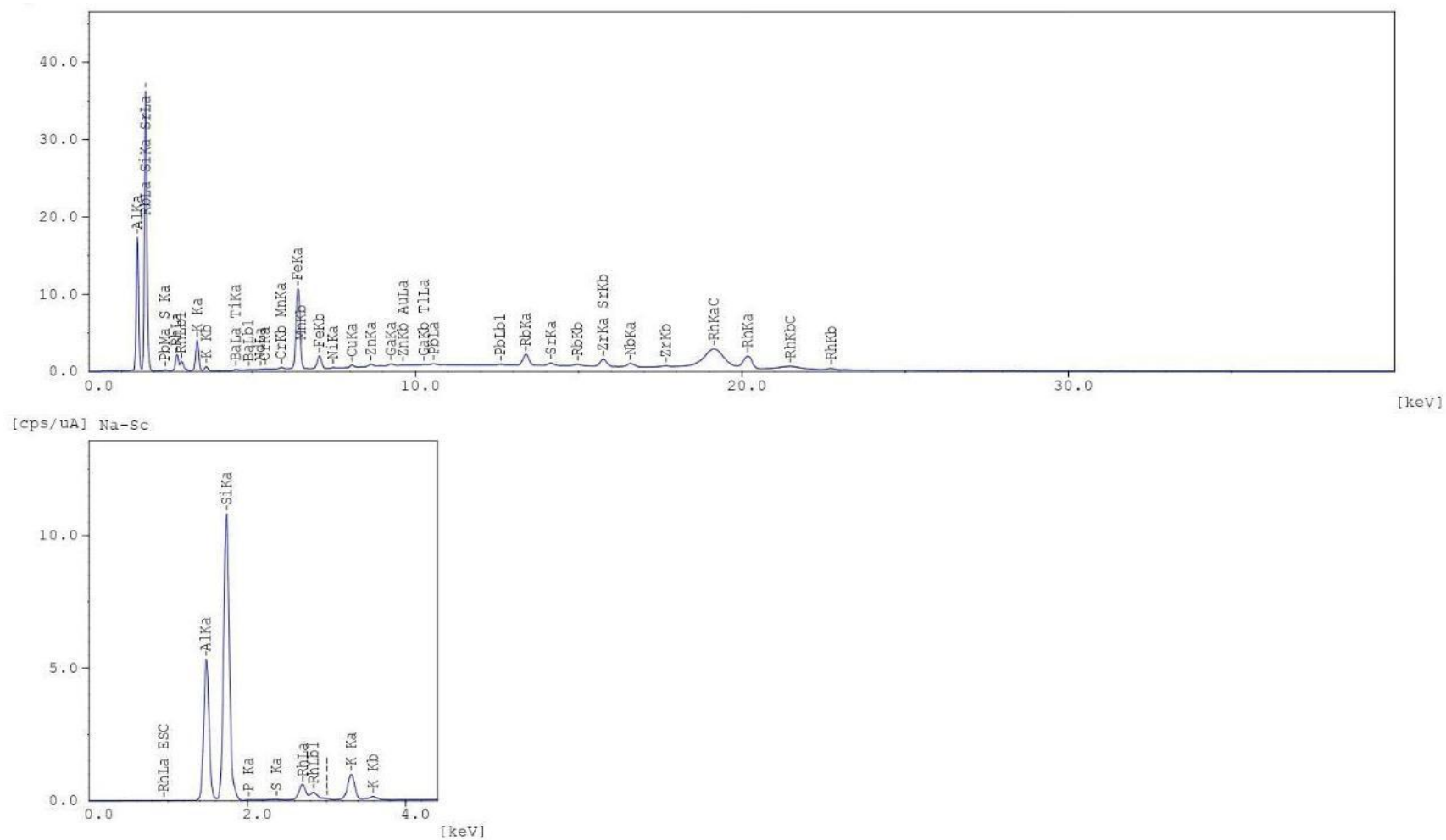
Tabela 1 – Composição química do caulim em percentual de óxidos

ÓXIDOS	PERCENTUAIS (%)	
	CAULIM	Al-MCM-41
SiO ₂	55,896	53,551
Al ₂ O ₃	41,715	43,012
K ₂ O	1,616	2,450
Fe ₂ O ₃	0,523	0,581
outros	0,251	0,407

Fonte:Elaborado pelo autor, 2023.

