



**REJEITO DE CAULIM E CAULIM ESTÉRIL AMAZÔNICOS
COMO FONTES DE Si E Al NA OBTENÇÃO DE SAPO-34:
SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO, INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E
APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE CORANTE**

Darllan do Rosario Pinheiro

Belém-PA

2021



**REJEITO DE CAULIM E CAULIM ESTÉRIL AMAZÔNICOS
COMO FONTES DE Si E Al NA OBTENÇÃO DE SAPO-34:
SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO, INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E
APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE CORANTE**

Darllan do Rosario Pinheiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz
Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro (*in memorian*)

Belém

2021

“REJEITO DE CAULIM E CAULIM ESTÉRIL AMAZÔNICOS COMO FONTES DE Si E Al NA OBTENÇÃO DE SAPO-34: SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO, INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE CORANTE”

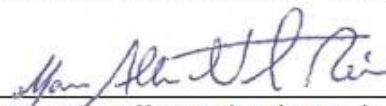
Darllan do Rosario Pinheiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA – PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



Prof. Simone Patricia Aranha da Paz, D.Sc.
(PRODERNA/ITEC/UFPA-Orientadora)



Prof. Marcos Allan Leite dos Reis, D.Sc.
(PRODERNA/ITEC/UFPA- Membro Interno)



Prof. Lênio Jose Guerreiro de Faria, D.Sc.
(PRODERNA/ITEC/UFPA- Membro Interno)



Prof. Sibebe Berenice Castellã Pergher, D.Sc.
(UPRN – Membro Externo)



Prof. Karim Sapag, D.Sc.
(UNSL – Argentina – Membro Externo)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P654r Pinheiro, Darllan do Rosario.
REJEITO DE CAULIM E CAULIM ESTÉRIL
AMAZÔNICOS COMO FONTES DE Si E Al NA OBTENÇÃO
DE SAPO-34: SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO, INFLUÊNCIA DE
IMPUREZAS E APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE CORANTE /
Darllan do Rosario Pinheiro. — 2021.
213 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof^a. Dra. Simone Patricia Aranha da Paz
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2021.
1. rejeito. 2. caulim flint. 3. caulinitico. 4. SAPO-34. 5.
síntese. I. Título.

CDD 666.3

Dedico este trabalho a Maria de Nazaré (*in memoriam*) e Paulo Costa (*in memoriam*) por sempre incentivarem e acreditarem que meus sonhos seriam possíveis. A minha filha Marina Pinheiro, que me fortalece com seu sincero amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela inspiração, saúde e dom da vida.

Ao Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro (*in memoriam*) pela confiança, oportunidade, pelos conhecimentos passados, pela amizade e por todas as contribuições que fez em minha vida profissional. O senhor me acolheu no momento em que meu lado profissional estava estático/desacreditado. Há um Darllan, triste profissionalmente antes do senhor e um completamente diferente depois, me reencontrei. Espero de certa forma estar honrando o senhor finalizando esta tese e os artigos que nela constam. Muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pelas grandes contribuições que estão nesta tese. Agradeço os ensinamentos e principalmente por estar ao meu lado dando força quando mais precisei principalmente nesta reta final. Os conselhos e palavras amigas foram muitos. Tenho muito respeito ao senhor. Muito obrigado.

A profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz pelo apoio, orientação e contribuição para a realização e finalização desta tese. Entendo que não é fácil orientar um aluno “no meio do caminho”. Apesar do pouco tempo os ensinamentos foram muitos principalmente baseados em princípios e rigor na metodologia científica, o entendimento da importância de se entregar para doar o melhor em busca dos melhores resultados. Muito obrigado por me acolher em um momento de incerteza. Serei sempre grato.

A minha mãe Maria de Nazaré do Rosário da Costa (*in memoriam*). Sei que estaria transbordando de felicidade ao ver onde o filho (“cabeçudo” como carinhosamente me chamava) conseguiu chegar. Creio que o orgulho seria imenso, pois a senhora fez de tudo para que não me faltasse o que considerava o mais importante para o meu crescimento, que foi a educação. Todos os ensinamentos passados pela senhora contribuíram para este momento de vitória, assim como os que virão pela frente. Amo a senhora.

Ao meu pai/padrasto Paulo Nazaré Baltazar da Costa (*in memoriam*) que junto com minha mãe contribuiu para este momento. Sempre guardo na lembrança o choro pelo telefone quando eu liguei pra falar que havia passado no vestibular. Com certeza estaria muito feliz, pois o “caçula” chegou longe. Amo o senhor.

Aos meus avós Maria da Batalha Ferreira do Rosário (*in memoriam*) e Lázaro Corrêa da Costa (*in memoriam*) parte do que sou como pessoa devo a vocês e aos meus pais. Amo vocês.

A Alice dos Prazeres Pinheiro, mãe de minha filha, a qual tive e continuo tendo a felicidade de tê-la ao meu lado com a sua amizade e companheirismo. Agradeço por ter estado ao meu lado nos momentos alegres e principalmente quando precisei de um “colo” nos momentos mais difíceis. Foram muitos. Obrigado também pelas contribuições que você deu para este trabalho. Deixo aqui registrado minha admiração pela mulher que você é. Amo você.

A minha princesa Marina Pinheiro Pinheiro que me fortalece com seu amor sincero e com seu carinho. Que mesmo na sua inocência me ensina a cada dia a melhorar como ser humano. Deixo aqui registrado o que você falou um dia “meu pai será doutor, mas não como médico. Será doutor em ciência de engenharia”. E esse dia chegou filha. Amo você.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Catálise e Biocatálise (LCB), LAMPS, Laboratório de síntese (LASIN) e mais recentemente do LCM todos localizados na UFPA, aos quais tenho total respeito e carinho. Não citarei nomes por que sempre fica faltando um e vocês se magoam muito rápido.

Ao CNPQ, pela concessão de bolsa de estudo, que viabilizou o desenvolvimento deste estudo.

Por fim reconheço aqui toda a minha gratidão pelas pessoas envolvidas de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

REJEITO DE CAULIM E CAULIM ESTÉRIL AMAZÔNICOS COMO FONTES DE Si E Al NA OBTENÇÃO DE SAPO-34: SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO, INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS E APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE CORANTE

Darllan do Rosario Pinheiro

Orientadora: Profa. Dra Simone Patricia Aranha da Paz / Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Rejeito de caulim proveniente de lagoas de sedimentação da indústria de caulim para cobertura de papel e caulim estéril ou *flint* pertencentes à mesma mina, na região do Capim, no nordeste do Pará, foram utilizados na síntese da peneira molecular SAPO-34. Os materiais precursores e aqueles produzidos foram caracterizados por: DRX, FRX, TG-DSC-DTG, FTIR, ASE_{BET} e MEV. Primeiramente, foi avaliada a utilização do R-metacaulim como precursor variando a relação SiO_2/Al_2O_3 na formulação da peneira molecular SAPO-34. O ajuste no valor dessa relação molar mostrou um efeito positivo na formação da zeólita pretendida, que apresentou formação da estrutura CHA, em menor tempo e com boa estabilidade térmica. Já em relação à utilização do F-metacaulim foi avaliado o efeito da quantidade de SDA e tempo de cristalização (nucleação e crescimento dos cristais) na formação da estrutura CHA e, posteriormente, aquele produto zeolítico formado com menor quantidade de SDA foi utilizado para uma avaliação de detalhe, em que se estudou a influência das impurezas do tipo íons de Fe e Ti. Os resultados revelaram efeito positivo da maior quantidade de SDA na formação da SAPO-34 (CHA), porém em menor tempo e, conseqüentemente, contribuição na distribuição de Si na estrutura. Na comparação dos produtos zeolíticos derivados de F-metacaulim e um padrão caulínítico de alta pureza, o produto zeolítico obtido a partir do estéril caulínítico apresentou resistência térmica onde o padrão DRX do produto calcinado manteve o perfil difratométrico CHA, porém com redução de cristalinidade. Foi observado também que antes da calcinação o produto zeolítico obtido com F-metacaulim apresentou um deslocamento para um ângulo 2θ ($^\circ$) menor, indicando aumento da distância interplanar tendo como referência o plano d_{101} , possivelmente devido a interferências das impurezas presentes (íons Fe e Ti), porém após a calcinação para decomposição do SDA este deslocamento não foi evidenciado, desta forma indicando interferência do SDA utilizado. Aquele produto considerado o melhor, com base em parâmetros cristaloquímicos, foi utilizado na avaliação de desempenho em adsorção de azul de metileno, o qual mostrou boa capacidade de adsorção. Na avaliação da cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,998$) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A otimização da síntese utilizando rejeito através do planejamento de experimento Box-Behnken e metodologia de superfície de resposta. Concluiu-se que a utilização de rejeito e/ou caulim *flint* amazônicos é viável para produção da zeólita SAPO-34 (CHA).

Palavras-chave: rejeito, caulim *flint*, caulínítico, SAPO-34, adsorção, síntese.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

AMAZONIAN STERILE KAOLIN AND KAOLIN WASTE AS SOURCES OF Si AND Al IN OBTAINING SAPO-34: SYNTHESIS, OPTIMIZATION, IMPURITY INFLUENCE AND APPLICATION IN DYE ADSORPTION

Darllan do Rosario Pinheiro

Advisor: Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz / Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Kaolin waste from kaolin industry sedimentation ponds for paper and sterile kaolin or flint belonging to the same mine, in the Capim region, in northeastern Pará, were used in the synthesis of the SAPO-34 molecular sieve. The precursor materials and those produced were characterized by: DRX, FRX, TG-DSC-DTG, FTIR, ASEBET and MEV. First, the use of R-metakaolin as a precursor was evaluated, varying the $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the formulation of the SAPO-34 molecular sieve. The adjustment in the value of this molar ratio showed a positive effect on the formation of the desired zeolite, which showed formation of the CHA structure, in less time and with good thermal stability. In relation to the use of F-metakaolin, the effect of the amount of SDA and crystallization time (nucleation and crystal growth) on the formation of the CHA structure was evaluated and, later, that zeolitic product formed with less amount of SDA was used for a detail evaluation, in which the influence of Fe and Ti ions type impurities was studied. The results revealed a positive effect of the greater amount of SDA in the formation of SAPO-34 (CHA), but in a shorter time and, consequently, contribution in the Si distribution in the structure. When comparing the zeolitic products derived from F-metakaolin and a high purity kaolinitic pattern, the zeolitic product obtained from the kaolinitic sterile showed thermal resistance where the calcined product's DRX pattern maintained the CHA diffractometric profile, but with reduced crystallinity. It was also observed that before calcination, the zeolitic product obtained with F-metakaolin showed a smaller displacement to a 2θ ($^\circ$) angle, indicating an increase in the interplanar distance with reference to the d_{101} plane, possibly due to interferences of the present impurities (Fe and ions). Ti), however after the calcination for decomposition of the SDA this displacement was not evidenced, thus indicating interference of the SDA used. That product considered the best, based on crystallochemical parameters, was used in the performance evaluation in methylene blue adsorption, which showed good adsorption capacity. In the evaluation of the adsorption kinetics, the pseudo-second order model ($R^2 = 0.998$) was the one that best fit the experimental data. The optimization of the synthesis using tailings through the planning of Box-Behnken experiment and response surface methodology. It was concluded that the use of Amazon waste and/or flint kaolin is viable for the production of SAPO-34 zeolite (CHA).

Keywords: waste, flint kaolin, SAPO-34, adsorption, synthesis.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	14
LISTA DE TABELAS	17
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Geral.....	18
1.2 Justificativa.....	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Geral.....	21
2.1.1 Específicos	21
3 REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1 Zeólitas	22
3.2 Caulim.....	24
3.2.1 Estado da arte: Aplicação de caulim, caulim <i>flint</i> e rejeito de caulim em síntese zeolítica	24
3.2.2 Caulim: Fundamentos	26
3.2.2.1 Caulim <i>flint</i> ou caulim duro ou caulim estéril.....	27
3.2.2.2 Beneficiamento do caulim e geração do rejeito de caulim.....	29
3.3 Silicoaluminofosfatos (SAPO's)	30
3.3.1 Estado da arte: Síntese de SAPO-34 fontes de Si e Al.....	30
3.3.2 Síntese de SAPO	32
3.3.3 SAPO-34	34
3.3.3.1 Caracterização da SAPO-34.....	35
3.3.3.1.1 Difração de raios-X	35
3.3.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
3.3.3.1.3 Análise térmica.....	39
3.3.3.1.4 Espectroscopia no infravermelho	40
3.4 Planejamento e otimização de experimentos.....	41

3.4.1 Estado da arte: Utilização de planejamentos experimentais para síntese de zeólita	41
3.4.2 <i>Box-Behnken design (BBD)</i>	42
3.4.3 Metodologia de superfície de respostas (MSR)	43
3.4.4 Função desejabilidade	44
3.5 Adsorção	44
3.5.1 Estado da arte: Aplicação de zeólitas em adsorção	44
3.5.2 Adsorção: Fundamentos	45
3.5.2.1 Cinética de Adsorção	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais	48
4.2 Métodos	48
4.2.1 Síntese hidrotermal.....	48
4.2.1.1 Rejeito de caulim como matéria-prima na síntese de SAPO-34	48
4.2.1.2 Caulim <i>flint</i> como matéria-prima na síntese de SAPO-34	49
4.2.2 Técnicas de caracterização	50
4.3 Otimização da síntese com rejeito de caulim	52
4.3.1 <i>Box-Behnken design</i>	52
4.3.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR).....	54
4.3.3 Otimização simultânea (função desejabilidade).....	54
4.4 Estudo da adsorção de azul de metileno com o produto obtido com caulim estéril	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Caracterização do caulim <i>flint</i> e rejeito de caulim	56
5.2 Rejeito de caulim para obtenção de sapo-34: estudo preliminar	59
5.2.1 Avaliação da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e tempo de cristalização	59
5.3 Rejeito de caulim para obtenção de sapo-34: otimização da síntese	66
5.3.1 Caracterização dos produtos de síntese	66

5.3.2 Análise experimental do processo de síntese de SAPO-34.....	72
5.3.2.1 Influência das variáveis de entrada na resposta cristalinidade relativa (%)	73
5.3.2.1.1 Estimativa dos efeitos, dos coeficientes de regressão e análise de superfície de resposta	73
5.3.2.1.2 Qualidade do modelo proposto para a resposta cristalinidade relativa (%)	76
5.3.2.2 Influência das variáveis de entrada na Perda de massa (%).....	78
5.3.2.2.1 Estimativa dos efeitos, dos coeficientes de regressão e análise de superfície de resposta	78
5.3.2.2.1 Qualidade do modelo proposto para a resposta Perda de massa (%)	82
5.3.2.3 Influência das variáveis de entrada na Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}).....	83
5.3.2.3.1 Estimativa dos efeitos, dos coeficientes de regressão e análise de superfície de resposta	83
5.3.2.3.1 Qualidade dos modelos propostos para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})	86
5.3.3 Resumo dos modelos matemáticos propostos.....	89
5.3.4 Otimização simultânea por função desejabilidade	90
5.3.5 Caracterização detalhada com base em respostas de BBD e análise de cluster	92
5.4 Caulim <i>flint</i> na obtenção de SAPO-34: influência de impurezas e aplicação em adsorção de corante	97
5.4.1 Ensaio preliminar: Efeito do SDA e tempo na cristalinidade	97
5.4.2 Efeitos de impurezas do tipo Fe e Tin a formação da SAPO-34.....	103
5.4.3 Adsorção de corante	106
5.5 Caracterização textural	110
6 CONCLUSÃO.....	114
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS	116

APÊNDICE A	128
APÊNDICE B.....	134
APÊNDICE C	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit - SBU). Fonte: Breck 1973.....	23
Figura 2. Esquema geral de construção das estruturas das zeólitas.....	23
Figura 3. Estrutura da caulinita	26
Figura 4. Caulim estéril ou flint	28
Figura 5. Perfil geológico esquemático da região do Capim.....	29
Figura 6. Lagoas de sedimentação rejeito de caulim.....	30
Figura 7. Autoclave de aço com revestimento interno de teflon.	32
Figura 8. Estrutura CHA.....	35
Figura 9. Padrão DRX para SAPO-34.....	36
Figura 10. Padrões de DRX dos produtos com diferentes conteúdos de metacaulim. ...	37
Figura 11. Padrões de DRX das amostras sintetizadas com diferentes tempos de cristalização	38
Figura 12. MEV: 0.25Si (a), 0.50Si (b), 0.75Si (c), 1.00Si (d), 1.25Si (e), 1.50Si (f), 1.75Si (g) and 2.00Si (h).	39
Figura 13. Perfil TG-DTA da MESO-SAPO-34-48 sintetizada.....	40
Figura 14. Espectros FT-IR das amostras sintetizadas.	41
Figura 15. Esquema do desenvolvimento da tese.....	47
Figura 16. a) caulim <i>flint</i> ; b) rejeito de caulim.	48
Figura 17. DRX caulim estéril.....	57
Figura 18. DRX do rejeito de caulim.	57
Figura 19. DRX do caulim beneficiado	
Figura 20. TGA-DSC do rejeito de caulim.	59
Figura 21. DRX das amostras sintetizadas sem ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	60
Figura 22. % fase formada em função do tempo de cristalização.	60
Figura 23. MEV amostra sem ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizada a 72 h...	61
Figura 24. DRX das amostras sintetizadas com ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	61
Figura 25. Amostra sintetizada a 72 h com ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	62
Figura 26. Micrografias das amostras com ajuste da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 5 h; (b) 15 h; (c.1; c.2) 48 h, and (d.1; d.2) 72 h.	63
Figura 27. Cristalinidade (%) em função do tempo.....	63

Figura 28. TG 72 h com ajuste.	64
Figura 29. DRX da amostra sintetizada a 72 h com ajuste sem a calcinação e depois da calcinação.	65
Figura 30. MEV do produto calcinado.	65
Figura 31. DRX das amostras sintetizadas.	66
Figura 32. Discriminação dos grupos: Dendrograma. <i>Cluster 1</i> (azul); <i>Cluster 2</i> (verde); <i>Cluster 3</i> (cinza).	67
Figura 33. Análise de componente principal – PCA.	67
Figura 34. DRX runs mais representativas: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza). Tryd = Tridimita	69
Figura 35. FTIR: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza).	70
Figura 36. TG: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza).	71
Figura 37. DSC: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza).	72
Figura 38. Gráfico de Pareto para a resposta cristalinidade relativa (%)	74
Figura 39. Superfícies e curvas de nível para a resposta Cristalinidade Relativa (%). ..	75
Figura 40. Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Cristalinidade Relativa (%): a- resíduos versus valores preditos; b- resíduos versus valores observados; c- resíduos padronizados versus valores observados; d- probabilidade normal dos resíduos.	77
Figura 41. Gráfico de Pareto para a resposta Perda de massa (%)	80
Figura 42. Superfícies e curvas de nível para a resposta Perda de massa (%)	80
Figura 43. Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Perda de massa (%): a- resíduos versus valores preditos; b- resíduos versus valores observados; c- resíduos padronizados versus valores observados; d- probabilidade normal dos resíduos	83
Figura 44. Gráfico de Pareto para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})	86
Figura 45. Distribuições dos resíduos em função dos valores preditos e observados.	87
Figura 46. Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) considerando ambos os modelos.	87
Figura 47. Superfícies e curvas de nível para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})	88
Figura 48. Gráfico da função desejabilidade.	91
Figura 49. <i>Runs</i> 13 e 5: a) DRX; b) FTIR; c) Perda de massa (%); d) Derivada curva DSC runs 13 e 5.	93

Figura 50. Síntese como função do tempo: a) DRX; b) DSC pico exotérmico (~985 °C); C) Derivada DSC; d) Perda de massa (%). Bay = Baierita; Ant = Anatásio.....	95
Figura 51. a) DRX pós-DSC; b) DRX amostras calcinadas a 1000 °C por 2 h. Try = Tridimita; δ -Al ₂ O ₃ = alumina de transição; Q = Quartzo.	97
Figura 52. $x = 0.5$; tempo de cristalização = 5, 15 e 24 h.....	98
Figura 53. $x = 1$: a) tempo de cristalização = 5 e 15 h; b) tempo de cristalização = 24 h.	99
Figura 54. $x = 2$: a) tempo de cristalização = 5 e 15 h; b) tempo de cristalização = 24 h.	100
Figura 55. Curva de cristalinidade.....	102
Figura 56. TG, DTG e DSC das amostras.	103
Figura 57. Comparação dos produtos sintetizados: DRX S-PK e S-FK; b) DRX S-PK- Calcinado e S-FK-Calcinado.	105
Figura 58. MEV: (a) S-PK-Calcinado e (b) S-FK-Calcinado.	106
Figura 59. a) Efeito da massa na remoção % e capacidade de adsorção; b) Efeito do pH na remoção % e capacidade de adsorção; c) Efeito da concentração inicial.	108
Figura 60. a) Pseudo-primeira ordem; b) pseudo-segunda ordem; c) disusão intrapartícula.....	109
Figura 61. Isoterma N ₂ a 77 K SAPO-34 sintetizado a partir de metacaulim flint. Condições de desgaseificação: 300 °C por 6 h	111
Figura 62. Isoterma N ₂ a 77 K SAPO-34 sintetizado a partir de metacaulim de rejeito de caulim. Condições de desgaseificação: 300 °C por 6 h	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação quanto à estrutura.	24
Tabela 2. Síntese de zeólitas a partir de caulim, rejeito e caulim estéril.	25
Tabela 3. Publicações relacionadas a síntese de SAPO-34.	30
Tabela 4. Estruturas dos SAPO's	32
Tabela 5. Modelos de substituição.	34
Tabela 6. Ângulos de Bragg, com sua respectiva distância interplanar, planos hkl e intensidades relativas (IR).....	36
Tabela 7. Variáveis codificadas.	43
Tabela 8. Matriz experimentos para um projeto Box-Behnken (3 fatores e 3 níveis).....	43
Tabela 9. Escala de desejabilidade segundo Lazic (2004).	44
Tabela 10. Variáveis originais e codificadas.....	53
Tabela 11. Matriz experimental Box-Behnken design.	53
Tabela 12. Composição química dos precursores.	58
Tabela 13. Matriz experimental Box-Behnken com variáveis originais e codificadas.	72
Tabela 14. Efeito estimado e coeficientes de regressão para a resposta cristalinidade relativa (%)	73
Tabela 15. Análise de variância (ANOVA) para cristalinidade relativa (%) a partir do projeto Box-Behnken.....	74
Tabela 16. Efeito estimado e coeficientes de regressão para a resposta Perda de massa (%).....	78
Tabela 17. Análise de variância (ANOVA) para Perda de massa (%) a partir do projeto Box- Behnken.....	79
Tabela 18. Efeito estimado e coeficientes de regressão para a resposta Entalpia formação de alumina de transição ($J.g^{-1}$)	84
Tabela 19. Análise de variância (ANOVA) para Entalpia de formação de alumina de transição ($J.g^{-1}$) a partir do projeto Box-Behnken.....	85
Tabela 20. Modelos matemáticos propostos	90
Tabela 21. Parâmetros assumidos para a desejabilidade global.	90
Tabela 22. Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.	110
Tabela 23. Dados da caracterização textural	111

1 INTRODUÇÃO

Nesta seção será apresentada a temática geral da tese (síntese de SAPO-34), a justificativa e os objetivos.

1.1 Geral

Silicoaluminofosfatos (SAPO's) são peneiras moleculares que apresentam acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica podendo ser utilizados em processos catalíticos como Methanol-to-Olefins (MTO) e Ethanol-to-Olefins (ETO), apresentando tamanho de poros bem definidos e pequenos canais que são características favoráveis à sua utilização em adsorção de gases como CO₂ e CH₄ (Sun *et al.*, 2018; Xing *et al.*, 2019).

Dentro desta classe de SAPO's destacam-se as zeolitas SAPO-5, SAPO-11, SAPO-18, SAPO-44 e SAPO-34 com larga aplicação industrial e largamente estudada. Em particular a SAPO-34 por apresentar uma força ácida moderada de seus sítios e excelente estabilidade térmica tem sido estudada ao longo dos anos seja do ponto de vista da sua aplicação ou para avaliar as condições de síntese para a sua produção (Herrero *et al.*, 2017; Xing *et al.*, 2019).

Destacando os trabalhos publicados tendo a síntese como principal objetivo pode ser observado que a SAPO-34 é formada, em geral, por meio de síntese hidrotermal a partir de fontes de silício, alumínio, fósforo e um agente direcionador de estrutura, os chamados SDA's. Em sua maioria os estudos que avaliam a síntese desta peneira molecular utilizam como fontes de silício e alumínio substâncias com pureza considerável como: sílica sol, aerosil e silicatos como fontes de silício e boehmita, pseudoboehmita, isopropóxido de alumínio e hidróxido de alumínio como fontes de alumínio (Sun *et al.*, 2018; Doan *et al.*, 2019; Xing *et al.*, 2019). Em menor número estão publicações que apresentam fontes alternativas para a síntese de SAPO-34 que utilizam como precursores, por exemplo: cinza volante, caulim de minas de carvão, casca de arroz como fonte de Si, entre outros (Ma Shoutao *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019).

Neste sentido estudos que promovam a utilização de fontes alternativas para a produção de SAPO-34 se tornam importantes, por questões econômicas e ambientais visto que os precursores padrão de Si Al apresentam toxicidade e apresentam custo elevado na aquisição.

1.2 Justificativa

O Brasil destaca-se por sua potencialidade mineral, em especial a região amazônica desenvolve uma intensa exploração e transformação de seus recursos minerais principalmente para atender o mercado externo. Dentre esses produtos destacam-se: ferro, bauxita, manganês, ouro, caulim, entre outros.

O caulim é um destes recursos, e em âmbito nacional a sua exploração no estado do Pará ganha destaque devido o estado possuir um dos mais importantes depósitos de caulim e por ser o principal produtor brasileiro de caulim de alta qualidade para atender a indústria do papel. Além disso, o estado do Pará é um dos principais exportadores de produtos de extração e transformação mineral, sendo o caulim um destes produtos, sendo no ano de 2020 o sexto maior produto mineral da região a ser exportado com maior lucratividade, cerca de US\$ 119 milhões (Hildebrando, 2012; Simineral, 2020).

Esse destaque em termos de exportação demonstra a importância deste mineral para a economia nacional e regional, porém no beneficiamento de caulim, no Pará, três tipos de rejeitos são gerados: o primeiro é considerado por alguns autores como rejeito de mina uma vez que não é economicamente viável para o processo químico posterior e é retirado para a lavra do caulim viável economicamente e posteriormente é realocado na própria mina (caulim *flint* ou duro), o segundo constituído de partículas grosseiras, proveniente da etapa de desareamento que são repostas no próprio local da lavra e o terceiro é armazenado em volumosas lagoas de sedimentação, sendo este proveniente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem. Nota-se que todos estes materiais são constituídos de caulim, porém diferem na granulometria, teor de óxidos (principalmente óxidos de Fe e Ti) e presença de quartzo (Hildebrando, 2012; Moraes, 2014).

Destacando o primeiro e o terceiro (caulim *flint* e rejeito de caulim de lagoas de sedimentação, respectivamente) pesquisadores buscam destiná-los para outra aplicação que não seja diretamente ao do mercado consumidor padrão destas indústrias que o beneficiam, mas com a finalidade de reduzir o impacto que estes materiais têm sobre o meio ambiente, bem como agregar valor aos mesmos. Destacam-se aqui as pesquisas voltadas para síntese de zeólitas que foram desenvolvidas na região (sodalita, faujasita, zeólita A, por exemplo) e na síntese de catalisadores (utilização de metacaulim obtido

de caulim *flint* como catalisador em reações de esterificação de Eugenol). Além dessas aplicações diretas em síntese e catálise, outros trabalhos utilizam estes materiais sintetizados a partir destes rejeitos para estudos de remoção (adsorção) de contaminantes provenientes de efluentes industriais, a qual se destaca os efluentes gerados pela indústria têxtil, que também são um problema ambiental quando destinados para o ambiente sem o tratamento adequado.

Em referência ao setor têxtil, o Brasil destaca-se uma vez que é um dos poucos países que detém toda a cadeia produtiva neste setor, desde a produção das fibras à produção das roupas (etapas gerais: produção da fibra, fiação, tecelagem, tingimento, lavanderia, confecção e varejo). Diferentes etapas deste processo causam preocupação ambiental, porém a etapa de tingimento ganha um destaque maior, pois este segmento do setor têxtil é responsável por aplicar a coloração, o que implica utilizar produtos químicos, corantes e fixadores para manutenção da cor. Este fato destaca-se devido a toxicidade e a baixa taxa de degradabilidade destas substâncias o que dificulta o processo de tratamento e disposição desse efluente (Narimatsu *et al.*, 2020).

Nesse contexto, esta tese visa contribuir na utilização de dois materiais de ocorrência na região amazônica na síntese de SAPO-34 visando dar uma alternativa para a síntese de produto zeolítico, além dos já estudados na região (zeólitas: faujasita, zeólita A, sodalita, entre outros). O primeiro material é o rejeito de caulim advindo de uma lagoa de sedimentação que apresenta como característica principal a presença do mineral caulinita com uma quantidade de impurezas (Maia *et al.*, 2008; Hildebrando *et al.*, 2012). Este material é considerado inadequado para a aplicação na indústria do papel, por exemplo, devido ao teor acima de 1 % de impurezas do tipo íons Fe e Ti, bem como a granulometria fora dos padrões aceitáveis. O segundo material é o caulim *flint*, que tal como o rejeito, tem como principal constituinte a caulinita, porém apresenta uma quantidade de impurezas maior chegando > 10 % o que acaba inviabilizando sua utilização no processo de purificação do caulim (o que torna o processo caro) já que o mesmo deve apresentar elevada alvura, pois tem sua aplicabilidade principal na indústria do papel como carga e enchimento (Rocha Jr *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2020^a; Oliveira *et al.*, 2020^b). O caulim *flint* é gerado na etapa inicial da cadeia produtiva do caulim, de ocorrência na própria mina. Devido ao teor elevado de impurezas ele é retirado momentaneamente para a retirada do caulim viável para beneficiamento e

posteriormente é realocado na própria mina, sendo considerado um rejeito de mina (Oliveira *et al.*, 2020^a ;Oliveira *et al.*, 2020^b).

Posterior aos estudos de síntese a presente tese também visa contribuir na aplicação do material sintetizado via caulim *flint* no estudo da remoção do corante catiônico azul de metileno de soluções.

Ambas as contribuições (síntese utilizando rejeitos e remoção de corante catiônico) justificam-se devido o setor industrial continuar desempenhado um papel importante no desenvolvimento econômico e social de qualquer país, mas problemas ambientais acompanham este setor, que a cada dia busca soluções. A legislação e as fiscalizações para o controle ambiental estão ficando mais rígidas na maioria dos países ao redor do mundo.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Síntetizar SAPO-34 utilizando como precursor rejeito de caulim (lagoas de sedimentação) e caulim *flint* tratados termicamente.

2.1.1 Específicos

- Avaliar a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o tempo de cristalização na formação do produto zeolítico quando partindo do rejeito de caulim;
- Otimizar a síntese de SAPO-34 a partir do rejeito de caulim aplicando um planejamento de experimento Box-Behnken e metodologia de superfície de resposta;
- Avaliar o produto pós-colapso térmico da amostra sintetizada após otimização;
- Avaliar a quantidade de SDA, tempo de cristalização e os efeitos das impurezas na formação do produto zeolítico quando partindo do caulim *flint*;
- Avaliar o desempenho do produto zeolítico obtido a partir do caulim *flint* na adsorção do corante catiônico azul de metileno;

3 REVISÃO DA LITERATURA

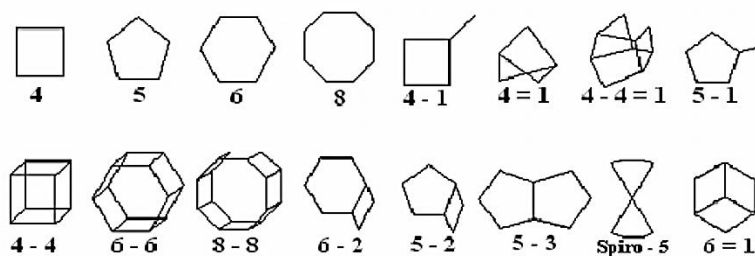
Nesta seção serão apresentados os aspectos teóricos relacionados aos temas centrais da tese: zeólitas, caulim estéril e rejeito de caulim, silicoaluminosfosfatos (SAPO-34), delineamento estatístico (Box-Behnken). Será abordado também resumidamente o estado da arte com apresentação de artigos publicados em periódicos no início de cada tópico referente ao temas: aplicação de caulim, rejeito de caulim e caulim *flint* em síntese de zeólitas, síntese de SAPO-34 (fontes de Si e Al), utilização de planejamentos experimentais para síntese de zeólitas e aplicação de zeólitas em remoção de corante.

3.1 Zeólitas

Zeólitas, da definição clássica, são silicatos hidratados de alumínio contendo um ou mais metais alcalinos terrosos (Breck, 1973), porém este termo é aplicado a um número grande de minerais cristalinos (naturais ou sintéticos) com características estruturais semelhantes aos aluminossilicatos (Breck, 1973; Correa, 1996). Estes materiais fazem parte da família das peneiras moleculares que são sólidos com porosidade uniforme e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria (Maia, 2007; Pinheiro, 2016; Lima 2016). Estes materiais apresentam estrutura cristalina ordenada formada por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 onde T pode ser elementos como silício, alumínio e outros que estão unidos por átomos de oxigênio que formam as unidades básicas de construção chamadas UBC ou unidades primárias de construção.

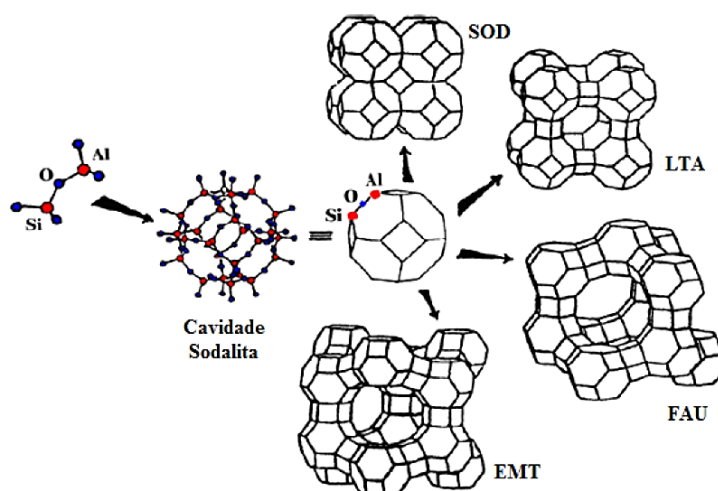
Estas unidades primárias de construção (TO_4) levam a formação de unidades mais complexas chamadas unidades secundárias de construção (*Secondary Building Unit – SBU*). Na Figura 1 estão mostradas essas SBU's, que podem conter até 16 átomos em tetraedros, tendo-se a formação de anéis (R) simples (S) ou duplos (D) de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, S8R, D8R) (Breck, 1973; Pinheiro, 2016).

Figura 1. Unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit - SBU). Fonte: Breck 1973



A estrutura da zeólita é formada pelo conjunto destes anéis (SBU's), fazendo com que estes materiais apresentem diferentes tipos de configuração estrutural, como canais e cavidades intermoleculares de dimensões moleculares variadas, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de águas ou outros elementos (Moraes, 2016). Na Figura 2 está demonstrado um esquema de como é formada a estrutura das zeólitas *Sodalite-SOD*, *Faujasite-FAU*, *Elf Mulhouse Chimie two-EMT* e *Linde Type A-LTA*.

Figura 2. Esquema geral de construção das estruturas das zeólitas.



Fonte: Sousa, 2011.

A designação ou propriamente a classificação por código de três letras como mencionado anteriormente (SOD, FAU, EMT e LTA) foi proposta inicialmente pela *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* em 1978 e publicada em 1979 no trabalho intitulado “*Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites*” e em 2001 foi mais uma vez referendada esta

classificação, considerando materiais microporosos e mesoporosos onde se encontram as zeólitas, no trabalho publicado “*Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts*”. Porém, mesmo a regra sendo proposta pela IUPAC qualquer atribuição destes códigos para novas estruturas está sujeita a avaliação de uma comissão de estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) (IUPAC-McCusker *et al*, 2001). Esta classificação de três letras é baseada somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na tabela 1 (Luna & Schuchardt, 2001).

Tabela 1. Classificação quanto à estrutura.

Nome completo*	Nome abreviado*	Código (IZA/IUPAC)*
Zeolita A	<i>Linde Type A</i>	LTA
Zeolita X, Y	<i>Linde X e Linde Y</i>	FAU**
Zeolita β	<i>Zeólita Beta</i>	BEA
Cloverita	<i>Four-leafed clover shaped pore opening</i>	CLO
Zeolita Socony <i>Mobil -doze</i>	ZSM-12	MTW**

*Baerlocher *et al*, 2001; **estruturas isotópicas ou isomórficas

A obtenção destas estruturas zeolíticas quando se trata do estudo de suas sínteses dependem de diferentes fatores tais como: natureza dos precursores, composição inicial, rota de síntese, envelhecimento, tipo de reator, presença ou não de sementes, tempo de síntese, temperatura de cristalização ou síntese, sistema reacional operando sob pressão ou não, sistema reacional operando com ou sem agitação (dinâmico ou estático, respectivamente), entre outros. Na seção referente ao material de estudo (SAPO-34) alguns destes fatores serão abordados e seus efeitos no mecanismo de cristalização serão levantados (Breck, 1973; Giannetto, 1990).

3.2 Caulim

3.2.1 Estado da arte: Aplicação de caulim, caulim *flint* e rejeito de caulim em síntese zeolítica

Por apresentar caulinita de forma majoritária, o caulim é utilizado com elevado potencial em síntese de zeólitas através de seu tratamento térmico que promove um aumento na reatividade do material transformando o mineral caulinita em metacaulinita, por reação de desidroxilação (Rocha Jr., et al 2015; Pinheiro, 2016).

Na tabela 2 estão alguns trabalhos que utilizaram caulins em sínteses de zeólitas.

Tabela 2. Síntese de zeólitas a partir de caulim, rejeito e caulim estéril.

Autor (es)	Ano	Caulim utilizado	Zeólita produzida
Lim <i>et al</i>	2021	Caulim natural	NaA
Yue <i>et al</i>	2020	Caulim natural	Beta
Castro <i>et al</i>	2019	Rejeito de caulim	FAU
Olaremu <i>et al</i>	2018	Caulim natural	X e Y
Pinheiro	2016	Caulim <i>flint</i>	FAU
Rocha Junior <i>et al</i>	2015	Caulim beneficiado e caulim <i>flint</i>	FAU
Hildebrando <i>et al</i>	2014	Rejeito de caulim	NaP
Miao <i>et al</i>	2009	Caulim	NaA
Maia <i>et al</i>	2007	Rejeito de caulim	A

Dos trabalhos listados na tabela 8 destacam-se os seguintes:

Lim *et al.*, 2021 utilizaram como fonte principal de Si e Al um caulim natural de uma região da Coréia do Sul na síntese da zeólita NaA, através da combinação de método de fusão alcalina e hidrotermal. Foram avaliadas a relação NaOH/caulim na etapa de fusão, a relação molar de Si/Al (SAR) e os efeitos das condições de síntese no tamanho de partícula. Os autores observaram que há tendência de diminuição do tamanho dos cristais quando a relação de NaOH/caulim aumentou. Para obter uma elevada cristalinidade os autores recomendaram a síntese mista de fusão alcalina com posterior tratamento hidrotérmico em condições de baixa alcalinidade.

Castro *et al.*, 2019 estudaram a estabilidade térmica de faujasita sintetizada a partir de rejeito de caulim Amazônico (lagoas de sedimentação). Após a síntese o produto zeolítico foi submetido a tratamento térmico em diferentes temperaturas e caracterizado principalmente por DRX observando possíveis modificações de estruturas (surgimento de novas fases). Os autores concluíram que a estabilidade térmica da zeólita não está ligada principalmente a relação molar Si/Al.

Rocha Junior *et al.*, 2015 utilizaram caulim beneficiado e o caulim *flint* da região Amazônica na síntese de zeólita faujasita. O caulim *flint* neste trabalho passou por um pré-tratamento com a finalidade de remover impurezas de ferro, comuns no caulim da região. Posteriormente a síntese foi perfomada com a utilização do caulim *flint* não tradao e tradado (remoção de Ferro), bem como com o caulim beneficiado avaliando-se a relação molar Si/Al na obtenção do produto desejado. Os autores observaram que para relações maiores (Si/Al 4 e 6) não houve influência significativa na utilização do caulim *flint* na formação da faujasita, porém o mesmo não ocorre quando a relação diminuiu

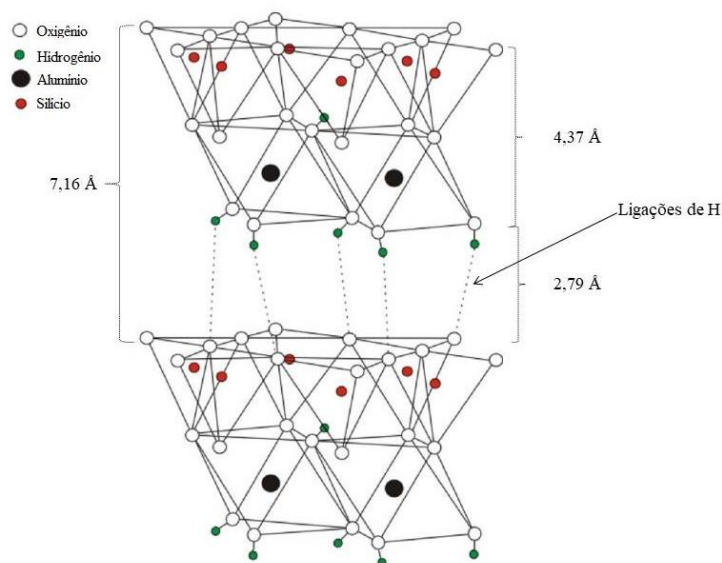
para 2, o que mostrou a necessidade de se realizar o pré-tratamento para remoção de ferro.

3.2.2 Caulim: Fundamentos

Caulim é uma rocha formada por grupos de silicatos hidratados de alumínio onde seu principal mineral constituinte é a caulinita podendo ter outros elementos como quartzo, mica, óxido de ferro e titânio, etc. em sua composição. Em geral a caulinita presente no caulim apresenta uma composição teórica $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e proporções químicas de aproximadamente 39,5 % de Al_2O_3 , 46,5 % de SiO_2 e 13,9 % de H_2O (Silva, 2001; Criscoulo, 2008; Pinheiro, 2016; Lima, 2016).

A caulinita apresenta uma estrutura do tipo 1:1 (estrutura lamelar) sendo composta de folha octaedral constituída por Al coordenado octaetricamente com oxigênio e grupamentos, bem como por uma folha tetraedral constituída por Si coordenado tetraetricamente por oxigênio. As folhas adjacentes são conectadas através de ligações de hidrogênio entre a hidroxila da folha octaédrica de alumínio com o oxigênio da folha tetraédrica do silício, conforme mostrado na Figura 3. Nota-se também que a distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de 7,16 Å. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å, o espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura (Silva & Santana, 2013; Lima, 2016; Pinheiro, 2016).

Figura 3. Estrutura da caulinita



Fonte: Modificado de Cheng *et al.*, 2012.

No cenário nacional a região Amazônica ganha destaque na exploração do caulim, sendo o beneficiamento ocorrendo principalmente no estado do Amapá na região do Jari e na região do Rio Capim no estado do Pará (Lima, 2016). Do ponto de vista da exportação, dados de 2020 indicaram que o Pará liderou as exportações entre produtos da indústria de extrativismo e transformação mineral, sendo o caulim o sexto colocado entre os produtos exportados pela indústria de extração mineral que geraram maior lucro, em torno de US\$ 119 milhões (Simineral, 2020), mostrando desta forma sua importância no cenário mineral nacional.

As aplicações do caulim beneficiado nesta região estão direcionadas principalmente para a indústria do papel tanto como agente de enchimento (*filler*) como agente de cobertura (*coating*) e na utilização em pastas cerâmicas. Outras aplicações em menor escala também são realizadas como na fabricação de materiais refratários, plásticos, borracha, produtos farmacêuticos, catalisadores, entre outros (Hildebrando 2012; Lima, 2016).

Destacando a indústria do papel o caulim beneficiado tem a necessidade de atender algumas especificações: para carga (*filler*) a caulinita deve ser superior a 90% (m/m), impurezas do tipo Fe_2O_3 e $\text{TiO}_2 \leq 1\%$, baixo teor de quartzo (entre 1 e 2%), alvura $> 80\%$ e tamanho das partículas com 50 a 70 % superior a $2 \mu\text{m}$, por outro lado para cobertura (*coating*) a caulinita entre 90 e 100 %, teor de impurezas do tipo Fe_2O_3 entre 0,5 e 1,8 % e do tipo TiO_2 entre 0,4 e 1,6 %, ausência de quartzo, alvura $> 85 \%$ e tamanho das partículas de 80 a 100 % inferiores a $2 \mu\text{m}$.

3.2.2.1 Caulim *flint* ou caulim duro ou caulim estéril

O caulim *flint* apresenta essa nomenclatura devido a sua alta coesão das partículas, possuindo como principais características uma granulometria muito fina, que não se dispersa facilmente em água e apresenta cor branca avermelhada (Figura 4).

Figura 4. Caulim estéril ou flint

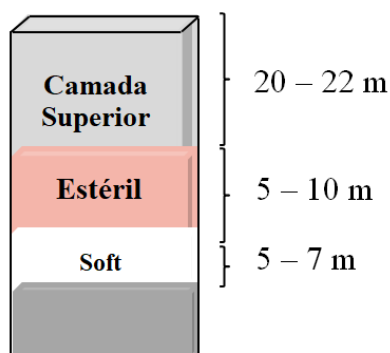


Fonte: Autor

Devido à baixa alvura ocasionada principalmente pela presença de óxido de ferro e ao teor de óxido de titânio chegando a valores maiores que 10 %, esta camada é classificada como estéril do ponto de vista para aplicação na indústria do papel, pois demandaria um elevado custo em tratamento químico principalmente para a remoção destes contaminantes, fazendo com que este material seja também conhecido como caulim estéril (Conceição 2006; Correia 2008; Teixeira, 2015).

Desta forma, essa camada que pode ser visualizada no desenho esquemático do perfil geológico da Figura 5 é removida para a extração do caulim economicamente viável (conhecido também como caulim soft) e posteriormente é realocada na própria mina. Autores consideram esse material como um rejeito de mina (Rocha Junior et al., 2015; Oliveira et al., 2020^a ;Oliveira et al., 2020^b). Apesar desta característica indesejada para o processo químico, parte deste material estéril é destinada para a indústria de cimento. Porém busca-se empregá-lo dentro da cadeia produtiva do caulim devido à quantidade extraída (pelo perfil da Figura 5 pode-se ter uma noção desta quantidade), para o caulim *flint* da mina da região do Jari (Amapá) já ocorre à lavra para utilização na cadeia de beneficiamento do caulim, porém o mesmo não ocorre com o caulim da região do Capim (Xavier & da Costa, 2019).

Figura 5. Perfil geológico esquemático da região do Capim



Fonte: Adaptado de Carneiro et al 2003.

3.2.2.2 Beneficiamento do caulim e geração do rejeito de caulim

Os caulins extraídos na região Amazônica como mencioando anteriormente apresentam impurezas que diminuem sua alvura tornando-o impróprio para aplicação direta em processos na indústria do papel, por exemplo. Deste modo necessita de um processamento para a retirada destas impurezas que pode ser realizado a úmido ou a seco.

Destacando-se o processamento a úmido, de modo geral, o processo consiste basicamente em algumas etapas gerais como: dispersão, desareamento, centrifugação, separação magnética, alveamento químico, floculação, filtração, redispersão, separação e secagem (Luz & Damasceno 1993; Lima 2016).

Durante este processamento do caulim são gerados basicamente dois tipos de rejeitos: um que é reposto na própria mina e o segundo que é composto de caulinita em suspensão com outras impurezas (Barata 1998; Maia, 2007; Maia 2008; Maia, 2011, Oliveira *et al.*, 2020^a ;Oliveira *et al.*, 2020^b). Este segundo rejeito apesar de apresentar principalmente caulinita está carregado com quantidades de sílica muito fina e está fora dos padrões de granulometria para posteriores aplicações.

O armazenamento deste rejeito se dá em lagoas de sedimentação (setas vermelhas na Figura 6) para sua deposição. Este processo de deposição é demorado e a água excedente é removida da lagoa e em geral é reaproveitada no processo. A quantidade volumosa deste rejeito já se tornou um problema ambiental para a região

onde estas indústrias estão instaladas, não só pelo fato do desmatamento que é necessário para a construção dessas lagoas, mas por problemas de vazamentos para rios.

Figura 6. Lagoas de sedimentação rejeito de caulim.



Fonte: Google Earth.

3.3 Silicoaluminofosfatos (SAPO's)

3.3.1 Estado da arte: Síntese de SAPO-34 fontes de Si e Al

As fontes de silício e alumínio utilizadas nas sínteses de SAPO-34 são numerosas destacando-se a sílica coloidal, silicatos, sílica precipitada, boemita, pseudoboemita e isopropóxido de alumínio. A tabela 3 apresenta alguns trabalhos que estudaram a síntese de SAPO-34 e os precursores de Si e Al utilizados.

Tabela 3. Publicações relacionadas a síntese de SAPO-34.

Autor	Ano	Precursores utilizados
Liu & Kianfar	2021	Silica sol; isopropóxido de alumínio
Hernandez <i>et al</i>		Areia mineral e latas de alumínio
Li <i>et al</i>	2019	Cinza volante e pseudoboemita
Doan <i>et al</i>	2019	Tetraetil ortosilicato (TEOS), isopropóxido de alumínio
Gao <i>et al</i>	2017	
Bai <i>et al</i>	2017	Silica sol, pseudoboemita
Yang <i>et al</i>	2016	Silica sol, hidróxido de alumínio
Li <i>et al</i>	2015	Silica sol, pseudoboemita
Wang <i>et al</i>	2013	Silica, isopropóxido de alumínio
Wang <i>et al</i>	2010	Caulim natural, pseudoboemita
Liu <i>et al</i>	2008	Caulim natural, pseudoboemita
Prakash	1994	Silica sol, pseudoboemita

Dos trabalhos listados na tabela 9 destacam-se os seguintes:

Hernandez *et al.*(2020) utilizaram como fontes de Si e Al uma areia mineral e latas de alumínio, respectivamente, para sintetizar SAPO-34 através de método hidrotérmico. SAPO-34 foi obtida sendo necessária uma mistura de SDA's para obtenção de uma zeólita com maior composição em fase de SAPO-34.

Li *et al.* (2019) sintetizaram SAPO-34 a partir de cinzas volantes para aplicação na redução catalítica seletiva de NO (processo SCR). As cinzas volantes foram submetidas a uma purificação prévia em concentração ácido-alcalina para obtenção de concentrados de alumínio (98,28%) e silício (98,45%) e posteriormente aplicadas na síntese do produto desejado (SAPO-34).

Wang *et al* (2010 e 2013) que assim como nesta tese utilizaram caulim como fonte alternativa de Si e Al. O caulim utilizado pelos autores foi um de ocorrência natural localizada em uma região da China (Mongólia) que apresentava como principais impurezas constituintes carbonáceos, por este motivo a ativação térmica deste caulim foi realizada em uma temperatura de 1073 K ou 800 °C por 2 horas para promover, além da formação do metacaulim, a volatilização dos resíduos de combustão dos componentes de carbono presentes inicialmente.

As peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos são constituídas por unidades tetraédricas de Si, Al e P coordenados por oxigênio através do compartilhamento de suas arestas. As unidades tetraédricas, assim como nas zeólitas, formam um arranjo tridimensional apresentando canais e cavidades com dimensões moleculares. Os canais apresentam aberturas formadas por anéis de 4, 6, 8, 10 ou 12 membros (Benvindo, 2006).

Estas peneiras inicialmente eram obtidas a partir das estruturas já formadas dos aluminofosfatos (ALPO's) através da incorporação do silício na estrutura o que deu a estes materiais uma característica ácida maior do que nos aluminofosfatos.

Diversas estruturas da família SAPO possuem contrapartida estrutural baseada em outras peneiras moleculares, como as zeólitas. Uma lista das peneiras moleculares SAPO conhecidas é apresentada na tabela 4 que identifica a estrutura análoga, se conhecida, e a quantidade de membros no anel de formação do poro (Molecular sieve, Benvindo 2006). Nota-se que a estrutura segue a classificação de códigos IUPAC, como já comentado no tópico sobre zeólitas.

Tabela 4. Estruturas dos SAPO's

Nome	Estrutura	Número de teraedros
SAPO-5	AFI	12
SAPO-11	AEL	10
SAPO-20	SOD	6
SAPO-34	CHA	8
SAPO-37	FAU	12
SAPO-42	LTA	8
SAPO-44	CHA	8

3.3.2 Síntese de SAPO

Os silicoaluminofosfatos são em geral sintetizados via método hidrotermal onde géis reativos são preparados preliminarmente e colocados para cristalizar em temperaturas que variam de 120 °C a 200 °C em autoclaves (Figura 7).

Figura 7. Autoclave de aço com revestimento interno de teflon.



Fonte: Autor

Diferentes são as variáveis ou fatores que contribuem para a formação das fases cristalinas obtidas nas sínteses os quais se destacam a composição química, temperatura de cristalização, tempo de cristalização, entre outros.

A composição química é um dos principais parâmetros na síntese dos silicoaluminofosfatos. A maioria desses materiais são sintetizados considerando uma ampla faixa da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os reagentes utilizados em geral são uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, uma fonte de fósforo que geralmente é o ácido fosfórico, um agente direcionador de estrutura (SDA do inglês *Structure Directing Agent*) que em geral é uma amina ou amônia quaternária e água. São misturados em proporções adequadas e formam um gel que é submetido à alta temperatura para

cristalização hidrotérmica, a mais estudada é a síntese através de autoclavagem (Benvindo, 2006; Anjos, 2011).

A presença da amina ou outro orgânico influencia fortemente a cristalização das fases dos SAPO's. Sem o SDA fases cristalinas enfrentam dificuldades de cristalizar. A quantidade de orgânicos adicionados contribui para a cristalização das fases desejadas e influencia nas características estruturais como porosidade afetando área superficial para melhorar o desempenho catalítico do sólido, por exemplo, diminuindo o risco de desativação (Benvindo, 2006; Anjos, 2011).

Além dos componentes a temperatura de cristalização desempenha um papel importante na formação dos silicoaluminofosfatos. Em temperaturas mais baixas (100 a 125 °C) é observada a cristalização de fases destas peneiras, porém as fases mais cristalinas e estáveis são evidenciadas na faixa de temperatura entre 150 °C a 200 °C. O tempo de cristalização, assim como a temperatura e o SDA de composição também determina o tipo de estrutura a ser formada (Molecular sieve; Benvindo 2006; Anjos, 2011). De modo geral o tempo e temperatura influenciam os mecanismos cinéticos de cristalização (nucleação e crescimento dos cristais).

Esses parâmetros contribuem individualmente para direcionar as estruturas dos SAPO's, além disso, são observadas inter-relações entre eles. Tempo e SDA, temperatura e tempo, temperatura e SDA, essas combinações levarão a formação de um produto específico ou um conjunto de fases de produtos (Benvindo, 2006; Anjos, 2011). Apesar de estes últimos parâmetros influenciarem a estrutura final formada, um elemento da composição química é de extrema importância: o silício.

O silício na mistura de reação (gel) também contribui para direcionar a estrutura desejada. A formação de um SAPO é em geral um processo em que um íon de silício é incorporado a uma rede de um ALPO, através de substituição. A carga resultante da estrutura formada pode ser modificada dependendo do íon substituído, seja ele íon alumínio ou íon fósforo (Benvindo, 2006; Anjos, 2011).

No geral podem ser considerados três modelos que descrevem de que forma se dá essa substituição: modelo MS1, modelo MS2 e modelo MS3 (tabela 5). Estas substituições são influenciadas diretamente pelas condições de síntese já apontadas anteriormente. Dentre estes mecanismos de substituição os mais comuns que ocorrem

durante o processo de formação de um SAPO são os mecanismos MS2 e MS3, sendo o MS2 responsável pela acidez de sítio.

Tabela 5. Modelos de substituição.

Modelo	Tipo de substituição	Esquema
MS1	Substituição de um íon de silício tetravalente na posição ocupada por um íon de alumínio trivalente	$\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$
MS2	Substituição de um íon de silício tetravalente na posição ocupada por um íon de fósforo pentavalente	$\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$
MS3	Substituição de dois átomos íons de silício: um na posição do alumínio e outro na posição do fósforo	$2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$

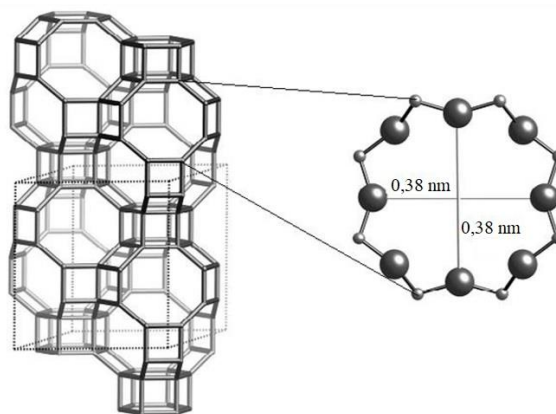
3.3.3 SAPO-34

SAPO-34 é uma peneira molecular que apresenta estrutura isomórfica da zeólita chabazita (CHA). Com características de acidez moderada, a elevada e estabilidade térmica, bem como o tamanho dos poros definidos (aberturas de poros com diâmetro de 0,38 nm) e cavidades de 0,9-1,4 nm de diâmetro (Wang et al., 2013; Doan et al., 2019).

Esta peneira molecular (SAPO-34) tem sido importante na aplicação em processos de separação (adsorção principalmente de gases) e principalmente em processos catalíticos, como os para formação de olefinas (MTO e ETO) (Wang et al., 2013; Doan et al., 2019).

Originalmente desenvolvida pela Union Carbide em 1982, a SAPO-34 tem estrutura trigonal com simetria romboédrica. A estrutura da SAPO-34 (Figura 8) é caracterizada por um formato de gaiola típico da topologia CHA delimitada por anéis com abertura 8-T (onde T representa um íon da estrutura tetraédrica contendo Si, Al ou P) o que resulta na interligação de anéis duplo 6-T ligados por anéis 4-T (Anjos, 2011).

Figura 8. Estrutura CHA.



Fonte: *International zeolite association (IZA)*

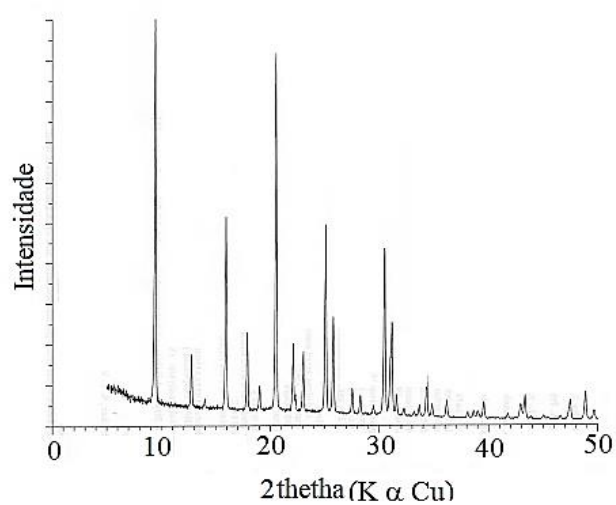
3.3.3.1 Caracterização da SAPO-34

As técnicas de caracterização utilizadas para identificar a SAPO-34 bem como suas propriedades em geral são a difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmicas, adsorção física de gases e espectroscopia na região do infravermelho.

3.3.3.1.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X tem aplicação principal na identificação de compostos cristalinos, planos cristalinos e distâncias interplanares juntamente com as densidades atômicas ao longo do plano cristalino geram características individuais de cada fase da estrutura cristalina, deste modo sendo uma caracterização mineralógica do material. Na Figura 9 está o difratograma da estrutura padrão CHA que caracteriza a SAPO-34 (IZA; Prakash 1994) e na tabela 6 encontram-se os valores dos ângulos de Bragg, com sua respectiva distância interplanar, planos hkl e intensidades relativas (IR).

Figura 9. Padrão DRX para SAPO-34.



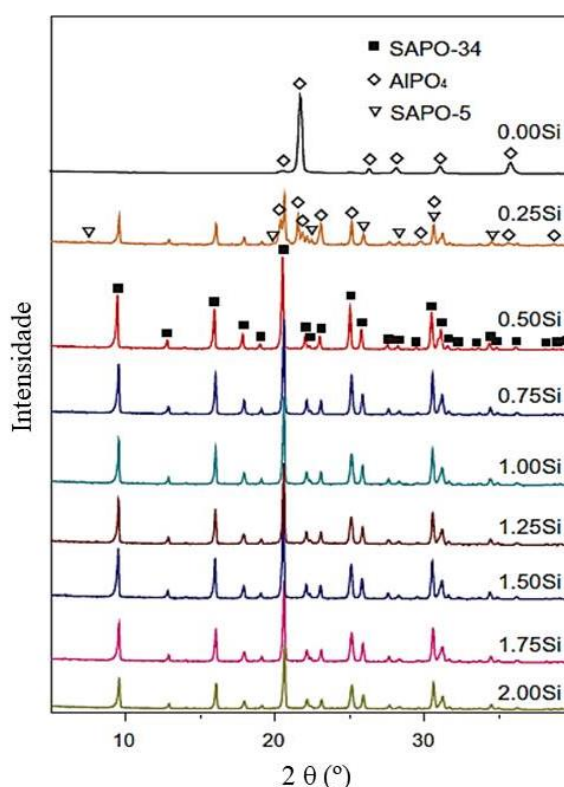
Fonte: Modificado de IZA, Prakash (1994).

Tabela 6. Ângulos de Bragg, com sua respectiva distância interplanar, planos hkl e intensidades relativas (IR).

2θ	d (Å)	hkl	IR (%)
11,051	9,29	101	100
14,897	6,9	110	10
16,299	6,31	012	3
18,584	5,54	021	33
20,78	4,96	003	13
22,182	4,65	202	9
23,9	4,32	211	83
25,713	4,02	113	14
26,799	3,86	122	12
29,189	3,55	104	44
30,054	3,45	220	18
32,155	3,23	131	6
32,995	3,15	024	6
34,576	3,01	312	4
35,551	2,93	401	40
36,32	2,87	214	23
36,852	2,83	223	6
37,68	2,77	042	3
39,301	2,66	205	5
40,246	2,6	410	8
40,737	2,57	232	4
42,285	2,48	125	5
45,152	2,33	116	4
45,774	2,3	330	3
46,414	2,27	502	3

Trabalhos encontrados na literatura que se utilizam da difração de raios-X como uma das principais técnicas de caracterização como, por exemplo, o trabalho de Wang *et al* (2013), já citado anteriormente. Foi avaliada pelos autores a formação da peneira molecular em função do teor de silício presente na mistura reacional produzindo um total de 9 amostras de produtos (Figura 10).

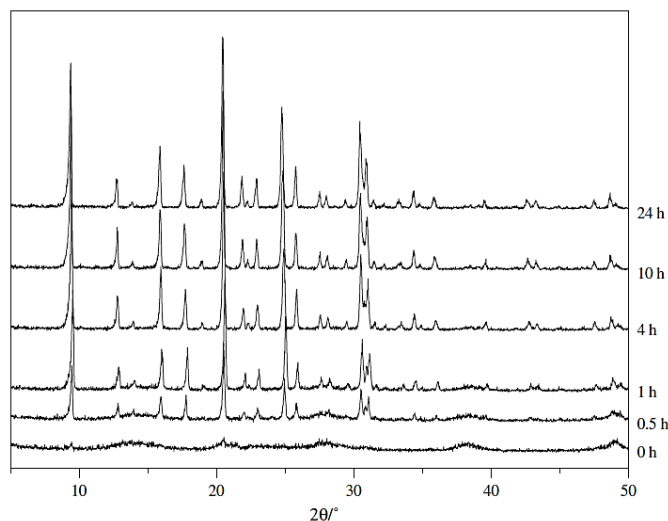
Figura 10. Padrões de DRX dos produtos com diferentes conteúdos de metacaulim.



Fonte: Wang *et al* (2013)

Já no trabalho de Liu *et al* (2008) os autores sintetizaram SAPO-34 avaliando a eficácia da dietilamina como SDA tanto no processo de cristalização quanto na incorporação do silício na estrutura. Foram utilizados como fontes de silício e alumínio a sílica sol e pseudoboemita, respectivamente, e como fonte de fósforo foi utilizado uma solução de ácido fosfórico diluído variando-se o tempo de reação de cristalização (Figura 11). Os autores observaram que o orgânico utilizado como SDA foi favorável na formação da SAPO-34 sendo observada a formação da peneira molecular já nas primeiras horas de reação.

Figura 11. Padrões de DRX das amostras sintetizadas com diferentes tempos de cristalização

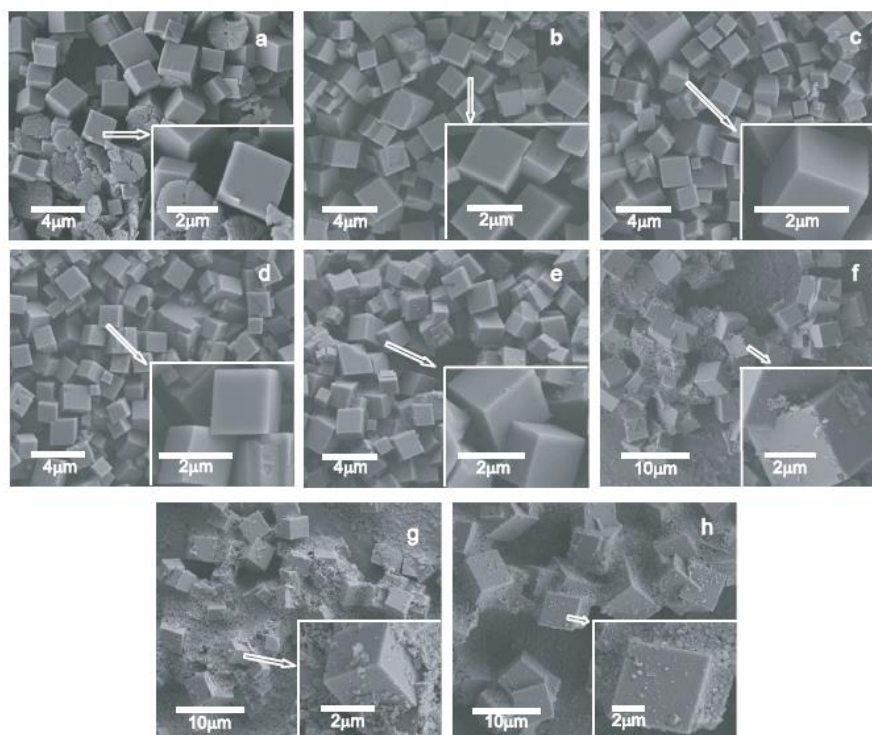


Fonte: Liu et al (2008)

3.3.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV permite a avaliação de superfície e a topologia com alta resolução e microanálise elementar semi-quantitativa. Os componentes principais são o sistema de geração de feixes de elétrons, o sistema de lentes, os detectores dos sinais secundários, sistema eletrônico de controle e processamento de imagens (Anjos, 2011). Nas micrografias apresentadas (Figura 12) por Wang et al (2013) foram observadas a formação de cristais com morfologia cúbica que é característica para SAPO-34 em todas as amostras. À medida que este teor (Si) é elevado a quantidade de cristais cúbicos bem formados se dá entre as Figuras 13c a 13e. A partir da figura 13f uma quantidade de material é visualizada juntamente com as morfologias cúbicas indicando impurezas no produto final sendo caracterizado pelo excesso de metacaulim não cristalizado.

Figura 12. MEV: 0.25Si (a), 0.50Si (b), 0.75Si (c), 1.00Si (d), 1.25Si (e), 1.50Si (f), 1.75Si (g) and 2.00Si (h).



Fonte: Wang *et al* (2013).

3.3.3.1.3 Análise térmica

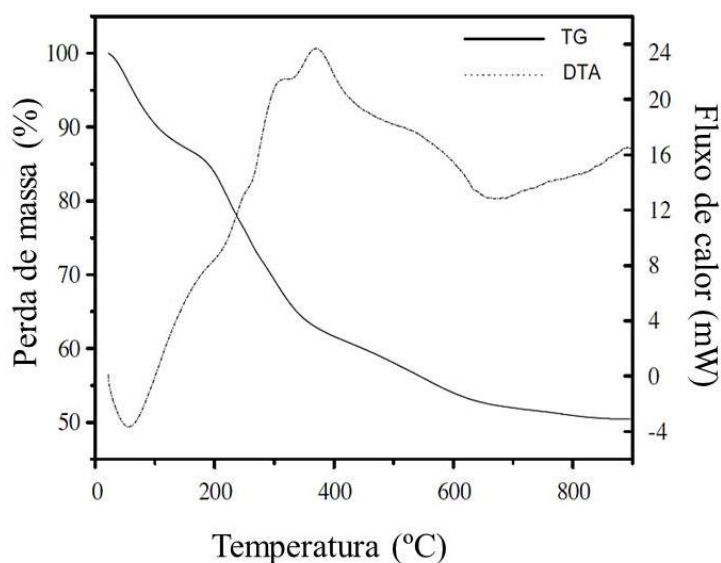
A análise térmica tem por objetivo avaliar os eventos térmicos dos materiais em função do aumento da temperatura. Existem inúmeras análises térmicas destacando-se as a termogravimétrica que avalia as transformações térmicas com a perda de massa do material (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) que avalia os eventos térmicos e a natureza termodinâmica dos mesmos.

Na síntese de SAPO-34 estas caracterizações são importantes para avaliar em que temperatura ocorre a decomposição do SDA uma vez que após a síntese os produtos são calcinados para eliminação destes componentes da estrutura do material formado e assim elevar a área superficial. Desta forma avalia-se também a estabilidade térmica da estrutura do material formado (Herrero *et al.*, 2017; Doan *et al.*, 2019).

Singh *et al* (2013) sintetizaram SAPO-34 micro e mesoporo utilizando como matéria prima sílica aerosil, pseudoboemita, ácido fosfórico, morfolina, brometo de cetiltriethylamônio, e hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH). Avaliando a análise térmica do material mesoporoso SAPO-34 formado após 48 horas de cristalização o perfil de

TG e DTA (Figura 13) mostraram três estágios de perda de massa total com transformações exotérmicas e endotérmicas correspondente ao DTA. O primeiro estágio de dessorção da água, o segundo estágio referente a decomposição dos orgânicos presentes na síntese e o terceiro estágio correspondente a volatilização dos resíduos da decomposição dos orgânicos (SDA).

Figura 13. Perfil TG-DTA da MESO-SAPO-34-48 sintetizada.



Fonte: Singh *et al* 2013

3.3.3.1.4 Espectroscopia no infravermelho

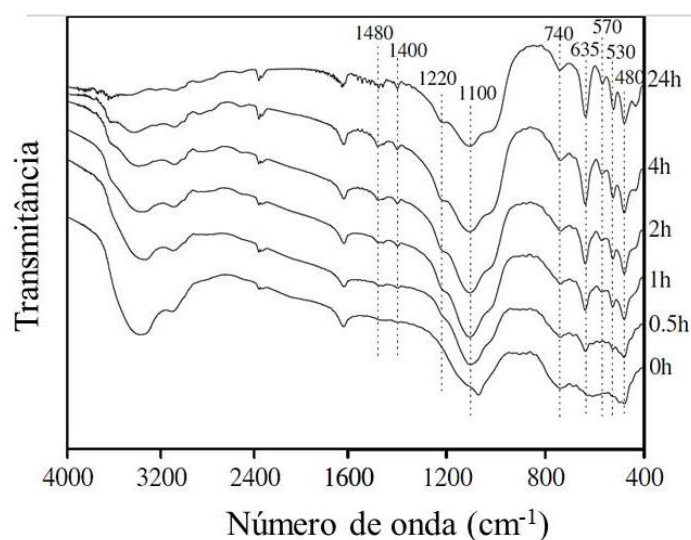
A espectroscopia no infravermelho é utilizada para caracterizar a composição da rede. As principais regiões a serem analisadas são: de $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$, e essa região pode ser classificada em insensível à estrutura, que corresponde a vibração interna dos tetraedros (TO_4); e sensíveis à topologia da rede, que corresponde a vibrações das ligações externas entre os tetraedros (TO_4).

Liu *et al* (2008), por exemplo mostraram que todos os picos são atribuídos da seguinte forma: 3650 a 3000 cm^{-1} , decorrentes da vibração da hidroxila; $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos ao trecho assimétrico dos tetraedros T-O; 740 cm^{-1} devido ao alongamento simétrico dos tetraedros T-O; os picos abaixo de 700 cm^{-1} correspondem à vibração dos anéis duplos e à flexão de T-O.

É observado nos resultados (Figura 14) que após 0,5 h os picos nos espectros se tornaram nítidos com as características típicas das peneiras moleculares SAPO-34.

Quando o tempo de cristalização era superior a 0,5 h, todos os espectros de infravermelho eram quase similares.

Figura 14. Espectros FT-IR das amostras sintetizadas.



Fonte: Liu *et al.*, (2008)

3.4 Planejamento e otimização de experimentos

3.4.1 Estado da arte: Utilização de planejamentos experimentais para síntese de zeólita

Na presente tese o processo de interesse é a síntese, neste sentido encontram-se na literatura publicações que estudaram a síntese de zeólitas, através da utilização de Planejamentos de experimentos.

Melo *et al.* (2019) utilizou um planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta (MSR) para verificar a influencia dos parâmetros de síntese na formação da zeólita faujasita utilizando rejeito gibbsita-caulinita e sílica amorfa como precursores.

Silva Filho *et al.* (2017) estudaram os efeitos da relação NaOH/metacaulim e o tempo de cristalização na síntese de zeólita NaA utilizando caulim como precursor através de um planejamento Fatorial 2^2 .

Masoumi *et al.* (2015) utilizaram um planejamento composto central para investigar a influência de diferentes SDA's (trietilamina-TEA, hidróxido de tetraetilamônio-TEAOH e morfolina-MOR) nas características da SAPO-34 (cristalinidade e tamanho de cristal).

Dargahi *et al.* (2012) utilizaram o método ortogonal avaliando as variáveis SDA, água, tempo e temperatura de cristalização na síntese de SAPO-34 e suas influências na cristalinidade do produto zeolítico.

É ainda muito comum de se ver nos estudos de sínteses e aplicações de zeólitas, abordagens estatísticas do tipo uma variável por vez (Dargahi *et al.* 2012.; Sharifi Pajaie & Taghizadeh, 2015). Esta forma de estudo encontra algumas dificuldades devido a sua replicabilidade e o número de amostras a serem analisadas tornando os processos demasiadamente demorados e dependendo do tipo de estudo o custo fica elevado.

Uma forma de solucionar estes problemas com o objetivo de avaliar a influência de mais variáveis, de forma conjunta, e ao mesmo tempo otimizar a síntese é a utilização de estatísticas como planejamento ou projeto de experimentos (Dargahi *et al.* 2012.; Sharifi Pajaie & Taghizadeh, 2015). Estas ferramentas são muito utilizadas em diversas áreas de estudo. Dentre os planejamentos destacam-se os que permitem realizar a análise de otimização através da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e função desejabilidade. Um planejamento muito utilizado para atender estas especificações é o chamado o planejamento Box-Behnken.

3.4.2 Box-Behnken design (BBD)

O Planejamento Box-Behnken é um planejamento rotativo de segunda ordem baseado em projetos fatoriais incompletos de três níveis (3k). O arranjo especial dos níveis do planejamento Box-Behnken permite que o número de pontos aumente na mesma taxa que o número de coeficientes polinomiais. Por três fatores, por exemplo, o projeto pode ser construído como três blocos de quatro experimentos consistindo em uma combinação fatorial de dois fatores (2k) completos com o nível do terceiro fator ajustado em zero. O que resulta em um projeto que faz uso eficiente das unidades experimentais e que também é rotacional (Box e Behnken, 1960; Aslan e Cebeci, 2007; Nguyen e Borkowski, 2008, Santana, 2019). Um projeto de três níveis e três fatores, por exemplo, baseada em um planejamento Box-Behnken gera um total de 12 corridas experimentais com 3 repetições no ponto central, totalizando 15 amostras, onde os fatores são codificados da seguinte forma: (-1) nível baixo, (0) nível médio e (+1) nível alto.

A Tabela 7 mostra a codificação dos níveis e a Tabela 8 mostra a estruturação dos níveis codificados da matriz planejamento baseada nas condições já mencionadas anteriormente: planejamento Box-Behnken com três níveis e três fatores.

Tabela 7. Variáveis codificadas.

Variáveis codificadas	Níveis		
	-1 (baixo)	0 (central ou médio)	+1 (alto)
X_1	-1	0	+1
X_2	-1	0	+1
X_3	-1	0	+1

Tabela 8. Matriz experimentos para um projeto Box-Behnken (3 fatores e 3 níveis).

Corrida padronizada	Variáveis codificadas		
	X_1	X_2	X_3
01	-1	-1	0
02	1	-1	0
03	-1	1	0
04	1	1	0
05	-1	0	-1
06	1	0	-1
07	-1	0	1
08	1	0	1
09	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
Ponto central	0	0	0
Ponto central	0	0	0
Ponto central	0	0	0

3.4.3 Metodologia de superfície de respostas (MSR)

A MSR é uma ferramenta estatística que fornece análises confiáveis e adequadas de resposta gerando um modelo matemático que se ajusta aos dados experimentais e também pode determinar os valores ótimos do processo (Pajai & Taghizadeh, 2015).

Baseia-se na variação simultânea de vários fatores (variáveis independentes), previamente selecionados por sua influência nas propriedades do processo (variáveis dependentes ou respostas). Utilizando técnicas matemáticas e estatísticas para otimizar essas respostas, os resultados experimentais indicam uma combinação de níveis dos fatores dentro de uma região ótima. A MSR é uma forma de visualização que permite aos engenheiros compreender melhor as características de um processo, fornecendo suporte para rastrear pontos subótimos (Calado & Montgomery, 2003; Grizotto *et al.*, 2005; Patil *et al.*, 2014, Wu *et al.*, 2012; Santana, 2019).

3.4.4 Função desejabilidade

Já a função desejabilidade global (Derringer & Suich, 1980) é utilizada para fazer uma otimização simultânea considerando as variáveis respostas estudadas. Essa função desejabilidade global (D) varia de acordo com valores descritos no intervalo [0, 1], onde 0 representa um valor indesejado, e 1 o valor desejável (ótimo alcançável) (Andrade, 2016; Santana, 2019). Os valores numéricos de desejabilidade global (D) e seus respectivos conceitos de qualidade podem ser classificados de acordo com os índices sumarizados na Tabela 7.

Tabela 9. Escala de desejabilidade segundo Lazic (2004).

Estimativa	Desejabilidade	Qualidade
1	Excelente	O máximo em satisfação ou qualidade
1 – 0,8	Muito boa	Aceitável e excelente. Representam qualidade ou o desempenho além de qualquer coisa comercialmente disponível
0,8 – 0,63	Boa	Aceitável e bom.
0,63 – 0,37	Satisfatória	Aceitável, mas pobre. A qualidade é aceitável, mas a melhoria é dejesável
0,37 – 0,2	Ruim	Inaceitável. Materiais desta qualidade levariam ao fracasso do projeto
0,2 - 0	Muito ruim	Completamente inaceitável

3.5 Adsorção

3.5.1 Estado da arte: Aplicação de zeólitas em adsorção

Do ponto de vista da aplicação de zeólitas em processos de adsorção, trabalhos publicados para estudo de remoção de corantes foram selecionados.

Pereira *et al.* (2018) sintetizaram zeólita A (LTA) de metacaulim derivado de caulins chamados pelos autores de caulim branco e caulim vermelho, encontrados em um depósito na cidade de São Simão no Brasil para aplicação na adsorção de azul de metileno e verde malaquita. A Zeólita A sintetizada mostrou boa capacidade de adsorção em minutos (entre 1 a 5 min), chegando a uma capacidade máxima de adsorção calculada a partir do estudo de equilíbrio em trono de 55 mg/g. Porém o

estudo mostrou a influência do volume molecular dos corantes na capacidade de adsorção.

Ghaemi & Safari (2018) utilizaram SAPO-34 tipo-CHA para formação de uma membrana nanocompósito do tipo filme-fino, que foi utilizada para estudar a remoção de corantes violeta metil 6B (catiônico) e azul reativo 4 (aniônico). A membrana nanocompósito formada apresentou excelente eficiência na remoção de ambos os corantes e excelente permeabilidade.

Aisan *et al.* (2016) utilizaram uma zeólita chabazita (CHA) natural para remover azul de metileno realizando estudos sobre os efeitos do tempo de contato, dosagem do adsorvente, pH, velocidade de agitação e concentração inicial. Estudos de cinética de equilíbrio de adsorção também foram realizados. O estudo mostrou que a chabazita natural utilizada é um eficiente adsorvente para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais indicando que a quimissorção limita a velocidade de adsorção.

Ghahremani *et al.* (2015) também utilizaram SAPO-34 para formação de uma membrana para aplicação em adsorção do corante azul de metileno. Neste trabalho a SAPO-34 foi sintetizada a partir de sílica sol, tri-isopropilato de alumínio, ácido fosfórico e hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como SDA. Os autores realizaram testes de adsorção em membranas com diferentes teores de SAPO-34 e observaram elevação da remoção com o aumento da massa de zeólita quando comparada com a membrana sem SAPO-34. O estudo de cinética de adsorção mostrou um melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais, indicando que a adsorção é limitada pela quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o corante.

3.5.2 Adsorção: Fundamentos

Processo de separação de interação superficial entre o ítio do adsorvente com a molécula (adsorbato) que se quer separa do seio de um fluido. Dependendo do tipo de força entre as moléculas do fluído e os sítios do sólido, a adsorção pode ser classificada como adsorção física (adsorção de Van der Waals) ou quimissorção.

Uma diferença importante entre a fisissorção e quimissorção está em relação em que o processo físico o adsorbato ocupa toda a superfície do adsorvente, enquanto na

quimissorção o processo é específico ocorrendo apenas nos sítios do adsorvente que podem interagir com as moléculas do adsorvato. Na fisissorção há também a possibilidade de formação de camadas na superfície do adsorvente (Gomide, 1980; Nascimento *et al.*, 2014; Andrade, 2018).

3.5.2.1 Cinética de Adsorção

Para compreensão do fenômeno da adsorção, a análise da cinética do processo é a etapa que descreve a velocidade em que o adsorvato estará em contato com o adsorvente e como isso afeta o tempo dessa interação. É uma ferramenta de análise que explica o processo de adsorção e caracteriza as propriedades de superfície do adsorvente (Al-Ghouti *et al.*, 2005).

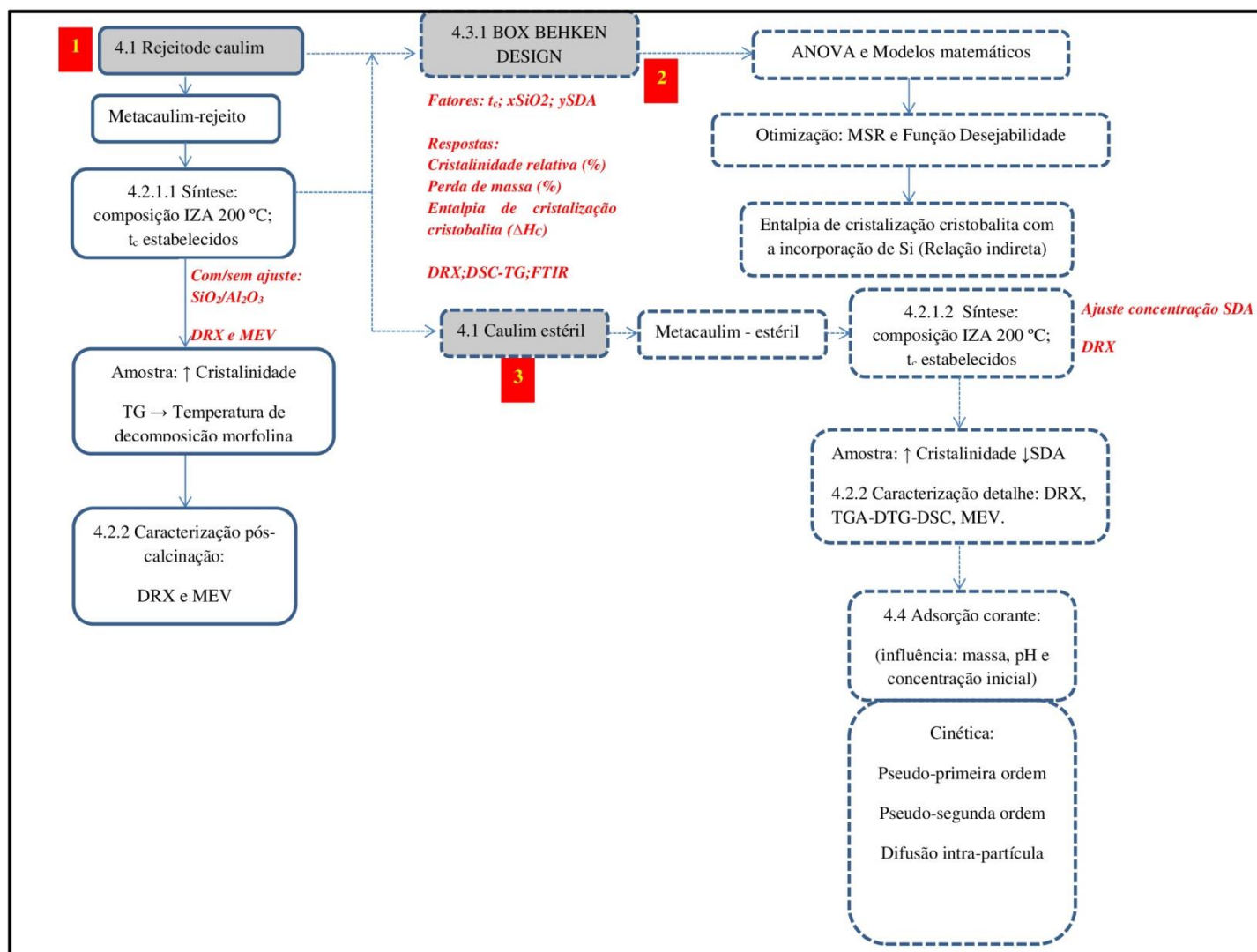
Para o estudo da cinética, modelos reacionais que consideram a adsorção como uma reação química são utilizados como os modelos denominados de pseudoprimeira ordem de Lagergren e de pseudosegunda ordem de Ho (Nascimento *et al.*, 2014) e o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) desenvolvido a partir da lei de Fick que assume que a difusão intrapartícula é a etapa responsável pelo controle do processo de adsorção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 15 está um esquema geral ilustrativo das etapas realizadas neste trabalho, relacionados a três tópicos principais de resultados, que serão apresentados na seção 5:

- I – Rejeito de caulim para obtenção de SAPO-34: Estudo preliminar (seção 5.2).
- II – Rejeito de caulim para obtenção de SAPO-34: Otimização da síntese (seção 5.3).
- III – Caulim *flint* como matéria-prima na síntese de SAPO-34: Influência de impurezas e aplicação em adsorção de corante (seção 5.4).

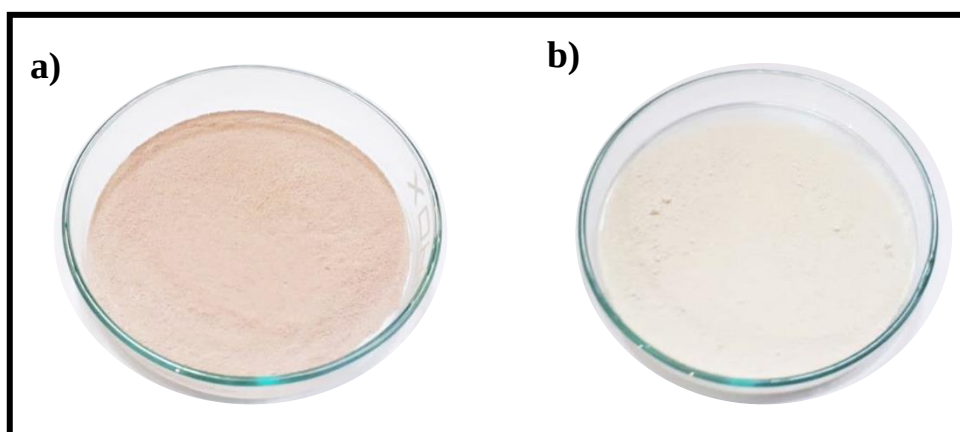
Figura 15. Esquema do desenvolvimento da tese.



4.1 Materiais

Rejeito de caulim (Figura 16-a) e caulim *flint* (Figura 16-b) foram cedidos pela empresa Imerys, localizada na região Amazônica, nordeste do estado do Pará-Brasil, foram utilizados como fontes de Si e Al na síntese de SAPO-34.

Figura 16. a) caulim *flint*; b) rejeito de caulim.



Os materiais foram pré-tratados termicamente, para a formação de metacaulim, a 700 °C para o rejeito e a 650 °C para o caulim *flint* por 2 horas, respectivamente. Estes foram então os materiais de partida usados junto com hidróxido de alumínio calcinado a 700 °C, ácido fosfórico a 85% (neon) e morfolina como SDA.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese hidrotermal

As sínteses foram realizadas utilizando-se uma autoclave de aço revestida internamente por Teflon e capacidade de ~ 40 mL. A composição inicial de mistura foi baseada no método sol-gel desenvolvida pela International Zeolite Association (IZA) para a formação de SAPO-34: $\text{Al}_2\text{O}_3:1.08\text{SiO}_2:1.06\text{P}:2.09\text{R}:66\text{H}_2\text{O}$, onde R está relacionado a morfolina que foi utilizada como SDA.

4.2.1.1 Rejeito de caulim como matéria-prima na síntese de SAPO-34

O rejeito de caulim foi utilizado preliminarmente para avaliar a síntese de SAPO-34 quanto a utilização direta sem o ajuste e com o ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em função do tempo de cristalização e posteriormente na otimização da síntese utilizando ferramentas estatísticas (detalhamento estatístico no tópico 4.3).

Primeiramente, após a calcinação do rejeito de caulim (R-metacaulim; R indicando rejeito) e hidróxido de alumínio (700 °C por 2 horas), SAPO-34 foi preparado por uma rota hidrotérmica com duas razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A primeira considerou a relação do próprio rejeito e a segunda considerou a compensação do alumínio para atender aos requisitos de composição de síntese estabelecidos pela *International Zeolite Association* (IZA). Ambas as rotas foram iniciadas com uma mistura de metacaulim (2 g) e morfolina (~ 2,5 g), seguida da adição de ácido fosfórico (~1 g), água destilada (~17,3 g) e hidróxido de alumínio calcinado (~ 0,75 g) quando necessário. O sistema foi agitado por 4 h, sendo posteriormente a mistura transferida e selada em autoclave sendo cristalizada a uma temperatura de 200 °C em diferentes intervalos de tempo. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente, e os produtos de síntese filtrados e lavados até atingirem pH neutro e secos a 105 °C por 24 h.

Posteriormente foi realizada a otimização de síntese baseada nas observações e respostas realizadas no estudo preliminar, porém com algumas modificações ocorrendo da seguinte forma: em autoclave de aço revestida internamente por teflon foram homogeneizados sob agitação magnética o R-metacaulim, hidróxido de alumínio calcinado, água destilada e morfolina. Posteriormente foi adicionado lentamente o ácido fosfórico. O sistema ficou sob agitação magnética por 4 horas em temperatura ambiente. Posteriormente a autoclave foi selada e o processo de cristalização ocorreu em estufa à temperatura de 200 °C. Após cada batelada, as autoclaves foram resfriadas a temperatura ambiente, o sobrenadante foi separado do produto sedimentado e esse foi lavado com água destilada sob agitação magnética, com trocas de água até pH ~7. Posteriormente, os produtos zeolíticos foram filtrados e secos em estufa por 24 h a 105 °C e calcinados a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a 550 °C para a remoção do SDA.

4.2.1.2 Caulim *flint* como matéria-prima na síntese de SAPO-34

O caulim *flint* foi utilizado também para avaliar sua utilização como precursor alternativo e de baixo custo na síntese de SAPO-34. Enquanto a síntese com rejeito de caulim avaliou preliminarmente a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a síntese com caulim *flint* avaliou a quantidade de SDA e seus efeitos na cristalinidade em função do tempo de cristalização.

O processo de síntese ocorreu da seguinte maneira: em uma autoclave de aço revestida internamente com Teflon, o F-metacaulim ou Flint-metacaulim (2 g), a água destilada (~ 15,7 g) e o hidróxido de alumínio calcinado (~ 0,6 g) foram homogeneizados sob agitação magnética. Posteriormente, foram adicionados: morfolina (~ 0,6 g considerando a relação molar 0,5 para SDA; ~ 1,2 g considerando a relação molar 1 para SDA; ~ 2,3 g considerando a relação molar 2 para SDA) e ácido fosfórico ~ 0,9 g (adicionado lentamente). Após a homogeneização da mistura, a autoclave foi selada, e o processo de cristalização ocorreu em estufa a 200 °C por tempos pré-estabelecidos. Após cada batelada, as autoclaves foram resfriadas à temperatura ambiente, e o sobrenadante foi separado do produto sedimentado, que foi lavado com água destilada sob agitação magnética por 30 min, com trocas de água até pH ~ 7. Em seguida, o produto de síntese foi filtrado e seco em estufa com circulação de ar por 24 h a 105 °C.

4.2.2 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram DRX, FRX, MEV, DSC-TG-DTG e FTIR. Os procedimentos destas análises estão descritos da seguinte forma:

- *Difração de raios-X (DRX)*: Foram utilizados dois equipamentos para a caracterização mineralógica das amostras.

O primeiro utilizado foi um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 ADVANCE com um goniômetro θ - θ (teta-teta) e um tubo de raios-X de cerâmica com um ânodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,54058 Å). A partir dos dados de XRD, foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos dos produtos de síntese usando a equação de Scherer (Eq. 1).

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

Onde D é o tamanho do cristalito (nm), λ é o comprimento de onda do raios-X (neste caso = 1,541874), β é a largura a meia altura (FWHM), K depende do arranjo experimental utilizado e da geometria da amostra e θ é o ângulo de Bragg. O valor de K adotado neste trabalho foi de 0,9 (Akhgar *et al.*, 2020), porém ressalta-se que este valor é utilizado para partículas esféricas, portanto considerou-se uma aproximação dos

cristalitos cúbicos de SAPO-34 a forma esférica. Nota-se que essa aproximação faz com que os tamanhos dos cristalitos sejam aparentes, uma vez que o cálculo carrega o erro desta aproximação de forma. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado com base nos planos (101), (110) e (211) e o diâmetro médio calculado para cada amostra foi usado.

O segundo equipamento utilizado foi um difratômetro de feixe divergente, modelo Empryream da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Co ($K\alpha_1=1.78901 \text{ \AA}$). As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA, fendas Soller de 0.04° rad (nos feixes incidente e difratado), faixa de varredura de 2 a $110^\circ 2\theta$, tamanho de passo de $0,0066^\circ 2\theta$ com $19,266 \text{ s}$ de tempo/ passo no modo de varredura contínuo, fenda divergente de $\frac{1}{4}^\circ$ rad anti-espalhamento de $\frac{1}{2}^\circ$ rad, tamanho irradiado da amostra 10 mm , fenda anti-espalhamento do feixe difratado de $7,5 \text{ mm}$ (PIXcel), e amostra em movimentação circular com frequência de $2 \text{ rotações s}^{-1}$. Os dados de intensidade obtidos pelos difratogramas foram utilizados para o cálculo de cristalinidades relativas das amostras usando o método de soma de intensidade (Eq. 2) com base nos cinco picos característicos para a estrutura do tipo-CHA para SAPO-34 nos planos (101), (110), (021), (003) e (211), conforme Akhgar *et al.* (2020) com modificações. Dentre todas as amostras sintetizadas, aquela com maior intensidade foi considerada como referência (100% de cristalinidade).

$$\text{cristalinidade (\%)} = \frac{\sum I_{\text{amostra}}}{\sum I_{\text{referência}}} \times 100 \quad (2)$$

- *Composição química:* Foi realizada por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) com instrumento de espectroscopia dispersiva de comprimento de onda sequencial (WDS), modelo PANalytical Axios Minerals, com tubo de raios X de cerâmica, ânodo de ródio (Rh) e potência máxima de $2,4 \text{ KW}$.

As amostras foram analisadas utilizando a seguinte preparação: um comprimido foi prensado com 1 g de amostra + $0,3 \text{ g}$ de ligante (cera de parafina) sobre 3 g de substrato (ácido bórico); essa mistura foi prensada com uma carga de 25 toneladas . A aquisição e processamento de dados foram realizados usando o software SuperQ Manager da PANalytical. A perda por ignição (LOI) foi determinada queimando 1 g de amostra seca a 1000° C por 1 h .

- *Análise térmica: calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e derivada termogravimetria (DSC-TG-DTG):* Foi utilizado equipamento modelo NETZSCH STA 449F3 Júpiter, com analisador térmico simultâneo da NETStanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical de platina, faixa de temperatura de 25 °C até 1000 °C, sob fluxo de nitrogênio 50 mL/min, razão de aquecimento de 5°C.min⁻¹ e cadinho de platina como referência. Foram utilizadas ~ 40 mg de amostra. Os dados de entalpia de colapso de recristalização (J.g⁻¹) e Perda de Massa (%) obtidos a partir das análises térmicas foram utilizados como variável resposta no Box-Behnken design.

Também foi utilizado um instrumento NETZSCH STA consistindo de um forno de cilindro vertical de platina, um conversor digital acoplado a um microcomputador, um termopar de liga de Pt-Rh e um cadinho de alumina foi usado como referência. Uma massa de ~ 40 mg de amostra foi submetida a uma varredura de temperatura de 25 ° C a 1100 ° C com uma taxa de aquecimento de 10 K/min sob uma atmosfera de nitrogênio.

- *Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR):* Os espectros de infravermelho das amostras requeridas foram obtidos na região espectral de 4.000-400 cm⁻¹ por transmissão com pastilhas KBr (0,15 g) + amostra (0,1 g). As leituras das amostras foram realizadas em um Thermo, Nicolet iS50 FT-IR, 100 varreduras e espectrômetro de resolução de 4 cm⁻¹. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software OMNIC. Como pré-tratamento, as amostras foram secas a 105 °C durante 24 horas.

4.3 Otimização da síntese com rejeito de caulim

4.3.1 Box-Behnken design

Box-Behnken design (BBD) foi utilizado para investigar efeitos dos parâmetros na formação da peneira molecular SAPO-34 quando utilizado o rejeito de caulim como precursor. O tempo de cristalização (t_c), relação molar $x\text{SiO}_2$ e $y\text{SDA}$ foram variáveis de entrada, enquanto as quantidades referentes a Al_2O_3 , P_2O_5 e H_2O , assim como a temperatura de cristalização foram mantidas constantes. Na Tabela 10 estão descritos as variáveis e os respectivos níveis. A matriz planejamento em unidades codificadas e não codificadas é fornecida na Tabela 11.

Tabela 10. Variáveis originais e codificadas.

Variáveis independentes	Variáveis codificadas	Níveis		
		-1	0	+1
t_c	X_1	5	14,5	24
$xSiO_2$	X_2	0,5	1,25	2
$yMOR$	X_3	1	1,5	2

Tabela 11. Matriz experimental Box-Behnken design.

Padrão (run)	Variáveis codificadas			Variáveis originais		
	X_1	X_2	X_3	t_c (h)	$xSiO_2$	$ySDA$
01	-1	-1	0	5	0,5	1,5
02	1	-1	0	24	0,5	1,5
03	-1	1	0	5	2	1,5
04	1	1	0	24	2	1,5
05	-1	0	-1	5	1,25	1
06	1	0	-1	24	1,25	1
07	-1	0	1	5	1,25	2
08	1	0	1	24	1,25	2
09	0	-1	-1	14,5	0,5	1
10	0	1	-1	14,5	2	1
11	0	-1	1	14,5	0,5	2
12	0	1	1	14,5	2	2
13	0	0	0	14,5	1,25	1,5
14	0	0	0	14,5	1,25	1,5
15	0	0	0	14,5	1,25	1,5

O comportamento do sistema foi inicialmente proposto pela equação polinomial quadrática (Eq. 3) como uma função de variáveis independentes envolvendo suas interações quadráticas e termos quadrados.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

onde Y é a resposta do processo (variável dependente que para este trabalho foram: cristalinidade relativa (%), Entalpia de formação de alumina de transição ($J.g^{-1}$) evento térmico acima de 950 °C e perda de massa (%), k é o número da variável independente ($k = 3$ para o presente trabalho); X_i e X_j são variáveis (i e j são os números de índice para o intervalo de padrões de 1 a k); β_0 é o coeficiente de interceptação do modelo; β_j , β_{jj} e β_{ij} são coeficientes de interação de termos lineares, quadráticos e de segunda ordem, respectivamente; e ε é o erro aleatório para discrepâncias ou incertezas entre os valores previstos e medidos (Pajaie & Taghizadeh, 2015).

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com base no modelo proposto para verificar a interação entre os fatores e as respostas. A qualidade do ajuste para o modelo de regressão foi expressa pelos seguintes pressupostos estatísticos: coeficiente de determinação (R^2 , R^2_{adj}), normalidade dos resíduos e análise de dispersão dos resíduos. Os termos do modelo foram selecionados ou rejeitados com base no valor de probabilidade ($\alpha = 0,05$) com nível de confiança de 95%.

4.3.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Superfícies de resposta tridimensionais baseadas no *Box-Behnken design* foram desenhadas a fim de visualizar os efeitos individuais e interativos das variáveis independentes sobre as respostas: cristalinidade relativa (%), entalpia de formação de alumina de transição ($J.g^{-1}$) e Perda de massa (%).

4.3.3 Otimização simultânea (função desejabilidade)

Uma ferramenta utilizada para realizar a otimização simultânea é a função desejabilidade, que avalia os valores ótimos dos fatores para mais de uma variável resposta. Sequencialmente o procedimento de otimização para cada resposta é transformada em uma função desejabilidade individual que varia de 0 e 1 sendo a resposta indesejável indicada por 0 e a resposta desejável indicada por 1. Valores intermediários a esta faixa estão relacionados para respostas mais ou menos desejáveis. Quando estas funções individuais são combinadas é gerada uma função desejabilidade global (D) (Rahman *et al.*, 2018). Quanto mais próximo da unidade for o valor de D mais aceitável e excelente é a estimativa (Lazic, 2004).

Desta forma esta função desejabilidade global foi utilizada para realizar uma otimização simultânea a fim de indicar os fatores ótimos para maximizar a síntese da SAPO-34 a partir de rejeito de caulim.

4.4 Estudo da adsorção de azul de metileno com o produto obtido com caulim estéril

Após avaliação da síntese descrita no item 4.2.1.2 uma amostra foi selecionada para realização de caracterização em detalhe, comparação com uma amostra padrão com 97 % em caulinita (Paz *et al.* 2017) e influência de impurezas do tipo íons de Ti e Fe, e também foi aplicada como adsorvente na remoção de azul de metileno em solução.

Para os ensaios de adsorção uma solução estoque de 1000 mg.L⁻¹ de corante azul de metileno foi preparada para uso em diluições de diferentes concentrações de solução de corante. As seguintes variáveis foram investigadas: massa adsorvente (0,1 a 0,5 g), pH (2, 4, 6, 8, 10 e 11) ajustado com soluções de NaOH (0,1 N a 1 N) e HCl (0,1 N a 1 N) e concentração inicial do corante em solução (10 a 30 mg.L⁻¹). As concentrações das soluções antes e depois dos testes de adsorção foram determinadas por espectrofotometria UV/VIS no comprimento de onda de 664,5 nm (azul). A variável dependente quantidade adsorvida (q) é calculada pela equação 4, e o desempenho de adsorção é comumente expresso pela porcentagem de remoção (equação 5).

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (4)$$

$$\text{remoção \%} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde C_i é a concentração inicial do corante (mg.L⁻¹), C_t é a concentração da solução após um certo tempo, V é o volume da solução (L), e m é a massa do adsorvente usado (g)

O estudo da cinética de adsorção foi realizado ajustando aos dados experimentais os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, de acordo com as equações linearizadas 6, 7 e 8, respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (7)$$

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (8)$$

Onde q_e e q_t são as capacidades de sorção no equilíbrio e em função do tempo, respectivamente (mg.g⁻¹), k_1 é a constante de sorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min⁻¹), k_2 é a constante de sorção do modelo de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹), k_{id} é a constante do modelo de difusão intrapartícula e C é uma constante que fornece os valores da espessura da camada limite.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização dos materiais de partida seguido do estudo da síntese utilizando rejeito de caulim (estudo preliminar e de otimização) com posterior estudo de síntese utilizando o caulim *flint* como material de partida.

5.1 Caracterização do caulim *flint* e rejeito de caulim

As Figuras 17, 18 e 19 mostram os difratogramas de raios-X do caulim estéril, rejeito de caulim e caulim beneficiado (utilizado como fonte padrão na síntese com estéril), respectivamente. Observa-se que os materiais são compostos principalmente pelo argilomineral caulinita 2θ ($^\circ$) Cu = $12,3^\circ$ (d_{001} = 7,12 Å), de acordo com o padrão ICDD 01-083-0971. Os minerais hematita 2θ ($^\circ$) Cu = $24,1^\circ$ (d_{012} = 3,68 Å) e anatásio 2θ ($^\circ$) Cu = $25,3^\circ$ (d_{101} = 3,52 Å) indexados por ICDD 01-073-0603 e ICDD 00-021-1272, respectivamente, aparecem na Figura 18 (caulim estéril) e o anatásio está presente na Figura 19 (rejeito de caulim).