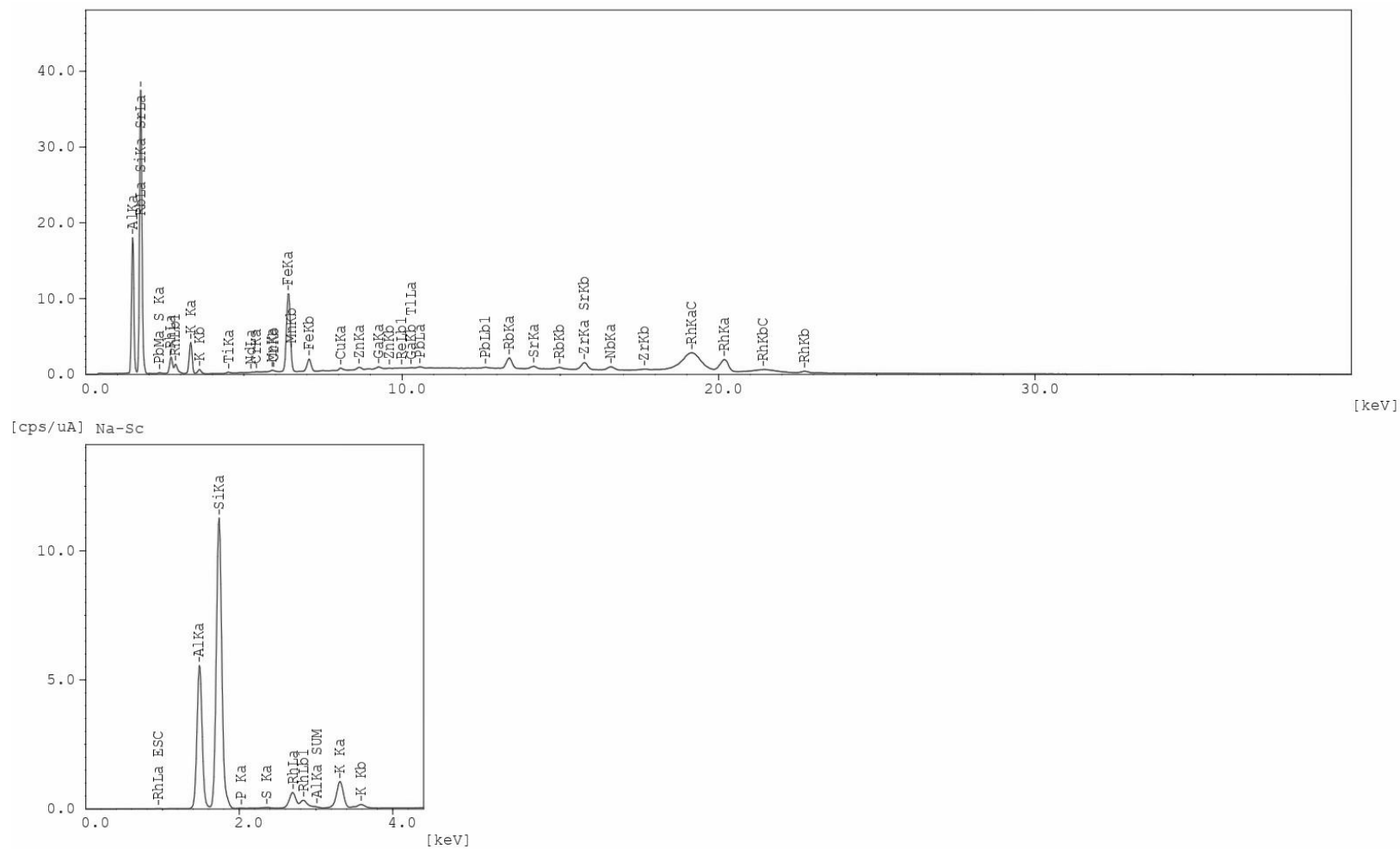
Ao analisar os valores da composição química do rejeito de caulim e da Al-MCM-41, observa-se uma quantidade significativa dos teores de silício e alumínio, e em menor percentual potássio e ferro. Na sequência, as figuras 12 e 13 apresentam a análise completa contendo todos os elementos presentes nas amostras de caulim e também de Al-MCM-41

Figura 12 – Análise da composição química do caulim calcinado a 700 °C



Fonte:Elaborado pelo autor, 2023.