No entanto, no difratograma do caulim de elevada pureza (Figura 20), apenas os picos relacionados à caulinita são identificados, e os picos de anatásio e hematita não são identificados, pois estão abaixo do limite de detecção de DRX (< 1%).

Ao comparar os difratogramas, há diminuição da cristalinidade da caulinita no caulim estéril em relação à caulinita no rejeito de caulim e caulim beneficiado de alta pureza (BK), o que se deve à maior presença de ferro e/ou titânio em sítios de caulinita tetraédrica e/ou octaédrica.

Os íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e/ou Ti^{4+} substituem isomorficamente o Si^{4+} (folha tetraédrica) e/ou Al^{+3} (folha octaédrica), fazendo com que os tripletes (destacados nas Figuras 18 e 19), que são característicos da caulinita com um alto grau de ordem estrutural, seja desconstruído para singleto (região 2θ = 18° to 24° ; Figura 17) ou dupletos (region 2θ ($k\alpha$ Cu) = 35° to 40° ; Figura 17) (Rocha Junior *et al.*, 2015).

Vale ressaltar que o rejeito de caulim é rico em caulinita, porém está fora dos padrões para aplicação na indústria do papel uma vez que apresenta impurezas de Ti e Fe superiores a 1 % e com granulometria não ajustada. No difratograma do rejeito por esta razão os tripletes são também visualizados.

Figura 17. DRX caulim estéril.

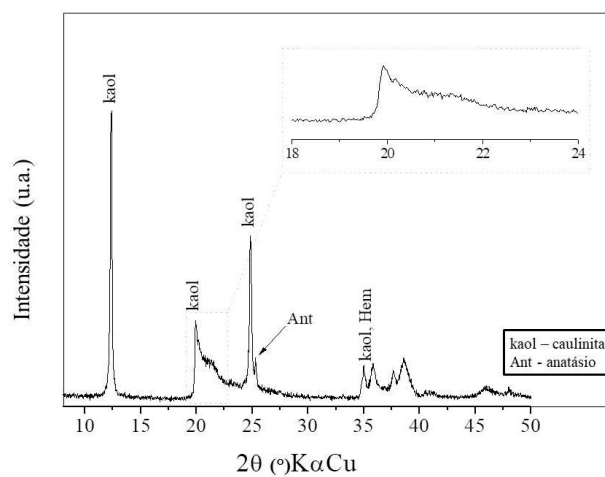


Figura 18. DRX do rejeito de caulim.

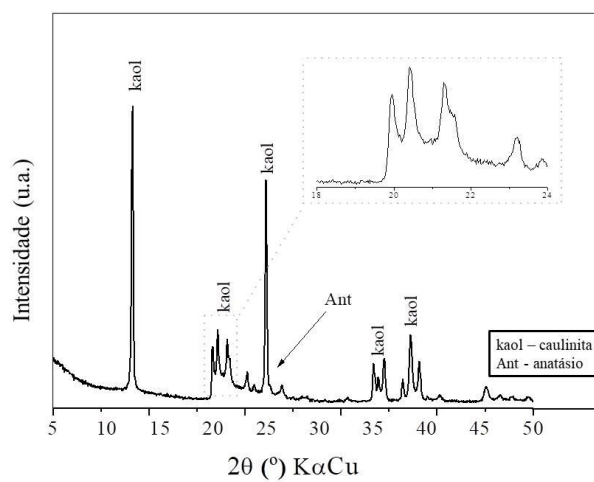
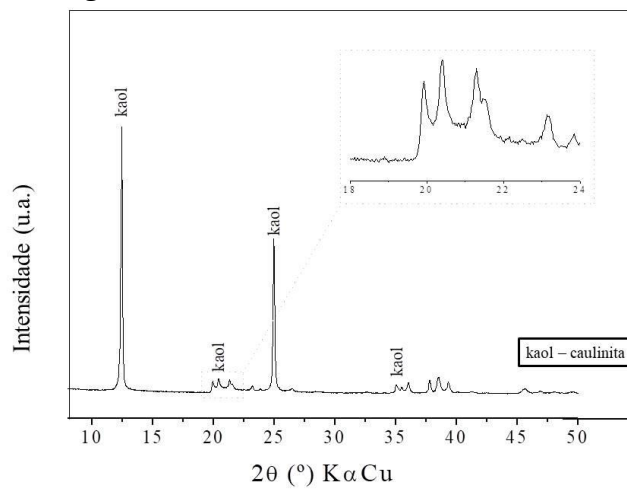


Figura 19. DRX do caulim beneficiado.



As composições químicas dos materiais precursores estão mostradas na Tabela 12. SiO_2 e Al_2O_3 são os principais constituintes e podem estar relacionados a caulinita. TiO_2 e Fe_2O_3 estão relacionados aos minerais anatásio e hematita, que são típicos para o caulim da região (Carneiro *et al.*, 2003; Rocha Junior *et al.*, 2015; Menezes *et al.*, 2017). A composição química corrobora a caracterização mineralógica observada nos difratogramas (Figuras 16, 17 e 18).

Tabela 12. Composição química dos precursores.

Componentes (%)	Caulim <i>flint</i>	Rejeito de caulim
SiO_2	42,85	47,3
Al_2O_3	36,78	37,0
Fe_2O_3	2,75	1,03
TiO_2	3,05	0,83
PF*	14,15	13,84

*PF = Perda ao fogo

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos pelas análises TGA-DSC do rejeito de caulim e três eventos térmicos são observados no material:

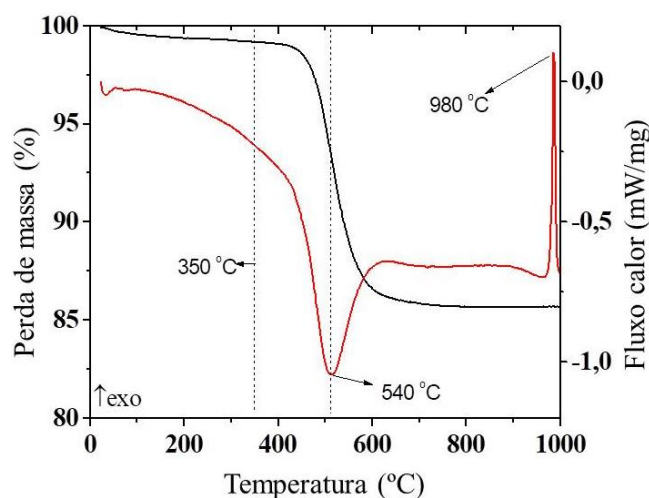
i) perda de massa a partir de ~ 100 °C atribuída à perda de umidade, seguida de perda de massa até aproximadamente 350 °C devido à desidratação do material;

ii) a maior perda de massa ($\sim 13,84\%$) a 514 °C, indicada na curva DSC, caracterizada por um pico endotérmico (ocorre desidroxilação da caulinita nessa região, transformando sua estrutura em metacaulinita);

iii) pico exotérmico observado a 980 °C, indicando a formação de uma nova fase cristalina (mulita) (Santana *et al.*, 2012; Silva Filho *et al.*, 2015).

Este perfil de análise térmica para o rejeito de caulim é muito semelhante para os demais caulins utilizados na presente tese com pequenas diferenças quanto a intensidade das transformações térmicas como apontado por Rocha Junior *et al.*, 2015.

Figura 20. TGA-DSC do rejeito de caulim.



5.2 Rejeito de caulim para obtenção de sapo-34: estudo preliminar

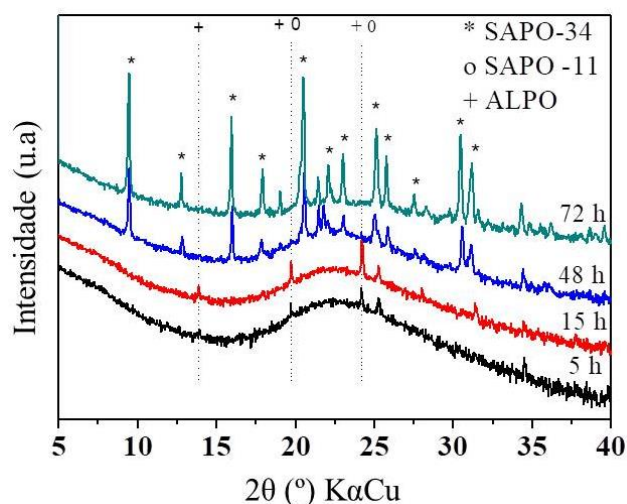
5.2.1 Avaliação da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e tempo de cristalização

A Figura 21 mostra a difração de raios-X da síntese que utilizou a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2$ originária do próprio rejeito de caulim. Observa-se que durante as primeiras 5 h de cristalização, houve apenas a fase ALPO (ICDD 00-043-0563) e uma quantidade significativa de material amorfo. O SAPO-34 foi obtido somente após 48 h de cristalização, em que a fase ALPO desapareceu e o material amorfo diminuiu.

Esses resultados podem ser atribuídos ao mecanismo de formação de silicoaluminofosfatos (SAPO), que são produzidos pela incorporação de silício na estrutura do aluminofosfato (ALPO), que pode ocorrer basicamente por três mecanismos: SM2 ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{+5}$), SM3 ($2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{+5}$), ou uma combinação dos mesmos.

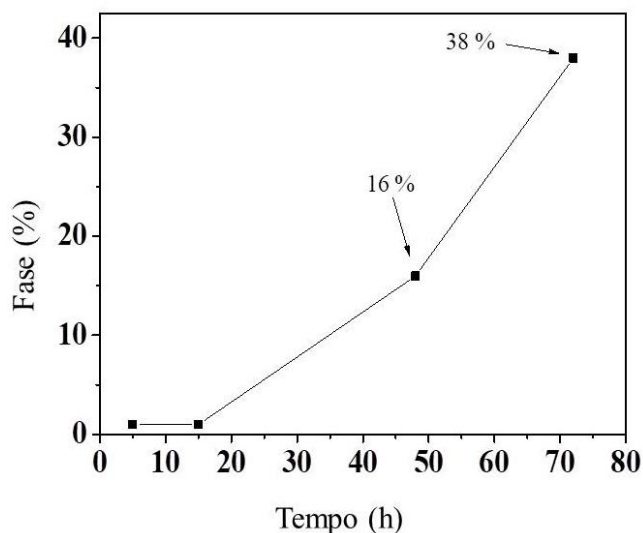
Vale ressaltar que a inserção e distribuição de Si na estrutura para formação da SAPO-34 é um dos principais parâmetros que determinam a força ácida final do material e, conseqüentemente, sua aplicação (Tiuliukova *et al.*, 2018). Além disso, a presença significativa de material não cristalizado (amorfo) é atribuída à alta porcentagem de silício em relação aos átomos de Al e P na mistura de reação, o que resulta em um processo incompleto de incorporação (Wang *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2016) e produção de fases secundárias, como SAPO-11 (ICDD 00-046-0647), observadas nas amostras de 48 e 72 h.

Figura 21. DRX das amostras sintetizadas sem ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



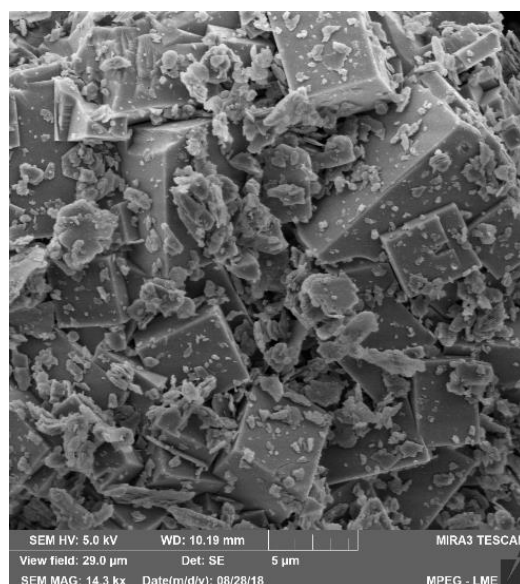
A porcentagem de fases em função do tempo de cristalização foi calculada aproximadamente de acordo com a metodologia descrita em (Bakhtiar *et al.*, 2018) com modificações, com os resultados mostrados na Figura 22. A formação do SAPO-34 é favorecida quando o tempo de cristalização é aumentado que no período de 72h já se observa a formação da fase cristalina do SAPO-34. No entanto é 38% de pureza principalmente devido à presença de material amorfo.

Figura 22. % fase formada em função do tempo de cristalização.



A Figura 23 mostra a micrografia da síntese sem ajuste por 72 h. Pode-se observar a presença de material com a morfologia cúbica característica do SAPO-34 (ICDD00-047-0429); no entanto existe uma quantidade significativa de material não cristalizado, conforme observado pelos dados de DRX.

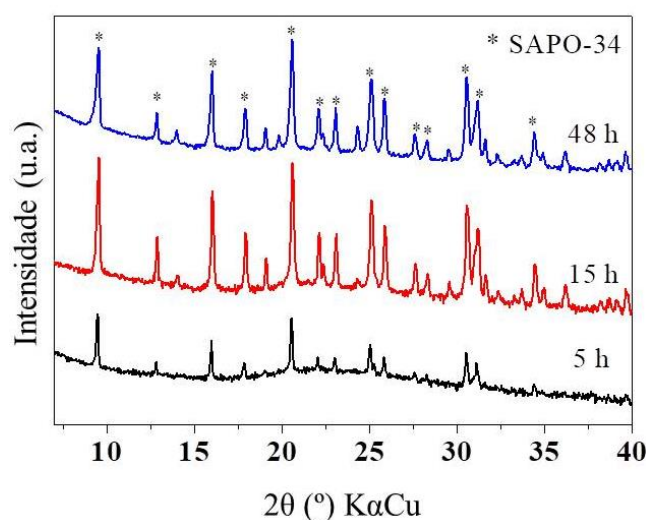
Figura 23. MEV amostra sem ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizada a 72 h.



A Figura 24 apresenta os resultados de DRX das amostras com a relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$ ajustada pela adição de alumínio no gel de síntese. O ajuste da razão promove de forma mais eficiente a inserção de Si na estrutura e consequente elevação da pureza da fase SAPO-34, caracterizada por uma diminuição acentuada do background e consequente diminuição do material amorfo.

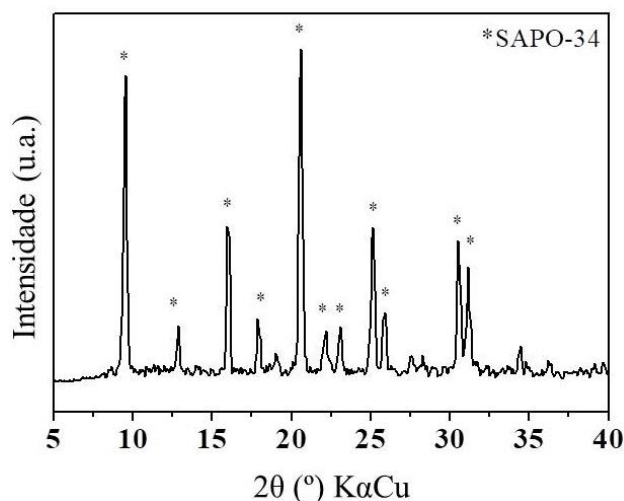
O ajuste da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ também acelera a reação de incorporação do Si na estrutura ALPO, porque a estrutura SAPO-34 foi observada com a estrutura chabazita (CHA) em todos os tempos de cristalização estudados.

Figura 24. DRX das amostras sintetizadas com ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



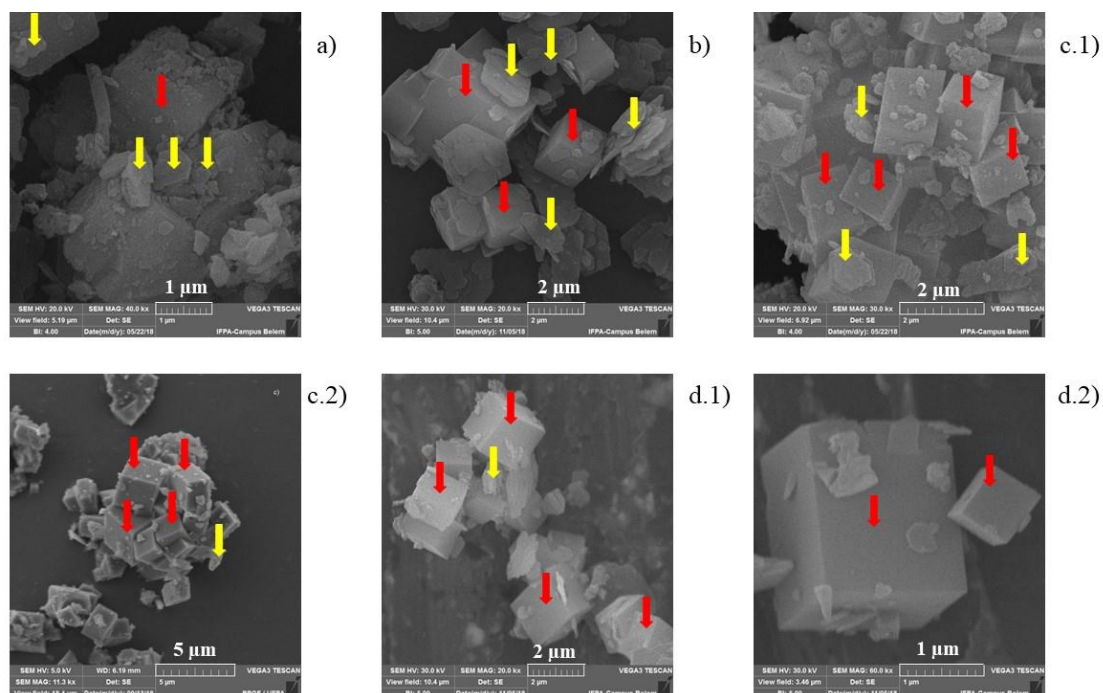
O uso do maior tempo de cristalização de 72 h promoveu um aumento significativo na intensidade dos picos correspondentes à fase SAPO-34 (Figura 25); além disso, não foi observada elevação significativa do background (característica de material amorfo). Assim, houve um material final com alta cristalinidade e pureza da fase, como também observado em Ye *et al* (2010) e Li *et al* (2014).

Figura 25. Amostra sintetizada a 72 h com ajuste da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



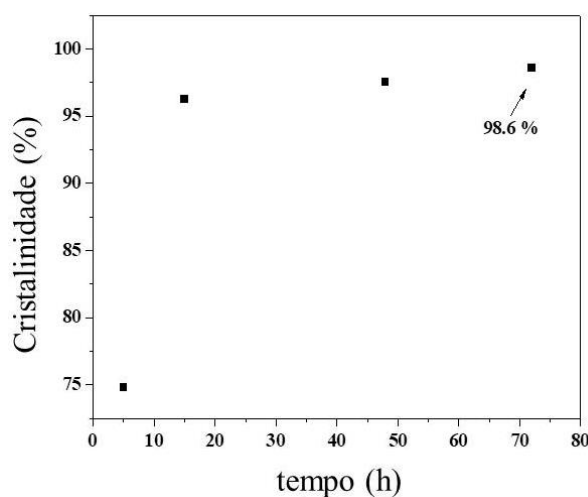
A Figura 26 mostra as micrografias obtidas para as amostras com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$, para as quais são observadas morfologias cúbicas em todos os casos (setas vermelhas), características do SAPO-34; no entanto, existe uma pequena quantidade de metacaulim (setas amarelas) porque o tempo de cristalização ainda não é suficiente para a formação do material. Com o tempo, conforme observado na Fig. (26a-d), há formação de cubos característicos do SAPO-34, o que está de acordo com o observado no DRX das amostras com ajuste da relação molar.

Figura 26. Micrografias das amostras com ajuste da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 5 h; (b) 15 h; (c.1; c.2) 48 h, and (d.1; d.2) 72 h.



A porcentagem de cristalização em função do tempo para a síntese com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com ajuste foi determinada pela metodologia descrita em Bakhtiar et al., (2018) com alterações considerando a área dos picos e background. A curva obtida é mostrada na Figura 27, na qual a cristalinidade mais alta foi de aproximadamente 98,6% para o tempo de 72 h.

Figura 27. Cristalinidade (%) em função do tempo.

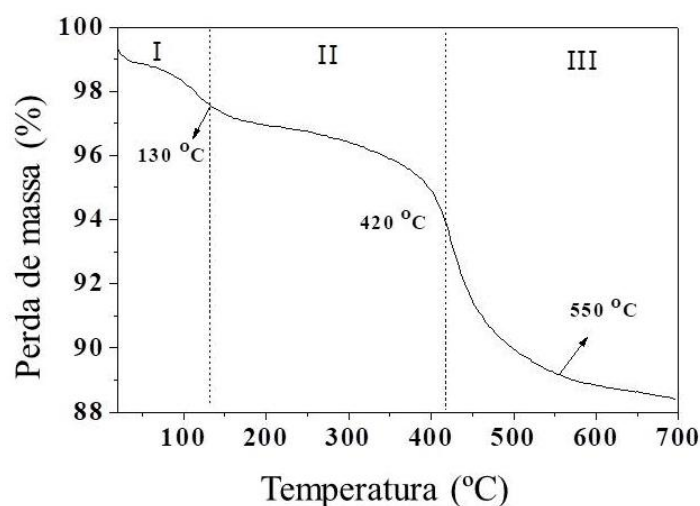


Para o uso deste material, sua calcinação é frequentemente necessária para promover a liberação dos poros. Assim, a amostra com o melhor resultado de

cristalinidade e pureza foi escolhida para verificação da estabilidade térmica de sua estrutura com os resultados obtidos nas Figuras 28, 29 e 30.

A análise termogravimétrica do material é apresentada na Figura 28, na qual são observados três eventos térmicos: o evento I foi relacionado à dessorção de água da superfície do material e à água de hidratação ocorrendo até $\sim 130^\circ\text{C}$ ($\sim 2\%$); o evento II ($\sim 3\%$) teve início em aproximadamente 170°C e foi atribuído à decomposição da SDA (morfolina) e estendido a $\sim 420^\circ\text{C}$; e o evento III ($\sim 5\%$), originário após 420°C , foi atribuído à volatilização dos resíduos do SDA (Wang et al., 2011; Singh et al., 2013). Assim, concluiu-se que a temperatura de calcinação de 550°C seria suficiente para a completa eliminação dos materiais produzidos.

Figura 28. TG 72 h com ajuste.

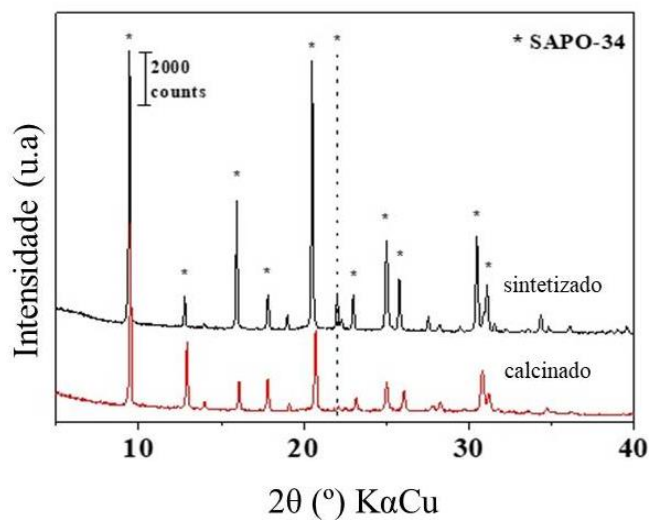


A Figura 29 mostra os difratogramas das amostras produzidas ajustando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o tempo de cristalização de 72 h antes e após o processo de calcinação, que foi realizado a 550°C por 3 h em regime estático. A redução na intensidade dos picos no difratograma calcinado mostra uma possível diminuição na cristalinidade do material. No entanto, embora a intensidade dos picos tenha diminuído, a estrutura da peneira molecular permaneceu intacta, demonstrando que possuía boa resistência térmica. Esse resultado também foi observado por Agarwal *et al* (2010), que usaram uma temperatura de calcinação de 540°C sob fluxo de ar. A redução da cristalinidade pode ser atribuída a eliminação do SDA presente na estrutura da peneira molecular sintetizada.

O rendimento em massa da síntese foi calculado com base na carga inicial de metacaulim, ácido fosfórico e compensador da relação Si/Al com a massa final do

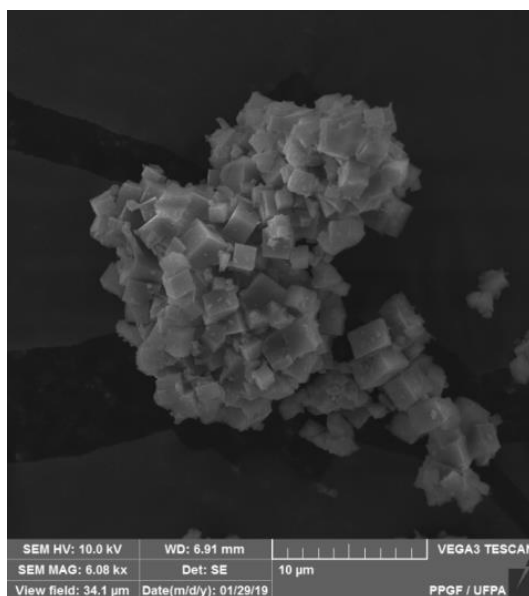
produto obtido após a calcinação, atingindo um rendimento de aproximadamente 94,5 %.

Figura 29. DRX da amostra sintetizada a 72 h com ajuste sem a calcinação e depois da calcinação.



A micrografia mostrada na Figura 30 está relacionada à amostra calcinada e pode ser observada a presença de morfologias cúbicas, demonstrando que, mesmo após o tratamento térmico, a estrutura da peneira foi preservada.

Figura 30. MEV do produto calcinado.

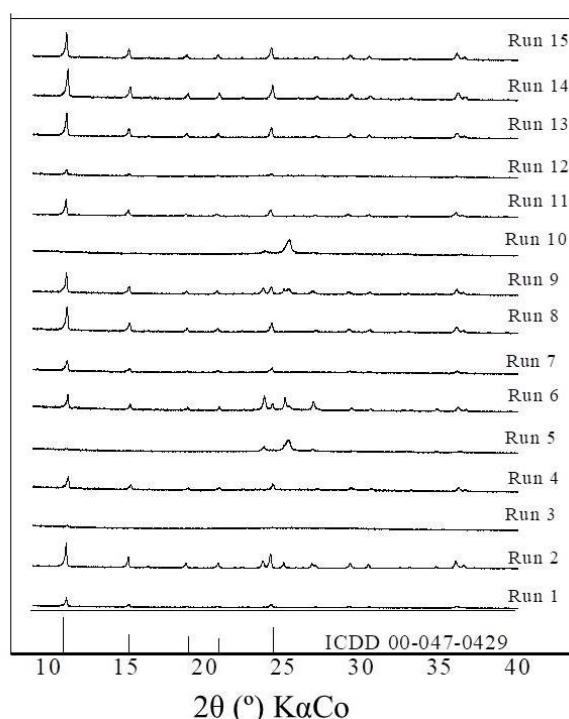


5.3 Rejeito de caulim para obtenção de sapo-34: otimização da síntese

5.3.1 Caracterização dos produtos de síntese

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-X dos produtos zeolíticos obtidos para as 15 amostras sintetizadas neste trabalho comparadas com o padrão utilizado (ICDD 00-047-0429) com base nos picos dos planos d_{101} , d_{110} , d_{021} , d_{003} e d_{211} indicados pelas barras presentes na Figura 31 na ordem de menor para maior ângulo 2θ ($^{\circ}$), respectivamente.

Figura 31. DRX das amostras sintetizadas.



Para realizar a identificação das fases presentes e consequente determinação das condições desejáveis quando realizada otimização da síntese, bem como avaliar a estabilidade térmica da peneira molecular formada a análise de *cluster* foi realizada baseada nos difratogramas dos produtos sintetizados. Os agrupamentos de acordo com as condições da análise de *cluster* adotados neste trabalho estão mostrados na Figura 32 através do dendograma. A análise gerou um total de 3 *clusters* sendo que 5 varreduras (*runs*) não apresentaram cluster (*runs* 2, 3, 6, 9 e 12) podendo ser explicado devido as características intermediárias entre os clusters bem representados, como diferenças por posição e intensidade dos picos ou a presença ou ausência de fases intermediárias ou amorfa.

Nota-se na Figura 33 (diagrama de componente principal) que as semelhanças e dissimilaridades entre as amostras e os clusters são melhor visualizadas. As *runs* 3 e 12, por exemplo, são as amostras de maior dissimilaridade das demais, uma vez que estão distantes dos *clusters* estabelecidos entre elas e entre todas as demais.

Figura 32. Discriminação dos grupos: Dendrograma. *Cluster 1* (azul); *Cluster 2* (verde); *Cluster 3* (cinza).

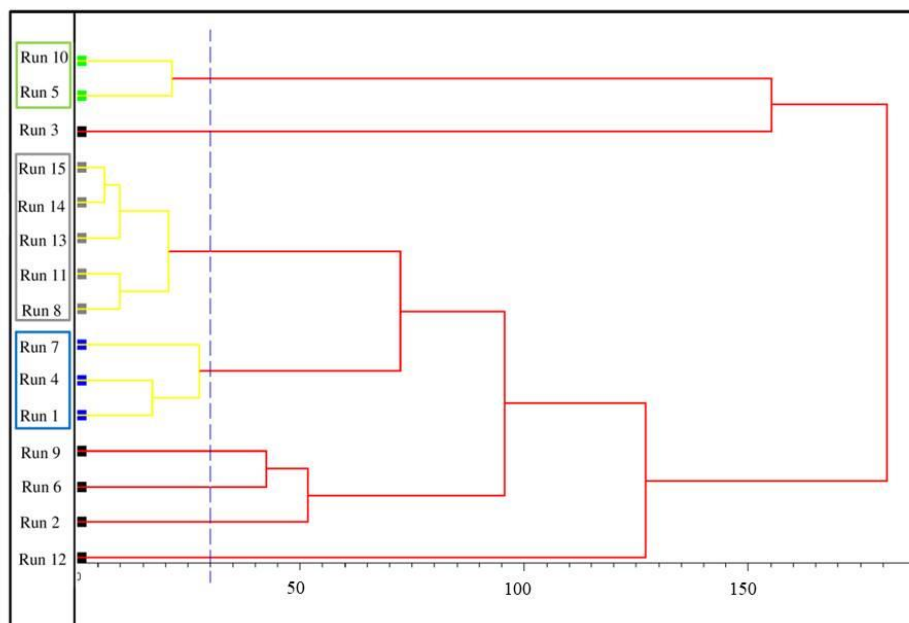
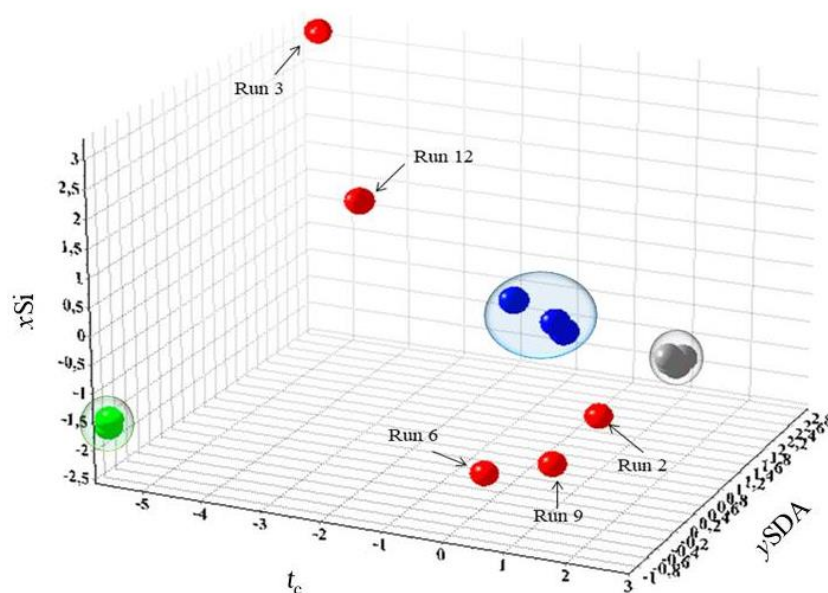


Figura 33. Análise de componente principal – PCA.

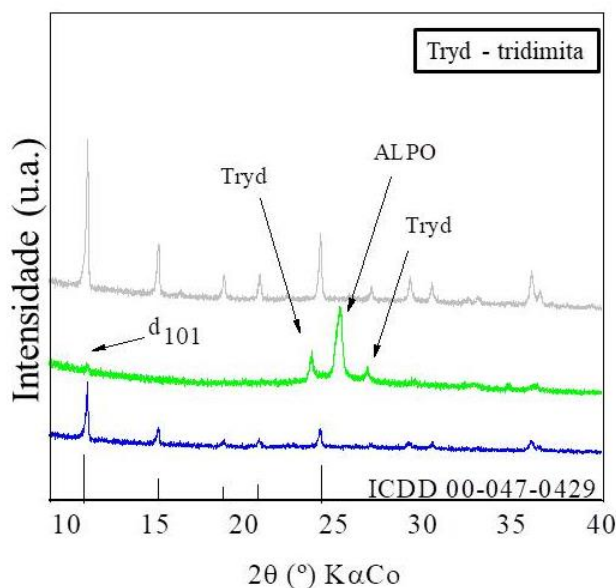


A partir dos resultados da análise de *cluster*, as demais análises foram consideradas em relação às amostras representativas de cada *cluster*. Desta forma as amostras para o *cluster* 1, 2 e 3 foram as runs 1, 5 e 13, respectivamente. A Figura 34 apresenta os DRX destas amostras.

A partir das observações dos difratogramas pode-se inferir que os *clusters* 1 e 3 apresentam corridas com características de fases semelhantes. Ambos os grupos apresentam fase SAPO-34 tipo-CHA (ICDD 00-047-0429), porém diferem quanto à intensidade dos picos nas posições d_{hkl} de referência sendo as *runs* do *cluster* 3 as de maior cristalinidade em relação ao *cluster* 1, uma vez que os planos $d_{hkl} = 101, 110, 021, 003$ e 211 (ICDD 00-047-0429) mostram visível diferença nas intensidades dos picos.

Em contrapartida o *cluster* 3 mostra que há formação da fase ALPO (ICDD 01-072-1161) com pico de maior intensidade no plano $d_{111} = 4.09 \text{ \AA}$ e posição 2θ ($^{\circ}$) 25.3° conforme indicado na Figura 34 e tridimita (ICDD 00-050-1432) nos planos $d_{110} = 4.3 \text{ \AA}$ e $d_{111} = 3.8 \text{ \AA}$ (Fig. 35). Este *cluster* pode ser considerado como uma transformação intermediária para a formação da SAPO-34, uma vez que um pequeno pico é evidenciado em d_{101} característico para estrutura SAPO-34 tipo-CHA. Estas formações indicam que as condições de síntese não foram suficientes para a promoção dos mecanismos de substituição SM2 e SM3 que influenciam a formação da peneira molecular em estudo. A literatura indica, de um modo geral, que a formação da SAPO-34 ocorre pela substituição de íons silício na estrutura de uma ALPO preliminarmente formada (Ye et al., 2011; Sun et al., 2018; Xing et al., 2019), porém dependendo das condições de síntese o tetraedro de silício participa da construção da estrutura da SAPO-34 antes das etapas de nucleação.

Figura 34. DRX runs mais representativas: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza). Tryd = Tridimita

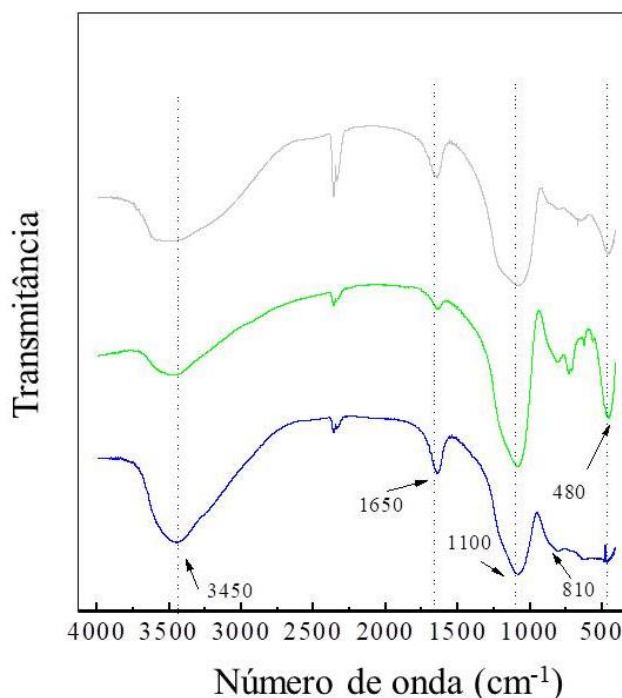


A Figura 35 mostra os resultados de FTIR. A banda em 3450 cm^{-1} refere-se a ligações --OH , especificamente para a ligação Si-OH-Al que está relacionado a acidez de Bronsted-Lowry para SAPO-34. De forma qualitativa pode-se dizer que quanto maior a intensidade de transmitância (%) desta banda maior a acidez. Nota-se que no *cluster 2* esta banda é branda em relação aos demais e pode estar relacionado a não efetiva substituição de íons de silício nas posições dos íons alumínio e/ou fósforo na rede estrutural da ALPO inicialmente formada. O mecanismo SM2, por exemplo, é um dos responsáveis pelo aumento da acidez de sítio.

As bandas localizadas próximas a 500 e 600 cm^{-1} são referentes a bandas de flexão do tetraedro T-O relacionadas principalmente ao SiO_4 e D-6R, respectivamente. A estrutura D-6R é considerada uma unidade básica de construção associada a estrutura da chabazita (CHA) e consequentemente é característica de materiais silicoaluminofosfatos. É observado que para o *cluster 2* apesar de não ter estrutura efetivamente formada para SAPO-34 a amostra representativa para esse agrupamento apresenta uma banda com intensidade considerável em relação aos demais cluster, podendo ser explicado pela presença de estrutura ALPO que já apresenta estrutura tipo-CHA sendo posteriormente modificada com as devidas substituições de íons (Liu *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2013).

A banda de vibração em torno de 810 cm^{-1} é referente ao alongamento simétrico das ligações O-P-O ou Al-O. A banda em 1100 cm^{-1} em contrapartida está associada ao alongamento assimétrico das ligações O-P-O. A curvatura em 1650 cm^{-1} está associado a vibração da ligação H-O-H que está relacionada a molécula de água adsorvida na cavidade da peneira molecular (Doan *et al.*, 2019).

Figura 35. FTIR: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza).



Nas Figuras 36 e 37 estão os dados de TG e DSC. Pode ser observado que as maiores variações de massa foram para os *clusters* 1 e 3. Estes resultados estão relacionados ao primeiro evento térmico identificado pelo DSC (Figura 37): o primeiro evento é endotérmico (I) e está relacionado a dessorção de água ligada a superfície do material. Como apresentado qualitativamente nos resultados de FTIR, o *cluster* 2 possui menor acidez que os demais e esta característica diminui a capacidade do material em adsorver moléculas de águas (baixa hidrofilicidade), por outro lado, os demais agrupamentos por apresentarem estrutura SAPO-34, apresentam melhor acidez contribuindo para a característica mais hidrofílica do material, o que pode ser corroborado pelas transformações endotérmicas mais intensas para os *clusters* 1 e 3 em relação ao *cluster* 2, considerando o evento térmico I (Doan *et al.*, 2019). O segundo também endotérmico (II) está relacionado ao colapso da estrutura e em seguida ocorre o evento exotérmico III relacionado a recristalização de uma nova estrutura.

Considerando o evento térmico III o *cluster* 2 apresenta um valor de liberação de energia maior que os demais, em torno de $\Delta H = 49,56 \text{ J.g}^{-1}$. A priori este comportamento foi relacionado pela predominância das fases ALPO+tridimita, enquanto que os demais clusters apresentam predominância da fase SAPO-34, também há possível contribuição da cristalinidade das fases presentes. Esta observação será detalhada no item XX

Figura 36. TG: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza).

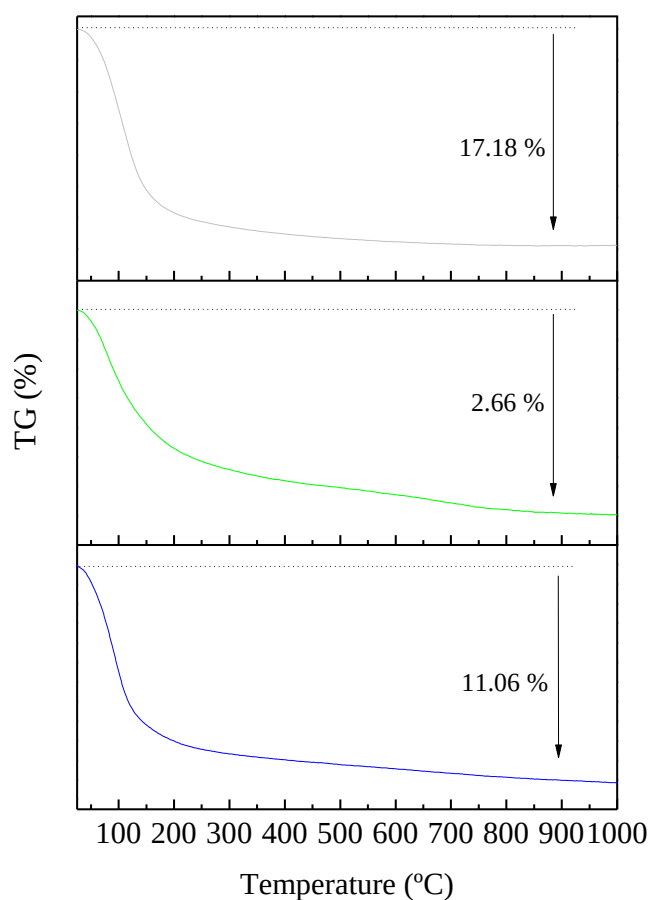
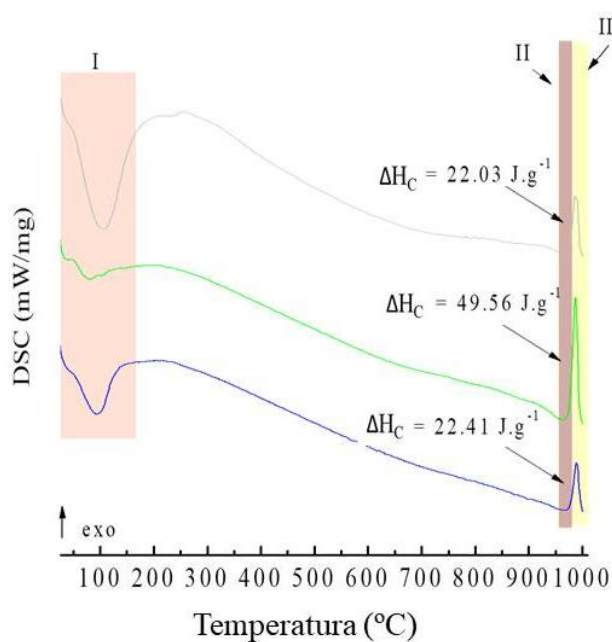


Figura 37. DSC: a- cluster 1 (azul); b- cluster 2 (verde); c- cluster 3 (cinza).



5.3.2 Análise experimental do processo de síntese de SAPO-34

As respostas obtidas para cristalinidade relativa (%), Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) e Perda de massa (%) através do Box-Behnken design geradas para cada corrida experimental estão na Tabela 13.

Tabela 13. Matriz experimental Box-Behnken com variáveis originais e codificadas.

Run	Variáveis codificadas			Variáveis originais			Respostas		
	X ₁	X ₂	X ₃	t _c (h)	xSiO ₂	ySDA	*CR (%)	*ΔH _{AT} (J.g ⁻¹)	Perda de massa (%)
1	-1	-1	0	5	0,5	1,5	33,24	22,41	11,06
2	1	-1	0	24	0,5	1,5	100	2,13	19
3	-1	1	0	5	2	1,5	2,30	66,02	3,25
4	1	1	0	24	2	1,5	33,55	46,56	6,95
5	-1	0	-1	5	1,25	1	1,39	49,16	2,66
6	1	0	-1	24	1,25	1	32,2	34,61	5,23
7	-1	0	1	5	1,25	2	30,4	45,02	7,83
8	1	0	1	24	1,25	2	76,36	22,42	15,29
9	0	-1	-1	14,5	0,5	1	37,0	9,07	14,62
10	0	1	-1	14,5	2	1	0	47,1	1,65
11	0	-1	1	14,5	0,5	2	62,54	9,97	15,83
12	0	1	1	14,5	2	2	14,79	55,35	6,21
13	0	0	0	14,5	1,25	1,5	92,65	22,03	17,18
14	0	0	0	14,5	1,25	1,5	83,512	22,94	17,2
15	0	0	0	14,5	1,25	1,5	80,91	23,28	16,32

*CR = Cristalinidade Relativa; ΔH_{AT} = Entalpia de formação de alumina de transição;

5.3.2.1 Influência das variáveis de entrada na resposta cristalinidade relativa (%)

5.3.2.1.1 Estimativa dos efeitos, dos coeficientes de regressão e análise de superfície de resposta

Os resultados da análise estatística considerando a variável resposta cristalinidade relativa (%) no que se refere a efeitos estimados, coeficiente de regressão associados com seus respectivos erros estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14. Efeito estimado e coeficientes de regressão para a resposta cristalinidade relativa (%)

Fatores	Efeitos	Erro padrão	Coef. Regressão	Erro padrão
*Intercep.	85,6907	3,559815	85,6907	3,559815
*X ₁	43,6950	4,359865	21,8475	2,179932
*X ₁ ²	-36,9132	6,417547	-18,4566	3,208774
*X ₂	-45,5350	4,359865	-22,7675	2,179932
*X ₂ ²	-49,9232	6,417547	-24,9616	3,208774
*X ₃	28,3750	4,359865	14,1875	2,179932
*X ₃ ²	-64,2932	6,417547	-32,1466	3,208774
X ₁ X ₂	-17,7550	6,165780	-8,8775	3,082890
X ₁ X ₃	7,5750	6,165780	3,7875	3,082890
X ₂ X ₃	-5,3750	6,165780	-2,6875	3,082890

*estatisticamente significativo

Os efeitos estimados das variáveis isoladas e de suas combinações mostradas na tabela 14 indicam que, em uma primeira análise, as variáveis que influenciam significativamente na resposta cristalinidade relativa (%) são: X₁, X₁², X₂, X₂², X₃ e X₃². Considerando as variáveis isoladas X₁ e X₃, observa-se que elas influenciam positivamente a variável resposta cristalinidade relativa (%), uma vez que, quando se passa de um nível inferior para um nível superior ocorre um aumento na cristalinidade relativa de aproximadamente 44 % e 28,4 %, respectivamente. Por outro lado, para a variável isolada X₂ quando ocorre um aumento de um nível inferior para um nível superior ocorre um efeito negativo na resposta ocorrendo uma diminuição na cristalinidade relativa, sendo este um efeito não desejável, pois se busca maiores valores de cristalinidade relativa dos produtos formados.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 15 também confirma que as variáveis isoladas X₁, X₁², X₂, X₂², X₃ e X₃² são estatisticamente significativas para a variável resposta cristalinidade relativa (%), ou seja, estão fora da região de

aceitação de hipótese nula, considerando o nível de significância estabelecido ($\alpha = 0,05$).

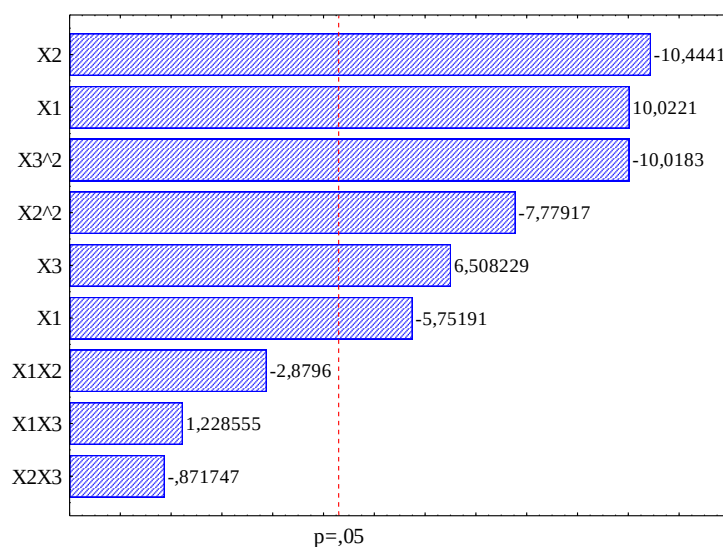
Tabela 15. Análise de variância (ANOVA) para cristalinidade relativa (%) a partir do projeto Box-Behnken.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
X_1	3815,34	1	3815,337	100,3804	0,009816*
X_1^2	1256,67	1	1256,669	33,0626	0,028939*
X_2	4146,56	1	4146,559	109,0948	0,009042*
X_2^2	2302,31	1	2302,313	60,5732	0,016111*
X_3	1612,56	1	1612,564	42,4261	0,022768*
X_3^2	3813,49	1	3813,493	100,3319	0,009820*
X_1X_2	315,27	1	315,270	8,2947	0,102378
X_1X_3	56,89	1	56,889	1,4967	0,345755
X_2X_3	28,85	1	28,848	0,7590	0,475504
Falta de ajuste	211,91	3	70,638	1,8585	0,368599
Erro puro	76,02	2	38,009		
Total	16727,89	14			

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio;
p: probabilidade de significância. * significativo para $\alpha = 0,05$

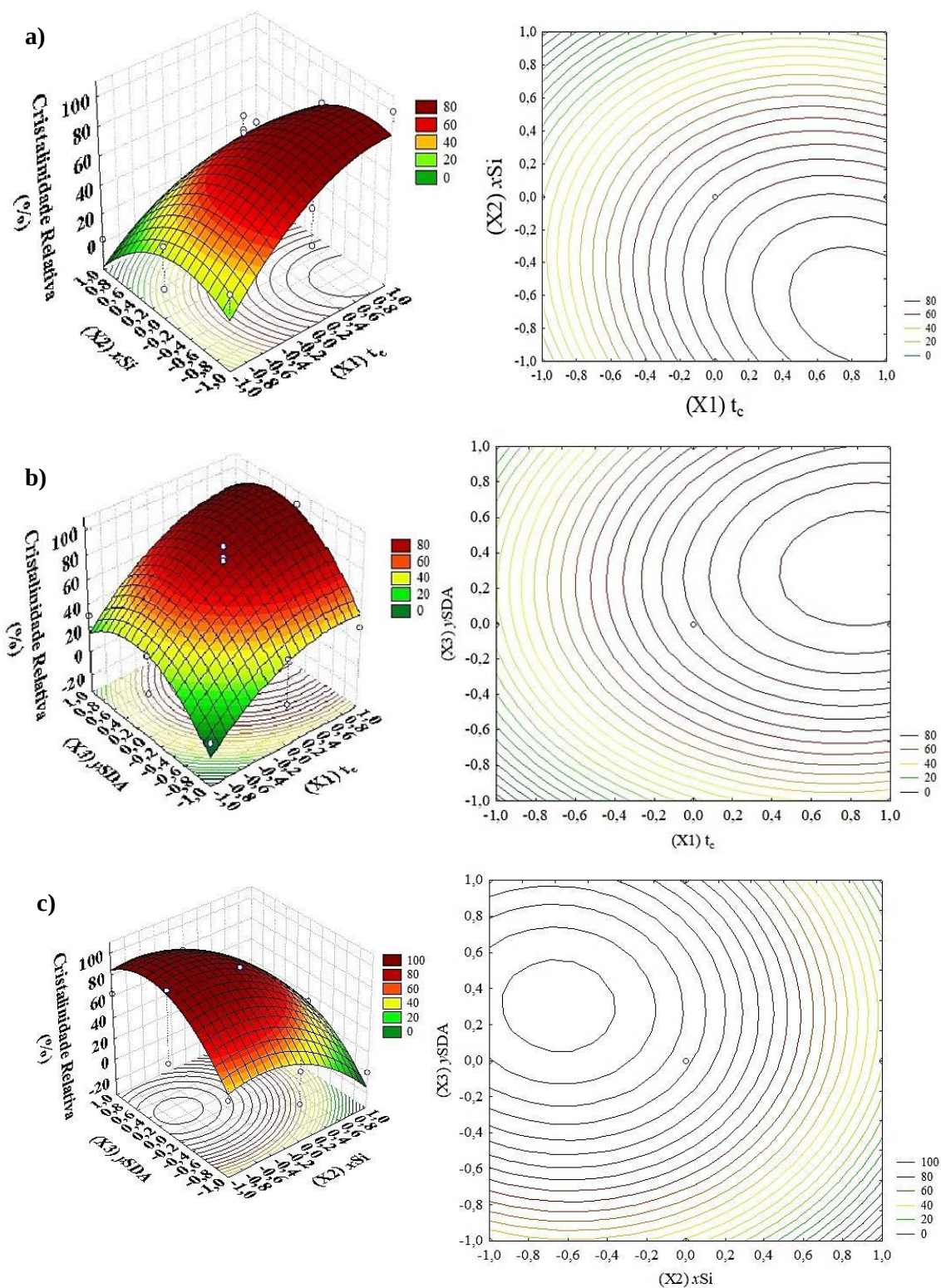
O gráfico de Pareto (Figura 38) também confirma a maior significância do efeito das variáveis X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3 e X_3^2 indicadas anteriormente, onde os efeitos estatisticamente significativos para a variável resposta cristalinidade relativa (%) estão à direita da reta vertical (linha pontilhada) indicativa do limite de rejeição de hipótese nula. Nota-se que essa análise mostra os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes indicados na tabela 14.

Figura 38. Gráfico de Pareto para a resposta cristalinidade relativa (%)



Os efeitos das variáveis de entrada na variável resposta cristalinidade relativa (%) podem ser observados nos gráficos de superfície de resposta e nas curvas de nível ilustrados nas Figuras 39 a-c.

Figura 39. Superfícies e curvas de nível para a resposta Cristalinidade Relativa (%).



As Figuras 39-a, 39-b e 39-c mostram que o comportamento da cristalinidade relativa (%) quando utilizadas quantidades maiores de SDA no seu maior nível ($X_3 = +1$), quando utilizadas quantidades de xSi no seu menor nível ($X_2 = -1$) e quando utilizado maiores tempos de cristalização no seu maior nível ($X_1 = +1$), respectivamente. Estas foram as variáveis que apresentaram influência sobre a cristalinidade relativa como já descrito anteriormente.

Para a Figura 39-a, X_3 foi fixado em seu maior nível uma vez que apresentou efeito positivo na resposta cristalinidade relativa (%). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível é observado que os maiores valores de cristalinidade relativa ($> 80\%$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_1 (tempo de cristalização) e X_2 (xSi) para alcançar maiores valores de cristalinidade relativa, a partir desta Figura, se dá pelo aumento do tempo de cristalização com redução de xSi.

Para a Figura 39-b, X_2 foi fixado em seu menor nível uma vez que apresentou efeito para elevação da resposta cristalinidade relativa (%). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível é observado que os maiores valores de cristalinidade relativa ($> 80\%$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_1 (tempo de cristalização) e X_3 (ySDA) para alcançar maiores valores de cristalinidade relativa, a partir desta Figura, se dá pelo aumento do tempo de cristalização com aumento de ySDA.

Para a Figura 39-c, X_1 foi fixado em seu maior nível uma vez que apresentou efeito positivo na resposta cristalinidade relativa (%). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível é observado que os maiores valores elevados de cristalinidade relativa ($> 80\%$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_2 (xSi) e X_3 (ySDA) para alcançar maiores valores de cristalinidade relativa, a partir desta Figura, se dá pela redução de xSi com aumento de ySDA.

5.3.2.1.2 Qualidade do modelo proposto para a resposta cristalinidade relativa (%)

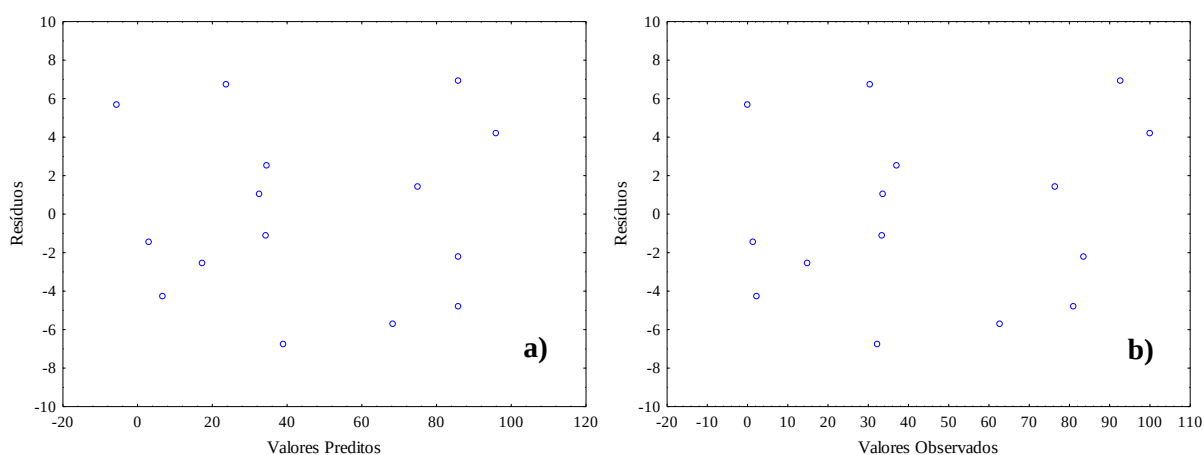
A verificação da qualidade do modelo proposto para cristalinidade relativa (CR) foi baseada na análise de resíduos e na observância aos pressupostos estatísticos apropriados (independência e normalidade) dos resíduos. A construção do modelo (Eq.

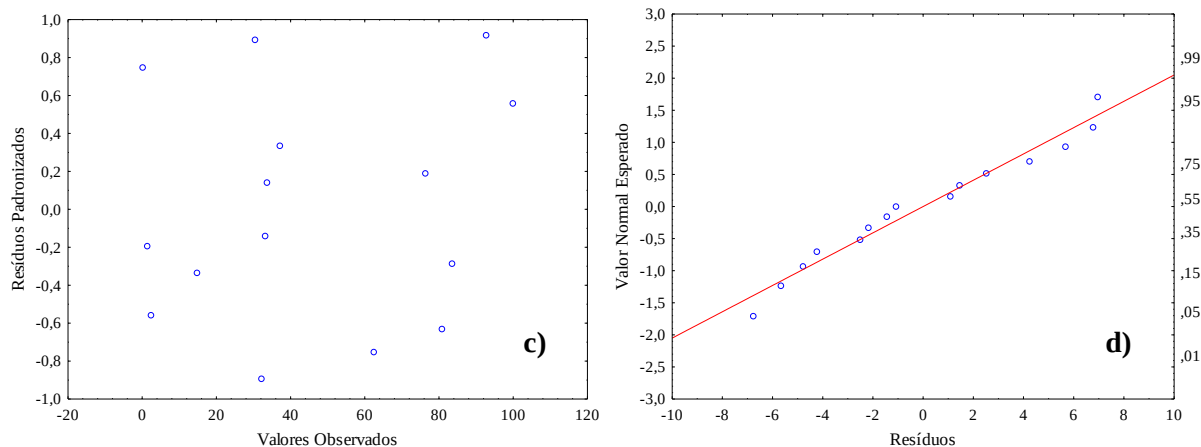
9) foi baseada nos dados da Tabela 14 de efeitos e coeficientes de regressão, considerando todas as variáveis isoladas e de interação (modelo completo).

$$CR(\%) = 85.69 + 21.84X_1 - 22.77X_2 + 14.2X_3 - 8.88X_1X_2 + 3.77X_1X_3 - 2.69X_2X_3 - 18.44X_1^2 - 24.971X_2^2 - 32.14X_3^2 \quad (9)$$

As Figuras 40-a e 40-b mostram as distribuições dos resíduos em função dos valores preditos e observados, respectivamente, e na Figura 40-c mostra a distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores observados. É observado que não há evidência de qualquer relação funcional ou correlação entre os resíduos e os valores preditos ou observados para a resposta cristalinidade relativa, demonstrando dessa forma que a distribuição é aleatória e que os resíduos são independentes. É observada nas Figuras 40-a e 40-b que não há ao longo da distribuição dos resíduos qualquer expansão ou contração em seu formato, ou seja, sem formação tendenciosa demonstrando desta forma a homocedasticidade dos resíduos (homogeneidade das variâncias). O teste de normalidade (Figura 40-d) em relação aos resíduos, mostra que há uma distribuição de probabilidade normal (pontos próximos à reta normal) dos mesmos podendo então considerar que o modelo proposto indica um bom ajuste aos dados experimentais.

Figura 40. Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Cristalinidade Relativa (%): a- resíduos versus valores preditos; b- resíduos versus valores observados; c- resíduos padronizados versus valores observados; d- probabilidade normal dos resíduos.





5.3.2.2 Influência das variáveis de entrada na Perda de massa (%)

5.3.2.2.1 Estimativa dos efeitos, dos coeficientes de regressão e análise de superfície de resposta

Os resultados da análise estatística aplicados considerando a variável resposta Perda de massa (%) no que se refere a efeitos estimados, coeficiente de regressão associados com seus respectivos erros estão apresentados na tabela 16.

Tabela 16. Efeito estimado e coeficientes de regressão para a resposta Perda de massa (%)

Fatores	Efeitos	Erro padrão	Coef. Regressão	Erro padrão
*Intercep.	9,1317	0,145029	16,90000	0,290057
* X_1	5,4175	0,355246	2,70875	0,177623
* X_1^2	4,3300	0,261454	-4,33000	0,261454
* X_2	-10,6125	0,355246	-5,30625	0,177623
* X_2^2	2,5050	0,261454	-2,50500	0,261454
* X_3	5,2500	0,355246	2,62500	0,177623
* X_3^2	4,8175	0,261454	-4,81750	0,261454
X_1X_2	-2,1200	0,502394	-1,06000	0,251197
* X_1X_3	2,4450	0,502394	1,22250	0,251197
X_2X_3	1,6750	0,502394	0,83750	0,251197

*estatisticamente significativo

Os efeitos estimados das variáveis isoladas e de suas combinações mostradas na tabela 16 indicam que, em uma primeira análise, as variáveis que influenciam significativamente na resposta Perda de massa (%) são X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3 , X_3^2 e X_1X_3 . Considerando a variável isolada X_2 quando ocorre um aumento de um nível inferior para

um nível superior ocorre um efeito negativo na resposta ocorrendo uma diminuição na Perda de massa.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 17 também confirma que as variáveis isoladas X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3 , X_3^2 e X_1X_3 são estatisticamente significativas para a variável resposta Perda de massa (%), ou seja, estão fora da região de aceitação de hipótese nula, considerando o nível de significância estabelecido ($\alpha = 0,05$).

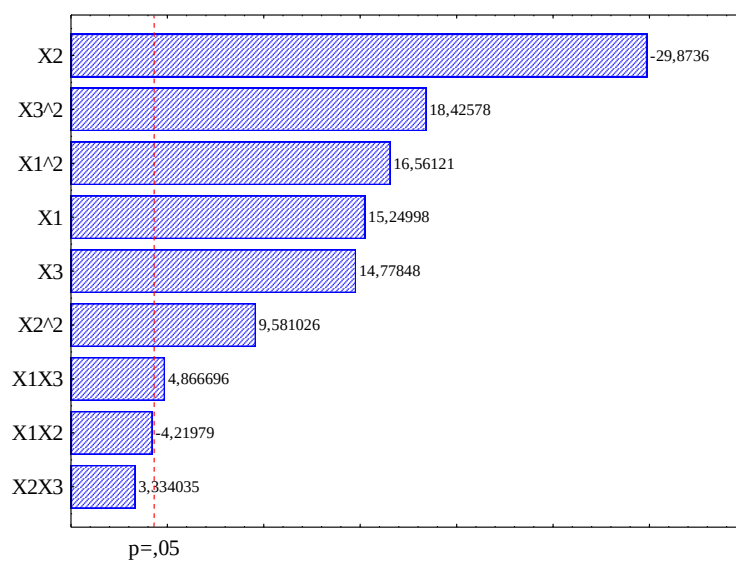
Tabela 17. Análise de variância (ANOVA) para Perda de massa (%) a partir do projeto Box-Behnken.

Fatores	SQ	GL	QM	F	p
X_1	58,6986	1	58,6986	232,5619	0,004272*
X_1^2	69,2267	1	69,2267	274,2738	0,003626*
X_2	225,2503	1	225,2503	892,4339	0,001119*
X_2^2	23,1693	1	23,1693	91,7961	0,010719*
X_3	55,1250	1	55,1250	218,4033	0,004547*
X_3^2	85,6922	1	85,6922	339,5095	0,002932*
X_1X_2	4,4944	1	4,4944	17,8067	0,051831
X_1X_3	5,9780	1	5,9780	23,6847	0,039723*
X_2X_3	2,8056	1	2,8056	11,1158	0,079396
Falta de ajuste	12,4421	3	4,1474	16,4317	0,057911
Erro puro	0,5048	2	0,2524		
Total	522,0196	14			

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio;
p: probabilidade de significância. * significativo para $\alpha = 0,05$

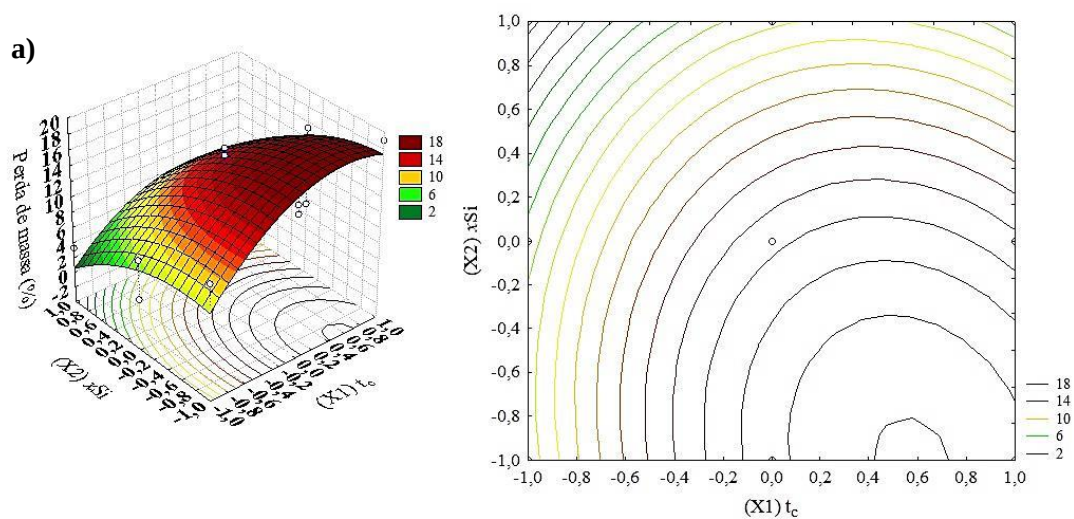
O gráfico de Pareto (Figura 41) também confirma a maior significância do efeito das variáveis X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3 , X_3^2 e X_1X_3 indicadas anteriormente, onde os efeitos estatisticamente significativos para a variável resposta Perda de massa (%) estão à direita da reta vertical (linha pontilhada) indicativa do limite de rejeição de hipótese nula. Nota-se que essa análise mostra os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes indicados na tabela 16.

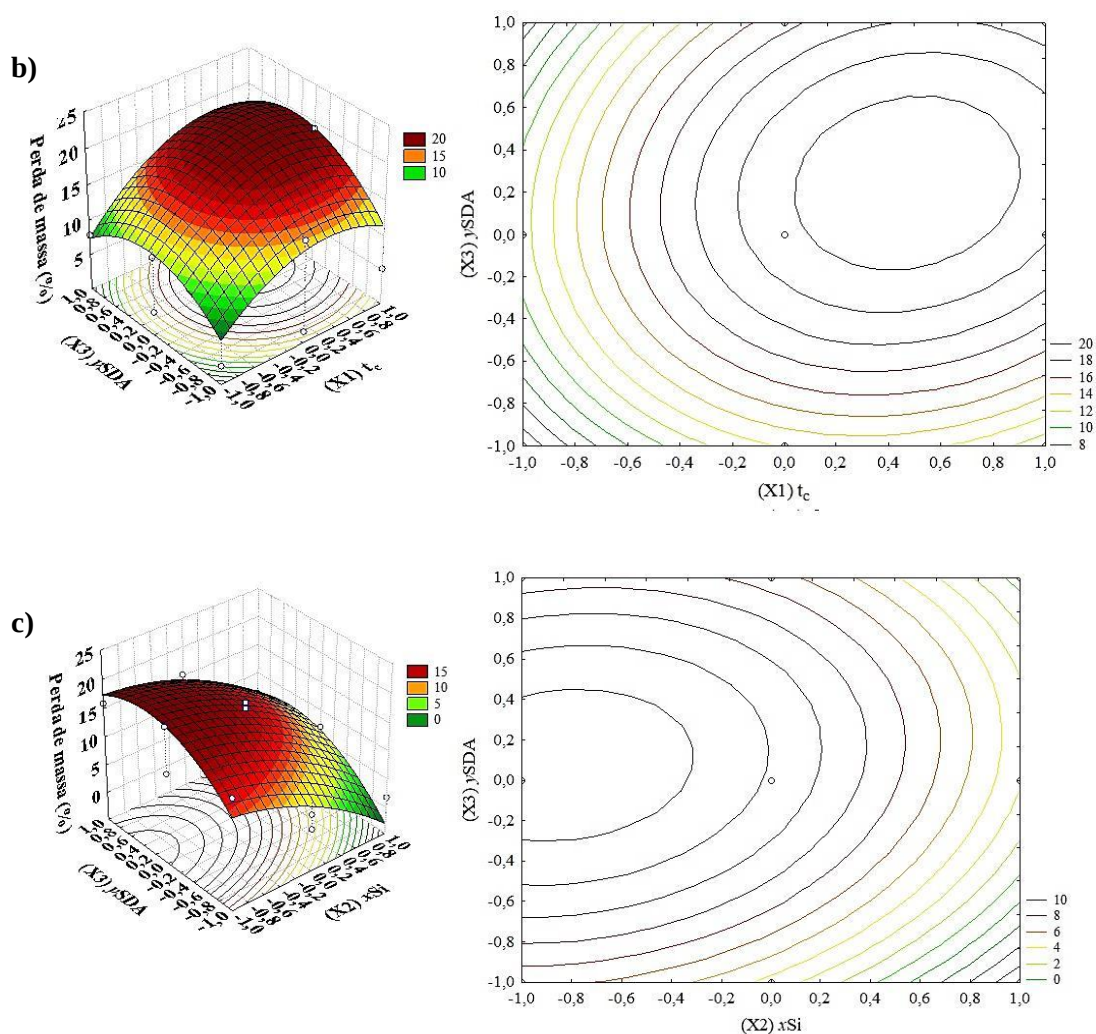
Figura 41. Gráfico de Pareto para a resposta Perda de massa (%)



Os efeitos das variáveis de entrada na variável resposta Perda de massa (%) podem ser observados nos gráficos de superfície de resposta e nas curvas de nível ilustrados nas Figuras 42 a-c.

Figura 42. Superfícies e curvas de nível para a resposta Perda de massa (%)





As Figuras 42-a, 42-b e 42-c mostram que o comportamento da Perda de massa (%) quando utilizadas quantidades maiores de SDA no seu maior nível ($X_3 = +1$), quando utilizadas quantidades de xSi no seu menor nível ($X_2 = -1$) e quando utilizado maiores tempos de cristalização no seu maior nível ($X_1 = +1$), respectivamente. Estas foram as variáveis que apresentaram influência sobre a Perda de massa como já descrito anteriormente.

Para a Figura 42-a, X_3 foi fixado em seu maior nível uma vez que apresentou efeito positivo na resposta Perda de massa (%). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível (Figura 42-a) é observado que os maiores valores de Perda de massa (~ 18 %) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_1 (tempo de cristalização) e X_2 (xSi) para alcançar maiores valores de Perda de massa, a partir desta Figura, se dá pelo aumento do tempo de cristalização com redução de xSi .

Para a Figura 42-b, X_2 foi fixado em seu menor nível uma vez que apresentou efeito para elevação da resposta cristalinidade relativa (%). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível (Figura 42-b) é observado que os maiores valores de cristalinidade relativa ($> 18\%$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_1 (tempo de cristalização) e X_3 (ySDA) para alcançar maiores valores de Perda de massa, a partir desta Figura, se dá pelo aumento do tempo de cristalização com aumento de ySDA.

Para a Figura 42-c, X_1 foi fixado em seu maior nível uma vez que apresentou efeito positivo na resposta Perda de massa (%). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível (Figura 42-c) é observado que os maiores valores elevados de Perda de massa ($> 10\%$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_2 (xSi) e X_3 (ySDA) para alcançar maiores valores de Perda de massa, a partir desta Figura, se dá pela redução de xSi com aumento de ySDA.

5.3.2.2.1 Qualidade do modelo proposto para a resposta Perda de massa (%)

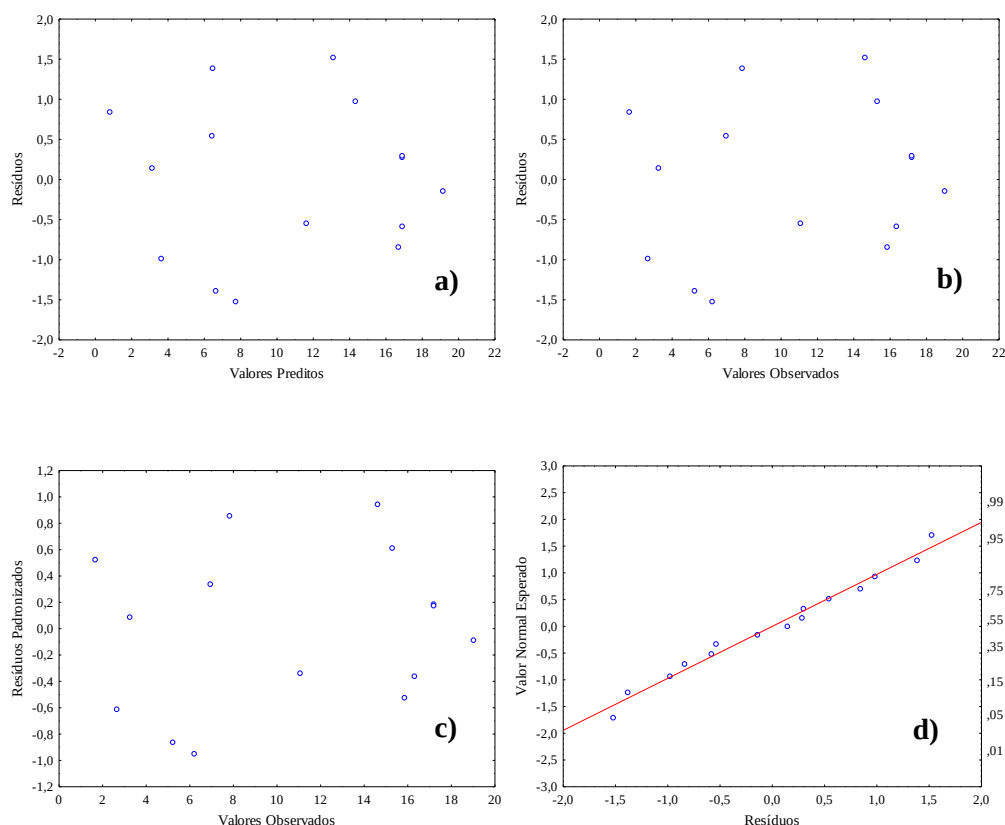
A verificação da qualidade do modelo proposto para Perda de massa (%) foi baseada na análise de resíduos e na observância aos pressupostos estatísticos apropriados (independência e normalidade) dos resíduos. A construção do modelo (Eq. 10) foi baseada nos dados da Tabela 16 de efeitos e coeficientes de regressão, considerando todas as variáveis isoladas e de interação (modelo completo).

$$\begin{aligned} \text{Perda de massa} = & 16.9 + 2.71X_1 - 5.31X_2 + 2.62X_3 - 1.06X_1X_2 + 1.22X_1X_3 + 0.84X_2X_3 - 4.33X_1^2 \\ & - 2.5X_2^2 - 4.82X_3^2 \end{aligned} \quad (10)$$

As Figuras 43-a e 43-b mostram as distribuições dos resíduos em função dos valores preditos e observados, respectivamente e a Figura 43-c mostra a distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores observados. É observado que não há evidência de qualquer relação funcional ou correlação entre os resíduos e os valores preditos ou observados para a resposta Perda de massa, demonstrando dessa forma que a distribuição é aleatória e que os resíduos são independentes. É observada nas Figuras 43-a e 43-b que não há ao longo da distribuição dos resíduos qualquer expansão ou contração em seu formato, ou seja, sem formação tendenciosa demonstrando desta forma a homocedasticidade dos resíduos (homogeneidade das variâncias). O teste de normalidade (Figura 43-d) em relação aos resíduos, mostra que há uma distribuição de

probabilidade normal (pontos próximos à reta normal) dos mesmos podendo então considerar que o modelo proposto indica um bom ajuste aos dados experimentais.

Figura 43. Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Perda de massa (%): a- resíduos versus valores preditos; b- resíduos versus valores observados; c- resíduos padronizados versus valores observados; d- probabilidade normal dos resíduos



5.3.2.3 Influência das variáveis de entrada na Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})

5.3.2.3.1 Estimativa dos efeitos, dos coeficientes de regressão e análise de superfície de resposta

Os resultados da análise estatística aplicados considerando a variável resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) no que se refere a efeitos estimados, coeficiente de regressão associados com seus respectivos erros estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Efeito estimado e coeficientes de regressão para a resposta Entalpia formação de alumina de transição (J.g^{-1})

Fatores	Efeitos	Erro padrão	Coef. Regressão	Erro padrão
*Intercep.	34,0683	0,186570	22,75000	0,373140
* X_1	-19,4725	0,457001	-9,73625	0,228501
* X_1^2	-9,3550	0,336344	9,35500	0,336344
* X_2	42,6125	0,457001	21,30625	0,228501
* X_2^2	-1,9250	0,336344	1,92500	0,336344
X_3	-1,7950	0,457001	-0,89750	0,228501
* X_3^2	-5,6975	0,336344	5,69750	0,336344
X_1X_2	-0,0900	0,646297	-0,04500	0,323149
* X_1X_3	-4,0250	0,646297	-2,01250	0,323149
* X_2X_3	3,6750	0,646297	1,83750	0,323149

*estatisticamente significativo

Os efeitos estimados das variáveis isoladas e de suas combinações mostradas na Tabela 18 indicam que, em uma primeira análise, as variáveis que influenciam significativamente na resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) são X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3^2 , X_1X_3 e X_2X_3 . Considerando as variáveis isoladas X_1 e X_2 , observa-se que X_1 influencia negativamente a variável resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}), uma vez que, quando se passa de um nível inferior para um nível superior ocorre um aumento na Entalpia de aproximadamente 19,5 %. Este efeito apesar de negativo é desejável, pois menores valores de entalpia de formação de alumina de transição estão relacionados a amostras (*runs*) que apresentam formação de SAPO-34. Já a variável X_2 influencia positivamente a variável resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}), uma vez que, quando se passa de um nível inferior para um nível superior ocorre um aumento na Entalpia de aproximadamente 42,6 %, porém apesar desse efeito ser positivo ele não é desejável uma vez que pela análise de cluster valores elevados de Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) estão relacionados a amostras que não apresentam de forma majoritária picos difratométricos característicos para SAPO-34.

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 19 confirma que as variáveis X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3^2 , X_1X_3 e X_2X_3 são estatisticamente significativas para a variável resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}), ou seja, estão fora da região de aceitação de hipótese nula, considerando o nível de significância estabelecido ($\alpha = 0,05$).

Tabela 19. Análise de variância (ANOVA) para Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) a partir do projeto Box-Behnken.

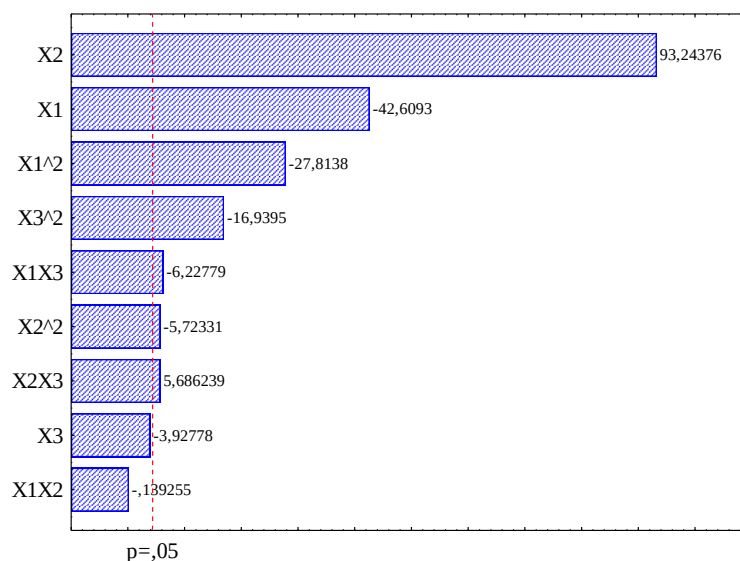
Fatores	SQ	GL	QM	F	p
X_1	739,009	1	739,009	1769,234	0,000565*
X_1^2	331,829	1	331,829	794,420	0,001256*
X_2	3674,388	1	3674,388	8796,715	0,000114*
X_2^2	15,517	1	15,517	37,148	0,025879*
X_3	6,444	1	6,444	15,427	0,059129
X_3^2	114,656	1	114,656	274,494	0,003623*
X_1X_2	0,168	1	0,168	0,402	0,590716
X_1X_3	16,201	1	16,201	38,785	0,024827*
X_2X_3	13,506	1	13,506	32,333	0,029563*
Falta de ajuste	84,672	3	28,224	67,570	0,014619*
Erro puro	0,835	2	0,418		
Total	4957,726	14			

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio;
p: probabilidade de significância. * significativo para $\alpha = 0,05$

Porém o teste de Falta de ajuste (ANOVA Tabela 19) se mostrou significativo estatisticamente ($p < 0,05$; 0,014619) o que demonstra preliminarmente a necessidade de ajustes no modelo proposto para que o mesmo possa ser verificado para fins preditivos dentro da região experimental analisada.

O gráfico de Pareto (Figura 44) também confirma a maior significância dos efeitos das variáveis já citadas anteriormente para a variável resposta Entalpia de formação de alumina de transição. Nota-se que essa análise mostra os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes indicados na Tabela 18 e Tabela 20.

Figura 44. Gráfico de Pareto para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})



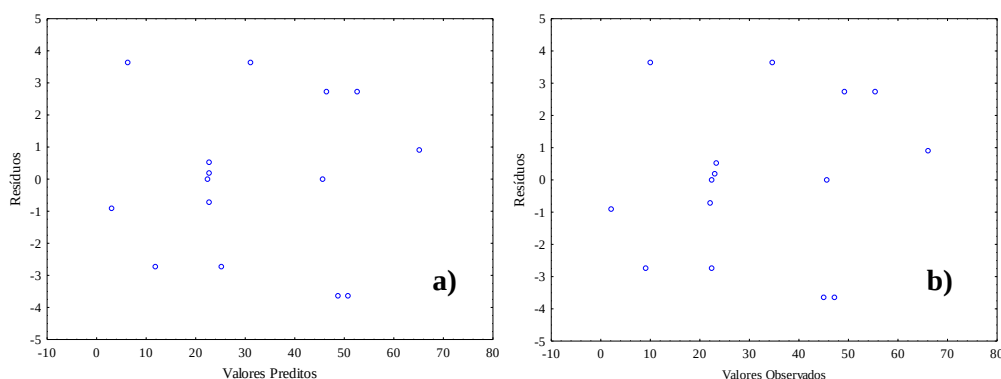
5.3.2.2.1 Qualidade do modelo proposto para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})

A verificação da qualidade do modelo proposto para Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) foi baseada na análise de resíduo e na observância aos pressupostos estatísticos apropriados (independência e normalidade dos resíduos), bem como na comparação dos valores preditos com os observados. A construção do modelo (Eq. 11) foi baseada nos dados da Tabela 18 de efeitos e coeficientes de regressão, considerando todas as variáveis isoladas e de interação (modelo completo).

$$\Delta H_{AT} = 22,75 - 9,75X_1 + 21,3X_2 - 0,89X_3 - 0,04X_1X_2 - 2,01X_1X_3 + 1,84X_2X_3 + 9,35X_1^2 + 1,92X_2^2 + 5,697X_3^2 \quad (11)$$

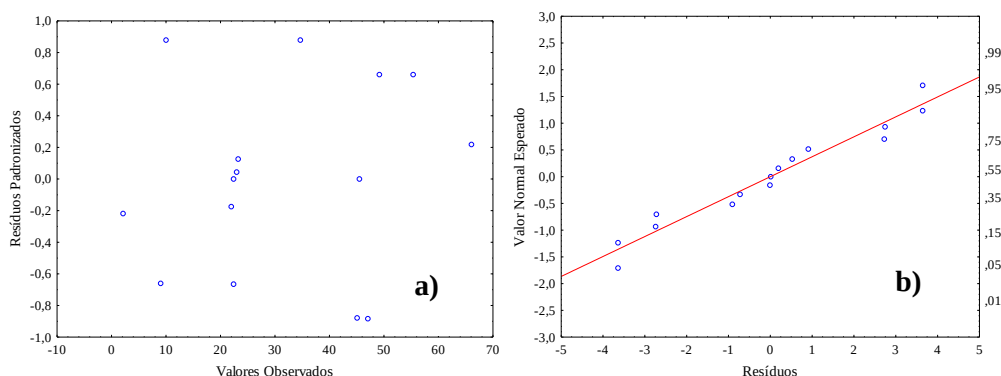
As Figuras 45 a-b mostram as distribuições dos resíduos em função dos valores preditos e observados. É observado que não há evidência de qualquer relação funcional ou correlação entre os resíduos e os valores preditos ou observados para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição demonstrando dessa forma que a distribuição é aleatória e que os resíduos são independentes. É observada nas Figuras 45 a-b que não há ao longo das distribuições dos resíduos qualquer expansão ou contração em seu formato, ou seja, sem formação tendenciosa demonstrando desta forma a homogeneidade das variâncias para o modelo.

Figura 45. Distribuições dos resíduos em função dos valores preditos e observados.



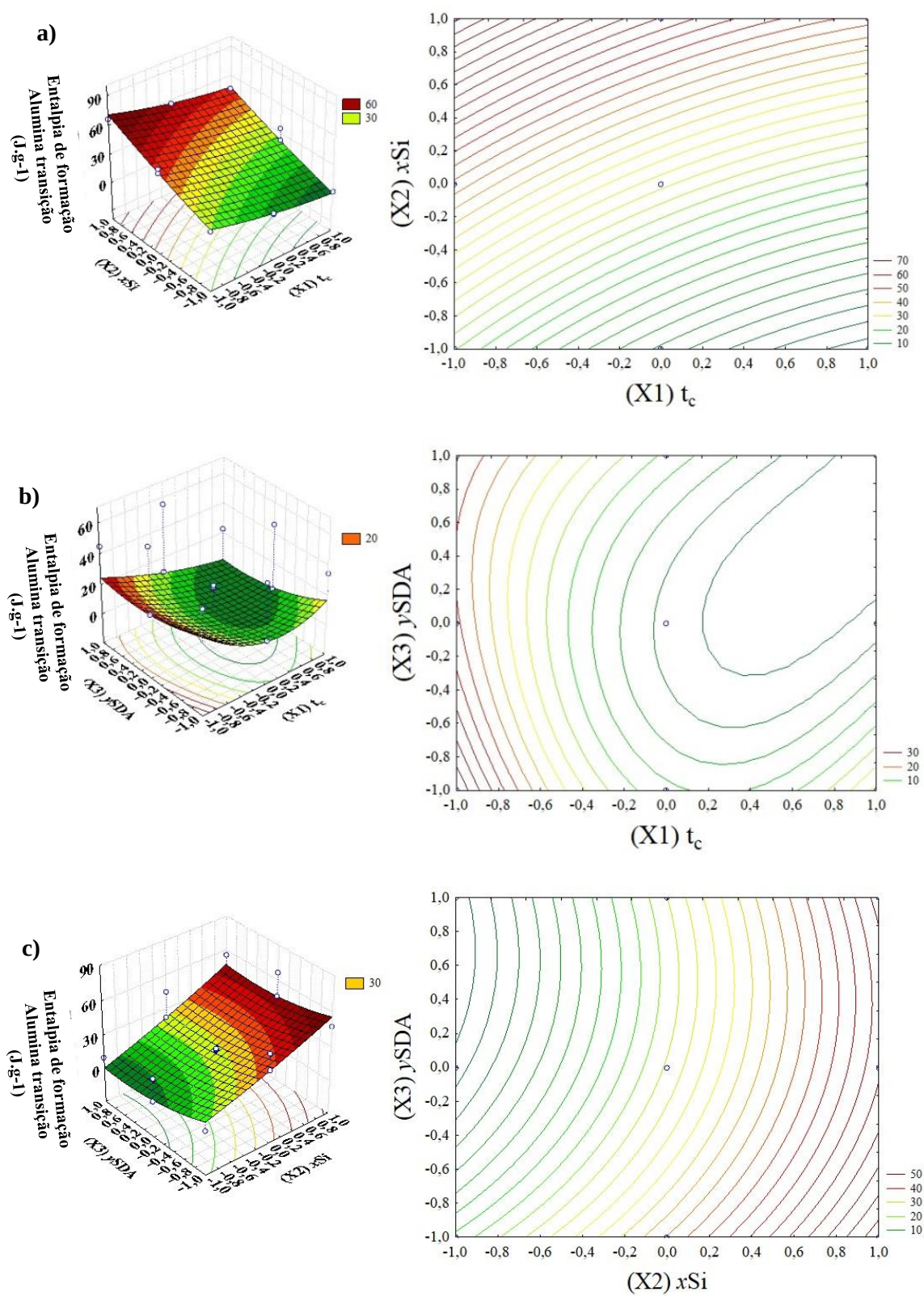
A Figura 46-a mostram a distribuição dos resíduos padronizados em função dos valores observados para o modelo. O teste de normalidade (Figura 46-b) em relação aos resíduos mostra que há uma distribuição de probabilidade normal (pontos próximos a reta normal) podendo então considerar que o modelo proposto apesar da falta de ajuste observada no teste de ANOVA pode ser utilizado para fins preditivos..

Figura 46. Distribuição de resíduos e teste de normalidade para Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) considerando ambos os modelos.



Os efeitos das variáveis de entrada na variável resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) podem ser observados nos gráficos de superfície de resposta e nas curvas de nível ilustrados nas Figuras 47 a-c.

Figura 47. Superfícies e curvas de nível para a resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1})



As Figuras 47-a, 47-b e 47-c mostram que o comportamento da Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}) quando utilizadas quantidades maiores de SDA

no seu maior nível ($X_3 = +1$), quando utilizadas quantidades de x_{Si} no seu menor nível ($X_2 = -1$) e quando utilizado maiores tempos de cristalização no seu maior nível ($X_1 = +1$), respectivamente. Estas foram as variáveis que apresentaram influência sobre a resposta Entalpia considerando efeitos para redução deste valor, como já descrito anteriormente na discussão da tabela de efeitos.

Para a Figura 47-a, X_3 foi fixado em seu maior nível uma vez que apresentou efeito negativo na resposta Entalpia. Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível é observado que os menores valores de Entalpia ($\sim 10 \text{ J.g}^{-1}$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_1 (tempo de cristalização) e X_2 (x_{Si}) para alcançar menores valores de Entalpia, a partir desta Figura, se dá pelo aumento do tempo de cristalização com redução de x_{Si} .

Para a Figura 47-b, X_2 foi fixado em seu menor nível uma vez que apresentou efeito para diminuição para a resposta Entalpia. Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível é observado que os menores valores de Entalpia ($\sim 10 \text{ J.g}^{-1}$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_1 (tempo de cristalização) e X_3 (y_{SDA}) para alcançar menores valores de Entalpia, a partir desta Figura, se dá pelo aumento do tempo de cristalização com aumento de y_{SDA} .

Para a Figura 47-c, X_1 foi fixado em seu maior nível uma vez que apresentou efeito negativo (desejável) na resposta Entalpia de formação de alumina de transição (J.g^{-1}). Avaliando a resposta de superfície e curvas de nível é observado que os menores valores de Entalpia ($\sim 10 \text{ J.g}^{-1}$) são obtidos a partir do ponto central (0,0). Desta forma os efeitos das variáveis X_2 (x_{Si}) e X_3 (y_{SDA}) para alcançar menores valores de Entalpia, a partir desta Figura, se dá pela redução de x_{Si} com aumento de y_{SDA} .

5.3.3 Resumo dos modelos matemáticos propostos

Os modelos propostos com seus respectivos valores de R^2 e R^2_{adj} estão indicados na Tabela 20.

Tabela 20. Modelos matemáticos propostos

Modelos matemáticos	R^2 e R^2_{adj}
$CR(\%) = 85.69 + 21.84X_1 - 22.77X_2 + 14.2X_3 - 8.88X_1X_2 +$ $3.77X_1X_3 - 2.69X_2X_3 - 18.44X_1^2 - 24.971X_2^2 - 32.14X_3^2$	0,98279 e 0,9518
$Perda\ de\ massa = 16.9 + 2.71X_1 - 5.31X_2 + 2.62X_3 -$ $1.06X_1X_2 + 1.22X_1X_3 + 0.84X_2X_3 - 4.33X_1^2 - 2.5X_2^2 -$ $4.82X_3^2$	0,9752 e 0,9305
$\Delta H_{AT} = 22,75 - 9,75X_1 + 21,3X_2 - 0,89X_3 - 0,04X_1X_2 -$ $2,01X_1X_3 + 1,84X_2X_3 + 9,35X_1^2 + 1,92X_2^2 + 5,697X_3^2$	0,9992 e 0,9977

5.3.4 Otimização simultânea por função desejabilidade

A Tabela 21 apresenta as variáveis utilizadas na função desejabilidade. Os valores aceitáveis e não aceitáveis foram determinados após observada a caracterização dos produtos obtidos. Valores maximizados (1) foram estabelecidos tendo como base os resultados referentes aos cluster 3 que apresentou fase SAPO-34 tipo-CHA com melhor cristalinidade e sem presença de impurezas (tridimita).

Tabela 21. Parâmetros assumidos para a desejabilidade global.

Variáveis resposta				Parâmetros assumidos		
Cristalinidade	relativa	100	(1)	67	(0,5)	0
(%)						(0)
Entalpia de formação de						
alumina de transição (J.g-		66,02	(0)	22	(1)	2,13
1)						(0)
Perda de massa (%)		1,65	(0)	17	(1)	19
s		1		5		1
t		5		1		5

(0) Valores não-aceitáveis. (1) Valores aceitáveis para função desejabilidade

A Figura 48 mostra as condições operacionais ($X_1 = 0,6$; $X_2 = 0,08$; $X_3 = 0,2$) que permitiu a otimização para a formação da SAPO-34 dentro do conjunto de dados analisados neste trabalho, indicando um coeficiente de desejabilidade geral de 0.97032 que é considerado aceitável e excelente (Lazić, 2004). Estes níveis otimizados estão de

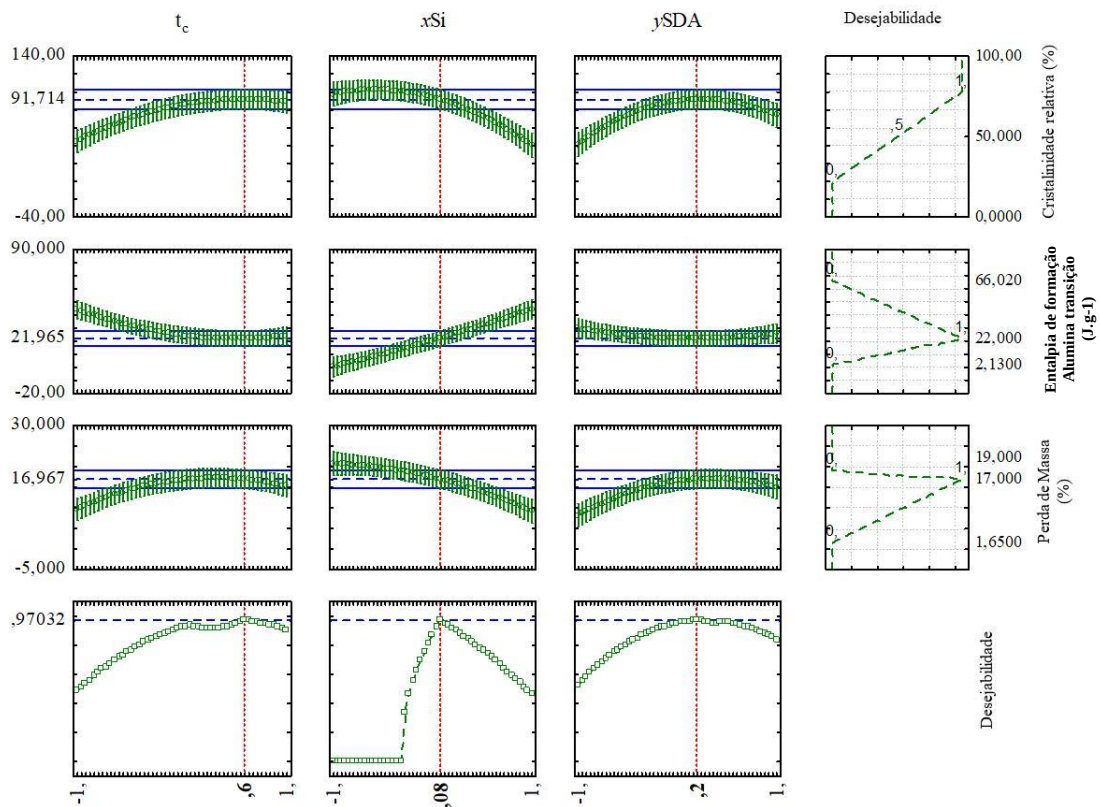
acordo com as superfícies de respostas dos gráficos 3D, assim como para os modelos polinomiais (Eq. 3-5). As variáveis de projeto obtidas na otimização simultânea foram decodificadas a partir das equações 12, 13 e 14 que convergem os valores das variáveis de entrada codificadas em valores das variáveis de entrada originais (considerando os dados utilizados nesta tese) e vice-versa (Andrade, 2016), sendo as seguintes condições as ideais para a formação da SAPO-34 a partir de rejeito de caulim: $t_c = 20$ h, $xSiO_2 = 1.3$ e $ySDA = 1.6$.

$$X_1 = \frac{t_c - 14,5}{9,5} \quad (12)$$

$$X_2 = \frac{xSi - 1,25}{0,75} \quad (13)$$

$$X_3 = \frac{ySDA - 1,5}{0,5} \quad (14)$$

Figura 48. Gráfico da função desejabilidade.



Para validar a otimização, foi realizada uma síntese em condições ideais. Pode-se verificar que os valores encontrados estão dentro da confiança estabelecida ($\pm 95\%$): cristalinidade relativa = 89,8%; perda de massa = 18,8%; e entalpia de formação da

alumina de transição $\Delta H_{AT} = 16,69 \text{ J.g}^{-1}$. Os valores dos limites de confiança foram obtidos considerando os modelos matemáticos propostos, sendo: Cristalinidade = $[-95\%] \sim 81\%$ e $[+95\%] \sim 102\%$; Perda de massa = $[-95\%] \sim 14,7\%$ e $[+95\%] \sim 19\%$; Entalpia de formação de alumina de transição $\Delta H_{AT} = [-95\%] \sim 16 \text{ J.g}^{-1}$ e $[+95\%] \sim 27,5 \text{ J.g}^{-1}$. Estes dados foram encontrados a partir do Software Statistica 7.

5.3.5 Caracterização detalhada com base em respostas de BBD e análise de cluster

Após a realização dos estudos de análise de *cluster* e otimização, notou-se principalmente nos resultados de análise de cluster e caracterização dos produtos zeolíticos obtidos (15 *runs*) uma ligação entre a Entalpia de formação de alumina de transição com a cristalinidade relativa (%), perda de massa (%) e transmitância (resposta FTIR) da banda referente a ligação Si-OH-Al. Desta forma fez-se uma caracterização de detalhe para buscar uma relação da entalpia e a efetiva formação da SAPO-34.

Para melhor visualização, foram selecionadas duas amostras, a *run* 13 que apresenta condições de síntese próximas aos valores otimizados e a *run* 5 que apresenta a formação ALPO + Tridimita, fases intermediárias para a formação do SAPO-34 foram selecionadas para realizar uma caracterização detalhada. Ambas as execuções têm $x_{Si} = 1,25$ na composição inicial.

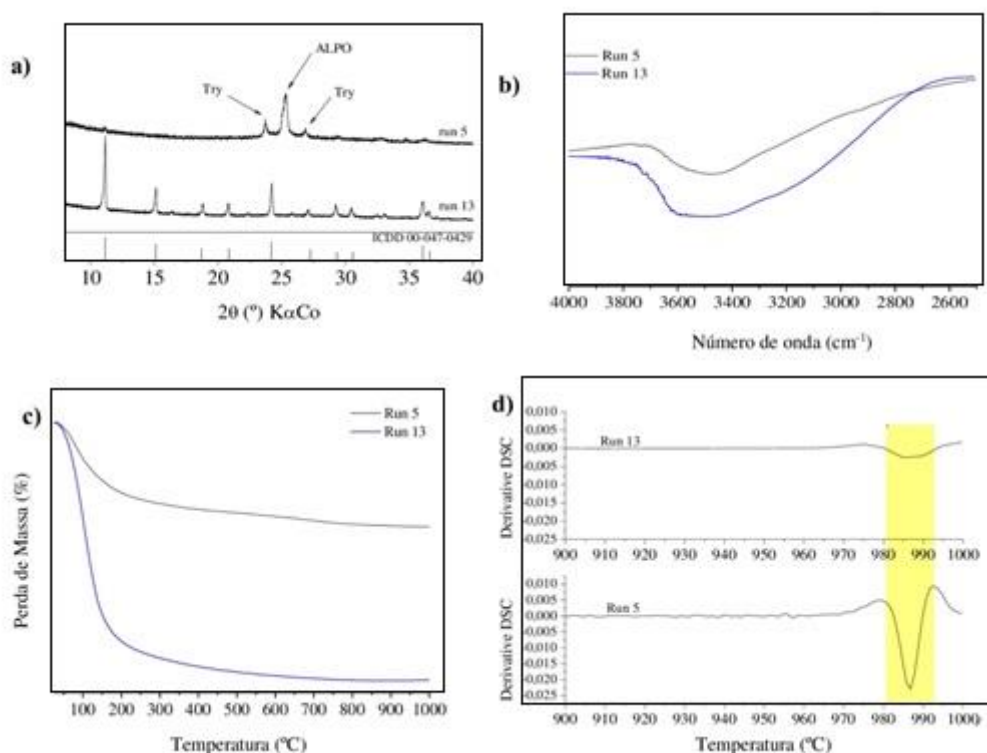
A Figura 49 mostra os resultados da caracterização para as *runs* 5 e 13 (DRX, FTIR e perda de massa). A Figura 49-a mostra a análise de DRX. As formações de ALPO e tridimita (*run* 5) indicam que as condições de síntese não foram suficientes para promover os mecanismos de substituição de SM2 e SM3 que influenciam a formação da peneira molecular em estudo. A literatura (Ye *et al.* 2011; Sun *et al.* 2018; Xing *et al.* 2019) geralmente indica que a formação do SAPO-34 ocorre pela substituição dos íons silício na estrutura de um ALPO formado preliminarmente. Este resultado mostra que o Si-O do R-metacaulim não foi efetivamente incorporado na estrutura ALPO formada, e após calcinação a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar a morfolina possivelmente ocorreu um rearranjo em tridimita desse excesso de ligações Si-O não incorporadas. A Figura 49-b destaca a banda em 3450 cm^{-1} , qualitativamente, quanto maior a intensidade de transmitância (%) desta banda, maior é a acidez. Observe que na *run* 5, esta banda é branda em comparação com a *run* 13 e pode estar relacionada à substituição ineficaz de íons de silício nas posições dos íons de alumínio e/ou fósforo na

rede estrutural do ALPO inicialmente formado. O mecanismo SM2, por exemplo, é um dos fatores responsáveis pelo aumento da acidez do local (Muñoz et al., 2011).

A Figura 49-c destaca as perdas de massa das amostras sintetizadas em ambas as *runs*. Conforme mostrado qualitativamente nos resultados da Figura 50-b, a *run* 5 tem uma acidez inferior (% de transmitância inferior para a ligação Si-OH-Al) do que a *run* 13, e esta característica diminui a capacidade do material de adsorver moléculas de água (baixa hidrofiliidade). Por outro lado, a *run* 13, devido a sua estrutura (SAPO-34), possui maior acidez, o que contribui para a característica hidrofílica do material e pode ser corroborada pela maior perda de massa da *run* 13 em relação à *run* 15 (Figura 50-c).

A Figura 49-d mostra a derivada de segunda ordem da curva DSC para as *runs* 13 e 5. A derivada foi aplicada para melhorar a visualização dos eventos térmicos e observar qualitativamente a magnitude da transformação térmica. A *run* 13 apresenta maior cristalinidade e formação efetiva da fase SAPO-34 do que a *run* 5. Essa evidência mostra a relação entre a cristalinidade e a formação efetiva do SAPO-34 com a energia liberada pela transformação exotérmica ($\sim 985^\circ\text{C}$).

Figura 49. *Runs* 13 e 5: a) DRX; b) FTIR; c) Perda de massa (%); d) Derivada curva DSC *runs* 13 e 5.