Figura 13– Análise da composição química da amostra de Al-MCM-41

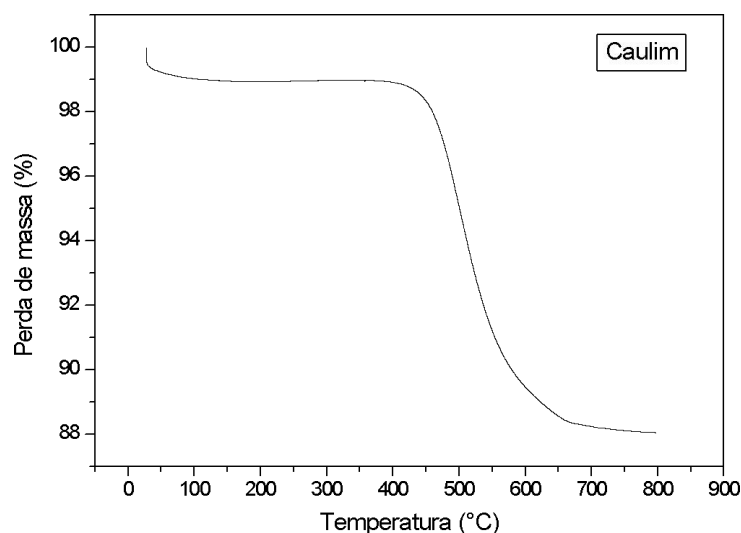


Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

4.3 Análise térmica

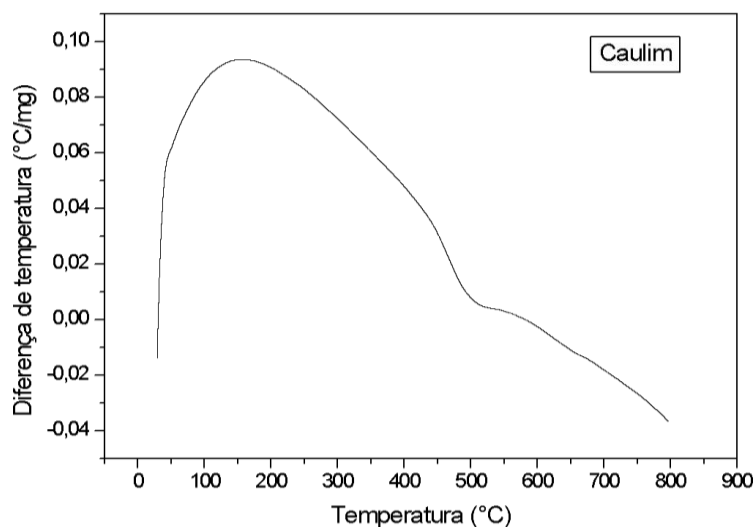
As figuras 14 e 15, apresentam as curvas das análises: termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) do caulim utilizado. Observa-se duas regiões de termodecomposição, característicos desse material: Em aproximadamente 90°C ocorre perda de água adsorvida (<2%) e, em torno de 500 °C é iniciada a perda de água constitucional, finalizando em aproximadamente 662 °C (cerca de 10% de perda de massa).

Figura 14 – Análise termogravimétrica do caulim



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Figura 15 - Análise térmica caulim por diferença de temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados de DRX obtidos nesse trabalho de obtenção da peneira molecular Al-MCM-41 a partir do caulim de rejeito, conclui-se que a substituição por agentes químicos sintéticos por materiais alternativos de fato é possível. Os difratogramas das amostras sintetizadas com aumento no tempo de cristalização de 48 para 120 horas comprovam que o caulim de rejeito pode ser uma fonte alternativa de silício e alumínio na síntese de peneiras moleculares como Al-MCM-41, pois há evidências de crescimento inicial dos picos característicos da fase Al-MCM-41.

REFERÊNCIAS

- BECK, J. S.; VANTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **A new family of mesoporous molecular prepared with liquid crystal templating.** J. Am. Chem. Soc., v. 144, p. 10834-10843, 1992.
- BOND, D. W.; **Heterogeneous Catalysis; Principles and Applications**, 2° ed., Claredon, Oxford, 1987.
- Caulim como matéria-prima para a produção de zeólita. Disponível em: <https://www.defatoonline.com.br/canais/mineracao-industria/mineracao> . acesso em: 06/06/2023
- CIESLA, U.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous materials**, v. 27, p. 131-149, 1999.
- DHAL, P. J.; DASH, T.; HOTA, G. Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies, 2020
- DU, C; YANG, H. investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to AL-MCM-41 mesoporous materials **J. Colloid Interf. Sci.** v.369, p. 216-222. 2012.
- Extração do refratário da argila na pedreira da argila. Disponível em: <https://www.pt.dreamstime.com/abra-pedreira-para-extra%C3%A7%C3%A3o-do-caulim-image101842054>. D. dimitrova, acesso em: 06/06/2023
- HILDEBRANDO E. A.; ANGÉLICA R. S.; NEVES R. F.; VALENZUELA-DIAZ F. **R.Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim.** cerâmica, 2012.
- GIANNETTO, G. P. **Zeolitas: características, Propiedades y Aplicaciones Industriais**, Editorial innovación Tecnológica Edit, 1990.
- GIBSON, L, T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. Chem. Soc. Rev., v.43, p. 5163-5172, 2014.
- JIANG, T.; QI, L.; JI, M.; DING,H.; LI, Y.; TAO, Z.; ZHAO, Q.; Characterization of Y/MCM-41 composite molecular sieve with high stability from Kaolin and its catalytic property. **Appl. Clay. Sci.**, n. 62-63, p. 32-40. 2012.
- KUMAR, P.; MAL., N.; OUMI, Y.; YAMANA, K.; SANO, T. Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicone and aluminium source. **J. Mater. Chem.**, n. 11, p. 3285-3290, 2001.
- MAIA A. A. B.;ANGÉLICA R. S.;NEVES R. F.. **Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim.** Cerâmica 54 p 345-350, 2008
- MAIA A. A. B.; SALDANHA E.; ANGÉLICA R. S.; SOUZA C. A. G.; NEVES R. F.

Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. cerâmica. 2007.

MELO C. R.. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** repositório UFSC 2009.

OLIVEIRA, G.A., **Preparação de pigmento a base de urucum e argila caulim- acompanhamento da fotodecomposição.** – Trabalho de Término de Curso – UEPB,2019.

PAZ S. P. A.; ANGÉLICA R. S.;NEVES R. F.; **Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado.** química nova, 2010.

PEREIRA, F.A.R., **Síntese, caracterização e performance catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação de mestrado, UFPB. João pessoa, 2010.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea,** editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, E. C. **Síntese e caracterização de Al-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno,** v. 1, p. 24-25, 2015.

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P.; Espectrometria de Fluorescência de raios X na determinação de espécies químicas - ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p. 2013

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. **Studies in surface and catalysis,** v.102, p. 1-32, 1996.

SHARIFI, M.; MARSCHALL, R.; WILKENING, M.; WARK, M.; Proton conductivity of ordered mesoporous materials containing aluminum. **J. Power Sources,** n.195, p. 7781-7786, 2010.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para a remoção do azul de metileno de soluções aquosas. Scientia plena, v. 8, n.9, 2012.

Structures of mesoporous M41S materials: MCM-41 (A), MCM-48 (B) and MCM-50 (C). Disponível em <https://www.researchgate.net/figure/Structures-of-mesoporous-M41S-materials-MCM-41-A-MCM-48-B-and-MCM-50>, 2021. acesso em: 06/06/2023

ORTHOSILICATES PROPERTIES AND APPLICATION. Disponível em :

<https://www.polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Orthosilicates.html>. -
acesso em: 06/06/2023

XRD patterns of MCM-41 and NH₂-MCM-41. Disponível em:
https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-MCM-41-and-NH-2-MCM-41_fig1_265513107. Acesso em: 10/06/2023.

ZHOUA, C.; GAOA, Q.; LUOA, W.; ZHOUA, Q.; WANGA, H.; YANA, C.; DUANA,
Preparation, Characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous
AL- MCM-41 from coal fly ash J. Taiw. Int. Chem. Eng. N.52, p. 147-157,2015.