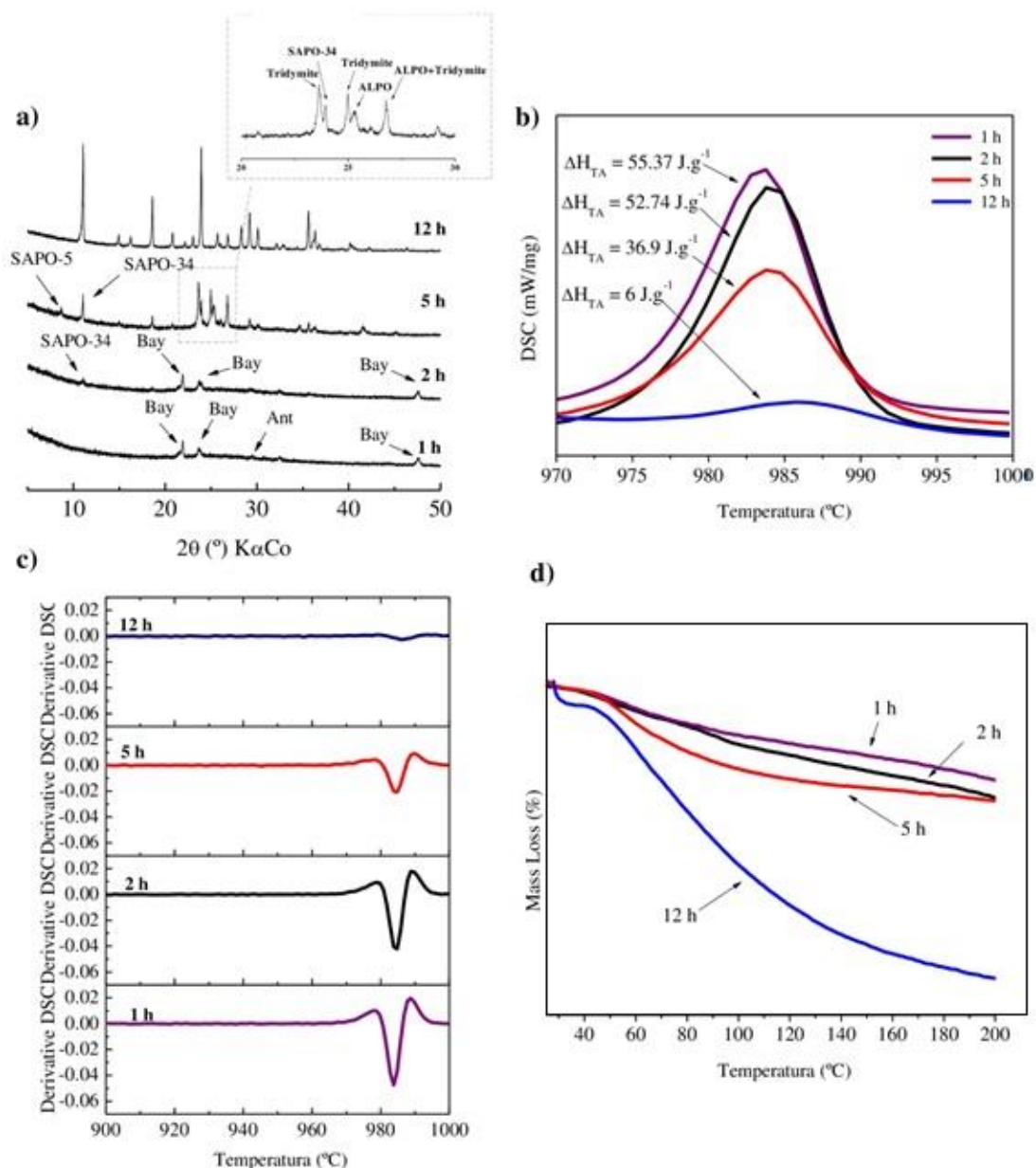
Após a observação dos resultados da Figura 50 que mostra principalmente a relação da efetiva formação da SAPO-34 com a energia liberada (entalpia ~ 985 °C), buscou-se avaliar de forma detalhada para melhor entendimento esta relação através da síntese em função do tempo, realizando-se um comparativo entre as amostras sintetizadas (1, 2, 5 e 12 h), das amostras pós-DSC e das amostras calcinadas a 1000 °C.

A Figura 50.a mostra os difratogramas dos produtos de síntese e observa-se que em 1 h de síntese não há formação de zeólita. As fases presentes são Bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ICDD 00-001-0287), posições 2θ (°) 21,9°, 23,6° e 47,5°, possivelmente da fonte de alumínio usado e Anatasio (ICDD 00-021-1272), posição 2θ (°) 29,4°, a partir do R-metacaulim. Em 2 horas um pico de baixa intensidade de SAPO-34 é observado em 2θ (°) 11°, porém as fases Bayerita e Anatasio ainda estão presentes.

As fases previamente observadas como intermediárias (ALPO e Tridimita) para a formação da zeólita também são evidenciadas no tempo de síntese de 5 h bem como um pico de baixa intensidade relacionado à fase SAPO-5 que compete com SAPO-34 durante a cristalização (Wang et al., 2013). O aumento do tempo de cristalização hidrotérmica favoreceu a formação do SAPO-34, apresentando um perfil difratométrico característico (ICDD 00-047-0429) em 12 horas.

As Figuras 50.b e 50.c mostram os resultados de DSC e a derivada da curva de DSC para o pico exotérmico, respectivamente. Observa-se que há uma diminuição na intensidade dessa transformação promovendo uma redução da entalpia com a formação da zeólita SAPO-34, principalmente nos tempos de síntese de 5 e 12 horas. À medida que o tempo de síntese avança, há também uma maior perda de massa relacionada à dessorção de água (Figura 50.d), indicando um aumento na acidez do local tornando o material hidrofílico, conforme observado anteriormente.

Figura 50. Síntese como função do tempo: a) DRX; b) DSC pico exotérmico (~985 °C); c) Derivada DSC; d) Perda de massa (%). Bay = Baierita; Ant = Anatásio.



Nas Figuras 51.a e 51.b estão os DRXs das amostras pós-análise DSC e pós-calcinação em mufla a 1000 °C por 2 horas, respectivamente. Esses resultados objetivaram identificar qual componente contribui para a magnitude da entalpia de transformação exotérmica evidenciada nos resultados da BBD e da análise de *cluster*.

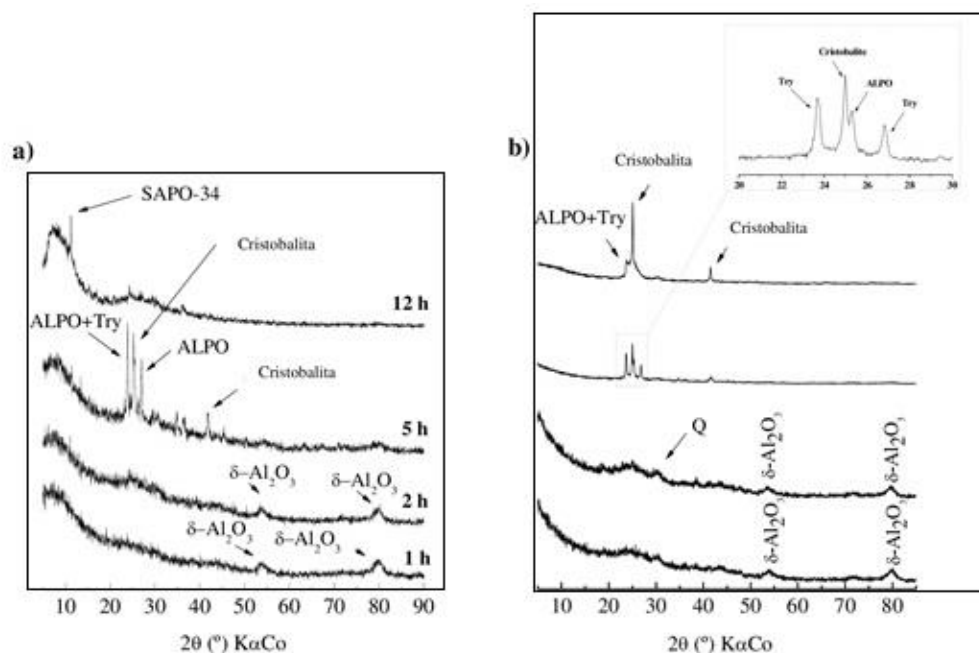
Para as amostras sintetizadas em 1 e 2 horas (Figura 51.a), caracterizadas pós-DSC, são identificados picos relacionados à alumina de transição, bem como nas amostras obtidas após calcinação em mufla (51.b) pelos mesmos tempos. Esses resultados estão de acordo, pois no DRX da Figura 51.a há a presença de Baierita

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a formação da alumina de transição ocorre na faixa de 900 °C a 1000 °C Santos et al., 2000, região que compreende a temperatura onde ocorre o evento térmico (~ 985 °C). Para amostras pós-DSC de 5 h picos de tridimita, cristobalita e ALPO estão presentes, o que também é observado para a amostra submetida à mufla (1000 °C).

Em relação à amostra de 12 h pós-DSC, há diminuição dos picos relacionados à zeólita, indicando colapso na estrutura, enquanto para a amostra submetida à mufla, fases densas de tridimita, cristobalita, ALPO e um pico de quartzo de baixa intensidade estão presentes. A diferença entre os resultados obtidos da mufla em relação à amostra pós-DSC está relacionada à taxa de aquecimento utilizada no teste de DSC ($5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) que não proporcionou a transformação térmica completa, que foi alcançada na mufla, pois a amostra foi mantida em temperatura constante por 2 horas.

Nota-se que as entalpias para as amostras de 1 e 2 h foram as que apresentaram os maiores valores ($\Delta H_{1h} = 55,37\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ e $\Delta H_{2h} = 52,74\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) em relação às demais amostras. Há uma redução no valor de entalpia para a amostra sintetizada em 2 h em relação à amostra de 1 h, visto que a amostra de 2 horas na referência sintetizada XRD (Figura 51.a) apresenta pico de SAPO-34. Conforme o tempo de síntese aumenta, a formação do SAPO-34 torna-se mais evidente (12 h de síntese) passando por um estado intermediário em 5 h. As entalpias dessas amostras ($\Delta H_{5h} = 36,9\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ e $\Delta H_{12h} = 6\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) são menores que as anteriores. Ondruška et al., 2021 estudaram as propriedades termofísicas de blendas caulim-zeólita por análise térmica observando que o teor de caulinita influencia a magnitude da entalpia em relação à transformação exotérmica, que é reduzida à medida que o teor de caulinita diminui. Os autores também concluem que a presença de zeólita não influencia significativamente este evento térmico. Essa observação foi semelhante ao nosso estudo. À medida que o tempo de síntese aumenta, ocorre a formação das fases zeolíticas (SAPO), conseqüentemente o pico exotérmico diminui (Fig.50b e Fig. 50.c). No trabalho citado, os autores atribuem essa transformação térmica à formação de espinélio e/ou mulita e gama alumina (alumina de transição), porém, conforme mostrado nos resultados das Figuras 51.a e 51.b, essa transformação em nossos resultados está relacionado à formação de uma alumina de transição reduzindo sua formação (5h e 12h) reduz a magnitude da entalpia.

Figura 51. a) DRX pós-DSC; b) DRX amostras calcinadas a 1000 °C por 2 h. Try = Tridimita; δ -Al₂O₃ = alumina de transição; Q = Quartzo.



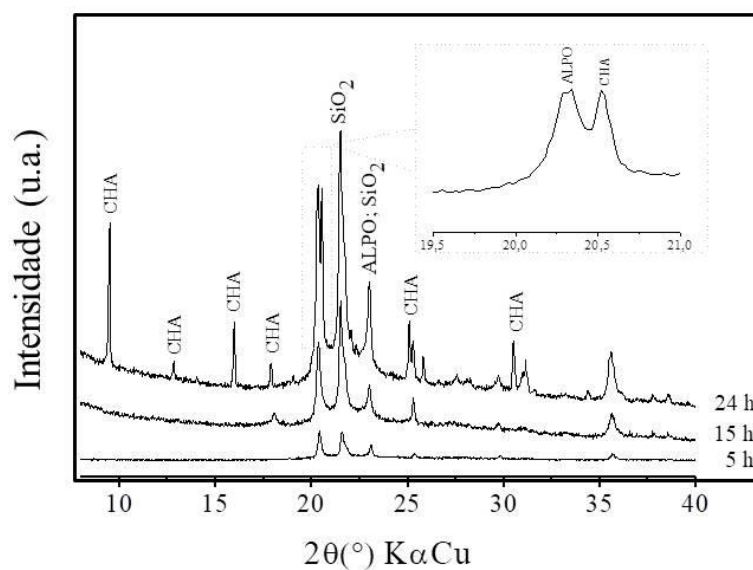
5.4 Caulim *flint* na obtenção de SAPO-34: influência de impurezas e aplicação em adsorção de corante

5.4.1 Ensaio preliminar: Efeito do SDA e tempo na cristalinidade

As Figuras 52 a 54 mostram o efeito do SDA e do tempo na formação e cristalinidade da estrutura CHA. Por um tempo de 5 h e considerando todas as razões molares ($x = 0,5$, $x = 1$, $x = 2$), as fases ALPO (ICDD 00-051-1674) e tridimita (SiO₂ - ICDD 01-083-2299) são formadas.

Com o avanço da reação com o tempo (Figura 52), para $x = 0,5$, os íons de silício também são incorporados na estrutura da fase ALPO, o que torna os picos associados à estrutura CHA - característica do SAPO-34 - mais evidentes. No entanto, a disponibilidade de SDA é pequena, o que possivelmente influencia na ligação incompleta dos íons de silício; podem ser identificados no difratograma por meio de picos característicos para tridimita (SiO₂), mesmo para o tempo máximo de síntese (24 h) (Prakash *et al.*, 1994; Vomsheid *et al.*, 1994; Tam *et al.*, 2002; Doan *et al.*, 2019).

Figura 52. $x = 0.5$; tempo de cristalização = 5, 15 e 24 h.



Em contrapartida, para $x = 1$ e $x = 2$ (Figura 53 e 54), o aumento na quantidade de morfolina aumenta significativamente a formação da estrutura CHA em um menor tempo, onde os picos de tridimita evidenciados para $x = 0,5$ estão ausentes às 15 h ($x = 1$ e $x = 2$). Essa observação está relacionada ao efeito positivo do SDA sobre os mecanismos de substituição SM2 e SM3. Estudos mostram que um aumento do SDA na síntese promove condições favoráveis não só com a função de direcionar a estrutura, mas também com importância na distribuição do silício na estrutura (Muñoz *et al.*, 2012, Li *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2020).

Figura 53. $x = 1$: a) tempo de cristalização = 5 e 15 h; b) tempo de cristalização = 24 h.

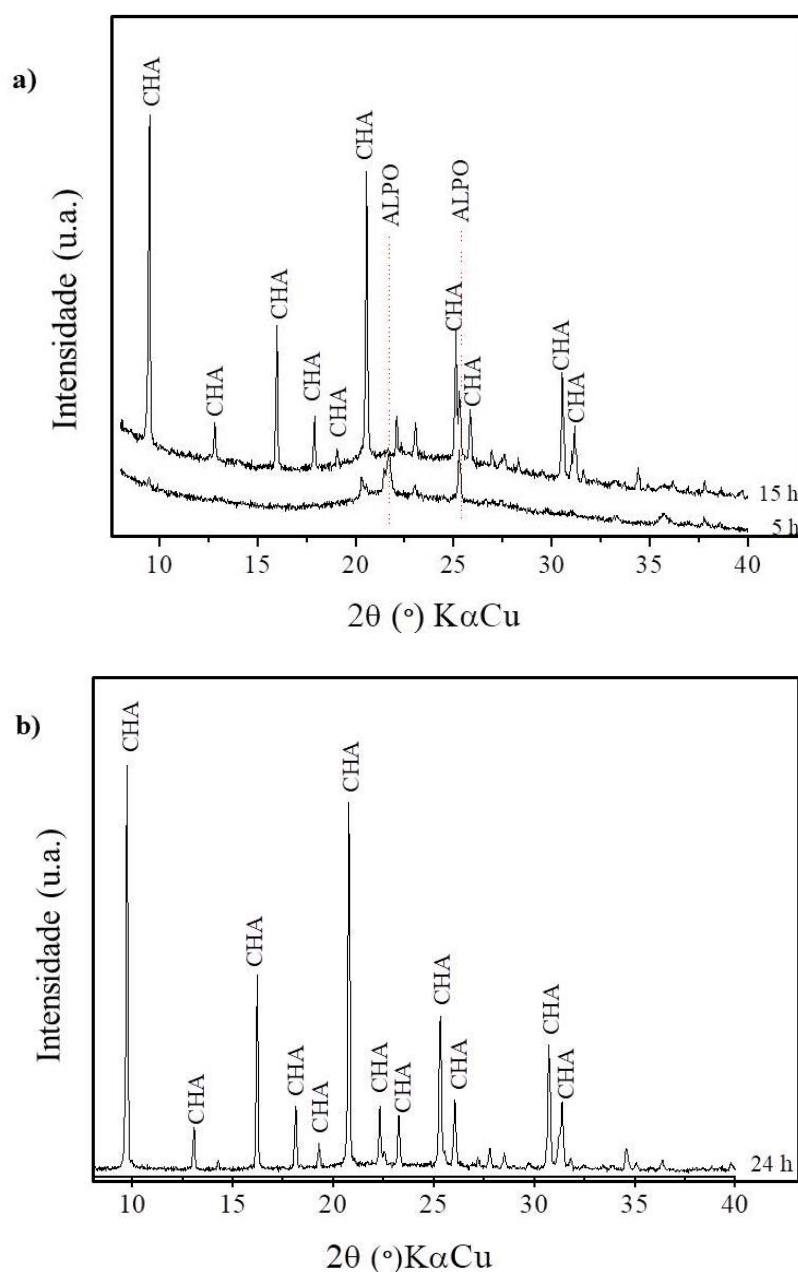
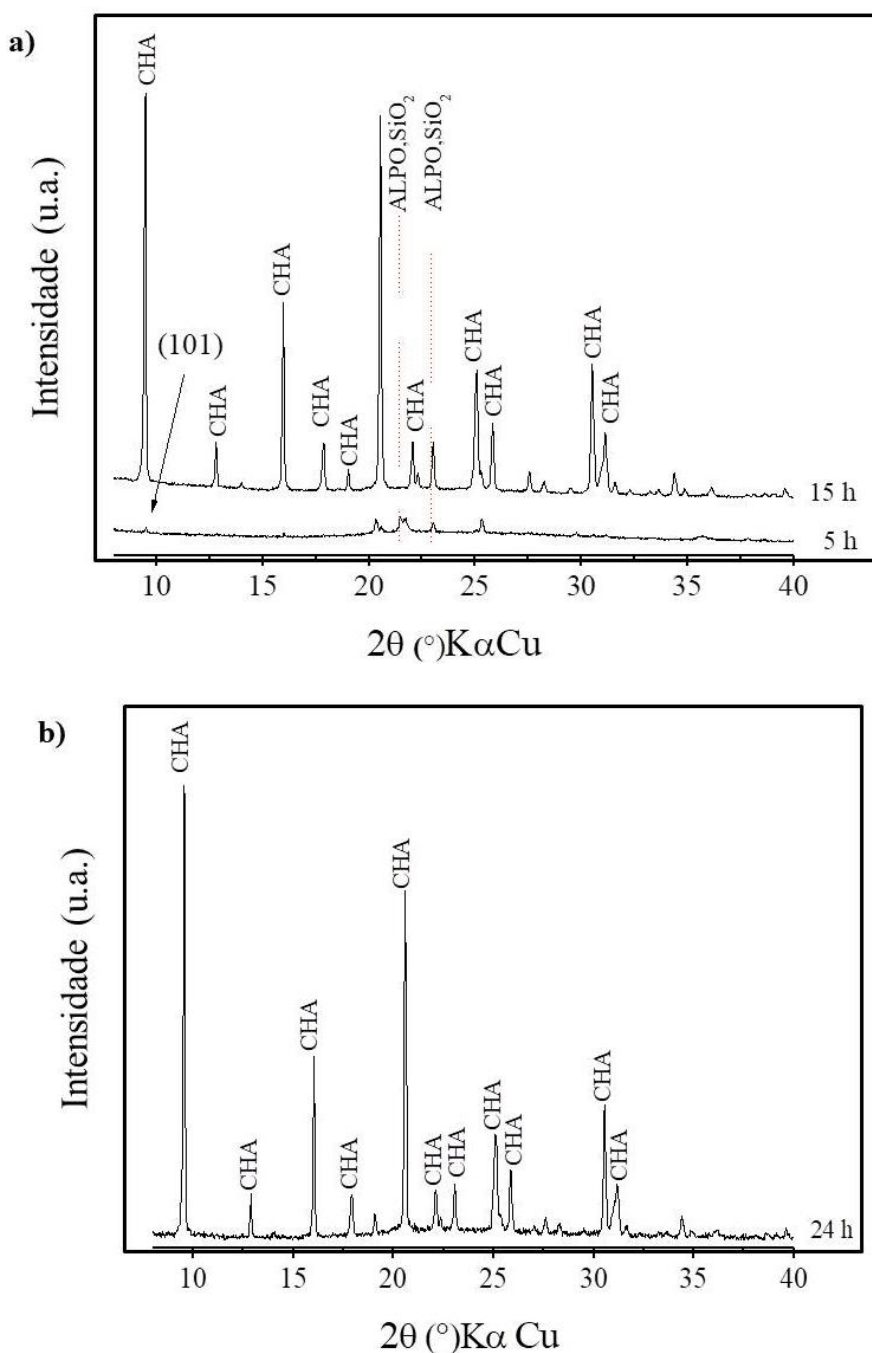


Figura 54. $x = 2$: a) tempo de cristalização = 5 e 15 h; b) tempo de cristalização = 24 h.



De acordo com os resultados e a literatura (Wang *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2018; Luo *et al.*, 2020), a síntese com F-metacaulim seguiu o mecanismo de cristalização dos silicoaluminofosfatos. Um possível mecanismo de cristalização em função da quantidade de SDA e do tempo usando F-metacaulim é descrito resumidamente como segue:

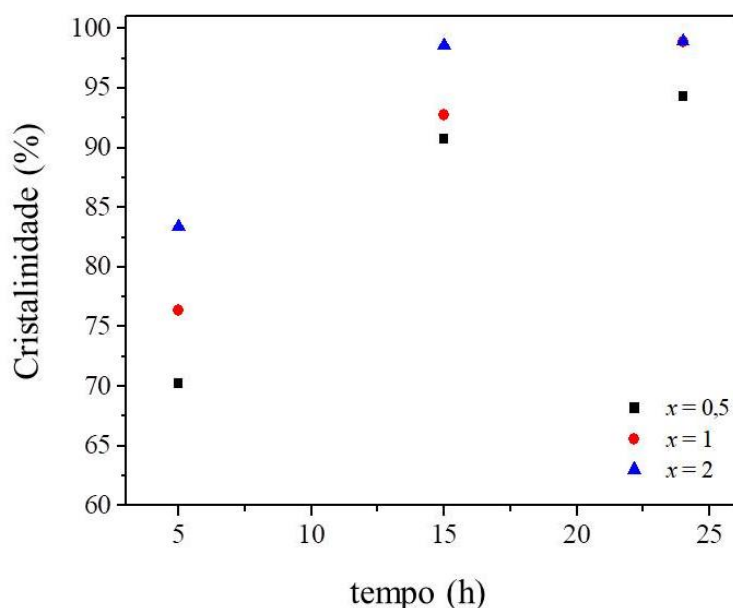
i) Si-O e Al-O do F-metacaulim são hidrolisados e transferidos por difusão do sólido para o meio em taxas diferentes. Os íons de alumínio têm uma tendência a formar

unidades de construção secundárias (SBUs) de anéis de 6 membros com fósforo e íons hidroxila, indicando que Al-O é transferido mais rápido do que Si-O, o que afeta a formação preliminar ($t = 5$ h) de a fase ALPO em todo o padrão XRD (Wang *et al.*, 2013; Luo *et al.*, 2020).

ii) Sob condições hidrotérmicas para $x = 0,5$, 1 e 2, as unidades de construção primárias (PBUs) são formadas com a subsequente formação de unidades de construção secundárias (SBUs). Conforme o tempo avança, a quantidade de PBUs diminui, a quantidade de SBUs aumenta e um estágio de saturação é alcançado onde a nucleação começa (Luo *et al.*, 2020). Um aumento na quantidade de SDA pode afetar o mecanismo de formação dessas unidades de construção, uma vez que para $x = 2$ e um tempo de 5 h, um pequeno pico em d_{101} (Figura 46-a) para SAPO-34 é observada. Isso indica que o SDA pode afetar a incorporação de íons de silício já nas unidades construtivas, o que afeta a formação de núcleos e o crescimento dos cristais SAPO-34 em um tempo menor. Vale ressaltar que apesar do mecanismo clássico de formação da SAPO-34, em que os íons de Si são incorporados na estrutura de uma ALPO formada, as condições de síntese (teor de SDA, presença de sementes, se ocorreu envelhecimento ou não, temperatura de envelhecimento, teor de Si na reação, entre outros) influenciam significativamente neste mecanismo fazendo com que tetraedros de silício (unidades primárias de construção) participem da formação da SAPO-34 antes do início da etapa de nucleação, por exemplo. O padrão de XRD para a amostra $x = 0,5$, por exemplo, indica que os núcleos começam a crescer sem íons de silício na estrutura, e conforme o tempo passa o aumento na concentração de Si-O no meio faz com que os íons de Si comecem a ser incorporado na estrutura dos cristais formados por ALPO.

O SDA acelera os mecanismos de substituição, promovendo um aumento da fase SAPO-34 e um consequente aumento da cristalinidade (Figura 55) dos produtos obtidos em função do tempo, o que favorece a taxa de crescimento dos cristais (Jhung *et al.*, 2003; Askari *et al.*, 2014; Askari *et al.*, 2016).

Figura 55. Curva de cristalinidade.



Os valores de cristalinidade atingem aproximadamente 98,5% e 99% em 24 h para $x = 1$ e $x = 2$, respectivamente. Aumentar a razão para $x = 1$ e $x = 2$ em relação a $x = 0,5$ promove aumento da cristalinidade e diminuição de fases indesejadas, como as fases ALPO e tridimita.

Esse comportamento também foi observado em estudos anteriores, que relacionaram o aumento da quantidade de SDA à formação da estrutura CHA em menos tempo e sem a presença de fases consideradas impurezas. (Jhung *et al.*, 2003; Askari *et al.*, 2014; Askari *et al.*, 2016). No entanto, para este estudo, consideramos a razão de SDA $x = 1$ sintetizado às 24 h para uso em adsorção por razões econômicas.

Uma vez selecionadas essas condições otimizadas para a obtenção de SAPO-34 a partir de metacaulinita estéril, ou seja, $x = 1$ e 24 h de cristalização, foi realizada uma caracterização detalhada.

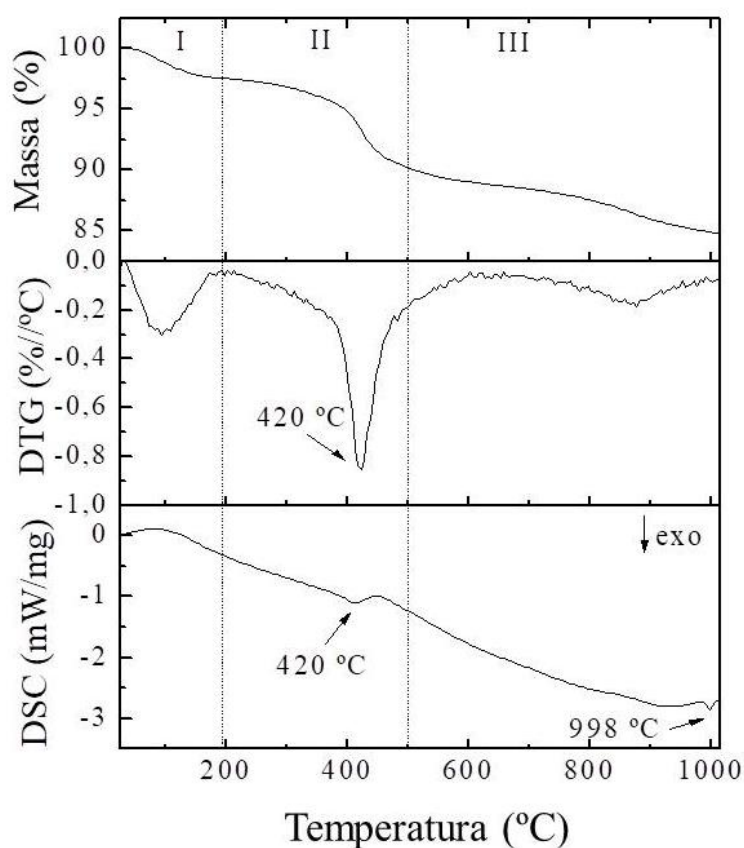
A Figura 56 mostra as curvas TG, DTG e DSC da amostra ($x = 1$ e 24 h de cristalização). Destacam-se três eventos de perda de massa térmica, que identificamos como I, II e III.

A primeira perda de massa (I) está relacionada à dessorção física da água da amostra, que ocorre na faixa de temperatura de 25 °C a 200 °C e concorda com o pico endotérmico presente na curva DSC.

O evento térmico II é a região de maior perda de massa, que ocorre entre 200 e 500 °C e está relacionado à decomposição da morfolina, que é utilizada como SDA. O pico intenso e acentuado está relacionado a essa transformação térmica, que envolve alta energia, uma vez que existe uma forte interação entre o SDA e a estrutura SAPO-34.

A terceira perda de massa (III), acima de 500 °C está relacionada à volatilização dos resíduos da combustão da morfolina nos canais SAPO-34 (Herrero *et al.*, 2017; Doan *et al.*, 2019; Pinheiro *et al.*, 2020). Como os eventos II e III estão relacionados à decomposição da morfolina por combustão, eles liberam energia, o que é evidenciado na curva DSC pelos picos exotérmicos. O pico exotérmico a ~ 998 °C está relacionado ao colapso da estrutura da peneira molecular, indicando assim uma boa estabilidade térmica.

Figura 56. TG, DTG e DSC das amostras.



5.4.2 Efeitos de impurezas do tipo Fe e Tin a formação da SAPO-34

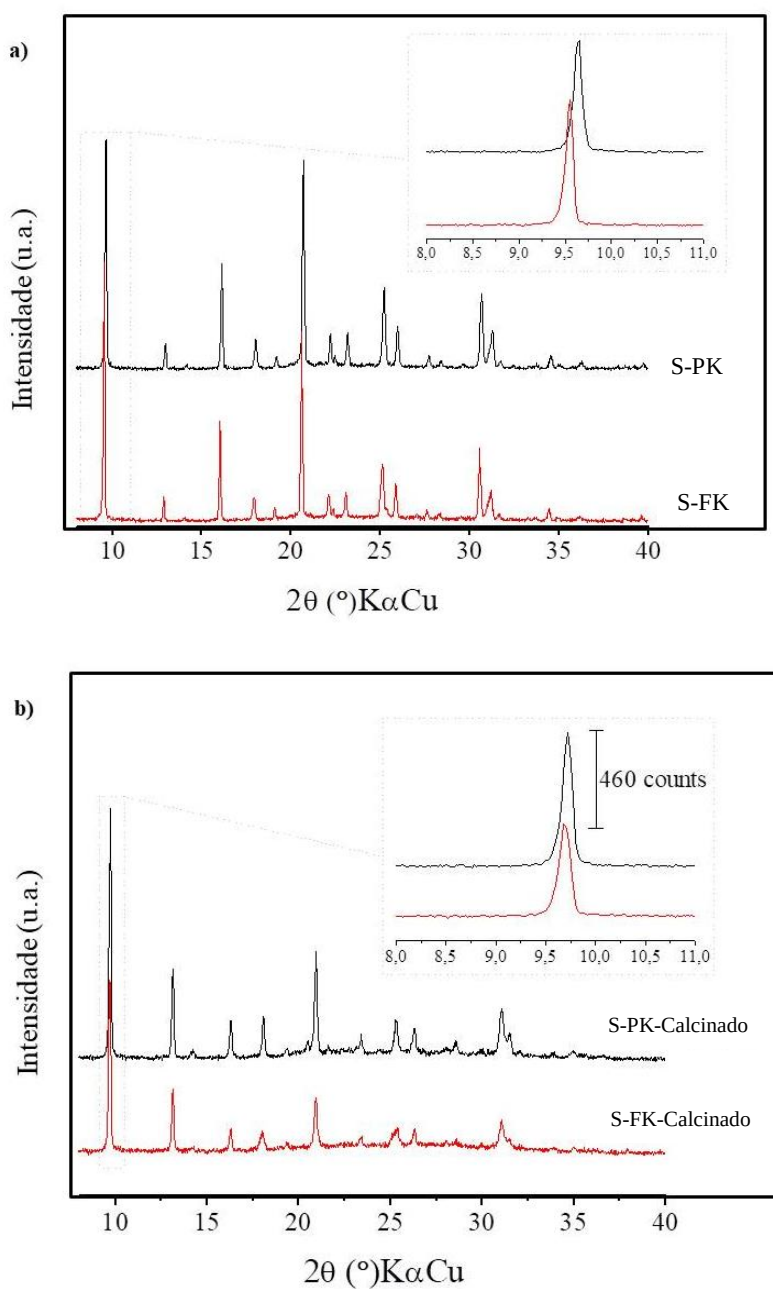
Foi realizado um estudo para comparar a SAPO-34 obtida do F-metacaulim (S-FK) com o obtido do P-metacaulim de alta pureza (S-PK) para avaliar a interferência

das impurezas dos íons Fe e Ti na formação deste tipo de zeólita. A Figura 57-a mostra os difratogramas de raios-X desses produtos, sendo que em ambos a fase CHA está presente. No entanto, quando analisamos o pico principal ($d_{101} = 9,254 \text{ \AA}$) do produto sintetizado com F-metacaulim, notamos um pequeno deslocamento do pico para um ângulo inferior. O pico intenso para a amostra padrão está na posição $2\theta = 9.6$ ($K\alpha\text{Cu}$) ($d = 9.167 \text{ \AA}$), enquanto o produto de F-metacaulim tem um pico mais intenso na posição $2\theta = 9.5^\circ$ ($K\alpha\text{Cu}$) ($d = 9.254 \text{ \AA}$), o que indica um ligeiro aumento na distância interplanar. Na primeira análise, o caulim estéril possui 3,05% de óxido de titânio mais 2,75% de óxido de ferro, esses íons metálicos (íons Fe ou Ti) podem ser incorporados na estrutura do produto obtido ou o tetraédro já contendo Fe e Ti do caulim *flint* poderia ser reorganizado na estrutura do produto sintetizado. Considerando que titânio e ferro possuem raios iônicos maiores que silício e alumínio, essa incorporação gera um alongamento nas ligações Ti-O ou Fe-O em comparação com as ligações Si-O ou Al-O.

A Figura 57-b mostra os difratogramas dos produtos calcinados (S-PK-Calcinado e S-FK-Calcinado). Observa-se que a amostra obtida a partir F-metacaulim apresenta uma diminuição acentuada da intensidade do pico do que a amostra padrão. Observa-se também que para o pico de maior intensidade (Figura 57-b), o deslocamento relatado anteriormente não ocorre, o que indica que o SDA afeta a estrutura antes da calcinação, ocasionando uma pequena alteração na distância interplanar, o que não ocorre quando as amostras são calcinadas (Zhang *et al.*, 2008; Andonova *et al.*, 2016; Mazur *et al.*, 2018; Doan *et al.*, 2019).

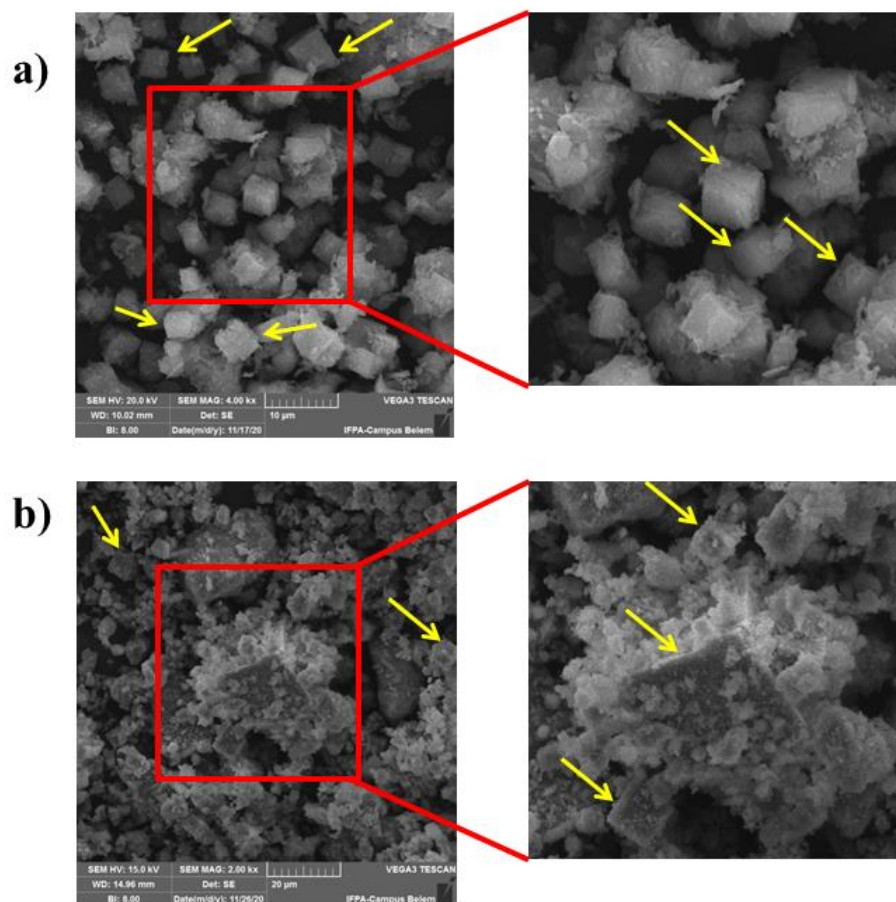
Os valores do diâmetro médio das amostras calcinadas são 79,7 nm e 69,1 nm para a amostra padrão e a amostra sintetizada com F-metacaulim, respectivamente. A diminuição no tamanho do cristalito pode estar relacionada à diminuição na intensidade (Figura 57-b) da amostra com caulim *flint* calcinado em comparação com o padrão de DRX calcinado, que pode estar relacionado à presença de íons de titânio e ferro da caulinita estéril. Esses íons são considerados impurezas que podem interferir no crescimento dos cristalitos. A substituição isomórfica ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Al}^{+3}$) que ocorre para o caulim estéril também pode ocorrer durante a formação da peneira molecular, que causa uma expansão do tamanho da célula unitária e uma conseqüente redução da cristalinidade (Andonova *et al.*, 2016).

Figura 57. Comparação dos produtos sintetizados: DRX S-PK e S-FK; b) DRX S-PK-Calcinado e S-FK-Calcinado.



A Figura 58 mostra micrografias SEM para as amostras calcinadas: S-PK-Calcinado e S-FK-Calcinado. As amostras têm morfologias cúbicas características para SAPO-34 (setas amarelas). Porém, quando a amostra sintetizada com o caulim estéril é observada, muitos resíduos se aglomeram na superfície dos cristais cúbicos, mostrando uma possível influência das impurezas presentes (íons Fe e Ti) no caulim estéril. (Doan *et al.*, 2020).

Figura 58. MEV: (a) S-PK-Calcinado e (b) S-FK-Calcinado.



5.4.3 Adsorção de corante

A Figura 59 mostra os resultados da adsorção do corante. A Figura 59-a mostra um resumo das respostas “% de remoção” e “Quantidade adsorvida” para verificar o desempenho em função da massa adsorvente. Um aumento na massa adsorvente aumenta a remoção do corante. Assim, a remoção do azul de metileno do SAPO-34 é relevante porque atinge valores de $\sim 81,7\%$. Por sua vez, quando a quantidade adsorvida (capacidade de adsorção) é avaliada em função da massa, pode-se observar um decréscimo nesses valores. Essa redução com o aumento da massa pode ser explicada pela aglomeração das partículas de zeólita, o que consequentemente diminui a disponibilidade de sítios ativos, uma vez quando a adsorção inicia o processo de transferência de moléculas para o sítio ativo ocorre rapidamente, com o aumento da massa esse transporte (difusão) passa a ocorrer de forma lenta diminuindo a capacidade de adsorção (q) da zeólita, promovendo uma redução na eficiência do processo quando

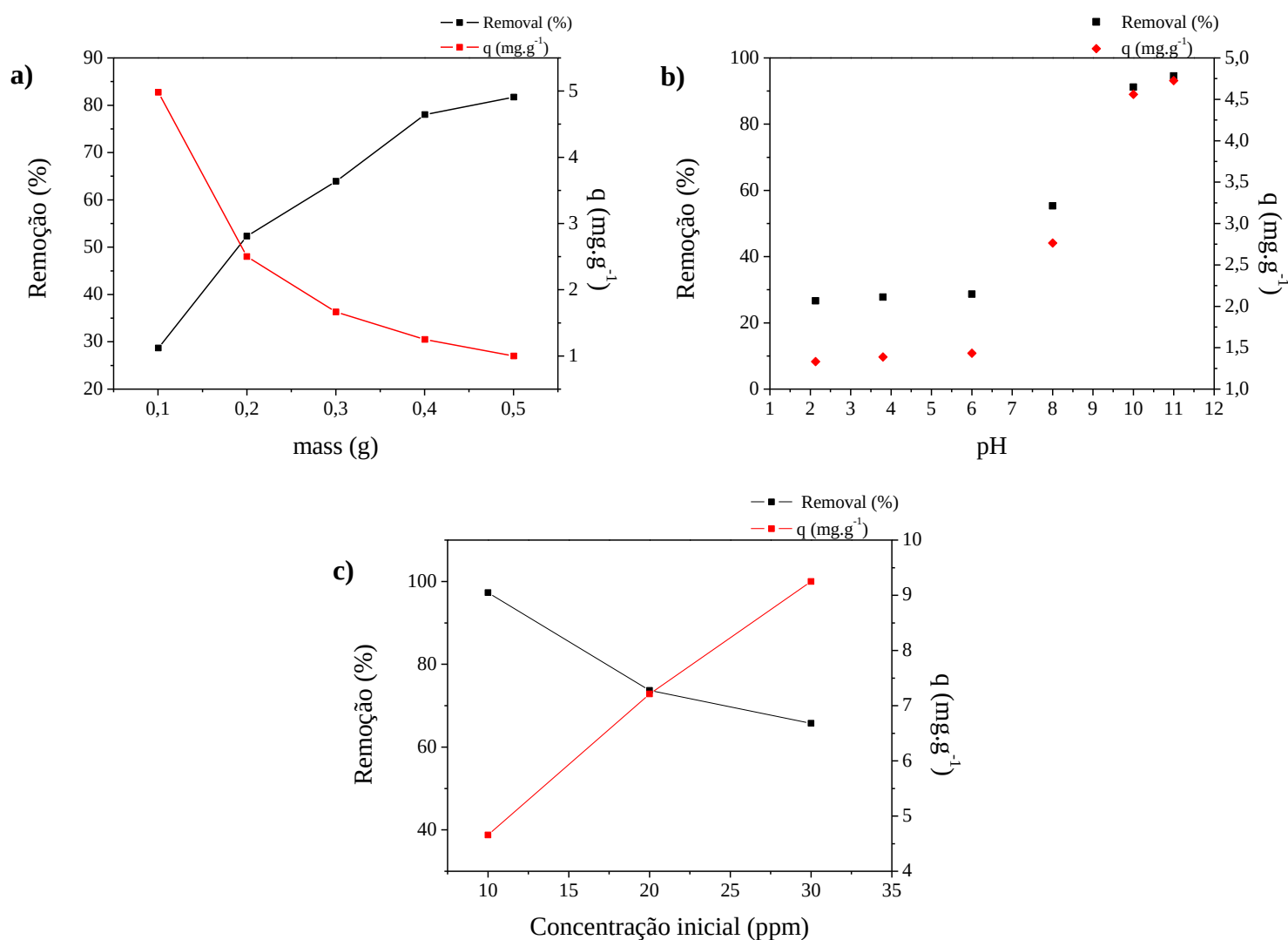
observada a quantidade de sítios que estão efetivamente participando do processo de separação. (Ghahremani *et al.*, 2015; Biriaei *et al.*, 2017; Jaseela *et al.*, 2019). Desta forma, a quantidade de adsorvente considerada para as demais variáveis neste estudo foi de 0,1 g uma vez que mostrou dentro das condições analisadas a melhor capacidade de adsorção, cerca de aproximadamente 5 mg.g^{-1} , frente as outras massas.

A Figura 59-b mostra o efeito do pH na capacidade de remoção e adsorção de uma solução com uma concentração inicial de corante de 10 ppm. O pH da solução pode não apenas influenciar o grau de protonação e a formação de grupos funcionais na superfície do adsorvente, mas também afetar as espécies de azul de metileno (Huang *et al.*, 2019).

Observa-se que há um aumento na capacidade de remoção quando o valor do pH aumenta, atingindo valores máximos em pH igual a 11. Esse comportamento pode ser explicado pelas características ácidas (sítio ativo) do adsorvente SAPO-34, que é aumentado para baixo valor de pH (região de pH entre 2 a 4) onde ocorre a protonação da superfície do adsorvente. Em solução ácida há um excesso de H_3O^+ com a presença de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ do corante, assim, há competição entre a parte catiônica do corante ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$) e os íons H_3O^+ com a superfície por repulsão eletrostática (Huang *et al.*, 2019). Por sua vez, quando o pH da solução é elevado acima desta faixa (pH 6 a 11), a superfície do adsorvente tende a ficar carregada negativamente, resultando em uma redução de íons H_3O^+ na solução, o que favorece a adsorção de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ (Ghahremani *et al.*, 2015; Biriaei *et al.*, 2017).

A Figura 59-c mostra o efeito da concentração inicial de azul de metileno considerando pH 11 e uma massa adsorvente de 0,1 g. O comportamento da capacidade de adsorção é praticamente linear com o aumento da concentração inicial, e esse crescimento é esperado porque, quando a concentração inicial aumenta, o gradiente de concentração aumenta, o que favorece mais adsorção; no entanto, há uma diminuição na remoção devido à disponibilidade de sites, o que reduz a capacidade de remoção (Ghahremani *et al.*, 2015; Biriaei *et al.*, 2017; Jaseela *et al.*, 2019).

Figura 59. a) Efeito da massa na remoção % e capacidade de adsorção; b) Efeito do pH na remoção % e capacidade de adsorção; c) Efeito da concentração inicial na remoção % e capacidade de adsorção.



A Figura 60 mostra o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos - pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula - considerando uma concentração inicial de 10 ppm, temperatura ambiente, massa adsorvente de 0,1 g e pH 11. A partir dos dados do coeficiente de correlação (Tabela 22), o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais porque o valor desse parâmetro é o mais próximo da unidade. Este modelo assume que a taxa de adsorção é controlada por quimissorção envolvendo forças de valência (eletrostática). Além disso, o valor da capacidade de adsorção de equilíbrio (9,83 mg.g⁻¹) do modelo de pseudo-segunda ordem é mais consistente do que o valor obtido pelo modelo de pseudo-primeira ordem (0,99 mg.g⁻¹). Os parâmetros e o gráfico do modelo de difusão

intrapartícula indicam que a taxa de adsorção não é afetada apenas pela difusão interna, pois o valor da constante C é maior que zero (Sarah *et al.*, 2018)

Figura 60. a) Pseudo-primeira ordem; b) pseudo-segunda ordem; c) difusão intrapartícula.

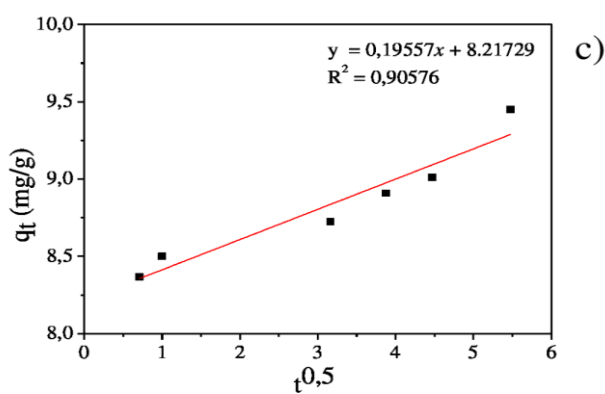
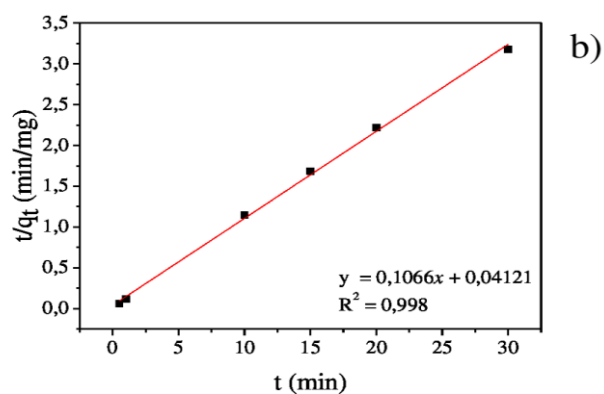
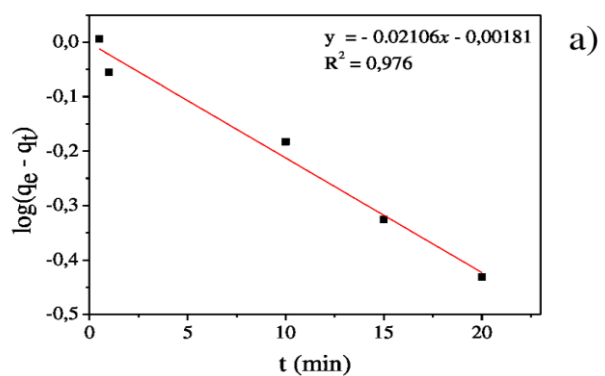


Tabela 22. Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
0,04	0,99	0,976	0,27	9,83	0,998
Difusão intrapartícula					
k_{id}		C		R^2	
0,2		8,22		0,906	

5.5 Caracterização textural

Após o estudo preliminar, de otimização e de síntese com metcaulim a partir de *flint* duas amostras foram selecionadas para realização de caracterização textural: o produto sintetizado a partir de metcaulim a partir do caulim *flint* utilizado nos ensaios de adsorção do corante azul de metileno e a *run* 13 do estudo de otimização.

Os dados foram coletados em analisador da QUANTACHROME modelo NOVA 2200e, por adsorção de N₂ à 77 K. A área superficial específica-ASE (m² g⁻¹) foi calculada pelo método de BET (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). Enquanto o volume de poros e raio do poro foram calculados pelo método BJH (Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP, 1951) A partir dessas medidas, obtiveram-se as isotermas de adsorção e de dessorção das Figuras 61 e 62 para a amostra sintetizada com F-metcaulim e com metcaulim de rejeito (*run* 13), respectivamente. As condições de liberação de gás (desgaseificação) utilizadas foram: T = 300 °C por 6 horas (citar).

Na Tabela 23 estão os resultados obtidos para ASE (m² g⁻¹), volume de poros (cm³.g⁻¹) e raio do poro (Å).

Figura 61. Isoterma N2 a 77 K SAPO-34 sintetizado a partir de metacaulim flint.
Condições de desgaseificação: 300 °C por 6 h

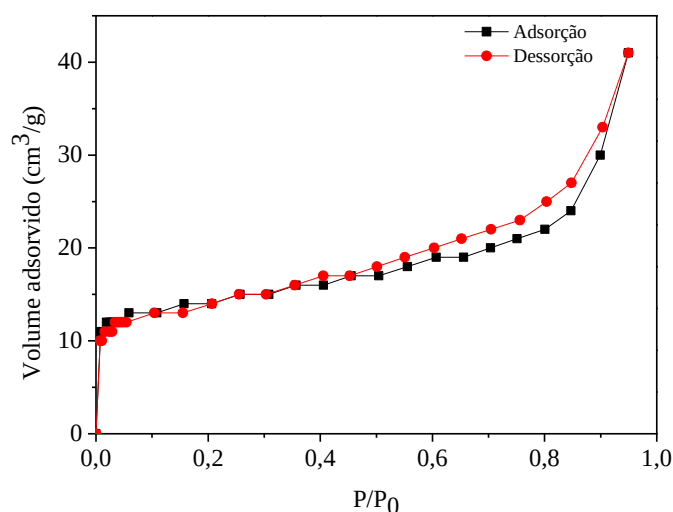


Figura 62. Isoterma N2 a 77 K SAPO-34 sintetizado a partir de metacaulim de rejeito de caulim. Condições de desgaseificação: 300 °C por 6 h

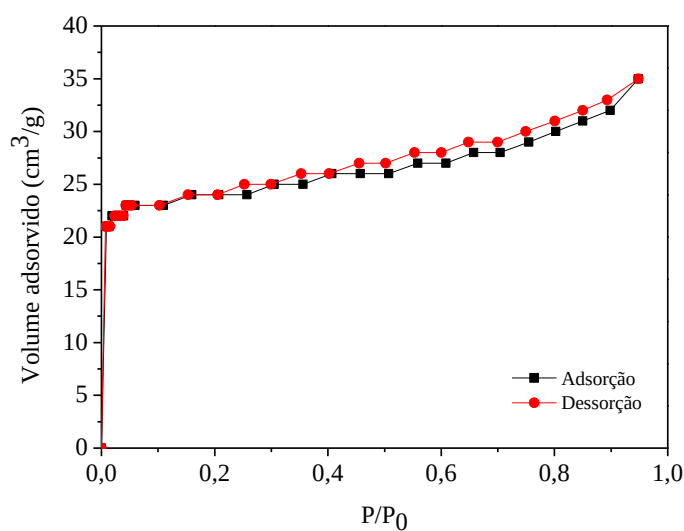


Tabela 23. Dados da caracterização textural

Amostra	ASE_{BET} (m^2/g)	(VP_{BJH}) (cm^3/g)	Raio do Poro ($\text{\AA}$)
SAPO-34 <i>flint</i>	45,564	0,047	19,199
SAPO-34 Rejeito	73,484	0,020	19,266
SAPO-34 ACS* (Whoo <i>et al.</i> , 2018)	577	0,28	19,1
Metacaulim <i>flint</i> (Oliveira <i>et al.</i> , 2020)	10	0,05	-
Metacaulim Rejeito (Pires <i>et al.</i> , 2014)	16,6	0,1	-

*SAPO-34 comercial

Nota-se que os valores obtidos de ASE são inferiores ao da SAPO-34 comercial ACS ($577 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Para a amostra sintetizada com metaculim *flint* a área superficial específica foi $45,564 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e para a amostra sintetizada com metacaulim de rejeito a área superficial específica foi de $73,484 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O raio do poro para as amostras de SAPO-34 são equivalentes ao da SAPO-34 comercial, em torno de $19 \text{ \AA}$. Ocorreu elevação em ASE das amostras sintetizadas quando comparadas com seus precursores a partir do F-metacaulim ($10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e R-metacaulim ($16,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Com base nos dados da caracterização textural da SAPO-34 sintetizada a partir dos dois precursores cauliníticos pode-se atribuir algumas possibilidades que possam ter interferido nos resultados que serão divididos em: i) influência das condições da análise; ii) influência da rota de síntese.

i) Influência das condições da análise: Villarroel-Rocha *et al.*, (2020) observaram que a análise para obtenção de dados texturais dos materiais não é trivial e quando se trata de zeólitas devido as suas características estruturais a escolha correta das condições de liberação gasosa (desgaseificação), bem como as condições do ensaio de equilíbrio de adsorção (isotermas de adsorção e dessorção de N_2), por exemplo, refletem nos resultados obtidos. Na presente tese as condições de temperatura e tempo de desgaseificação (remoção de moléculas fisicamente adsorvidas na superfície do adsorvente) foram baseadas na literatura, porém Cychosz *et al.*, (2016) indicam que para materiais microporosos, como é o caso da SAPO-34, elevadas temperaturas ($\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$) e tempos maiores que 8 horas são necessários para se obter respostas confiáveis.

ii) Influência da rota de síntese: Uma outra possível influência está relacionada a rota de síntese. Mais especificamente na escolha das variáveis do tratamento térmico da SAPO-34, sintetizada pós-método hidrotérmico, para decomposição do SDA presente nos poros e cavidades. Este tratamento térmico consiste em calcinar lentamente a peneira molecular sintetizada para que as reações de combustão do SDA e decomposição dos resíduos desta combustão ocorram. Como já mencionado a SAPO-34 é microporosa e esta característica demanda que este processo seja demasiadamente lento para favorecer completa eliminação destes componentes. Na condição onde as amostras foram calcinadas (taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $550 \text{ }^\circ\text{C}$; 4 horas), pelos resultados texturais, podem indicar que os resíduos da combustão do SDA não foram eliminados completamente obstruindo os canais de poros, dificultando o ensaio de

equilíbrio de adsorção do N_2 e interferindo nas respostas de área superficial específica e volume de poro. Uma modificação principalmente na taxa de aquecimento para valores inferiores (1 °C/min ou 5 °C/min) podem ser realizadas e verificar a influencia destas condições nas respostas de caracterização textural.

6 CONCLUSÃO

De posse desse trabalho pode-se dizer que: existe um potencial usoda utilização de rejeito e caulim *flint* na formação da peneira molecular SAPO-34. Vide a seguir as principais conclusões:

- O ajuste da relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou efeito positivo para a formação da SAPO-34 em menor tempo de cristalização (em 5 h o perfil difratométrico para a zeólita já podia ser visualizado) quando utilizado o rejeito como precursor;

- Modelos matemáticos propostos no estudo de otimização podem ser utilizados para predizer valores das respostas utilizadas: cristalinidade relativa, perda de massa e entalpia de formação de alumina de transição. Também dentro do estudo de otimização os resultados de caracterização mostram a relação da entalpia de formação de alumina de transição com a efetiva formação da SAPO-34.

- A quantidade de SDA mostrou efeito positivo para a formação da SAPO-34 em menor tempo (em 15 h houve formação de SAPO-34 sem presença de fases de “impurezas” quando a quantidade de SDA foi máxima) contribuindo na distribuição de silício na estrutura já nas etapas de formação das PBU’s, SBU’s e nos núcleos da peneira molecular;

- Os resultados mostraram que os íons de Fe e Ti possivelmente interferiram na formação da peneira molecular quanto a cristalinidade;

- A peneira formada com F-metacaulim apresentou boa capacidade de adsorção para o corante azul de metileno sendo a cinética de adsorção limitada por quimissorção segundo o modelo ajustado aos dados (modelo cinético de pseudo-segunda ordem).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um planejamento de experimentos avaliando um número maior de variáveis quando utilizado o R-metacaulim como precursor.

- Realizar um planejamento de experimentos utilizando F-metacaulim proveniente do caulim *flint* como precursor.

- Ampliar o número de caracterizações: RMN para investigar o mecanismo de formação da SAPO-34 quando utilizado os dois precursores, XPS para identificar íons de Ferro e Titânio na estrutura da SAPO-34 formada e suas coordenações e TPD para quantificar a acidez das peneiras sintetizadas.

- Realizar síntese visando a redução de SDA e ácido fosfórico: reutilização da água mãe e sementes.

- Realizar uma investigação detalhada com RMN e DSC para avaliar a relação entre o mecanismo (SM2 e SM3) de formação da SAPO-34 e entalpia de formação de alumina de transição.

- Realizar um estudo sobre os efeitos das condições da análise textural e calcinação da peneira molecular para remoção do SDA (taxas de aquecimento de no máximo 5 °C/min) nas respostas: área superficial específica, volume de poros e raio de poro.

- Aplicar a SAPO-34 sintetizada com *flint* em reações fotocatalíticas para degradação de corantes catiônicos.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAHMAN E.A. Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media. (2018) *Journal of Molecular Liquids*, 253 , pp. 72-82.
- AGARWAL K., M. JOHN, S. PAI, B. L. NEWALKAR, R. BHARGAVA, N. V. CHOUDARY. Microporous and Mesoporous Materials 132 (2010) 311–318.
- AHMAD N.N.R., LEO C.P., AHMAD A.L.. 283 (2019) 64 – 72. Effects of solvent and ionic liquid properties on ionic liquid enhanced polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂ removal. (2019) *Microporous and Mesoporous Materials*, 283 , pp. 64-72.
- AYSAN H., EDEBALI S., OZDEMIR C., CELIK KARAKAYA M., KARAKAYA N. Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. (2016) *Microporous and Mesoporous Materials*, 235 , pp. 78-86.
- AKHGAR S., TOWFIGHI J., HAMIDZADEH M. Investigation of synthesis time and type of seed along with reduction of template consumption in the preparation of SAPO-34 catalyst and its performance in the MTO reaction. *RSC Adv.*, 2020,10, 34474-34485.<https://doi.org/10.1039/D0RA05673A>
- ALJERF L. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. (2018) *Journal of Environmental Management*, 225 , pp. 120-132.
- ANDONOVA, S., TAMM, S., MONTREUIL, C., LAMBERT, C., & OLSSON, L. (2016). The effect of iron loading and hydrothermal aging on one-pot synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 775–787. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.007>
- ANDRADE, E. L. Obtenção de corante azul em pó de jenipapo: Análise experimental dos processos de oxidação induzida e leito de jorro. Tese (Doutorado) – PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil, 2016.

- ANDRADES, R. C. Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 113p. 2018.
- ANJOS, W. L. Síntese e caracterização da peneira molecular SAPO34 para reação de obtenção de olefinas leves a partir de metanol / William Lima dos Anjos. -- Campinas, SP: 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
- ASKARI, S., BASHARDOUST SIAHMARD, A., HALLADJ, R., & MIAR ALIPOUR, S. (2016). Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. *Powder Technology*, 301, 268–287.
- ASKARI, S., SEDIGHI, Z., & HALLADJ, R. Rapid synthesis of SAPO-34 nanocatalyst by dry gel conversion method templated with morpholine: Investigating the effects of experimental parameters. *Microporous and Mesoporous Materials* (2014) 197 229-236.
- BAKHTIAR S. H., S. ALI, Y. DONG, X. WANG, F. YUAN, Z. LI, Y. ZHU. Selective synthesis of the SAPO-5 and SAPO-34 mixed phases by controlling Si/Al ratio and their excellent catalytic methanol to olefins performance. *J Porous Mater* 25, 1455–1461 (2018).
- BARRETT EP, JOYNER LG, HALENDA PP (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc* 73:373–380.
- BENVINDO, F. S. Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo SAPO-34 e MeAPSO-34. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia. 2006. 41 f.
- BIRIAEI, R., HALLADJ, R., & ASKARI, S. (2017). Heavy Metal Ions Uptake by AlPO-5 and SAPO-5 Nanoparticles: An Experimental and Modeling Study. *Water Environment Research*, 89(4), 337–347.
- BOX, G. E. P. & BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics* 2, 455–475, 1960.

- BRECK, D. B.; Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use. A Wiley - Interscience publication, 1973.
- BRIÃO G.V., JAHN S.L., FOLETTO E.L., Dotto G.L. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. (2017) Journal of Colloid and Interface Science, 508, pp. 313-322.
- CARNEIRO, B. S., “O Caulim duro da região do Rio Capim, Pará - mineralogia, geoquímica e avaliação das propriedades cerâmicas”. 2003. 194p. Diss. Mestrado, Geoq. e Petro., UFPA, Belém – PA.
- CARNEIRO. B. S, ANGÉLICA. R. S, SELLER. T, CASTRO. de. E. A. S, NEVES, R.F. Caracterização de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Cerâmica, 49: 237-244, 2003.
- CASTRO, P. R. S., MAIA, A. A. B. & ANGÉLICA, R. S. Study of the Thermal Stability of Faujasite Zeolite Synthesized from Kaolin Waste from the Amazon. Materials Research, 22(5), e20190321 (2019). Epub March 09, 2020. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0321>
- CORREIA et al. Zeólitas do Tipo AIPO: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas. Revisão. Química Nova 19(1). 1996.
- CRISCUOLO. P.S.R. Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva. 2008. 113p. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- DARGAHI, M., KAZEMIAN, H., SOLTANIEH, M., HOSSEINPOUR, M., & ROHANI, S. (2012). High temperature synthesis of SAPO-34: Applying an L9 Taguchi orthogonal design to investigate the effects of experimental parameters. Powder Technology, 217, 223–230. doi:10.1016/j.powtec.2011.10.030
- DEHGHANI, M.H., DEHGHAN, A., ALIDADI, H. et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by a new chitosan/zeolite composite from shrimp waste: Kinetic and equilibrium study. Korean J. Chem. Eng. 34, 1699–1707 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0077-2>

- DOAN T., NGUYEN K., DAM P., VUONG T. H., LE M. T., THANH H. P. Synthesis of SAPO-34 Using Different Combinations of Organic Structure-Directing Agents. *Journal of Chemistry*. Vol 2019.
- GHAEMI, N. and SAFARI, P. Nano-porous SAPO-34 enhanced thin-film nanocomposite polymeric membrane: Simultaneously high water permeation and complete removal of cationic/anionic dyes from water. *Journal of Hazardous Materials* (2018) 358 376-388.
- GHAHREMANI, R., BAHERI, B., PEYDAYESH, M., ASAREHPOUR, S., & MOHAMMADI, T. (2015). Novel crosslinked and zeolite-filled polyvinyl alcohol membrane adsorbents for dye removal. *Research on Chemical Intermediates*, 41(12), 9845–9862.
- GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do Autor. 1980.
- HERNANDEZ, P. A; MALDONADO Y; ESPEJEL-AYALA F. Sustainable route for the synthesis of SAPO-34 zeolites. *Journal of Solid State Chemistry* (2020) 288
- HERRERO., I. P.; ÁLVAREZ, C. M.; SASTRE, E. Complex relationship between SAPO framework topology, content and distribution of Si and catalytic behaviour in the MTO reaction. *Catal. Sci. Technol.*, 2017,7, 3892-3901.
- HILDEBRANDO E. A., R. S, ANGÉLICA, R. F, NEVES, F. R, VALENZUELA-DIAZ. *Cerâmica*. 58 (2012) 453-458. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000400006>.
- HUANG T., YAN M., HE K., HUANG Z., ZENG G., CHEN A., PENG M., LI H., YUAN L, CHEN G. Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. (2019) *Journal of Colloid and Interface Science*, 543 , pp. 43-51.
- JHUNG, S. H., CHANG, J.-S., HWANG, J. S., & PARK, S.-E. (2003). Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, 64(1-3), 33–39. doi:10.1016/s1387-1811(03)00501-8
- LAZIC, Z. R. Design of experiments in chemical engineering: a practical guide. Weinheim: Wiley – VCH, 2004.

- LI G., WANG B., SUN Q., XU W. Q., MA Z., WANG H., ZHANG D., ZHOU J. Novel synthesis of fly-ash-derived Cu-loaded SAPO-34 catalysts and their use in selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Green Energy & Environment* 4 (2019) 470-482.
- LI J, LI Z, HAN D, WU J. Facile synthesis of SAPO-34 with small crystal size for conversion of methanol to olefins. *Powder Technol.* 2014;262:177-82.
- LI, M., WANG, Y., BAI, L., CHANG, N., NAN, G., HU, D., ... WEI, W. (2017). Solvent-free synthesis of SAPO-34 nanocrystals with reduced template consumption for methanol-to-olefins process. *Applied Catalysis A: General*, 531, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.005>
- LIM W., LEE C., HAMM S. Synthesis and characteristics of Na-A zeolite from natural kaolin in Korea. *Materials Chemistry and Physics* (2021) 261
- LIMA, P. E. A. Caulim calcinado: Estudo cinético da dissolução do alumínio em meio ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa. 2016. Tese (doutorado). Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará
- LIU, H., KIANFAR, E. Investigation the Synthesis of Nano-SAPO-34 Catalyst Prepared by Different Templates for MTO Process. *Catal Lett* 151, 787–802 (2021).
- LIU B., C. TANG, X. LI, B. WANG, R. ZHOU. High-performance SAPO-34 membranes for CO₂ separations from simulated flue gas. (2020) *Microporous and Mesoporous Materials*, 292 , art. no. 109712
- LIU G., TIAN P., ZHANG Y., LI J., XU L., MENG S., LIU Z. Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals . *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 416–423.
- LUNA, FERNANDO J., & SCHUCHARDT, Ulf. (2001). Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, 24(6), 885-892. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027>
- LUO, M; LIU, M.; FU, Y.; CHEN, W. WANG, B.; MAO, G. TEOH-Templated SAPO-34 Zeolite with Different Crystallization Processes and Silicon Sources: Crystallization Mechanism and MTO Performance. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 318–326. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901165>

- MA SHOUTAO, et al. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2018, 20(2): 65-70).
- MAIA A. A. B., M. S. Alves, R. S. Angelica, R. F. Neves. Cerâmica 63 (2017) 485-489. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633682160>.
- MAIA, A. A. B., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. Revista Cerâmica 54 (2008) 345-350.
- MAIA, A. A. B., Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção. 2011. 127p. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica) Universidade federal do Pará. Belém.
- MAIA, A. A. B., SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A., NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. Cerâmica, 53: 319- 324, 2007.
- MAIA. A. A. B. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação com adsorvente. 2007. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.
- MENEZES R. A., PAZ S . P. A., ANGÉLICA R. S., NEVES R. F., PERGHER S. B. C. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthetozed from kaolin waste. Materials Research.Vol. 17, sup. 1, p. 23-27, 2014.
- MENEZES, R. A., PAZ, S. P. A., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., NEUMANN, R., FAULSTICH, F. R. L., & Pergher, S. B. C. (2017). Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived from kaolin waste from the Amazon. Clay Minerals, 52(01), 83–95.
- MUÑOZ, T. A.; MÁRQUEZ, C.; SASTRE, E. Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction. Catalysis Today (2012) 179(1) 27-34.
- NARIMATSU *et al.* Corantes naturais como alternativa sustentável na indústria têxtil. v. 5 (2020). Revista Valore.

- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NGUYEN, N.; BORKOWSKI, J. J. New 3-level response surface designs constructed from incomplete block designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 138, 94–305, 2008.
- OLIVEIRA, A N., LIMA, T. L., E., DE AGUIAR ANDRADE, E. H., ZAMIAN, J. R., FILHO, G. N. DA R., COSTA, C. E. F. DA, NASCIMENTO, L. A. S. do. (2020). Acetylation of Eugenol on Functionalized Mesoporous Aluminosilicates Synthesized from Amazonian Flint Kaolin. *Catalysts*, 10(5), 478.
- OLIVEIRA, A. DE N., DE OLIVEIRA, D. T., ANGÉLICA, R. S., ANDRADE, E. H. DE A., DA SILVA, J. K. DO R., ROCHA FILHO, G. N. DA, NASCIMENTO, L. A. S. (2020). Efficient esterification of eugenol using a microwave-activated waste kaolin. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*.
- PAZ, S. P. A., ANGÉLICA, R. S., KAHN, H. Optimization of the reactive silica quantification method applied to Paragominas-type gibbsitic bauxite. *International Journal of Mineral Processing*. Volume 162, 10 May 2017, Pages 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.03.003>
- PEREIRA, P.M.; FERREIRA, B.F.; OLIVEIRA, N.P.; NASSAR, E.J.; CIUFFI, K.J.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; GIL, A.; KORILI, S.; DE FARIA, E.H. Synthesis of Zeolite A from Metakaolin and Its Application in the Adsorption of Cationic Dyes. *Appl. Sci.* 2018, 8, 608.
- PINHEIRO, A. P. Síntese de material zeolítico a partir de resíduo do beneficiamento de Caulim visando a produção de adsorventes. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em engenharia química) Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará.
- PINHEIRO, D. R., GONÇALVES, L. R., SENA, R. L. P., MARTELLI, M. C., NEVES, R. F., RIBEIRO, N. F. P. Industrial Kaolin Waste as Raw Material in the Synthesis of the SAPO-34 Molecular Sieve. *Materials Research*. 2020; 23(2): e20200043.

- PIRES L.H.O., DE OLIVEIRA A.N., JR. O.V.M., ANGELICA R.S., COSTA C.E.F.D., ZAMIAN J.R., NASCIMENTO L.A.S.D., FILHO G.N.R. Esterification of a waste produced from the palm oil industry over 12-tungstophosphoric acid supported on kaolin waste and mesoporous materials. (2014) *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (1) , pp. 122-128.
- POSHUSTA, J. C., NOBLE, R. D., & FALCONER, J. L. (2001). Characterization of SAPO-34 membranes by water adsorption. *Journal of Membrane Science*, 186(1), 25–40.
- PRAKASH A. M., UNNIKRIHNNAN S. Synthesis of SAPO-34: High Silicon Incorporation in the Presence of Morpholine as Template. *J. CHEM. SOC. FAKADAY TRANS.*, 1994, 90(15), 2291-2296.
- ROCHA JUNIOR, C. A. F. Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento utilizado em papel, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente. 2015. 142p. Tese de doutorado (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- ROCHA JUNIOR, C. A. F., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. *Revista Cerâmica* 61 (2015) 259-268.
- RUTHVEN, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SANTANA D. L., A. C. F. SARAIVA, R. F. NEVES, D. L. Silva. *Cerâmica* 58 (2012) 238-246. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000200015>.
- SANTANA, D. L. Secagem por atomização do suco de pitaya vermelha (*Hylocereus Costaricensis*) cultivada na região amazônica para obtenção de corante natural em pó. Tese de doutorado. Universidade Federal do Pará. 2019.
- SARAH M. A., MOHD R. T.; OMER M. E. T. Kinetics and isotherms of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) adsorption using soil–zeolite mixture. *Nanotechnology for Environmental Engineering* (2018) 3:4.

- SHARIFI PAJAIE, H., & TAGHIZADEH, M. (2015). Optimization of nano-sized SAPO-34 synthesis in methanol-to-olefin reaction by response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 59–70. doi:10.1016/j.jiec.2014.09.009
- SILVA FILHO, SEVERINO HIGINO DA, BIESEKI, LINDIANE, MAIA, ANA AUREA B., TREICHEL, HELEN, ANGELICA, RÔMULO SIMÕES, & PERGHER, SIBELE BERENICE CASTELLÃ. (2017). Study on the NaOH/metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite a Synthesis from Kaolin Using Statistical Design. *Materials Research*, 20(3), 761-767. Epub April 13, 2017
- SOUSA, D. N. R. Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos. 2011. Dissertação (Mestrado) Centro de ciências exatas e de tecnologia. Universidade Federal de São Carlos.
- SUN, Q.; ZAIK U., XI E.; J. Y. The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion, *National Science Review*, Volume 5, Issue
- SUN, Q.; ZAIKU XIE, J. Y., The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion, *National Science Review*, Volume 5, Issue 4, July 2018, Pages 542–558.
- SUN, Q.; ZAIKU XIE, J. Y., The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion, *National Science Review*, Volume 5, Issue 4, July 2018, Pages 542–558. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx103>
- TAFRESHI, N., SHARIFNIA, S., & MORADI DEHAGHI, S. Photocatalytic treatment of a multicomponent petrochemical wastewater by floatable ZnO/Oak charcoal composite: Optimization of operating parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7(5).
- TAN J., LIU Z., BAO X., LIU X., HAN X., HE C., ZHAI R. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002, 53 (1-3) 97-108

- AL-GHOUTI M., KHRAISHEH M.A.M., AHMAD M.N.M., ALLEN S.
Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. (2005) Journal of Colloid and Interface Science, 287 (1) , pp. 6-13.
- TIULIUKOVA I. A., N. A. RUDINA, A. I. LYSIKOV, S. V. CHEREPANOVA, E. V. PARKHOMCHUK. Mater. Lett. 228 (2018) 61-64.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.118>.
- VOMSCHEID ,R., M. BRIEND, M. J. PELTRE, P. P. MAN, AND D. BARTHOMEUF. The Role of the Template in Directing the Si Distribution in SAPO Zeolites. J. Phys. Chem. 1994, 98, 38, 9614–9618.
- WANG P, LV A AND HU J et al. The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction. Micropor Mesopor Mater 2012; 152: 178–84
- WANG Q, WANG L, WANG H, LI Z, WU H, ZHANG X, ZHANG S. Synthesis, characterization and catalytic performance of SAPO-34 molecular sieves for methanol-to-olefin (MTO) reaction. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2011; 6: 596–605.
- WANG Q, WANG L, WANG H, LI Z, WU H, ZHANG X, ZHANG S. Synthesis, characterization and catalytic performance of SAPO-34 molecular sieves for methanol-to-olefin (MTO) reaction. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2011; 6: 596–605.<https://doi.org/10.1002/apj.453A>.
- WANG T., X. LU, Y. YAN. Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization mechanism of SAPO-34 and transformation process of metakaolin, Microporous and Mesoporous Materials 168 (2013) 155–163
- WANG T., X. LU, Y. YAN. Synthesis, characterization and crystallization mechanism of SAPOs from natural kaolin, Microporous and Mesoporous Materials 136 (2010) 138–147.
- WANG T., X. LU, Y. YAN. Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization mechanism of SAPO-34 and transformation process of metakaolin, Microporous and Mesoporous Materials 168 (2013) 155–163

- WANG T., X. LU, Y. YAN. Synthesis, characterization and crystallization mechanism of SAPOs from natural kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials* 136 (2010) 138–147.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963.
- XAVIER M E S., & DA COSTA M. L. Visita às minas de fosfatos, caulim e bauxita na região nordeste do estado do pará, Brasil. *Boletim do Museu de Geociências da Amazônia*. Ano 6. Nº 2. 2019.
- XING A., YUAN D., TIAN D., SUN Q. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction . 288 (2019) 109562.
- XING, D. YUAN, D. TIAN, Q. SUN. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction 288 (2019).
- XING, D. YUAN, D. TIAN, Q. SUN. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction 288 (2019) 109562.
- XING, D. YUAN, D. TIAN, Q. SUN. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction 288 (2019) 109562. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109562>
- YANG H., X. LIU, G. LU, Y. WANG. *Microporous and mesoporous materials* 225 (2016) 144-153. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.017>.
- YE L, CAO F AND YING W et al. Effect of different TEAOH/DEA combinations on SAPO-34's synthesis and catalytic performance. *J Porous Mat* 2011; 18: 225–32.
- YE L, CAO F, YING W, FANG D, SUN Q. Synthesis optimization of SAPO-34 in the presence of mixed template for MTO process. *Adv Mat Res*. 2010;132:246-56. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.132.246>.
- YUE Y., GUO X., LIU T., LIU H., WANG T., YUAN P., ZHU H., (...), BAO X. Template free synthesis of hierarchical porous zeolite Beta with natural kaolin

clay as alumina source. (2020) Microporous and Mesoporous Materials, 293 , art. no. 109772

ZHANG S. WEN Z., YANG L., DUAN C., LU X., SONG Y., GE Q., FANG Y. . 274 (2019) 220 – 226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.001>

ZHANG, D., WEI, Y., XU, L., CHANG, F., LIU, Z., MENG, S., ... LIU, Z. (2008). MgAPSO-34 molecular sieves with various Mg stoichiometries: Synthesis, characterization and catalytic behavior in the direct transformation of chloromethane into light olefins. Microporous and Mesoporous Materials, 116(1-3), 684–692. 10.1016/j.micromeso.2008.06.001

ZHANG, P., CHEN, X., LENG, Y., DONG, Y., JIANG, P., & FAN, M. Biodiesel production from palm oil and methanol via zeolite derived catalyst as a phase boundary catalyst: An optimization study by using response surface methodology. Fuel. 2020; 272.

APÊNDICE A

Artigo publicado em 19 de junho de 2020 no periódico **Materials Research**.

Materials Research, 2020; 23(2): e20200043
DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0043>



Industrial Kaolin Waste as Raw Material in the Synthesis of the SAPO-34 Molecular Sieve

Darllan do Rosario Pinheiro^{a*}, Leonardo Rodrigues Gonçalves^b, Raimunda Lina Pacheco de Sena^b,
Marlice Cruz Martelli^b, Roberto de Freitas Neves^b, Nielson Fernando da Paixão Ribeiro^b

^aUniversidade Federal do Pará - UFPA, Instituto de Tecnologia - ITEC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia - PRODERNA, Rua Augusto Correa, 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil

^bUniversidade Federal do Pará - UFPA, Instituto de Tecnologia - ITEC, Faculdade de Engenharia Química - FEQ, Rua Augusto Correa, 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil

Received: January 30, 2020; Revised: March 16, 2020; Accepted: March 30, 2020

High-purity SAPO-34 was synthesized using industrial kaolin waste produced in the Amazon region as the main source of silicon and aluminium. The hydrothermal method was applied to investigate the effect of the Si/Al ratio and crystallization time on the phase formation and purity. The materials were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy, which demonstrated that SAPO-34 with greater purity was obtained only for the composition whose Si/Al ratio was approximately 1, which was obtained by inserting Al_2O_3 into the synthesis gel.

Keywords: kaolin waste, SAPO-34, synthesis, characterization.

1. Introduction

Silicoaluminophosphates (SAPOs) are a class of synthetic molecular sieves widely used in catalytic processes due to the acid characteristics of their active sites. SAPO-34 stands out for having moderate acid strength, which favours its use in various types of reactions¹. SAPO-34 has been used with success in methanol-to-olefin (MTO) or dimethyl-ether-to-olefins (DTO) reaction^{2,3}, selective catalytic reduction (NH_3 -SCR) of NO_x ⁴, membranes for CO_2 separations^{5,6}, etc.

Most SAPO-34 synthesis methodologies use hydrothermal processes by applying analytical reagents. Usually, silicon sol and Aerosil silica are used as sources of silicon with pseudoboehmite or aluminium isopropoxide as the starting source for aluminium which makes the process more expensive and limited¹. Phosphoric acid, water, and an structure directing agent (SDA) complete the synthesis gel. Wang et al.⁷, for example, used phosphoric acid and silica sol and pseudoboehmite as precursors and triethylamine as a SDA in the synthesis of SAPO-34. Singh et al.⁸ employed pseudoboehmite, Aerosil silica, and orthophosphoric acid as starting materials in the production of SAPO-34 and morpholine as an SDA.

The search for alternative sources is relevant to evaluate the possibility of synthesis of different molecular sieves. The Industrial kaolin waste is a reject from beneficiation stage produced in large-scale and deposited in open-pit lagoons. Due to its physicochemical characteristics it is highly promising to be used as a source of silicon and aluminium, besides being low cost and abundant. Hildebrando et al.⁹, Silva et al.¹⁰, and Maia et al.¹¹ used kaolin waste from the

Amazon as a precursor of various zeolites and obtained excellent synthesis products.

In this current study, we have reported the synthesis of high quality SAPO-34 using the hydrothermal route with industrial kaolin waste as a new source of silicon and aluminium. The effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio with or without aluminium external source adjustment and crystallization time on the phase purity of the synthesized materials was investigated.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals and materials

The materials used in the synthesis were kaolin waste from the tailings pond of an industrial facility in the Amazon region, orthophosphoric acid (85%) (Neon), morpholine ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$, MW = 87.1 g/mol, EP = 129 °C) (Synth), calcined aluminium hydroxide (Synth), and distilled water.

2.2 Synthesis of SAPO-34 samples

The process was initiated by calcination of the kaolin waste at 700 °C for 2 h. SAPO-34 was prepared via a hydrothermal route with two molar ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. The first considered the ratio of the industrial waste itself ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2$), and the second considered the compensation of the aluminium, performed by the insertion of aluminium hydroxide calcined at 700 °C to meet the requirements for the synthesis composition established by the International Zeolite Association (IZA), which for SAPO-34 is $\text{Al}_2\text{O}_3:1.08\text{SiO}_2:1.06\text{P}_2\text{O}_5:2\text{R}:66\text{H}_2\text{O}$ in which R is the SDA. This study used morpholine as the SDA. Both methodologies were initiated with a mixture of metakaolin and morpholine, followed by the addition of phosphoric acid, distilled water, and calcined aluminium

*e-mail: darllandorosiario@gmail.com

hydroxide when necessary. The system was agitated for 4 h and then sealed in an autoclave made of steel internally coated with PTFE at 200 °C at different time intervals. After the crystallization time, the autoclave was cooled to room temperature, and the synthesis products were filtered and washed until they achieved neutral pH and dried at 105 °C for 24 h.

2.3 Characterization

All samples were characterized using X-ray fluorescence (XRF, PANalytical), X-ray diffraction (XRD, K α Cu, Bruker), scanning electron microscopy (SEM, TESCAN), and thermogravimetric analysis (TGA), NETZSCH STA 449F3).

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the kaolin and metakaolin waste

The chemical composition of the industrial kaolin waste was obtained by XRF, and the material consisted mainly of silicon oxide (47.3%) and aluminium (37.0%). The iron and titanium oxides were also observed in percentages of 1.03% and 0.83%, respectively, with a loss on ignition of 13.84%.

The direct use of kaolin waste in the synthesis of molecular sieves was not indicated because the material was stable and led to the formation of structures with different crystalline phases and a very significant amount of amorphous material. Thus, it was necessary to modify the kaolin waste for its activation. This procedure was performed through a calcination process, which promoted rupture of the kaolinite structure, transforming it into an amorphous material a metakaolin more reactive material than the original material¹¹.

Figure 1 shows the diffractograms related to the kaolin and metakaolin wastes produced. The waste is characterized by the presence of peaks at the 12.4° and 24.9° positions, which are attributed to kaolinite (ICDD 01-083-0971), and the occurrence of anatase was also observed (ICDD 00-004-0477). The presence of anatase is common in kaolin in the Amazon region and is considered an impurity in the final product. Thus, separation occurs during processing, and anatase is released into the tailing ponds¹². The transformation of kaolin into metakaolin necessary for its activation was observed by the XRD data, and the results are presented in Figure 1. The calcination step proved to be efficient, and the complete destruction of the kaolinite structure by the dehydroxylation reaction was observed; consequently, an amorphous material characterized by an elevation of the diffractogram background was produced^{10,12}.

Figure 2 presents the results obtained by the (Thermogravimetry analysis) TGA and DSC analyses of the kaolin waste, and three thermal events are observed in the material: i) loss of mass starting at ~ 100 °C attributed to moisture loss, followed by loss of mass until approximately 350 °C due to dehydration of the material; ii) the largest loss of mass (~ 13.84%) at 514 °C, indicated in the DSC curve, characterized by an endothermic peak (kaolinite dehydroxylation occurs in this region, transforming its structure into metakaolinite); and iii) an exothermic peak observed at 980 °C, indicating the formation of a new crystalline phase (mullite)^{10,12}.

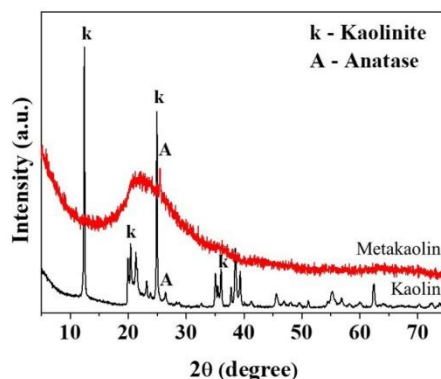


Figure 1. XRD kaolin and metakaolin.

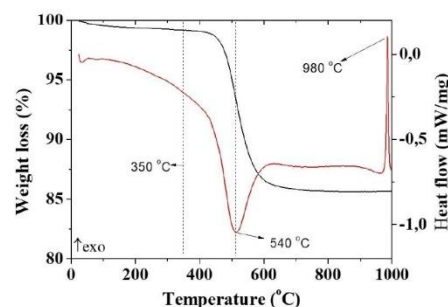


Figure 2. Thermogravimetry analysis (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC) waste.

Micrographs of the industrial waste from produced kaolin and metakaolin are shown in Figure 3a and 3b, respectively. For the industrial kaolin waste, pseudo-hexagonal clusters are observed, which characterize the presence of kaolinite, while for the metakaolin sample (red arrow) (Figure 3b) these clusters separated, and pseudo-hexagonal morphologies were preserved¹³.

3.2 Evaluation of crystallization time and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio

Figure 4a shows the X-ray diffraction of synthesis that used the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2$ originating from the kaolin waste itself. It is observed that during the first 5 h of crystallization, there was only the ALPO phase (ICDD 00-043-0563) and a significant amount of amorphous material. SAPO-34 was obtained only after 48 h of crystallization, in which the ALPO phase disappeared, and the amorphous material decreased. These results can be attributed to the formation mechanism of silicophosphates (SAPO), which are produced by the incorporation of silicon into the aluminophosphate (ALPO) structure, which can basically occur by three mechanisms: SM2 ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{+5}$), SM3 ($2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{+5}$), or a combination thereof. It is noteworthy that the insertion and distribution of Si in the ALPO structure is one of the main parameters that determine the final acid strength of the material and, consequently, its application¹⁴. Furthermore, the significant

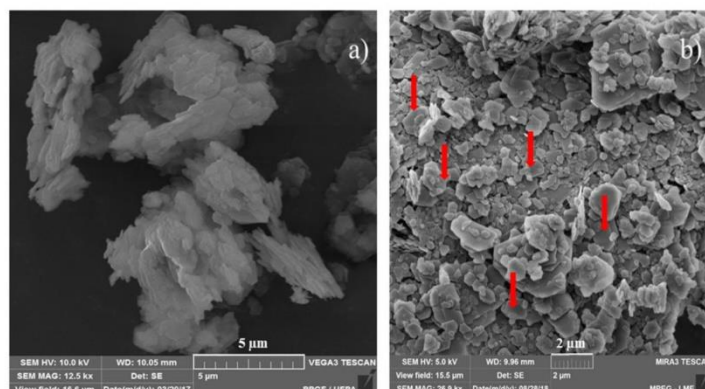


Figure 3. (a) kaolin waste; (b) metakaolin.

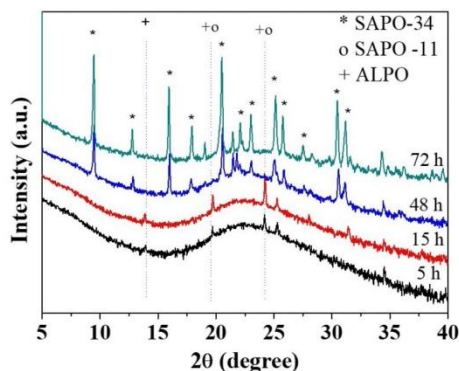


Figure 4. X-ray diffractograms of samples without adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

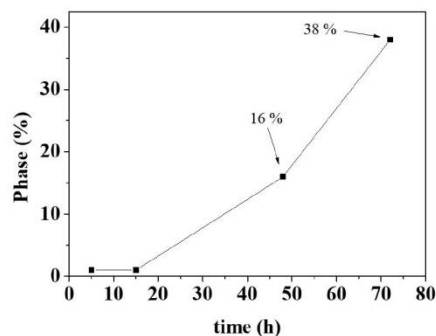


Figure 5. % phase formed as a function of crystallization time.

presence of non-crystallized (amorphous) material is attributed to the high percentage of silicon in relation to the Al and P atoms in the reaction mixture, which results in an incomplete process of incorporation^{7,8,15} and production of

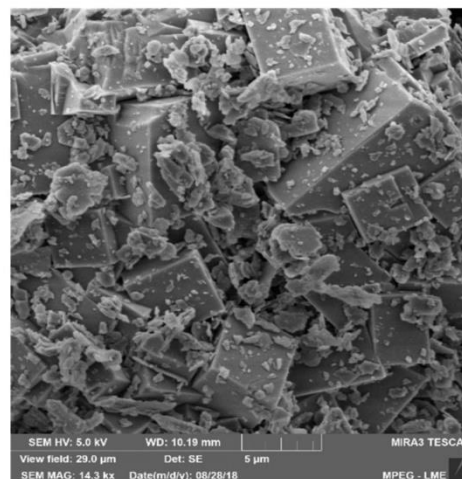


Figure 6. SEM 72 h without adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

secondary phases such as SAPO-11 (ICDD 00-046-0647) observed in the 48 h and 72 h samples.

The phases percentage as a function of crystallization time was roughly calculated according to the methodology described in¹⁶ with modifications, with the results shown in Figure 5. The formation of SAPO-34 is favored when the crystallization time is increased, which in the time of 72h already only observes the formation of the crystalline phase SAPO-34. However, it is 38% pure mainly due to the presence of amorphous material.

Figure 6 shows the micrograph of the synthesis without adjustment for 72 h. The presence of material with the cubic morphology characteristic of SAPO-34 (ICDD00-047-0429) can be observed; however, there is a significant amount of non-crystallized material, as observed by the XRD data.

Figure 7 present the XRD results of the samples with the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$ adjusted by the addition of

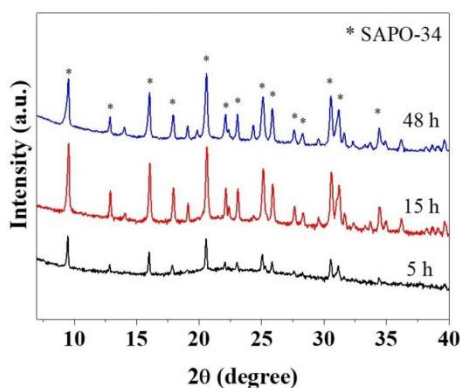


Figure 7. X-ray diffraction with adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

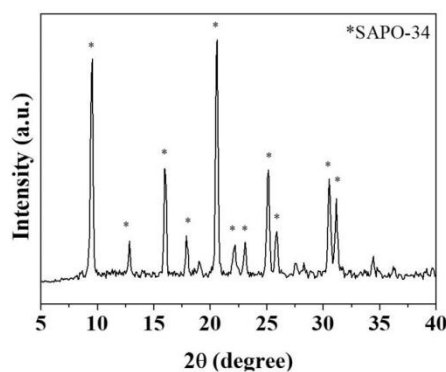


Figure 8. 72 h with adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

aluminium in the synthesis gel. By comparing these results with those shown in Figure 2a, the adjustment of the ratio promotes the insertion of Si into the SAPO-34 structure, which is characterized by a sharp decrease of the background and consequent decrease of the amorphous material. The adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio also accelerates the incorporation reaction of Si into the ALPO structure because the SAPO-34 structure was observed with the chabazite structure (CHA) in all studied crystallization times.

The influence of crystallization time on phase is best observed by comparing the data shown in Figure 7 and 8. The use of the longer crystallization time of 72 h promoted a significant increase in the intensity of the peaks corresponding to the SAPO-34 phase (Figure 8); in addition, no significant elevation of the background was observed (characteristic of amorphous material). Thus, there was a final material with high phase crystallinity and purity, as also observed in^{17,18}.

Figure 9 shows the micrographs obtained for the samples with the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$, for which cubic morphologies are observed in all cases (red arrows), which is characteristic of SAPO-34; however, there is a small amount of metakaolin because the crystallization time is still not sufficient for the formation of the material. As time advanced, as observed in Figure 9a-d, the amount of non-crystallized material decreased, increasing the formation of cubes characteristic of SAPO-34.

The crystallization percentage as a function time for the synthesis with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio was adjusted was determined through the methodology described in Bakhtiar et al.¹⁶, with changes considering the peak and background area. The obtained curve is shown in Figure 10 in which the highest crystallinity was approximately 98.6% for the 72 h period.

For the use of this material, its calcination is often necessary to promote pore clearance. Thus, the sample with the best crystallinity and purity result was determined by

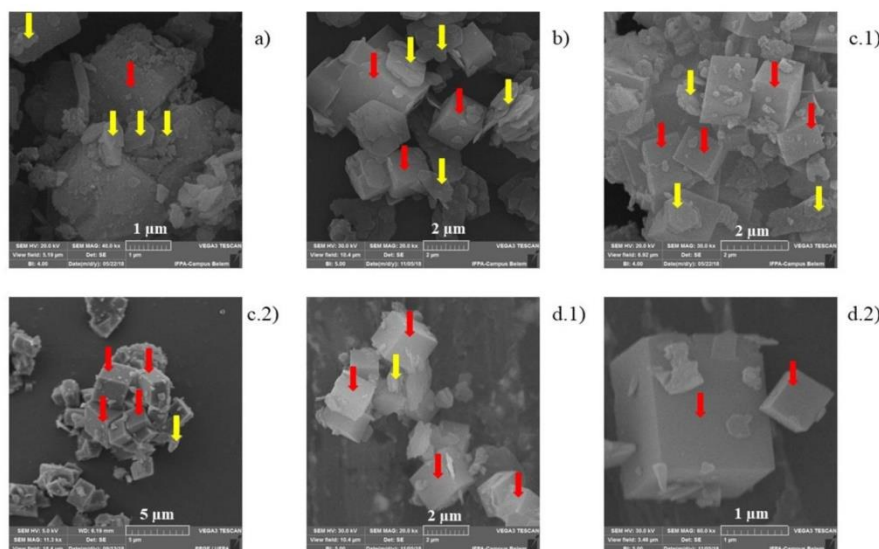


Figure 9. Micrographs of the samples with adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio at (a) 5 h; (b) 15 h; (c.1; c.2) 48 h, and (d.1; d.2) 72 h.

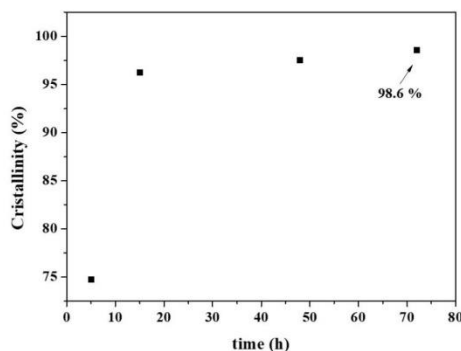


Figure 10. Crystallinity (%) as a function time.

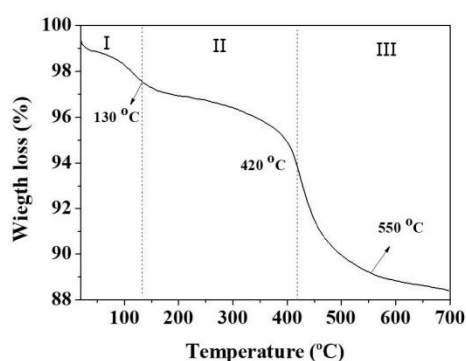


Figure 11. (a) TGA 48 and 72 h with adjustment.

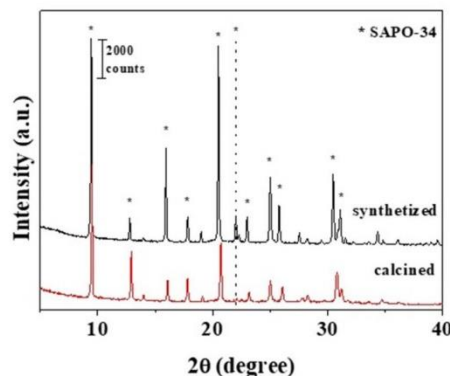


Figure 12. X-ray diffractograms, synthesis of 72 h with adjustment without calcination and after calcination.

verifying the thermal stability of its structure with the results obtained in Figure 11, 12 and 13.

The thermogravimetric analysis of the material is presented in Figure 11, in which three thermal events are observed: event I was related to water desorption from the surface of the material and hydration water occurring up to ~ 130 °C ($\sim 2\%$); event II ($\sim 3\%$) started at approximately 170 °C and

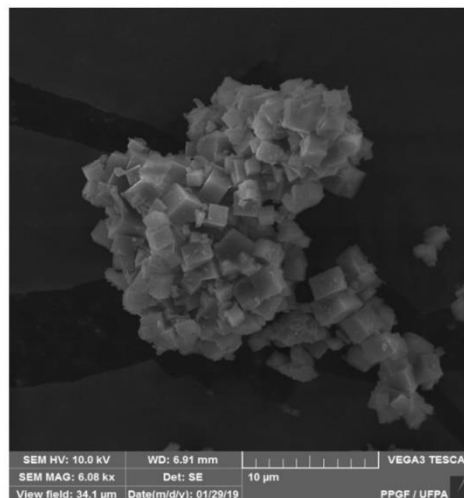


Figure 13. SEM of the calcined product.

was attributed to the decomposition of the SDA (morpholine) and extended to ~ 420 °C; and event III ($\sim 5\%$), originating after 420 °C, was attributed to the volatilization of SDA waste^{7,8}. Thus, it was concluded that the calcination temperature of 550 °C was sufficient for the complete elimination of the produced materials.

Figure 12 shows the diffractograms of the samples produced by adjusting the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and crystallization time of 72 h before and after the calcination process, which was performed at 550 °C for 3 h in the static regime. The reduction in peak intensity in the calcined diffractogram shows a decrease in the material crystallinity. However, even though the peak intensity decreased, the molecular sieve structure remained intact, demonstrating that it had good thermal resistance. This result was also observed by Agarwal et al.¹⁹, who used a calcination temperature of 540 °C under airflow. The mass yield of the synthesis was calculated based on the initial load of metakaolin, phosphoric acid and compensator of the Si/Al ratio with the final mass of the product obtained after calcination, reaching a yield of approximately 94.5%.

The micrograph shown in Figure 13 is related to the calcined sample, and the presence of cubic morphologies can be observed, demonstrating that even after thermal treatment, the sieve structure was preserved.

4. Conclusion

Industrial kaolin waste can be used as a low-cost alternative for the synthesis of SAPO-34. This molecular sieve was synthesized as the majority crystalline phase when the synthesis occurred with the adjustment of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio to ~ 1 . When this occurs, the crystallinity of the material is high, and better formation is observed as the reaction time increases.

The thermal stability of the sample crystallized for 72 h was confirmed, in which the process of calcination at 550 °C

is sufficient to promote the cleaning of the material pores by eliminating the structure directing agent and its waste. Furthermore, the material produced maintained its crystalline structure after calcination, which demonstrates good thermal resistance, and it can be used for future catalytic applications and sorption processes.

5. Acknowledgements

The authors acknowledge the XDR Analysis Laboratory-PPGF-UFPA network, metallurgy laboratory-IFPA, and Mineral Characterization Laboratory-IG/UFPA for the support of the facilities used in this work. This work has been mainly supported by FINEP, CNPQ, CAPES, and FAPESPA.

6. References

- Liu G, Tian P, Zhang Y, Li J, Xu L, Meng S, et al. Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: crystallization process and Si distribution in the crystals. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;114(1-3):416-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.030>.
- Xing A, Yuan D, Tian D, Sun Q. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;288:109562. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109562>.
- Zhang SZ, Wen Z, Yang L, Duan C, Lu X, Song Y, et al. Controllable synthesis of hierarchical porous petal-shaped SAPO-34 zeolite with excellent DTO performance. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;274:220-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.001>.
- Han S, Cheng J, Ye Q, Cheng S, Kang T, Dai H. Ce doping to Cu-SAPO-18: enhanced catalytic performance for the NH₃-SCR of NO in simulated diesel exhaust. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;276:133-46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.027>.
- Ahmad NNR, Leo CP, Ahmad AL. Effects of solvent and ionic liquid properties on ionic liquid enhanced polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂ removal. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019;283:64-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.001>.
- Liu B, Tang C, Li X, Wang B, Zhou R. High-performance SAPO-34 membranes for CO₂ separations from simulated flue gas. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020;292:109712. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109712>.
- Wang Q, Wang L, Wang H, Li Z, Wu H, Li G, et al. Synthesis, characterization and catalytic performance of SAPO-34 molecular sieves for methanol-to-olefin (MTO) reaction. *Asia-Pac J Chem Eng.* 2011;6(4):596-605. <http://dx.doi.org/10.1002/apj.453>.
- Singh AK, Yadav R, Sakthivel A. Synthesis, characterization, and catalytic application of mesoporous SAPO-34 (MESO-SAPO-34) molecular sieves. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013;18:166-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.031>.
- Hildebrando EA, Angélica RS, Neves RF, Valenzuela-Díaz FR. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica.* 2012;58(348):453-8. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000400006>.
- Silva SH Fo, Bieseki L, Silva AR, Maia AAB, San Gil RAS, Pergher SBC. Synthesis of Zeolite A employing Amazon kaolin waste. *Cerâmica.* 2015;61(360):409-13. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613601898>.
- Maia AAB, Alves MS, Angelica RS, Neves RF. Efeito do envelhecimento da mistura reacional constituída por resíduo de caulim da Amazônia na síntese da zeólita faujasita. *Cerâmica.* 2017;63(368):485-9. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633682160>.
- Santana DL, Saraiva ACF, Neves RF, Silva DL. Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim. *Cerâmica.* 2012;58(346):238-46. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000200015>.
- Maia AAB, Saldanha E, Angélica RS, Souza CAG, Neves RF. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica.* 2007;53(327):319-24. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132007000300017>.
- Tiuliukova IA, Rudina NA, Lysikov AI, Cherepanova SV, Parkhomchuk EV. Screw-like morphology of silicoaluminophosphate-11 (SAPO-11) crystallized in ethanol medium. *Mater Lett.* 2018;228:61-4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.118>.
- Yang H, Liu X, Lu G, Wang Y. Synthesis of SAPO-34 nanoplates via hydrothermal method. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016;225:144-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.017>.
- Bakhtiar SH, Ali S, Dong Y, Wang X, Yuan F, Li Z, et al. Selective synthesis of the SAPO-5 and SAPO-34 mixed phases by controlling Si/Al ratio and their excellent catalytic methanol to olefins performance. *J Porous Mater.* 2018;25(5):1455-61. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-018-0558-7>.
- Ye L, Cao F, Ying W, Fang D, Sun Q. Synthesis optimization of SAPO-34 in the presence of mixed template for MTO process. *Adv Mat Res.* 2010;132:246-56. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.132.246>.
- Li J, Li Z, Han D, Wu J. Facile synthesis of SAPO-34 with small crystal size for conversion of methanol to olefins. *Powder Technol.* 2014;262:177-82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.082>.
- Agarwal K, John M, Pai S, Newalkar BL, Bhargava R, Choudary NV. SAPO-34 assisted C3 separation: modeling and simulation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010;132(3):311-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.02.024>.

APÊNDICE B

Artigo revisado e ressubmetido ao periódico *Journal of Environmental Chemical Engineering*

Journal of Environmental Chemical Engineering
SAPO-34 OBTAINED FROM AMAZONIAN FLINT KAOLIN: INFLUENCE OF
IMPURITIES 'OXIDIZED Fe/Ti' IN THE SYNTHESIS AND ITS APPLICATION IN THE
REMOVAL OF CATIONIC DYE FROM WATER
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JECE-D-21-03095R1
Article Type:	Research Paper
Keywords:	flint kaolin; sa-po-34; adsorption; cationic dye
Corresponding Author:	Darllan do Rosario Pinheiro BRAZIL
First Author:	Darllan do Rosario Pinheiro
Order of Authors:	Darllan do Rosario Pinheiro Alice dos Prazeres Pinheiro Fabio A. Pontes João V. Kahwage Soares Roberto Freitas Neves Simone P. A. Paz
Abstract:	The non-processed kaolin (flint kaolin) from a mine located in the Capim area (Amazon region, northern Brazil) considered a waste was selected as a source of silicon and aluminum in the synthesis of SAPO-34, a molecular sieve and cationic exchanger chosen for tests in the removal of methylene blue in aqueous solution, which is a cationic dye widely used by textile industries in Brazil. The results revealed that the SAPO-34 has been successfully synthesized with typical cubic morphology, good crystallinity (> 90%) and thermal stability (~ 998 °C). And although the oxidized Fe/Ti impurities contained in the flint kaolin affects the degree of crystallinity of the zeolitic product, its adsorptive properties are not significantly affected, which showed the excellent adsorption results (pH = 11; % removal > 90%), which proved to be an adsorbent with considerable adsorption capacity (9.83 mg.g ⁻¹). The pH test confirmed the acidic surface characteristic (pH solution 2 - 4; ↓ removal) and the kinetic model that best fitted the experimental data was the pseudo-second-order with R ² = 0.998 (kinetics controlled by chemisorption).

SAPO-34 OBTAINED FROM AMAZONIAN FLINT KAOLIN: INFLUENCE OF
IMPURITIES 'OXIDIZED Fe/Ti' IN THE SYNTHESIS AND ITS APPLICATION IN
THE REMOVAL OF CATIONIC DYE FROM WATER

Darllan R. Pinheiro¹, Alice P. Pinheiro¹, Fabio A. Pontes¹, João Vitor K. Soares²,
Roberto F. Neves², Simone P. A. Paz ^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
PRODERNA/ITEC/UFPA, Rua Augusto Correa, 01, CEP 66075-110, Belém, PA,
Brazil.

² Faculdade de Engenharia Química FEQ/ITEC/UFPA, Rua Augusto Correa, 01, CEP
66075-110, Belém, PA, Brazil.

*e-mail: darllandorosario@gmail.com

Abstract

The non-processed kaolin (flint kaolin) from a mine located in the Capim area (Amazon region, northern Brazil) considered a waste was selected as a source of silicon and aluminum in the synthesis of SAPO-34, a molecular sieve and cationic exchanger chosen for tests in the removal of methylene blue in aqueous solution, which is a cationic dye widely used by textile industries in Brazil. The results revealed that the SAPO-34 has been successfully synthesized with typical cubic morphology, good crystallinity ($> 90\%$) and thermal stability ($\sim 998\text{ }^{\circ}\text{C}$). And although the oxidized Fe/Ti impurities contained in the flint kaolin affects the degree of crystallinity of the zeolitic product, its adsorptive properties are not significantly affected, which showed the excellent adsorption results ($\text{pH} = 11$; $\%$ removal $> 90\%$), which proved to be an adsorbent with considerable adsorption capacity ($9.83\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). The pH test confirmed the acidic surface characteristic (pH solution $2 - 4$; $\downarrow$ removal) and the kinetic model that best fitted the experimental data was the pseudo-second-order with $R^2 = 0.998$ (kinetics controlled by chemisorption).

Keywords: flint kaolin, SAPO-34, adsorption, cationic dye.

1. Introduction

The industrial sector has played an important role in the in the economic and social development of any country, but environmental problems accompany this sector, which has been searching for solutions every day. Legislation and inspections for environmental control are getting tougher (high fines) in most countries around the world. In the case of the dyeing industry, which generates effluents with dyes, such as synthetic cationic dyes, there is a problem to be solved, because although they are discharged in diluted form (traces), still pose risks to the environment and to human beings, because due to their stable molecular structures they usually slowly degrade making them time cumulative over time [1,2].

Different processes (physical, chemical and/or biological) for the treatment of these contaminants have been studied, mainly those based on adsorption [3]. Ion exchange-type adsorption has a great advantage over any process that depends on the degradation of the dyes, because in the degradation (photocatalytic, for example), potentially dangerous products can be generated [4,5].

In this context, the ion exchanger-type adsorbent is of great importance, in addition to having to have the characteristics typically desired for any adsorbent, such as: chemical selectivity, thermal stability, regeneration capacity. Looking at these characteristics, it is possible to understand the great highlight that has been given to zeolites, because they have adsorption capacity in three forms: ion exchange, physisorption (multilayer adsorption) and chemisorption (monolayer adsorption) [6].

Considering the zeolites, we highlight those from the silicoaluminophosphate family, such as: SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-34. These zeolites are synthetic and have characteristics that can be adjusted during their synthesis process. The SAPO-34 type attracts attention because it has a high thermal and hydrothermal stability and moderate

acidity on its surface [7-10]. In general, SAPO-34 is most commonly obtained from high-purity reagents and is therefore expensive, and the following precursors are commonly used: silica sol, aerosil, silicon and aluminium silicates, aluminium hydroxide and/or aluminium isopropoxide. Phosphoric acid is commonly used as a source of phosphorus, and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) and morpholine (MOR) are used as templates or structure-directing agents (SDA) [7,11-13]. The production cost of SAPO-34 is mainly due to the cost of Si and Al reagents since they are the most consumed. The use of alternative sources of silicon and aluminium in the synthesis of SAPO have been investigated for economic and environmental reasons [14,15].

Note that different research groups in the Amazon have been working with the synthesis of zeolites and/or related structures from beneficiated kaolin, flint kaolin mining and kaolin waste from processing for paper coating [16-21]. The Amazon region highlight in the exploration of kaolin, with the state of Pará responsible for the largest national production, mainly to serve the paper industry. The kaolin product after processing, must present certain specifications such as: small particle size and extremely white [18,22]. Because this extremely white characteristic, the kaolin extracted from the mine for application in the beneficiation process must not present expressive amounts of impurities that reduce the whiteness, since they can make the purification process more expensive. In this context, we highlight the flint kaolin because it is a material with the main characteristic the high particle cohesion and low whiteness due to the presence of iron and titanium oxides, with values that can be > 10%, which make it “sterile” for a noble type of product such as paper coating. This material is temporarily removed in the mine to remove the economically viable kaolin for processing, being replaced at the mine itself, which causes a high demand this material without application [16,17].

Authors indicate that this material disposed of in a mine is considered a waste from the process [17,20,21].

In this context, this work aims to evaluate the adsorption of cationic dye (methylene blue) using SAPO-34 synthesized from flint kaolin from the Amazon region. To achieve this objective SAPO-34 was synthesized by evaluating: influence of the concentration of SDA and impurities present in flint kaolin in the formation of SAPO-34. In relation to cationic dye removal study, the effects of the adsorbent mass, pH, initial concentration of the dye solution and kinetic study were evaluated considering the adjustment of the pseudo-first order and pseudo second models.

2 Experimental

2.1 Materials

A total of 10 kg of flint kaolin (FK) from the CAPIM mine, located in the Amazon region, northeast of the state of Pará - Brazil, was used as a source of Si and Al in the synthesis of SAPO-34.

A thermal pre-treatment of the flint kaolin, which included calcination at 650 °C for 2 h, was performed to obtain flint metakaolin (F-metakaolin). This was then the starting material used together with aluminium hydroxide (Synth) calcined at 700 °C, 85% phosphoric acid (neon), and morpholine (Synth) as an SDA.

2.2 Hydrothermal synthesis

The synthesis process occurred as follows: in a steel autoclave coated internally with Teflon, the F-metakaolin, distilled water, and calcined aluminium hydroxide were homogenized under magnetic stirring. Subsequently, the following were added: morpholine and phosphoric acid (slowly added). After homogenization of the mixture, the autoclave was sealed, and the crystallization process occurred in an oven at 200 °C for pre-established times. After each batch, the autoclaves were cooled to room

temperature, and the supernatant was separated from the sedimented product, which was washed with distilled water under magnetic stirring for 30 min, with water changes until pH ~ 7. Subsequently, the synthesis product was filtered and dried in an air circulation oven for 24 h at 105 °C.

The method adopted for the synthesis of SAPO-34 was based on that developed by the International Zeolite Association (IZA) from a sol-gel of $\text{Al}_2\text{O}_3:1.08\text{SiO}_2:1.06\text{P}:x\text{R}:66\text{H}_2\text{O}$, where x is the variation in SDA. In the present study, the SDA was 0.5, 1 and 2.

The crystallinity (%) was determined by an approximate calculation according to equation 1:

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\sum \text{Peak area}}{\sum \text{Peak area} + \text{baseline area}} 100$$

(1)

2.3 Effect of impurities on the formation of SAPO-34

To evaluate the effects of the impurities contained in flint kaolin, a high-purity kaolin (97.9 % in kaolinite) [23] obtained from kaolin processing for paper coating (PK-processed kaolin) was also used.

2.4 Characterization of materials

X-ray diffraction (XRD): A Bruker model D8 ADVANCE X-ray diffractometer with a θ - θ (theta-theta) goniometer and a ceramic X-ray tube with a Cu anode ($\text{K}\alpha 1$ 1.54058 Å) was used. Range of 5 to 75° was used in the analysis. From the XRD data, it was possible to calculate the mean crystallite size of the synthesis products using the Scherrer equation [24] (equation 2).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

where D is the crystallite size (nm), λ is the X-ray wavelength (in this case = 1.541874), β is the full width at half maximum (FWHM), and θ is the Bragg angle. The mean size of the crystallites was estimated based on planes (101), (110), and (211) and the mean diameter calculated for each sample was used.

Chemical analysis was performed through X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using a sequential wavelength dispersive spectroscopy (WDS) instrument, PANalytical model Axios Minerals, with a ceramic X-ray tube, rhodium (Rh) anode and maximum power level of 2.4 KW.

The samples were analysed using the following preparation: a tablet was pressed with 1 g of sample + 0.3 g of binder (paraffin wax) on 3 g of substrate (boric acid); this mixture was pressed with a load of 25 tons. Data acquisition and processing were performed using PANalytical's SuperQ Manager software. The loss on ignition (LOI) was determined by burning 1 g of sample dried at 1000 °C for 1 h.

Thermal Analysis - differential scanning calorimetry, thermogravimetry and derivative thermogravimetry (DSC-TG-DTG): A NETZSCH STA instrument consisting of a platinum vertical cylinder oven, a digital converter coupled to a microcomputer, a Pt-Rh alloy thermocouple, and an alumina crucible was used as reference. A mass of ~ 40 mg of sample was subjected to a temperature sweep from 25 °C to 1100 °C with a heating rate of 10 K/min under a nitrogen atmosphere.

Scanning electron microscopy (SEM): A Tescan scanning electron microscope (model VEGA3) was used, with an acceleration voltage of 15 -20 kV. The samples were deposited on a sample holder with the aid of carbon adhesive tape. The samples were

metallized (Au/Pd) to allow the electrical conductivity necessary in the image formation process.

2.5 Performance cationic dye adsorption ($C_{16}H_{18}N_3S^+$)

A stock solution of 1000 mg.L⁻¹ methylene blue dye was prepared for use in dye solutions at different concentrations. The following variables were investigated: adsorbent mass (0.1 to 0.5 g), pH (2, 4, 6, 8, 10, and 11) adjusted with NaOH (0.1 M to 1 M) and HCl (0.1M to 1 M) solutions and initial concentration of dye in solution (10 to 30 mg.L⁻¹). The concentrations of the solutions before and after the adsorption tests were determined by UV/VIS spectrophotometry at a wavelength of 664.5 nm (blue).

The dependent variable “amount adsorbed” is calculated by equation 3, and the adsorption performance is commonly expressed by the removal percentage (equation 4).

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (3)$$

$$removal \% = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} 100 \quad (4)$$

where C_i is the initial concentration of the dye (mg.L⁻¹), C_t is the concentration of the solution after a certain time, V is the volume of the solution (L), and m is the mass of adsorbent used (g). The study of the adsorption kinetics was performed by fitting the pseudo-first order and pseudo-second order models to experimental data, according to equations 5 and 6, respectively.

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$$

(6)

where q_e and q_t are the sorption capacities at equilibrium and as a function of time, respectively (mg.g^{-1}), k_1 is the sorption constant of the pseudo-first-order model (min^{-1}), k_2 is the sorption constant of the pseudo-second-order model ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

3 Results and discussion

3.1 Characterization of the flint kaolin

Figure 1 shows the X-ray diffractogram of the flint kaolin (FK). It is observed that the material is composed mainly of clay mineral kaolinite ($d_{001} = 7.12 \text{ \AA}$), according to the ICDD standard 01-083-0971, with the presence of hematite minerals ($d_{110} = 3.68 \text{ \AA}$) and anatase ($d_{101} = 3.52 \text{ \AA}$), indexed by ICDD 01-073-0603 and ICDD 00-021-1272, respectively. However, in the diffractogram of the processed kaolin (PK), only peaks related to kaolinite are identified, and peaks of anatase and hematite are not identified because they are below the limit of XRD detection ($<1\%$).

When comparing the two diffractograms (Figure 1), there is a difference in the degree of stacking disorder between the kaolinite of the flint kaolin (FK, non-processed kaolin) and that of the processed kaolin (PK) (see highlighted in Figure 1, region $19-24^\circ$ $2\theta \text{ } \alpha\text{Cu}$). When presenting a triplet, the PK kaolinite has fewer defects in the crystalline structure than the FK kaolinite, which has a singlet. More defects or less crystalline means more reactive [17,25].

The chemical composition of the flint kaolin is shown in Table 1. SiO_2 and Al_2O_3 are the main constituents because they are related to kaolinite. TiO_2 and Fe_2O_3 are related to the minerals anatase and hematite, which are typical of kaolin from the

region [16-18]. The chemical composition of flint kaolinite corroborates the mineralogical characterization observed in the diffractogram of Figure 1.

3.2 Effect of SDA and time on crystallinity

Figures 2 to 4 show the effect of the SDA and time on the formation and crystallinity of the CHA structure. For a time of 5 h and considering all molar ratios ($x = 0.5$, $x = 1$, $x = 2$), ALPO (ICDD 00-051-1674) and tridymite (ICDD 01-083-2299) phases are formed.

As time progresses (Figure 2), for $x = 0.5$, silicon ions are also incorporated into the ALPO phase structure, which makes the peaks associated with the CHA structure – characteristic of SAPO-34 – more evident. However, the availability of SDA is small, which possibly results in the incomplete binding of the silicon ions; they can be identified in the diffractogram (Figure 2) through characteristic peaks to tridymite (SiO_2), even for the maximum time of synthesis (24 h) [26-29].

In contrast, for $x = 1$ and $x = 2$ (Figure 3 to 4), the increase in the amount of morpholine significantly increases the formation of the CHA structure in a shorter time, where the peaks of tridymite evidenced for $x = 0.5$ are absent at 15 h ($x = 1$ and $x = 2$). This observation is related to the positive effect of SDA on the SM2 and SM3 substitution mechanisms. Studies show that an increase in SDA in the synthesis promotes favourable conditions not only with the function of directing the structure but also with importance in the distribution of silicon in the structure [30-33].

According to the results and the literature [7,14,34], the synthesis using flint metakaolin followed the crystallization mechanism for silicoaluminophosphates. A possible crystallization mechanism as a function of the amount of SDA and time using flint metakaolin is briefly described as follows:

i) The Si-O and Al-O of the flint metakaolinite are hydrolysed and transferred by diffusion from the solid to the medium at different rates. The aluminium ions have a tendency to form secondary building units (SBUs) of 6-membered rings with phosphorus and hydroxyl ions, indicating that Al-O is transferred faster than Si-O, which affects the preliminary formation ($t = 5$ h) of the ALPO phase in all the XRD pattern [14,34] .

ii) Under hydrothermal conditions for $x = 0.5$, 1 and 2, primary building units (PBUs) are formed with subsequent formation of secondary building units (SBUs). As time progresses, the amount of PBUs decreases, the amount of SBUs increases, and a saturation stage is achieved where nucleation begins [39]. An increase in the amount of SDA may affect the mechanism of formation of these building units, since for $x = 2$ and a time of 5 h, a small peak in d_{101} (Figure 5) for SAPO-34 is observed. This indicates that the SDA may affect the incorporation of silicon ions already in the building units, which affects the formation of nuclei and the growth of SAPO-34 crystals in a shorter time. The XRD pattern for the sample $x = 0.5$, for example, indicates that the nuclei begin to grow without silicon ions in the structure, and as time progresses, the increase in the Si-O concentration in the medium causes the Si ions to begin to be incorporated into the structure of the crystals formed by ALPO.

The SDA accelerates the substitution mechanisms, promoting an increase in the SAPO-34 phase and a consequent increase in the crystallinity (Figure 5) of the products obtained as a function of time, which favours the growth rate of the crystals [18-20] .

The crystallinity values reach approximately 98.5% and 99% in 24 h for $x = 1$ and $x = 2$, respectively. Increasing the ratio to $x = 1$ and $x = 2$ relative to $x = 0.5$ promotes an increase in the crystallinity and a decrease in undesired phases, such as the ALPO and tridymite phases. This behaviour was also observed in previous studies,

which related the increase of the SDA amount to the formation of the CHA structure in less time and without the presence of phases considered impurities [18-20]. However, for this study, we consider the ratio of SDA $x = 1$ synthesized at 24 h for use in adsorption for economic reasons. Once these optimized conditions for obtaining SAPO-34 from flint metakaolinite were selected, i.e., $x = 1$ and 24 h of crystallization, we performed a detailed characterization.

Figure 6 shows the TG, DTG and DSC curves of the sample ($x = 1$ and 24 h of crystallization). Three thermal weight loss events stand out, which we identified as I, II and III. The first weight loss (I) is related to the physical water desorption from the sample, which occurs in the temperature range from 25 °C to 200 °C and agrees with the endothermic peak present in the DSC curve. Thermal event II is the region of greatest weight loss, which occurs between 200 and 500 °C and is related to the decomposition of morpholine, which is used as an SDA. The intense and accentuated peak is related to this thermal transformation, which involves high energy since there is a strong interaction between SDA and the SAPO-34 structure. The third weight loss (III), above 500 °C, is related to the volatilization of the wastes from the combustion of morpholine in the SAPO-34 channels [35,29]. Because events II and III are related to the decomposition of morpholine by combustion, they release energy, which is evidenced in the DSC curve by the exothermic peaks. The exothermic peak at ~998 °C is related to the collapse of the molecular sieve structure, thus indicating good thermal stability.

3.3 Effects of oxidized Fe and Ti on the formation of SAPO-34

A study was performed to compare the SAPO-34 obtained from the flint metakaolin to that obtained from the processed metakaolin, 97.9 % in kaolinite, to evaluate the interference of Fe and Ti ion impurities on the formation of this type of

zeolite. Figure 7-a shows the X-ray diffractograms of these products, and in both, the CHA phase is present. However, when we analyse the main peak ($d_{101} = 9.254$) of the product synthesized with flint metakaolin, we notice a small displacement of the peak to a lower angle. The intense peak for the standard sample is at position $2\theta = 9.6$ ($K\alpha Cu$) ($d = 9.167 \text{ \AA}$), while the F-metakaolin product has a more intense peak at position $2\theta = 9.5^\circ$ ($K\alpha Cu$) ($d = 9.254 \text{ \AA}$), which indicates a slight increase in interplanar distance. In the first analysis, flint kaolin has 3.1% titanium oxide plus 2.8% iron oxide, these metal ions (Fe or Ti ions) may be incorporated in the structure of the product obtained or the tetrahedral already containing Fe and Ti from the flint kaolin could be rearranged in the structure at synthesized product. Considering that titanium and iron have ionic radii greater than those of silicon and aluminium, this incorporation generates an elongation in the Ti-O or Fe-O bonds compared to the Si-O or Al-O bonds.

Figure 7-b shows the diffractograms of the calcined products. It is observed that the sample from the F-metakaolin has a more pronounced decrease in peak intensity than the standard sample. It is also observed that for the peak of higher intensity (Figure 7-b), the previously reported displacement does not occur, which indicates that the SDA affects the structure before calcination, causing a small change in the interplanar distance, which does not occur when the samples are calcined [28,36-38] .

The mean diameter value of the calcined sample is 79.7 nm for the standard sample and 69.1 nm the sample synthesized with flint metakaolin. The decrease in crystallite size may be related to the decrease in the intensity (Figure 7-b) of the sample with F-metakaolin compared to the calcined XRD pattern, which may be related to the presence of titanium and iron ions from the flint kaolin. These ions are considered to be impurities that can interfere with the growth of crystallites. The isomorphic substitution (of Al ion by Fe ion) that occurs for kaolinite from flint kaolin can also occur during the

formation of the molecular sieve, which causes an expansion of the unit cell size and a consequent reduction in the crystallinity [37].

Figure 8 shows SEM micrographs for the calcined samples: processed SAPO-34 calcined (Figure 8-a) and flint SAPO-34 calcined (Figure 8-b). The samples have characteristic cubic morphologies for SAPO-34 (yellow arrows). However, when the sample synthesized with the flint kaolin is observed, many scraps are agglomerated on the surface of the cubic crystals showing a possible influence of the impurities present (Fe and Ti ions) in the flint kaolin.

3.4 Study cationic dye adsorption ($C_{16}H_{18}N_3S^+$)

Figure 9 shows results of dye adsorption. Figure 9-a shows a summary of the responses “Removal %” and “Adsorbed Amount” to verify the performance as a function of the adsorbent mass. An increase in the adsorbent mass increases the dye removal. Thus, methylene blue removal from SAPO-34 is relevant because it reaches values of ~ 81.7%. In turn, when the adsorbed amount (adsorption capacity) is evaluated as a function of mass, a decrease in these values can be observed. This decrease with increasing mass can be explained by the agglomeration of the zeolite particles due to the increase in mass, which consequently decreases the availability of active sites [38-40]. Thus, the amount of adsorbent considered optimal for the other study variables is 0.1 g, which provides the highest adsorption capacity – approximately 5 mg.g⁻¹ of adsorbent.

Figure 9-b shows the effect of pH on the ability to remove and adsorb a solution with an initial dye concentration of 10 mg.L⁻¹. It is observed that there is an increase in the removal and adsorption capacity when the pH value increases, reaching maximum values at pH equal to 11. Figure 9-b shows the effect of pH on the removal capacity (mg.g⁻¹) from a solution with an initial dye concentration of 10 mg.L⁻¹. It is observed

that there is an increase in the removal capacity when the pH value increases, reaching maximum values at pH equal to 11. This behavior can be explained by the acidic characteristics (active site) of the SAPO-34 adsorbent, which is increased to low pH value (pH region between 2 to 4) where protonation of the adsorbent surface occurs. In acidic solution there is an excess of H_3O^+ with the presence of $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ of the dye, thus, there is competition between the cationic part of the dye ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$) and the H_3O^+ ions with the surface by electrostatic repulsion [41]. In turn, when the pH of the solution is raised above this range (pH 6 to 11), the surface of the adsorbent tends to become negatively charged, resulting in a reduction of H_3O^+ ions in the solution, which favors the adsorption of $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ [39,40].

Figure 9-c shows the effect of the initial concentration of dye considering pH 11 and an adsorbent mass of 0.1 g. The behaviour of the adsorption capacity is practically linear with increasing initial concentration, and this growth is expected because when the initial concentration increases, the concentration gradient increases, which favours more adsorption; however, there is a decrease in the removal due to the availability of sites, which reduces the removal capacity [39-41].

Figure 10-a and 10-b shows the adsorptions kinetics and the fitting of the experimental data to the kinetic models (respectively) – pseudo-first order and pseudo-second order – considering an initial concentration of 10 mg.L^{-1} , room temperature, adsorbent mass of 0.1 g, and pH 11.

From the coefficient of determination data (Table 2), the pseudo-second-order ($R^2 = 0.99$) model best fits the experimental data because the value of this parameter is the closest to the unit and the RMSE data (0.37) were low compared to those obtained for the pseudo-first order model ($\text{RMSE} = 0.46$). This model assumes that the

adsorption rate is controlled by chemisorption involving valence forces (electrostatic). [39-41,43] .

4 Conclusion

In summary, flint kaolin was used successfully as a low-cost alternative for the synthesis of SAPO-34. The results show that SDA amount affected the crystallization mechanism for formation of the molecular sieve. XRD, DSC-TG-DTG and SEM analysis confirm that the SAPO-34 synthesized presenting good crystallinity that is affected possibly by Ti and Fe impurities, excellent thermal stability with collapse of the structure at a temperature above 900 °C and typical cubic morphology. From the point of view of sorption, through the tests performed, the material that showed the best crystallinity (> 90 %) with the lowest amount of SDA proved to be an option for the removal of the methylene blue dye. Moreover, the effect of the pH (2-4 ↓ removal; pH = 11 ↑ removal) on adsorption showed the acidic characteristics of the formed material. In the adsorption kinetic the pseudo-second-order model was best fit the experimental data ($R = 0.998$; kinetics controlled by chemisorption).

5 Acknowledgements

The authors dedicate this paper to the memory of Professor Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, who sadly passed away on Sunday August 23, 2020. We express our gratitude to the great professional, researcher, friend and colleague who were Professor Nielson.

The authors thank the Brazilian agency CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for the doctoral scholarship to the first author (process No.: 141491/2017-5). This study was also financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. We also thank the Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação –

Universidade Federal do Pará (PROPESP/UFPA) for funding support (EDITAL PAPQ No. 01/2020). We also thank the Graduate Program in Physics of UFPA (PPGF/UFPA) and the Graduate Program in Geology and Geochemistry of UFPA (PPGG/UFPA) for the use of its laboratories.

References

- [1] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D.V. Pinjari, N.M. Mahamuni N.M., Pandit A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management* (2016) . <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- [2] H. Mittal, H. R. Babu, A.A. Dabbawala, S. Stephen, S.M. Alhassan. Zeolite-Y incorporated karaya gum hydrogel composites for highly effective removal of cationic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2020) . <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124161>
- [3] J.-S. Wu, C.-H. Liu, K.H. Chu, S.-Y. Suen. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science* (2008) . <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.035>
- [4] J. Joseph, R.C. Radhakrishnan, J.K. Johnson, S.P. Joy, J. Thomas. Ion-exchange mediated removal of cationic dye-stuffs from water using ammonium phosphomolybdate. *Materials Chemistry and Physics* (2020) . <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122488>
- [5] Karcher S., Kornmuller A., Jekel M. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. (2002) *Water Research*, 36 (19) , pp. 4717-4724. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00195-1)

- [6] L . Aljerf. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Environmental Management* (2018) .
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.048>
- [7] Q. Sun,; X. Zaiku, J. Y., The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite catalysts in methanol-to-olefin conversion, *National Science Review*, Volume 5, Issue 4, July 2018, Pages 542–558. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx103>
- [8] S. H. Jhung, , J.-S.Chang, J. S. Hwang, , & S.-E Park.. Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. *Microporous and Mesoporous Materials* (2003). doi:10.1016/s1387-1811(03)00501-8
- [9] S. Askari, , Z. Sedighi, , & R. Halladj. Rapid synthesis of SAPO-34 nanocatalyst by dry gel conversion method templated with morpholine: Investigating the effects of experimental parameters. *Microporous and Mesoporous Materials* (2014).<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.028>
- [10] S. Askari, , A. Bashardoust Siahmard, R. Halladj , & S. Miar Alipour . Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. *Powder Technology* (2016). doi:10.1016/j.powtec.2016.06.018
- [11] T. Wang, X. Lu, Y. Yan. Synthesis, characterization and crystallization mechanism of SAPOs from natural kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* (2010) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.08.010>
- [12] Q Wang, L. Wang, H. Wang, Z. Li, H. Wu, X. Zhang, S. Zhang. Synthesis, characterization and catalytic performance of SAPO- 34 molecular sieves for

methanol- to- olefin (MTO) reaction. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2011; 6: 596–605.
<https://doi.org/10.1002/apj.453A>.

[13] Xing, D. Yuan, D. Tian, Q. Sun. Controlling acidity and external surface morphology of SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction 288 (2019) 109562. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109562>

[14] Wang T., X. Lu, Y. Yan, Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization mechanism of SAPO-34 and transformation process of metakaolin, *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 155–163

[15] D. R. Pinheiro, , L. R. Gonçalves, , R. L. P. Sena, , M. C. Martelli, , R. F. Neves, , N. F. P Ribeiro. Industrial Kaolin Waste as Raw Material in the Synthesis of the SAPO-34 Molecular Sieve. *Materials Research*. 2020.<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0043>

[16] Carneiro. B. S, Angélica. R. S, Sheller. T, Castro, E. A. S, Neves, R.F. Caracterização de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*(2003).
<https://doi.org/10.1590/S0366-69132003000400008>

[17] Rocha Junior, C. A. F., Angélica, R. S., Neves, R. F., Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. *Revista Cerâmica* 61 (2015). <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613581900>

[18] Menezes, R. A., Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., Neumann, R., Faulstich, F. R. L., & Pergher, S. B. C. (2017). Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived from kaolin waste from the Amazon. *Clay Minerals*, 52(01), 83–95. doi:10.1180/claymin.2017.052.1.06

- [19] Castro, P. R. S., Maia, A. A. B. & Angélica, R. S. Study of the Thermal Stability of Faujasite Zeolite Synthesized from Kaolin Waste from the Amazon. *Materials Research*, (2019)..<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0321>
- [20] Oliveira, A N., Lima, T. L., E., de Aguiar Andrade, E. H., Zamian, J. R., Filho, G. N. da R., Costa, C. E. F. da, Nascimento, L. A. S. do.. Acetylation of Eugenol on Functionalized Mesoporous Aluminosilicates Synthesized from Amazonian Flint Kaolin. *Catalysts*. (2020). doi:10.3390/catal10050478
- [21] Oliveira, A. de N., de Oliveira, D. T., Angélica, R. S., Andrade, E. H. de A., da Silva, J. K. do R., Rocha Filho, G. N. da, Nascimento, L. A. S.. Efficient esterification of eugenol using a microwave-activated waste kaolin. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. (2020). doi:10.1007/s11144-020-01797-6
- [22] Menezes R. A., Paz S . P. A., Angélica R. S., Neves R. F., Pergher S. B. C. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthetozed from kaolin waste. *Materials Research* (2014). DOI: 10.1590/S1516-14392014005000078
- [23] Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Kahn, H. Optimization of the reactive silica quantification method applied to Paragominas-type gibbsitic bauxite. *International Journal of Mineral Processing*. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.03.003>
- [24] Akhgar S., Towfighi J., Hamidzadeh M. Investigation of synthesis time and type of seed along with reduction of template consumption in the preparation of SAPO-34 catalyst and its performance in the MTO reaction. *RSC Adv.*, (2020).<https://doi.org/10.1039/D0RA05673A>
- [25] Paz S.P.A., Kahn H., Angelica R.S. A proposal for bauxite quality control using the combined Rietveld – Le Bail – Internal Standard PXRD Method – Part 1: hkl model

developed for kaolinite. *Minerals Engineering*, (2018) . DOI: 10.1016/j.mineng.2018.01.006

[26] Prakash A. M., Unnikrishnan S. Synthesis of SAPO-34: High Silicon Incorporation in the Presence of Morpholine as Template. *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, (1994). <https://doi.org/10.1039/FT9949002291>

[27] Vomscheid, R., M. Briand, M. J. Peltre, P. P. Man, and D. Barthomeuf. The Role of the Template in Directing the Si Distribution in SAPO Zeolites. *J. Phys. Chem.*(1994). <https://doi.org/10.1021/j100089a041>

[28] Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He C., Zhai R. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*. (2002). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00329-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00329-3)

[29] Doan, T., Nguyen K., Dam P., Vuong T. H., Le M. T., Thanh H. P. Synthesis of SAPO-34 Using Different Combinations of Organic Structure-Directing Agents. *Journal of Chemistry*. (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/6197527>

[30] Muñoz, T. A.; Márquez, C.; Sastre, E. Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction. *Catalysis Today* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.038>

[31] Li G., Wang B., Sun Q., Xu W. Q., Ma Z., Wang H., Zhang D., Zhou J. Novel synthesis of fly-ash-derived Cu-loaded SAPO-34 catalysts and their use in selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Green Energy & Environment* 4 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.03.003>

[32] Li, M., Wang, Y., Bai, L., Chang, N., Nan, G., Hu, D., Wei, W.. Solvent-free synthesis of SAPO-34 nanocrystals with reduced template consumption for methanol-

to-olefins process. *Applied Catalysis A: General*.(2017).
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.005>

[33] Liu, H., Kianfar, E. Investigation the Synthesis of Nano-SAPO-34 Catalyst Prepared by Different Templates for MTO Process. *Catal Lett* (2020).
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03333-6>

[34] Luo, M.; Liu, M.; Fu, Y.; Chen, W. Wang, B.; Mao, G. TEOH- Templated SAPO- 34 Zeolite with Different Crystallization Processes and Silicon Sources: Crystallization Mechanism and MTO Performance. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020).
<https://doi.org/10.1002/ejic.201901165>

[35] Herrero., I. P.; Álvarez, C. M.; Sastre, E. Complex relationship between SAPO framework topology, content and distribution of Si and catalytic behaviour in the MTO reaction. *Catal. Sci. Technol.*, (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CY01250K>

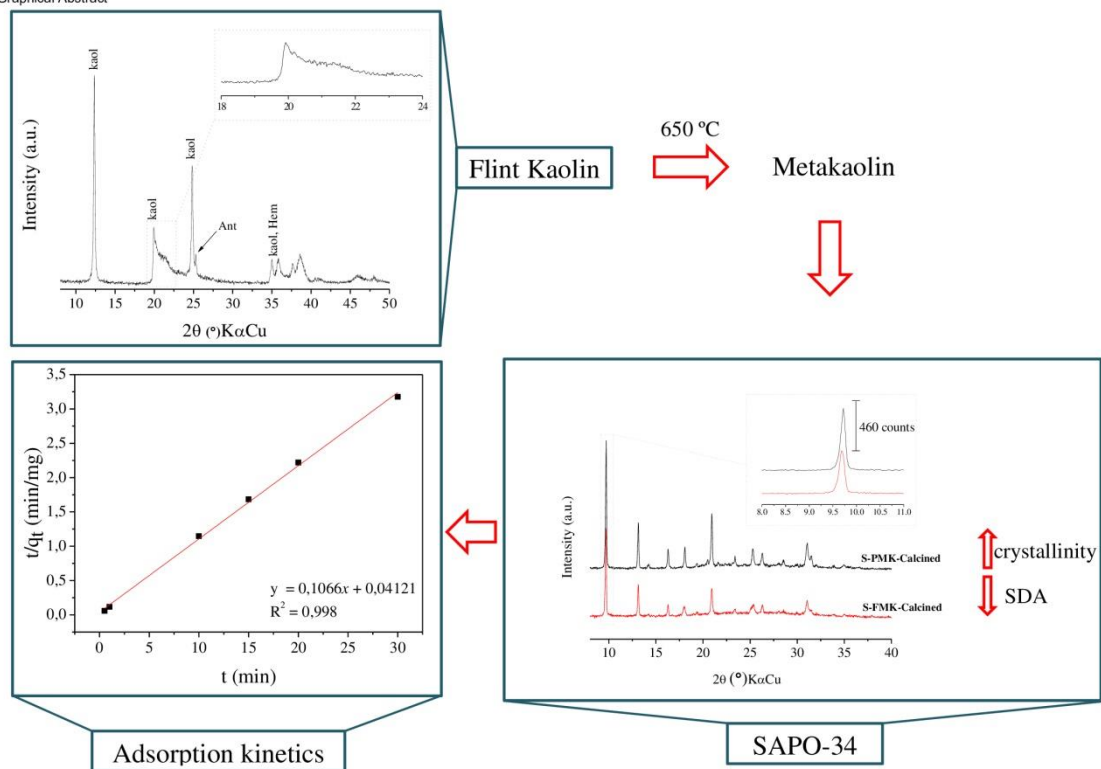
[36] Zhang, D., Wei, Y., Xu, L., Chang, F., Liu, Z., Meng, S., Liu, Z.. MgAPSO-34 molecular sieves with various Mg stoichiometries: Synthesis, characterization and catalytic behavior in the direct transformation of chloromethane into light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*(2008). DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.06.001

[37] Andonova, S., Tamm, S., Montreuil, C., Lambert, C., & Olsson, L.. The effect of iron loading and hydrothermal aging on one-pot synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR. *Applied Catalysis B: Environmental*(2016).
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.007>

[38] Mazur M., Kasneryk V., Přech J., Brivio F., Hernández C. O., Mayoral A., Kubů M., Čejka J. Zeolite framework functionalisation by tuneable incorporation of various metals into the IPC-2 zeolite. *Inorg. Chem. Front.* (2018).
<https://doi.org/10.1039/C8QI00732B>

- [39] Ghahremani, R., Baheri, B., Peydayesh, M., Asarehpour, S., & Mohammadi, T.. Novel crosslinked and zeolite-filled polyvinyl alcohol membrane adsorbents for dye removal. *Research on Chemical Intermediates* (2015).doi:10.1007/s11164-015-1988-3
- [40] Biriacei, R., Halladj, R., & Askari, S. Heavy Metal Ions Uptake by AlPO-5 and SAPO-5 Nanoparticles: An Experimental and Modeling Study. *Water Environment Research*.(2017). DOI:10.2175/106143017x14839994523109
- [41] Jaseela P.K. Garvasis J., Joseph A. Selective adsorption of methylene blue (MB) dye from aqueous mixture of MB and methyl orange (MO) using mesoporous titania (TiO₂) – poly vinyl alcohol (PVA) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*. (2019) . <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110908>
- [42] Huang T., Yan M., He K., Huang Z., Zeng G., Chen A., Peng M., Li H., Yuan L., Chen G. Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*(2019) . <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.030>
- [43] Sarah M. A., Mohd R. T.; Omer M. E. T. Kinetics and isotherms of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) adsorption using soil–zeolite mixture. *Nanotechnology for Environmental Engineering* (2018). <https://doi.org/10.1007/s41204-017-0033-8>

Graphical Abstract



HIGHLIGHTS

- > Flint kaolin as a low-cost alternative for the synthesis of SAPO-34.
- > Effects of Ti and Fe ions type impurities in the synthesis.
- > SAPO-34 synthesized proved to be a good adsorbent for cationic dye removal.

Figure 1

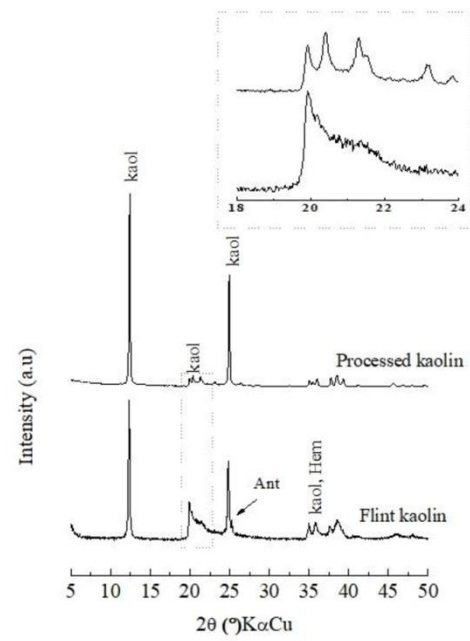
[Click here to access/download;Figure;Figure 1.pdf](#)

Figure 2

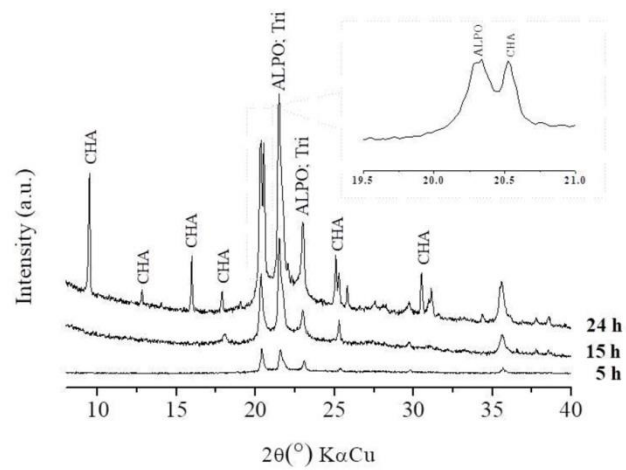
[Click here to access/download;Figure;Figure 2.pdf](#)

Figure 3

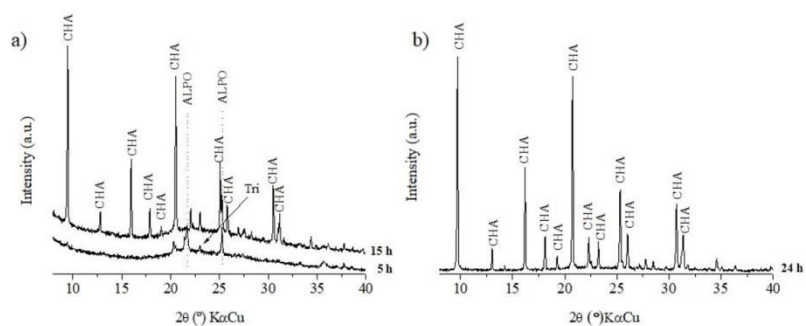
[Click here to access/download;Figure;Figure 3.pdf](#)

Figure 4

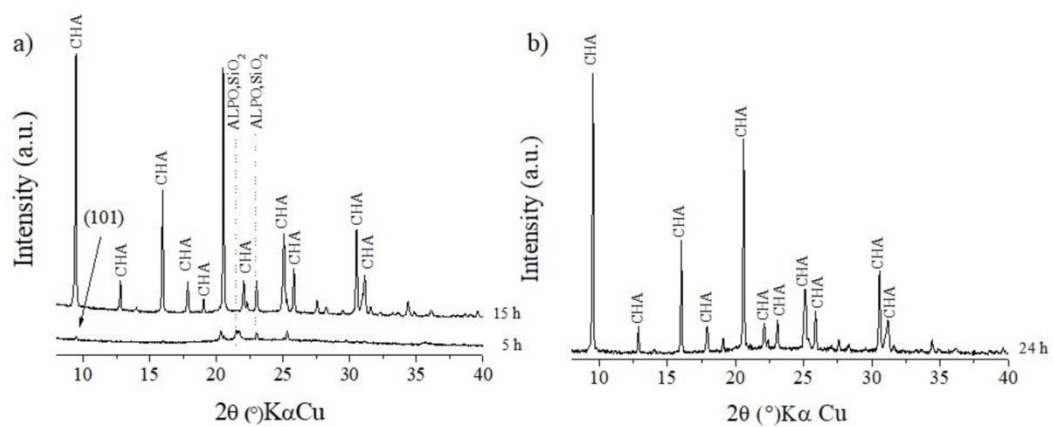
[Click here to access/download;Figure;Figure 4.pdf](#)

Figure 5

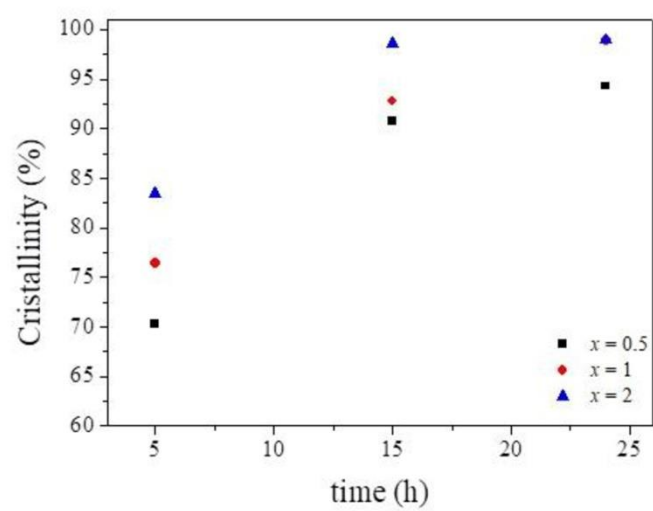
[Click here to access/download;Figure;Figure 5.pdf](#)

Figure 6

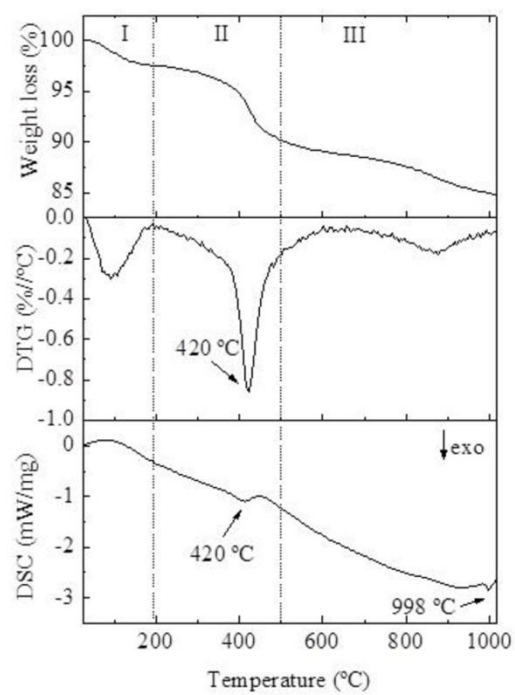
[Click here to access/download;Figure;Figure 6.pdf](#)

Figure 7

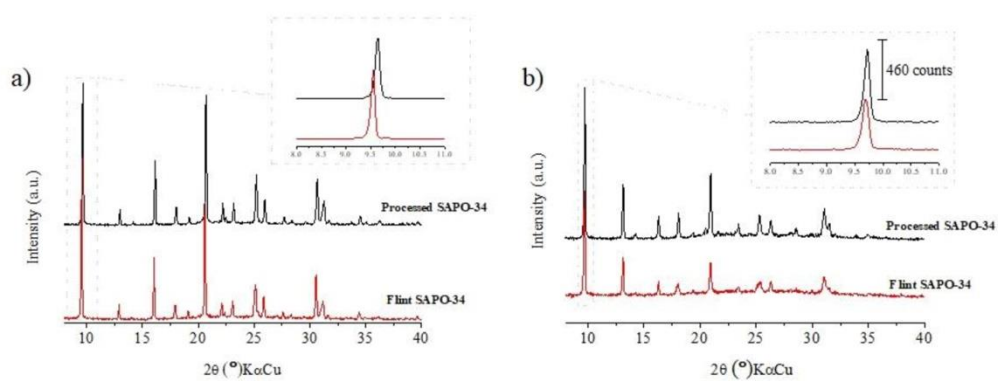
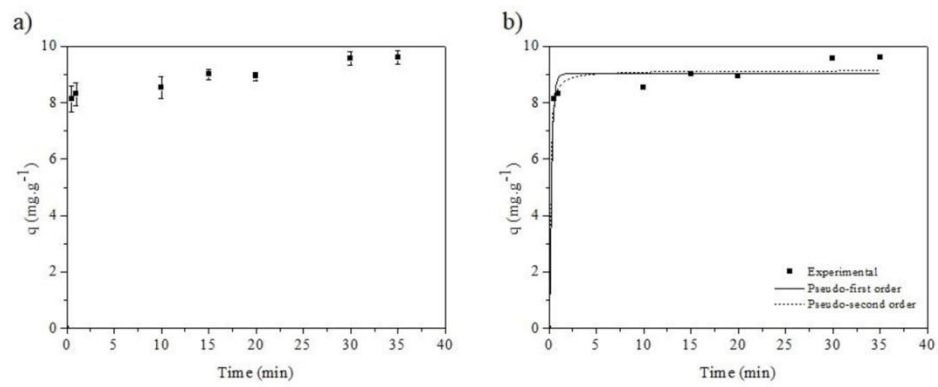
[Click here to access/download;Figure;Figure 7.pdf](#)

Figure 10

[Click here to access/download;Figure;Figure 10.pdf](#)

APÊNDICE C

Artigo aceito em 15 de junho de 2021 para publicação no periódico *Microporous and Mesoporous Materials*



darllan do rosario <darllandorosario@gmail.com>

Your Submission

Wolfgang Schmidt <em@editorialmanager.com>
Responder a: Wolfgang Schmidt <schmidt@mpi-muelheim.mpg.de>
Para: Darllan Rosario Pinheiro <darllandorosario@gmail.com>

15 de junho de 2021 07:38

Ms. Ref. No.: MICMAT-D-21-00189R2
Title: A SEQUENTIAL BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) AND RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM) TO OPTIMIZE SAPO-34 SYNTHESIS FROM KAOLIN WASTE
Microporous and Mesoporous Materials

Dear Ms. Darllan Rosario Pinheiro,

I am pleased to confirm that your paper "A SEQUENTIAL BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) AND RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM) TO OPTIMIZE SAPO-34 SYNTHESIS FROM KAOLIN WASTE" has been accepted for publication in *Microporous and Mesoporous Materials*.

Comments from the Editor and Reviewers can be found below.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards,

Wolfgang Schmidt
Editor
Microporous and Mesoporous Materials

Comments from the Editors and Reviewers:

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/micmat/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

1 **A SEQUENTIAL BOX-BEHNKEN DESIGN (BBD) AND RESPONSE SURFACE**
2 **METHODOLOGY (RSM) TO OPTIMIZE SAPO-34 SYNTHESIS FROM KAOLIN**
3 **WASTE**

4 Darllan R. Pinheiro¹, Roberto F. Neves², Simone P. A. Paz^{1,2}

5 ¹ Engineering of Natural Resources of the Amazon PRODERNA/ITEC/UFPA, Rua Augusto
6 Correa, 01, CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil.

7 ² School of Chemical Engineering FEQ/ITEC/UFPA, Rua Augusto Correa, 01, CEP 66075-
8 110, Belém, PA, Brazil.

9 *e-mail: darllandorosario@gmail.com

10

11 **Abstract**

12 Kaolin waste from an industry in the Amazon region was selected as an economic source of
13 Si and Al to optimize the synthesis of SAPO-34 molecular sieve. A sequential BBD, RSM
14 and global desirability function (D) was used. The factors studied for optimization were the
15 SiO₂/Al₂O₃ molar ratio, the concentration of the structure-directing agent (SDA; morpholine)
16 and the crystallization time. The responses evaluated in the synthesized SAPO-34 were the
17 relative crystallinity (%), the enthalpy of formation of transition alumina (J.g⁻¹) and the mass
18 loss (%). The synthesis as a function of time and its products post-DSC and calcined at 1000
19 °C was performed to relate the enthalpy of formation of the transition alumina with the
20 SAPO-34 formation. Prediction models and response surfaces were corroborated by the level
21 values optimized by the desirability function. The ideal values based on the data used in this
22 study included a crystallization time of 20 h, a xSiO₂ value of 1.3 and a ySDA value of 1.6.
23 The experimental validation based on the ideal values was within the established confidence
24 level (± 95%). The formation of the transition alumina at 985 °C influences the enthalpy of
25 exothermic transformation identified at this temperature. Low values of this enthalpy are
26 related to the effective formation of SAPO-34.

27 **Keywords:** SAPO-34, synthesis, molecular sieve, Box-Behnken, thermal analysis.

28 1 INTRODUCTION

29 The Amazon region of Brazil is a large producer of noble kaolin, which is kaolin with
30 a high whiteness index that is used in paper coating and filling, and the state of Pará is
31 responsible for the largest national share of kaolin production. The processing of this kaolin
32 involves physical and chemical treatments that generate considerable amounts of waste,
33 mainly due to particle sizes larger than those desired for paper coating, $D_{90} < 10 \mu\text{m}$. This
34 kaolinite-rich waste is then stored in sedimentation ponds or dormant mines. Several studies
35 aiming to use this waste have been conducted by research groups in the Amazon region, and
36 many of these studies have focused on the synthesis of zeolites [1,2,3,4,5,6,7].

37 Among the well-known zeolites classified by the International Zeolite Association
38 (IZA), SAPO-34 is noteworthy because it is an important chabazite (CHA)-type
39 silicoaluminophosphate molecular sieve widely used in sorption and catalysis processes due
40 to the presence of moderate acid sites, its excellent thermal and hydrothermal stability and its
41 uniform pore distribution, which is characterized by small channels and large cavities. SAPO-
42 34 is a synthetic molecular sieve obtained by static hydrothermal methods via autoclaving or
43 microwave irradiation or via the dry gel method. Several synthesis parameters are typically
44 investigated with regard to the characteristics of the formed zeolitic products, such as time
45 (hours to days), the crystallization temperature (120 to 200 °C), the molar ratios of the
46 synthesis gel and the ageing time (hours to days) [8,9,10,11,12].

47 The continued use of one-variable-at-a-time statistical approaches in recent studies on
48 the synthesis and application of zeolite has received attention [11,12,13,14]. [12] investigated
49 the effect of varying the molar ratio of Si ($1\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{SiO}_2:0.95\text{P}_2\text{O}_5:1.50\text{TEA}:0.4\text{DEA}:50\text{H}_2\text{O}$,
50 with $x = 0.10, 0.13, 0.16, 0.26, 0.40, 0.50$) on the acidity of SAPO-34 while keeping the other
51 physicochemical quantities, including the crystallization temperature (200 °C), crystallization
52 time (48 h), stirring time (24 h), calcination temperature (650 °C) and calcination time (5 h),
53 fixed. [15] investigated the formation of SAPO-34 by varying a combination of three

54 structure-directing agents (SDAs; tetraethylammonium hydroxide, morpholine and triethyl
55 amine) with a synthesis gel with a molar composition of
56 $1\text{Al}_2\text{O}_3:0.6\text{SiO}_2:\text{IP}_2\text{O}_5:x\text{SDA(s)}:110\text{H}_2\text{O}$, where x varied from 3-7 and the crystallization
57 temperature (200 °C), crystallization time (48 h), ageing time (12 h), calcination temperature
58 (550 °C) and calcination time (6 h) were held constant. [16] investigated the influence of the
59 type of kaolin (natural coal kaolin, China) on the synthesis of SAPOs by varying the type of
60 SDA (triethylamine; DnP, di-n-propylamine; tetramethyl ammonium hydroxide; morpholine;
61 cyclohexylamine; MnB, methyl-n-butylamine) in the molar composition of the synthesis gel
62 and keeping the other quantities constant (crystallization temperature of 200 °C,
63 crystallization time of 24 h stirring time of 4 h).

64 One way to evaluate the influence of more parameters (the significance of the
65 interactions between variables) and simultaneously optimize the synthesis process is to use
66 statistical tools such as experimental design [13,14,17]. The use of an experimental design
67 makes studies more practical, reliable and economical (smaller number of experiments) by
68 seeking the best synthesis conditions. Among the options for the elaboration of an
69 experimental design are those that allow optimization analysis to be performed through the
70 response surface methodology (RSM), for example, Box-Behnken design, central composite
71 design and orthogonal design. The RSM is a statistical tool that provides reliable and
72 adequate response analyses and generates a mathematical model that fits the experimental
73 data and can be used to optimize the process [14]. In addition to the RSM, another statistical
74 tool that allows simultaneous optimization is the global desirability function (D), which is
75 used to identify optimal factors that maximize or minimize one or more response variables,
76 and the value of D indicates the acceptability of the analysed process [18,19]. Thus, a single
77 experimental design allows a variety of analyses that assist in the optimization of the process.

78 Applied statistics are helpful in the search for better zeolite synthesis conditions,
79 without losing sight of the optimal product under more economic conditions. The following

80 studies inspired our research: [17] used a factorial design and the RSM to determine the
81 influence of the synthesis parameters on the formation of faujasite zeolite using gibbsite-
82 kaolinite waste and amorphous silica as precursors. The alkalinity, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and time
83 are the most influential factors in the hydrothermal synthesis process; [20] studied the effects
84 of the NaOH/metakaolin ratio and the crystallization time on the synthesis of NaA zeolite
85 using kaolin as a precursor through 2^2 statistical design. The increase in crystallization time
86 with a reduction in the NaOH/metakaolin ratio showed a positive effect on crystallinity and
87 effective formation of zeolite without the presence of an impurity phase (sodalite); [13] used
88 the orthogonal design method to evaluate the variables SDA, water, crystallization time and
89 temperature on SAPO-34 synthesis and their effect on the crystallinity of the zeolitic product.
90 Synthesis temperature, SDA concentration, water content and synthesis time had a decreasing
91 statistical significance in the crystallinity of the phase; and [21] used a central composite
92 design to investigate the influence of different SDAs (triethylamine, TEA;
93 tetraethylammonium hydroxide, TEOH and morpholine, MOR) on the characteristics of
94 SAPO-34 (crystallinity and crystal size). Syntheses with molar ratios of 0.5 MOR: 0.5 TEA: 1
95 TEOH resulted in smaller crystal size, better crystallinity and greater external surface area.

96 Thus, the objective of this study was to define the best conditions for the synthesis of
97 SAPO-34 from Amazon kaolin waste as a source of Si and Al through the RSM and Box-
98 Behnken design by simultaneously evaluating the influence of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, the
99 SDA (morpholine) concentration and the crystallization time on the following responses:
100 relative crystallinity (%), enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} (J.g^{-1}) and
101 mass loss (%). Analysis of variance (ANOVA) was used to assess the effects of the main
102 factors and their interactions. A quadratic model was proposed for the responses as a function
103 of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio, the morpholine concentration and the crystallization time. After
104 optimization, a detailed characterization was performed based on the variables BBD
105 responses and cluster analysis. The synthesis as a function of time (kinetics) and its products

(post-DSC and calcined at 1000 °C) was performed to identify and relate the enthalpy of formation of the transition alumina with the other responses.

2 EXPERIMENTAL METHOD

2.1 Materials

Kaolin waste from the CAPIM PPSA region of the company Imerys, which is located in the Amazon region, north-eastern Pará state, Brazil, was used as a source of Si and Al to synthesize SAPO-34.

The kaolin waste underwent a thermal pretreatment, namely, calcination at 700 °C for 2 h, to obtain metakaolin. This starting material was mixed with aluminium hydroxide that had been calcined at 700 °C for 2 h, 85 % phosphoric acid (Neon) and morpholine as the SDA.

2.2 Hydrothermal synthesis

The synthesis process occurred as follows: in a steel autoclave coated internally with Teflon, the metakaolin waste, calcined aluminium hydroxide, distilled water and morpholine were homogenized by magnetic stirring. Subsequently, phosphoric acid was slowly added. The system was magnetically stirred for 4 h at room temperature. Next, the autoclave was sealed, and the crystallization process took place in an oven at 200 °C. After each batch, the autoclaves were cooled to room temperature, and the supernatant was separated from the pelleted product and washed with distilled water under magnetic stirring, with water changes until pH ~7. Subsequently, the zeolitic products were filtered and dried in an oven for 24 h at 105 °C and calcined at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ at 550 °C to remove the SDA.

The method adopted for the synthesis of SAPO-34 was based on that developed by the IZA from a sol-gel of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot 1.06\text{P} \cdot y\text{MOR} \cdot 66\text{H}_2\text{O}$, where x and y varied according to the Box-Behnken design.

2.3 Characterization of materials

131 *X-ray diffraction (XRD)*: The measurements were performed in a PANalytical
 132 Empyrean divergent beam diffractometer, with a θ - θ goniometer and a cobalt-sealed ceramic
 133 X-ray tube ($K\alpha_1 = 1.78901 \text{ \AA}$). The instrumental conditions were as follows: a voltage of 40
 134 kV, a current of 35 mA, Soller slits of 0.04° rad (in the incident and diffracted beams), scan
 135 runs of 2 to $110^\circ 2\theta$ and a step size of $0.0066^\circ 2\theta$ with a time/step of 19.266 s in continuous
 136 scan mode. The intensity data obtained from the diffractograms were used to calculate the
 137 relative crystallinity of the samples using the intensity sum method (Eq. 1) based on the five
 138 characteristic peaks of the CHA-type structure of SAPO-34 (standard ICDD 00-047-0429) in
 139 planes (101), (110), (021), (003) and (211). Among all the synthesized samples, the sample
 140 with the highest intensity was taken as the reference with 100% crystallinity. PANalytical's
 141 X'Pert High Score software was used to identify the crystalline phases and perform the cluster
 142 analysis.

$$143 \quad \text{Relative crystallinity (\%)} = \frac{\sum I_{\text{sample}}}{\sum I_{\text{reference}}} \times 100 \quad (1)$$

144 The cluster analysis was performed by adopting the parameters used by [22] and
 145 modifying the cut-off to 30%.

146 *Thermal analysis: differential scanning calorimetry, thermogravimetry and derivative*
 147 *thermogravimetry (DSC-TG-DTG)*: A NETZSCH STA 449F3 Jupiter thermal analyser
 148 coupled with a simultaneous thermal analyser from Stanton Redcroft Ltd. and a platinum
 149 vertical cylindrical furnace was used at a temperature range of 25°C to 1000°C , a nitrogen
 150 flow rate of 50 mL/min , a heating rate of 5°C.min^{-1} and a platinum crucible as reference.
 151 Approximately 40-mg samples were used. The enthalpy of formation of the transition alumina
 152 $\Delta H_{\text{TA}} (\text{J.g}^{-1})$ and Mass Loss (%) data obtained from the thermal analyses were used as
 153 response variables in the Box-Behnken design.

154 *Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)*: The infrared spectra of the required samples
 155 were obtained in the $4,000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ spectral region by transmission with KBr tablets (0.15 g)

156 + sample (0.1 g). The sample readings were performed in a Thermo Nicolet iS50 FT-IR (100
157 scans and 4 cm⁻¹ resolution). Data were acquired using the OMNIC software. As a
158 pretreatment, the samples were dried at 105 °C for 24 h.

159 2.4 Statistical analysis

160 2.4.1 Box-Behnken design

161 The Box-Behnken design was used to investigate the effects of the parameters on the
162 formation of the SAPO-34 molecular sieve when using kaolin waste as a precursor and to
163 establish a preliminary relationship between the evaluated responses.

164 The crystallization time (t_c), $x\text{SiO}_2$ molar ratio and $y\text{SDA}$ were input variables, while
165 the amounts of Al_2O_3 , P_2O_5 and H_2O and the crystallization temperature were kept as constant
166 input parameters. Table 1 describes the variables and their respective levels. The planning
167 matrix in coded and uncoded units is provided in Table 2.

168 **Table1**

169 **Table 2**

170 The behaviour of the system is explained by the quadratic polynomial equation (Eq. 2)
171 as a function of independent variables involving the quadratic interactions and square terms.

$$172 \quad Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{Eq. 2})$$

173 where Y is the process response (dependent variables, which for this study were crystallinity
174 %, enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} J.g⁻¹ and mass loss %); k is the
175 number of independent variables ($k = 3$ for the present study); X_i and X_j are variables (i and j
176 are the index numbers for the pattern range from 1 to k); β_0 is the model intercept coefficient;
177 β_i , β_{ii} and β_{ij} are the interaction coefficients of the linear, quadratic and second-order terms,
178 respectively; and ε is the random error for discrepancies or uncertainties between the
179 predicted and measured values [15].

180 ANOVA was performed based on the proposed model to determine the interaction
181 between the factors and the responses. The quality of the fit of the regression model was
182 expressed by the coefficient of determination (R^2 , R^2_{adj}), relationship between predicted and
183 observed values and residue analysis. The model terms were selected or rejected based on the
184 probability value (p-value) with a 95% confidence level.

185 2.4.2 Response surface methodology (RSM)

186 Three-dimensional response surfaces based on the Box-Behnken design were
187 generated to visualize the individual and interactive effects of the independent variables on
188 the following response variables: relative crystallinity (%), enthalpy of formation of the
189 transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) and mass loss (%).

190 2.4.3 Simultaneous optimization and experimental confirmation

191 The desirability function, which evaluates the optimal values of the factors for more
192 than one response variable, is a tool used to perform simultaneous optimization. Sequentially,
193 the optimization procedure for each response is transformed into an individual desirability
194 function ranging from 0 to 1, with the undesirable response indicated by 0, and the desirable
195 response indicated by 1. Intermediate values within this range are related to more or less
196 desirable responses. When these individual functions are combined, a global desirability
197 function (D) is generated [23]. The closer the D value is to 1, the more acceptable and
198 excellent the estimate is [19]. After analysis of the desirability function, the optimized values
199 were used to synthesize the zeolitic product under optimal conditions to validate the predicted
200 model.

201 Thus, this global desirability function was used to perform a simultaneous
202 optimization to identify the optimal factors to maximize the synthesis of SAPO-34.

203 2.4.4 Detailed analysis of BBD responses and synthesis kinetics

204 After optimization, a detailed assessment of the response variables in the formation of
 205 SAPO-34 was carried out based on the cluster analysis and BBD results.

206 After the synthesis was carried out at times of 1, 2, 5 and 12 hours to assess the
 207 relationship between the formation of SAPO-34 with time and its effects on the variable
 208 responses of BBD used in the present study. The samples synthesized as a function of time
 209 were calcined for two hours in a muffle at 1000 °C for 2 hours and analyzed by DSC (5
 210 °C.min⁻¹ to 1000 °C). The calcined and post-DSC products were characterized by XRD to
 211 confirm the formation of transition alumina and evaluate its influence on the formation of
 212 SAPO-34.

213 3 RESULTS AND DISCUSSION

214 3.1 Characterization of the kaolin waste and metakaolin derived

215 Figure 1 shows the X-ray diffractograms of the kaolin waste and metakaolin derived
 216 from the heat treatment. It is observed that the kaolin waste is mainly composed of kaolinite
 217 ($d_{001} = 7.12 \text{ \AA}$), according to ICDD 01-083-0971. The heat treatment transforms kaolinite into
 218 metakaolinite (dehydroxylation reaction: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$), this
 219 product is amorphous and more reactive. The metakaolin diffractogram shows the presence of
 220 anatase indexed by ICDD 00-021-1272, which is a recurrent accessory mineral in kaolin from
 221 Amazon region.

222 It is emphasized that the kaolin waste is rich in kaolinite with a degree of crystalline
 223 ordering evidenced by the "triplet" in the range of 2θ (°) 19° to 22°, however it is out of the
 224 specifications for use in the paper industry because it presents higher Ti and Fe impurities
 225 than 1% and granulometry not suitable for such application.

226 **Figure 1**

227 The chemical composition of kaolin waste is shown in Table 3. SiO_2 and Al_2O_3 are the
 228 main constituents and may be related to kaolinite. TiO_2 and Fe_2O_3 are related to anatase and

hematite minerals (Figure 1), which are typical for kaolin in the region [24]. The chemical composition corroborates the mineralogical characterization observed in the diffractogram. To perform the calculations for the formation of the “synthesis gel” respecting the molar composition established by the experimental matrix, the complete calcination of the kaolinite was considered (LOI = 0%; metakaolinite composition calculated in Table 3).

Table 3

3.2 Characterization of synthesis products

Figure 2 shows the X-ray diffractograms of the zeolitic products obtained for the 15 samples synthesized in this study compared to a standard (ICDD 00-047-0429) based on the peaks of planes d_{101} , d_{110} , d_{021} , d_{003} and d_{211} , which are indicated by the bars in the figure in order from lowest to highest angle 2θ ($^{\circ}$).

Figure 2

To identify the phases present, determine the desirable conditions when optimizing the synthesis and evaluate the thermal stability of the resultant molecular sieve, cluster analysis was performed based on the diffractograms of the synthesized products. The groupings formed according to the conditions of the cluster analysis adopted in this study are shown in Figure 3.a in a dendrogram. The analysis generated a total of 3 clusters, and 5 runs did not belong to any cluster (runs 2, 3, 6, 9 and 12), which can be explained by the intermediate characteristics between the well-represented clusters, such as differences in the peak position and intensity or the presence or absence of intermediate or amorphous phases.

Figure 3.b (principal component diagram) shows that the similarities and dissimilarities between the samples and the clusters are better visualized. Samples 3 and 12, for example, are the most dissimilar compared to the other samples because they are distant from the clusters established between them and among all the others.

Figure 3

254 From the results of the cluster analysis, the other analyses were considered in relation
255 to the representative samples of each cluster. Thus, the samples for clusters 1, 2 and 3 were
256 runs 1, 5 and 13, respectively. Figure 4.a shows the X-ray diffractograms of these samples.

257 Based on observations of the diffractogram, it can be inferred that clusters 1 and 3
258 have runs with similar phase characteristics. Both groups have a CHA-type SAPO-34 phase
259 (ICDD 00-047-0429) but differ in the intensity of the peaks in the d_{hkl} reference positions,
260 with the runs of cluster 3 having the highest crystallinity compared to cluster 1 because planes
261 $d_{hkl} = 101, 110, 021, 003$ and 211 (ICDD 00-047-0429) show a visible difference in their peak
262 intensities.

263 In contrast, cluster 2 shows the formation of the ALPO phase (ICDD 01-072-1161),
264 with a peak of greater intensity in plane $d_{111} = 4.09 \text{ \AA}$ and position $2\theta (^{\circ}) 25.3^{\circ}$, as indicated in
265 Figure 4.a, and of tridymite (ICDD 00-050-1432) in planes $d_{110} = 4.3 \text{ \AA}$ and $d_{111} = 3.8 \text{ \AA}$
266 (Figure 4.a). This cluster can be considered an intermediate transformation for the formation
267 of SAPO-34 because a small peak appears in d_{101} , which is characteristic of the CHA-type
268 SAPO-34 structure [10,11,12].

269 Figure 4.b shows the FTIR results. The band at 3450 cm^{-1} corresponds to $-\text{OH}$ bonds,
270 specifically to the Si-OH-Al bond, which is related to the Brønsted-Lowry acidity for SAPO-
271 34 [15].

272 The bands located near 500 and 600 cm^{-1} are related to the bending bands of the T-O
273 tetrahedron, which are mainly associated with SiO_4 and D6R, respectively. The D6R structure
274 is considered to be a basic composition unit associated with the CHA structure and is
275 consequently characteristic of silicoaluminophosphate materials. Although cluster 2 does not
276 have an effectively formed structure for SAPO-34, the representative sample for this cluster
277 has a band with a considerable intensity compared to the other clusters, which can be

278 explained by the presence of the ALPO structure, which already has a CHA-type structure
279 that was subsequently modified with the appropriate ion substitutions [16,25].

280 The vibration band at $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the symmetric stretching of the O-P-O
281 or Al-O bonds. The band at 1100 cm^{-1} , in contrast, is associated with the asymmetric
282 stretching of the O-P-O bonds. The curve at 1650 cm^{-1} is associated with the vibration of the
283 H-O-H bond, which is related to the water molecule adsorbed in the cavity of the molecular
284 sieve [15].

285 Figures 4.c and 4.d show the TG and DSC data, respectively. The largest mass
286 variations are observed for clusters 1 and 3. These results are related to the first thermal event
287 identified by DSC (Figure 4.d): the first event is endothermic (I) and is related to the
288 desorption of the water bound to the surface of the material (this event is responsible for the
289 mass loss). The second event, which is also endothermic (II), is related to the collapse of the
290 structure and is followed by the exothermic event (III) related to the formation of a new
291 structure. Thermal event II presents proximity to thermal event III, but it is difficult to
292 visualize, for this reason we worked with the enthalpy related to thermal event III. These
293 observations were also evidenced by [26], however, at a higher temperature ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) than
294 that found in our work, which is related to the synthesis route, composition, nature of the
295 precursors and characteristics of the zeolitic product indicating that thermal event II is related
296 to the amorphization caused by the collapse of the zeolite followed by the formation of a new
297 phase (event III; exothermic peak $\sim 985\text{ }^{\circ}\text{C}$).

298 Considering thermal event III, cluster 2 has a higher energy release value than the
299 others, approximately $\Delta H = 49.56\text{ J.g}^{-1}$. In comparison to the other clusters that have a
300 predominance of the SAPO-34 phase with more intense peaks, this values are lower. This
301 enthalpy related to exothermic transformation ($\sim 985\text{ }^{\circ}\text{C}$) was investigated in item 3.4.1 in the
302 form of synthesis kinetics. Based on the results obtained, this enthalpy is related to the
303 formation of a transition alumina. The enthalpy of formation of this transition alumina shows

that the intensity of this thermal event is related to the relative crystallinity and the effective formation of SAPO-34.

Figure 4

3.3 Evaluation of the experimental design and model fitting

The responses obtained through the Box-Behnken design for each experimental run and the predicted values obtained from the polynomial models are shown in Table 4. The quadratic polynomial models generated for the relative crystallinity (%), enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} (J.g⁻¹) and mass loss (%) are expressed by Eqs. 3, 4 and 5, respectively. According to the ANOVA results (Table 5, Table 6 and Table 7), the factors X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3 and X_3^2 had a significant effect ($p < 0.05$) on the relative crystallinity (%); the factors X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_1X_3 and X_2X_3 had a significant effect ($p < 0.05$) on the enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} (J.g⁻¹); and X_1 , X_1^2 , X_2 , X_2^2 , X_3 , X_3^2 and X_1X_3 had a significant effect ($p < 0.05$) on the mass loss (%).

Table 4

$$C(\%) = 85.69 + 21.84X_1 - 22.77X_2 + 14.2X_3 - 8.88X_1X_2 + 3.77X_1X_3 - 2.69X_2X_3 - 18.44X_1^2 - 24.971X_2^2 - 32.14X_3^2 \quad (R^2 = 0.98279) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\Delta H_{TA} = 22.75 - 9.61X_1 + 21.43X_2 - 0.89X_3 + 0.2X_1X_2 - 2.01X_1X_3 + 1.84X_2X_3 + 9.48X_1^2 + 2.05X_2^2 + 5.57X_3^2 \quad (R^2 = 0.9827) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$Mass\ Loss = 16.9 + 2.71X_1 - 5.31X_2 + 2.62X_3 - 1.06X_1X_2 + 1.22X_1X_3 + 0.84X_2X_3 - 4.33X_1^2 - 2.5X_2^2 - 4.82X_3^2 \quad (R^2 = 0.9752) \quad (\text{Eq. 5})$$

Eq. 3 indicates that the crystallization time, with a coefficient of 21.84, had the largest positive linear effect among the other factors, and the interaction between $x\text{SiO}_2$ and $y\text{SDA}$, with a coefficient of 3.77, was the largest positive interaction effect relative to the crystallinity (%). For Eq. 4, $x\text{SiO}_2$, with a coefficient of 21.43, showed the largest positive linear effect, while for the interactions, the largest positive effect on the enthalpy of formation of the

329 transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) was the interaction between $xSiO_2$ and $ySDA$, with a
 330 coefficient of 1.84. Finally, when analysing Eq. 5, a positive linear effect was observed for
 331 time (coefficient of 2.71), and the interaction between crystallization time and $ySDA$
 332 (coefficient of 1.22) had a positive interaction effect on the mass loss response.

333 Table 5

334 Table 6

335 Table 7

336 3.3.1 Model fit check

337 The models presented in Eqs. 3, 4 and 5 showed high R^2 and R^2_{adj} correlation
 338 coefficients of 0.98279 and 0.9518 (Eq. 3), 0.9827 and 0.9517 (Eq. 4) and 0.9752 and 0.9305
 339 (Eq. 5), respectively. These results show that the regression models fit the experimental data
 340 in terms of the relative crystallinity (%), enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA}
 341 ($J.g^{-1}$) and mass loss (%).

342 Figure 5a-c show the experimentally observed values vs. predicted values for the
 343 relative crystallinity (%), enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) and
 344 mass loss (%). As shown in Figure 5, the set of points around the diagonal line illustrates that
 345 the experimental results show a good agreement with the values predicted by the polynomial
 346 models [14,27,28]. Based on the relative crystallinity (%), enthalpy of formation of the
 347 transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) and mass loss (%) data (Table 3), the deviations of the
 348 predicted values from the experimentally obtained values are small. The results also show that
 349 the terms of the model are significant at a 95% confidence level.

350 Figure 5

351 Figure 6 shows the studentized residuals versus the predicted values for the relative
 352 crystallinity (%), enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) and mass loss
 353 (%). For all the residual plots, a random dispersion is visible, showing that the variances in

the originally observed values are constant for all the studied responses, that is, the original observations had nothing to do with the response values. Thus, the quadratic polynomial models (Eq. 3-5) could theoretically predict the process conditions [14,27,28].

Figure 6

3.3.2 Response surface methodology

Response surface plots can be used to evaluate the effects of the factors on the studied responses. The 3D plots are shown in Figures 7.a-c.

As shown in Figure 7.a for the crystallinity (%) response, with the value of factor X_3 (ySDA) fixed at the central point (0), the maximum crystallinity values (~100%) were obtained as the crystallization time was increased and the $x\text{SiO}_2$ value was decreased. Thus, adjusting the $x\text{SiO}_2$ molar ratio to lower values during synthesis and increasing the time positively favour the crystallization rate [10].

In Figure 7.b, for the mass loss response (%), with the factor X_3 (ySDA) fixed at the central point (0), the greatest losses occurred when the crystallization time increased and the $x\text{SiO}_2$ decreased. Based on the results of the thermal analysis, the greatest mass losses were related to the amount of water desorbed from the surface of the material, which may be associated with the hydroxyl group of the Si-OH-Al bond, as qualitatively shown in the FTIR results.

In Figure 7.c, for the enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} (J.g^{-1}), with X_3 (ySDA) fixed at the central point (0), the highest values were obtained when the $x\text{SiO}_2$ increased and the crystallization time decreased. Despite this positive effect, this result is not of interest for this study because, as observed in the characterization of the products synthesized under these conditions, there was no predominant CHA-type SAPO-34 formation, and the amorphous phase was present predominant.

Figure 7

3.3.3 Simultaneous optimization by the desirability function

Table 8 shows the parameters used in the desirability function. Acceptable and unacceptable values were determined after the obtained products were characterized. Maximized values (1) were established based on the results for cluster 3, which showed a CHA-type phase with a better crystallinity and no impurities (tridymite).

Table 8

Figure 8 shows the operational conditions ($X_1 = 0.6$; $X_2 = 0.08$; $X_3 = 0.2$) that allowed optimization of the formation of SAPO-34 within the dataset analysed in this study, indicating a global desirability coefficient of 0.97032, which is considered acceptable according to Lazić 2004 [19]. These optimized levels are in accordance with the response surfaces of the 3D plots and the polynomial models (Eq. 3-5). The design variables obtained in the simultaneous optimization were decoded, and the following conditions are ideal for the formation of SAPO-34 from kaolin waste: $t_c = 20$ h, $xSiO_2 = 1.3$ and $ySDA = 1.6$.

Figure 8

To validate the optimization performed, a synthesis was carried out under ideal conditions. It can be seen from the results of the XRD and thermal analysis (Figure 9) that the values found are within the established confidence limit ($\pm 95\%$): relative crystallinity = 89.8 %; mass loss = 18.8 %; and enthalpy of formation of the transition alumina $\Delta H_{TA} = 16.69 \text{ J.g}^{-1}$. The confidence limit values were obtained considering the proposed mathematical models, being: Crystallinity = $[-95 \%] \sim 81 \%$ e $[+95 \%] \sim 102 \%$; Mass loss = $[-95 \%] \sim 14.7 \%$ e $[+95 \%] \sim 19 \%$; Enthalpy of formation of the transition alumina $\Delta H_{TA} = [-95 \%] \sim 16 \text{ J.g}^{-1}$ e $[+95 \%] \sim 27.5 \text{ J.g}^{-1}$.

Figure 9

3.4 Detailed characterization based on BBD responses and cluster analysis

BBD's responses and cluster analysis shows a relationship between relative crystallinity, mass loss and enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$). For better visualization, two runs were selected, run 13 that presents synthesis conditions close to the optimized values and run 5 that presents ALPO + Tridymite formation (Fig. 4.a), intermediate phases for the formation of SAPO-34 were selected to perform a detailed characterization. Both runs have $xSi = 1.25$ in the initial composition.

Figure 10 shows characterization results for runs 5 and 13 (DRX, FTIR, mass loss and derivative DSC). Fig. 10.a shows XRD analysis. The formations of ALPO and tridymite (run 5) indicate that the synthesis conditions were not sufficient to promote the SM2 and SM3 substitution mechanisms that influence the formation of the molecular sieve under study. The literature [10,11,12] generally indicates that the formation of SAPO-34 occurs by the replacement of silicon ions in the structure of a preliminarily formed ALPO. This result shows that the metakaolin silica from the kaolin waste was not effectively incorporated into the structure of the formed ALPO, and after calcination at 550 °C to eliminate the morpholine there was a tridymite rearrangement of this excess of unincorporated Si-O bonds. Fig. 10.b highlights the band at 3450 cm^{-1} , qualitatively, the higher the transmittance intensity (%) of this band is, the higher the acidity is. Note that in run 5, this band is light compared with run 13 and may be related to the ineffective replacement of silicon ions at the positions of the aluminium and/or phosphorus ions in the structural network of the initially formed ALPO. The SM2 mechanism, for example, is one of the factors responsible for the increase in the site acidity [24,29,30].

Fig. 10.c highlights the sample mass losses. As shown qualitatively in the Figure 15.b results, run 5 has a lower acidity (lower % transmittance for the Si-OH-Al bond) than the run 13, and this characteristic decreases the ability of the material to adsorb water molecules (low hydrophilicity). Conversely, the run 13, due to their SAPO-34 structure, have a better acidity,

428 which contributes to the more hydrophilic characteristic of the material and can be
 429 corroborated by the greater mass loss for run 13 compared to run 5 [15].

430 Figure 10.d shows the second order derivative of the DSC curve for runs 13 and 5. The
 431 derivative was applied to improve the visualization of thermal events and to observe
 432 qualitatively the magnitude of the thermal transformation [31]. Run 13 presents greater
 433 crystallinity and effective formation of the SAPO-34 phase than run 5. This evidence shows
 434 the relationship between crystallinity and the effective formation of SAPO-34 with the energy
 435 released by the exothermic transformation (~ 985 °C).

436 **Figure 10**

437 **3.4.1 Evaluation of the synthesis as a function of time (kinetics)**

438 Figure 11.a shows the diffractograms of the synthesis products and it is observed that
 439 in 1 h of synthesis there is no formation of zeolite. The phases present are Bayerite
 440 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; ICDD 00-001-0287), positions $2\theta(^{\circ})$ 21.9°, 23.6° and 47.5°, possibly from the
 441 source of aluminum used and Anatase (ICDD 00-021-1272), position $2\theta(^{\circ})$ 29.4°, from the
 442 kaolin waste. In 2 hours a low intensity peak of SAPO-34 is observed in $2\theta(^{\circ})$ 11°, however
 443 the Bayerite and Anatase phases are still present.

444 The phases previously observed as intermediate (ALPO and Tridymite) for the
 445 formation of the zeolite are also evidenced in the synthesis time of 5 h as well as a low
 446 intensity peak related to the SAPO-5 phase that competes with SAPO-34 during
 447 crystallization [16]. The increase in the hydrothermal crystallization time favored the
 448 formation of SAPO-34, presenting a characteristic diffractometric profile (ICDD 00-047-
 449 0429) in 12 hours.

450 Figures 11.b and 11.c show the DSC results and the derivative of the DSC curve for
 451 the exothermic peak, respectively. It is observed that there is a decrease in the intensity of this
 452 transformation promoting a reduction in enthalpy with the formation of the SAPO-34 zeolite,

mainly in the synthesis times of 5 and 12 hours. As the synthesis time progresses, there is also a greater loss of mass related to water desorption (Figure 11.d) indicating an increase in site acidity making the material hydrophilic, as noted earlier.

Figure 11

In Figure 12.a and 12.b are the XRDs of the samples after DSC analysis and post-calcination in a muffle at 1000 °C for 2 hours, respectively. These results aimed to identify which component contributes to the magnitude of the enthalpy of exothermic transformation evidenced in the results of BBD and cluster analysis.

For samples synthesized in 1 and 2 hours (Figure 12.a), characterized post-DSC, peaks related to transition alumina are identified, as well as in samples obtained after calcination in muffle (12.b) for the same times. These results are in agreement, as in the XRD of Figure 11.a there is the presence of Bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and the formation of the transition alumina occurs in the range of 900 °C to 1000 °C [32], region comprising the temperature where the thermal event occurs (~ 985 °C). For post-DSC samples of 5 h peaks of tridymite, cristobalite and ALPO are present, which is also observed for the sample submitted to the muffle furnace (1000 °C).

In relation to the 12 h post-DSC sample, there is a decrease in peaks related to zeolite, indicating collapse in the structure, while for the sample submitted to the muffle, dense phases of tridymite, cristobalite, ALPO and a low intensity quartz peak are present. The difference between the results obtained from the muffle in relation to the post-DSC sample is related to the heating rate used in the DSC test (5 °C.min⁻¹) that did not provide the complete thermal transformation, which was achieved in the muffle since the sample was kept at constant temperature for 2 hours.

Note that the enthalpy for samples of 1 and 2 h were those with the highest values ($\Delta H_{1h} = 55.37 \text{ J.g}^{-1}$ and $\Delta H_{2h} = 52.74 \text{ J.g}^{-1}$) in relation to the other samples. There is a

reduction in the enthalpy value for the sample synthesized in 2 h in relation to the sample of 1 h, since the sample of 2 hours in the synthesized reference XRD (Figure 11.a) peak of SAPO-34 present. As the synthesis time increases, the formation of SAPO-34 becomes more evident (12 h of synthesis) passing through an intermediate state in 5 h. The enthalpies of these samples ($\Delta H_{5h} = 36.9 \text{ J.g}^{-1}$ and $\Delta H_{12h} = 6 \text{ J.g}^{-1}$) are lower than the previous ones. [33] studied the thermophysical properties of kaolin-zeolite blends by thermal analysis observing that the kaolinite content influences the magnitude of the enthalpy in relation to the exothermic transformation, which is reduced when the kaolinite content decreases. The authors also conclude that the presence of zeolite does not significantly influence this thermal event. This observation was similar to our study. As the synthesis time increases, there is formation of zeolitic phases (SAPO), consequently the exothermic peak decreases (Fig.11b and Fig. 11.c). In the work cited, the authors attribute this thermal transformation to the formation of spinel and/or mullite and gamma alumina (transition alumina), however, as shown in the results of Figures 12.a and 12.b, this transformation in our results is related to formation of a transition alumina reducing its formation (5h and 12h) reduces the magnitude of the enthalpy.

Figure 12

4 CONCLUSION

The sequential statistical tool BBD, the RSM and the desirability function made it possible to more accurately determine the best conditions for the synthesis of SAPO-34 from kaolin waste, considering the data adopted in this study. It was also possible to choose a product with good characteristics for later use in adsorption or catalysis and to consider more economical conditions, making this proposal a feasible alternative for the use of kaolin waste in a material with a high added value. The mathematical models and the response surfaces generated by the RSM were corroborated by the level values optimized by the desirability function, with ideal values for the data used in this study as follows: a crystallization time of 20 h, a x_{SiO_2} value of 1.3 and a y_{SDA} value of 1.6. In addition, because the global

desirability value was close to 1, the process is acceptable and excellent. High values of the the enthalpy of formation of the transition alumina is related to the reduction of crystallinity, reduction of the SAPO-34 phase and mainly high availability of Al-O bonds in the reaction synthesis system.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors dedicate this paper to the memory of Professor Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, who sadly passed away on Sunday August 23, 2020. We express our gratitude to this great professional, researcher, friend and colleague.

The authors thank the Laboratory of Mineral Characterization of the Geosciences Institute of the Federal University of Para (IG/UFPA) for the use of their facilities. This study was mainly supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

References

- 1 Maia, A. A. B., Angélica, R. S., & Neves, R. F.. (2008). Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, 54(331), 345-350. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300012>
- 2 Paz, S. P. A.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 579-583, 2010
- 3 Hildebrando, E. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., & Valenzuela-Díaz, F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. (2012) *Cerâmica*, 58(348), 453-458. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000400006>
- 4 Menezes R. A., Paz S. P. A., Angélica R. S., Neves R. F., Pergher S. B. C. Color and shade parameters of ultramarine zeolitic pigments synthetized from kaolin waste. *Materials Research*. Vol. 17, sup. 1, p. 23-27, 2014. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000078

- 529 5 Menezes, R. A., Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., Neumann, R., Faulstich, F. R.
 530 L., & Pergher, S. B. C. (2017). Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived
 531 from kaolin waste from the Amazon. *Clay Minerals*, 52(01), 83–95.
 532 doi:10.1180/claymin.2017.052.1.06
- 533 6 Castro, P. R. dos S. de, Maia, A. A. B., Angélica, R. S. (2019). Study of the Thermal
 534 Stability of Faujasite Zeolite Synthesized from Kaolin Waste from the Amazon. *Materials*
 535 *Research*, 22(5), e20190321. Epub March 09, 2020. [https://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-](https://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0321)
 536 2019-0321
- 537 7 Pinheiro, D. R., Gonçalves, L. R., Sena, R. L. P., Martelli, M. C., Neves, R. F., Ribeiro, N.
 538 F. P. Industrial Kaolin Waste as Raw Material in the Synthesis of the SAPO-34 Molecular
 539 Sieve. *Materials Research*. 2020; 23(2): e20200043. [https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-](https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0043)
 540 2020-0043
- 541 8 Chen D, Moljord K and Fuglerud T et al. The effect of Crystal size of SAPO-34 on the
 542 selectivity and deactivation of the MTO reaction. *Micropor Mesopor Mater* 1999; 29: 191–
 543 203
- 544 9 Nishiyama N, Kawaguchi M and Hirota Y et al. Size control of SAPO-34 crystals and their
 545 catalyst lifetime in the methanol-toolefin reaction. *Appl Catal A-gen* 2009; 362: 193–9
- 546 10 Ye L, Cao F and Ying W et al. Effect of different TEOH/DEA combinations on SAPO-
 547 34's synthesis and catalytic performance. *J Porous Mat* 2011; 18: 225– 32.
- 548 11 Sun, Q.; Zaiku Xie, J. Y., The state-of-the-art synthetic strategies for SAPO-34 zeolite
 549 catalysts in methanol-to-olefin conversion, *National Science Review*, Volume 5, Issue 4, July
 550 2018, Pages 542–558. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx103>
- 551 12 Xing, D. Yuan, D. Tian, Q. Sun. Controlling acidity and external surface morphology of
 552 SAPO-34 and its improved performance for methanol to olefins reaction 288 (2019) 109562.
 553 <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109562>

- 554 13 Dargahi, M., Kazemian, H., Soltanieh, M., Hosseinpour, M., & Rohani, S. (2012). High
555 temperature synthesis of SAPO-34: Applying an L9 Taguchi orthogonal design to investigate
556 the effects of experimental parameters. *Powder Technology*, 217, 223–230.
557 doi:10.1016/j.powtec.2011.10.030
- 558 14 Pajaie, H. S. & Taghizadeh, M. Optimization of nano-sized SAPO-34 synthesis in
559 methanol-to-olefin reaction by response surface methodology. (2015) *Journal of Industrial
560 and Engineering Chemistry*, 24, pp. 59-70. doi:10.1016/j.jiec.2014.09.009
- 561 15 Doan T., Nguyen K., Dam P., Vuong T. H., Le M. T., Thanh H. P. Synthesis of SAPO-34
562 Using Different Combinations of Organic Structure-Directing Agents. *Journal of Chemistry*.
563 Vol 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6197527>
- 564 16 Wang T., X. Lu, Y. Yan, Synthesis of SAPO-34 from metakaolin: Crystallization
565 mechanism of SAPO-34 and transformation process of metakaolin, *Microporous and
566 Mesoporous Materials* 168 (2013) 155–163
- 567 17 Melo C.C.A., Melo B.L.S., Angelica R.S., Paz S.P.A. Gibbsite-kaolinite waste from
568 bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization using a factorial design of
569 experiments and response surface methodology. (2019) *Applied Clay Science*, 170, pp. 125-
570 134. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.010>
- 571 18 Derringer, G., & Suich, R. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response
572 Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219.
573 doi:10.1080/00224065.1980.11980968
- 574 19 Lazić, Z. R. Design of experiments in chemical engineering: a practical guide. Weinheim:
575 Wiley – VCH, 2004.
- 576 20 Silva Filho, S. H. da, Bieseki, L., Maia, A. A. B., Treichel, H., Angelica, R. S., & Pergher,
577 S. B. C. (2017). Study on the NaOH/metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite a

- 578 Synthesis from Kaolin Using Statistical Design. *Materials Research*, 20(3), 761-767. Epub
579 April 13, 2017. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0631>
- 580 21 Masoumi, S., Towfighi, J., Mohamadalizadeh, A., Kooshki, Z., & Rahimi, K. (2015). Tri-
581 templates synthesis of SAPO-34 and its performance in MTO reaction by statistical design of
582 experiments. *Applied Catalysis A: General*, 493, 103–111. doi:10.1016/j.apcata.2014.12.033
- 583 22 Meira, R. C. S.; Paz, S. P. A da; Corrêa, J. A. M. XRD-Rietveld analysis as a tool for
584 monitoring struvite analog precipitation from wastewater: P, Mg, N and K recovery for
585 fertilizer production. Volume 9, Issue 6, November–December 2020, Pages 15202-15213.
586 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.082>
- 587 23 Rahman, N., Nasir, M. Application of Box–Behnken design and desirability function in the
588 optimization of Cd(II) removal from aqueous solution using poly(o-
589 phenylenediamine)/hydrous zirconium oxide composite: equilibrium modeling, kinetic and
590 thermodynamic studies. *Environ Sci Pollut Res* 25, 26114–26134 (2018).
591 <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2566-1>
- 592 24 Menezes, R. A., Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., Neumann, R., Faulstich, F. R.
593 L., & Pergher, S. B. C. (2017). Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived
594 from kaolin waste from the Amazon. *Clay Minerals*, 52(01), 83–95.
595 doi:10.1180/claymin.2017.052.1.06
- 596 25 Liu, H., Kianfar, E. Investigation the Synthesis of Nano-SAPO-34 Catalyst Prepared by
597 Different Templates for MTO Process. *Catal Lett* (2020). [https://doi.org/10.1007/s10562-020-](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03333-6)
598 03333-6
- 599 26 Wondraczek L., Gao G., Moncke D., Selvam T., Kuhnt A., Schwieger W., Palles D.,
600 Kamitsos E.I. Thermal collapse of SAPO-34 molecular sieve towards a perfect glass. (2013)
601 *Journal of Non-Crystalline Solids*, 360 (1), pp. 36-40.
602 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.001>

- 27 Tafreshi, N., Sharifnia, S., & Moradi Dehaghi, S. Photocatalytic treatment of a multicomponent petrochemical wastewater by floatable ZnO/Oak charcoal composite: Optimization of operating parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103397>
- 28 Zhang, P., Chen, X., Leng, Y., Dong, Y., Jiang, P., & Fan, M. Biodiesel production from palm oil and methanol via zeolite derived catalyst as a phase boundary catalyst: An optimization study by using response surface methodology. *Fuel*. 2020; 272. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117680>
- 29 Muñoz, T. A.; Márquez, C.; Sastre, E. Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction. *Catalysis Today* (2012) 179(1) 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.038>
- 30 Li, M., Wang, Y., Bai, L., Chang, N., Nan, G., Hu, D., Wei, W. (2017). Solvent-free synthesis of SAPO-34 nanocrystals with reduced template consumption for methanol-to-olefins process. *Applied Catalysis A: General*, 531, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.005>
- 31 Bouzidi L., Boodhoo M., Humphrey K.L., Narine S.S. Use of first and second derivatives to accurately determine key parameters of DSC thermographs in lipid crystallization studies. (2005) *Thermochimica Acta*, 439 (1-2) , pp. 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.09.013>
- 32 Santos, P. Souza, Santos, H. Souza, & Toledo, S.P.. (2000). Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research*, 3(4), 104-114. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392000000400003>
- 33 Ondruška, J.; Hulan, T.; Sunitrová, I.; Csáki, Š.; Ľagód, G.; Struhárová, A.; Trník, A. Thermophysical Properties of Kaolin–Zeolite Blends up to 1100 °C. *Crystals* 2021, 11, 165. <https://doi.org/10.3390/cryst11020165>

Figure 1

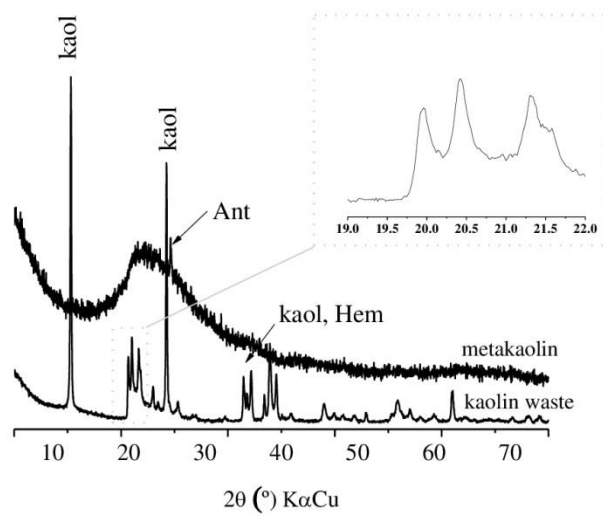
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 1.pdf](#)

Figure 2

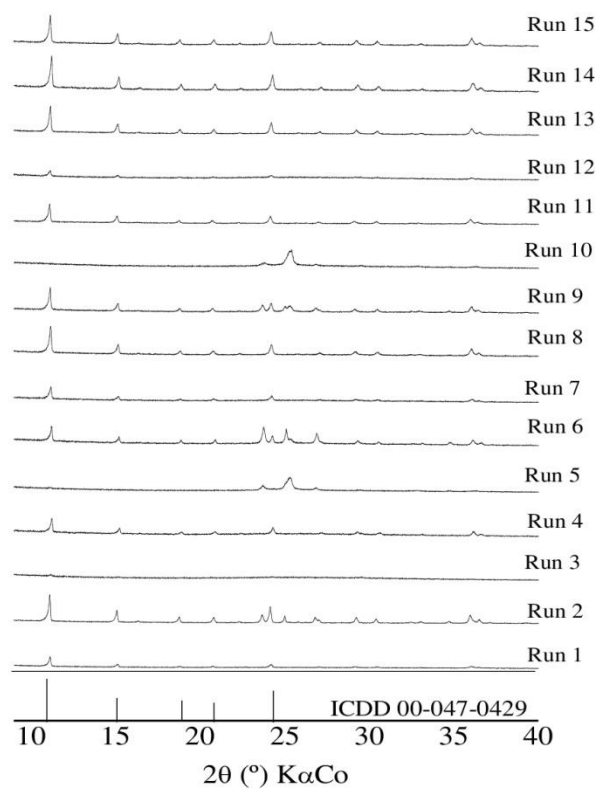
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 2.pdf](#)

Figure 3

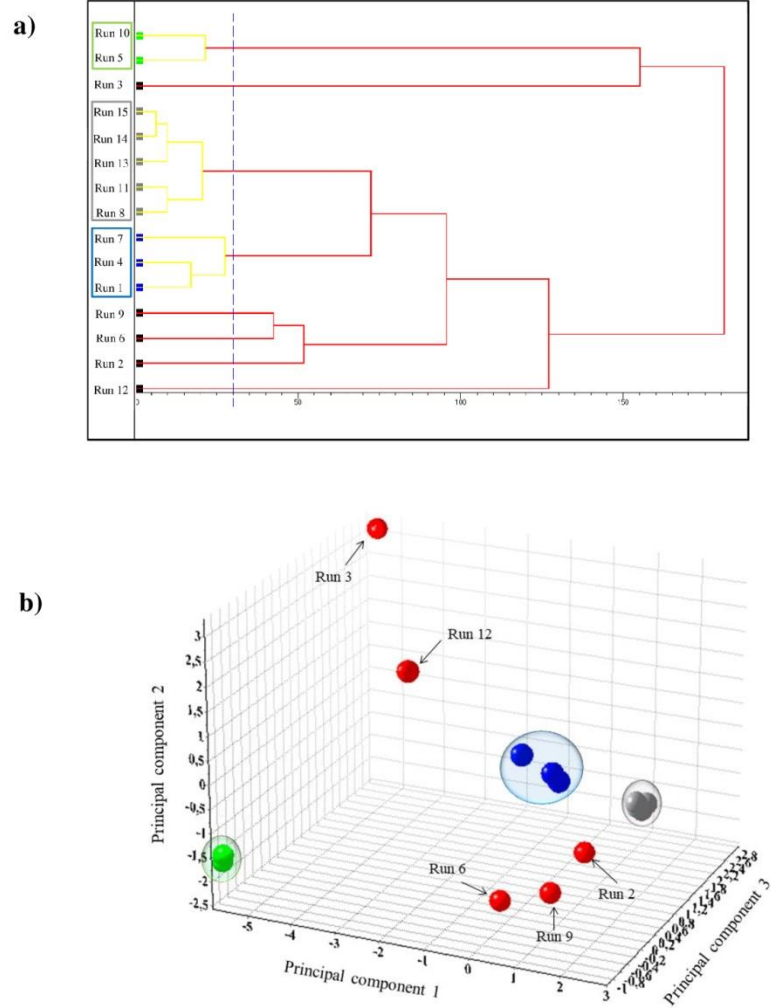
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 3.pdf](#)

Figure 4

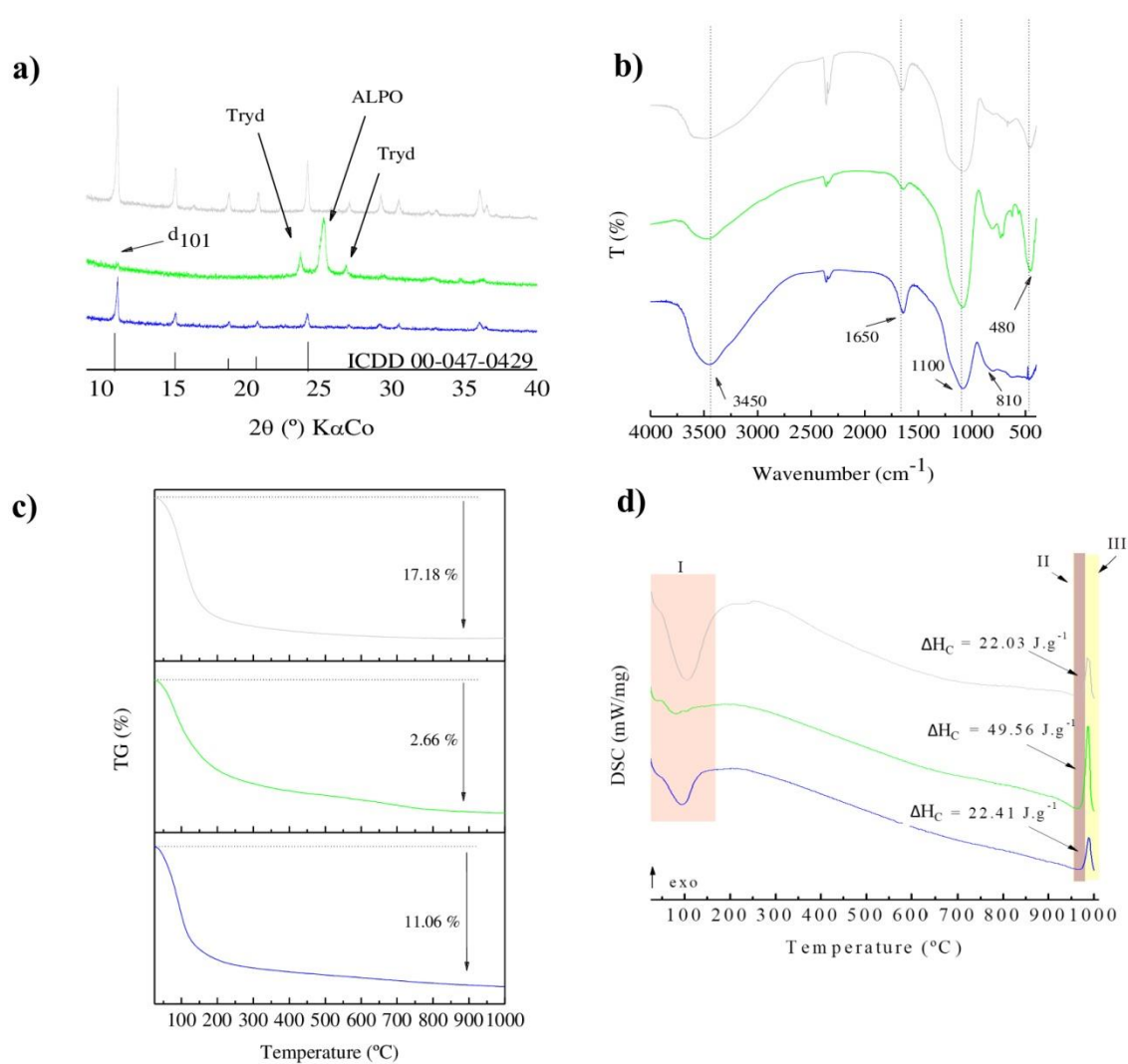
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 4.pdf](#)

Figure 5

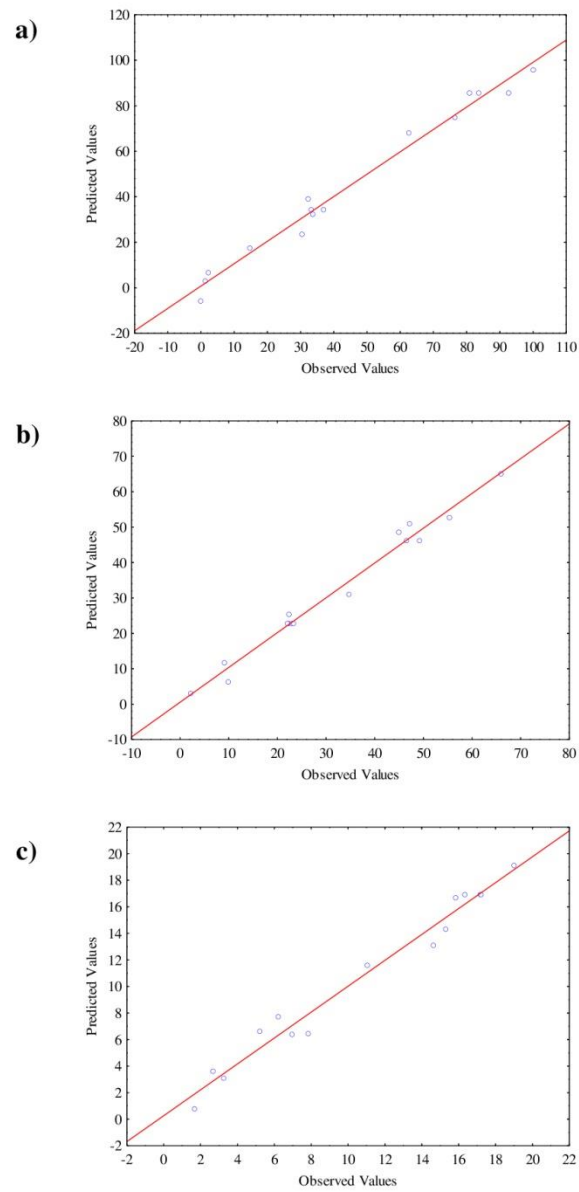
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 5.pdf](#)

Figure 6

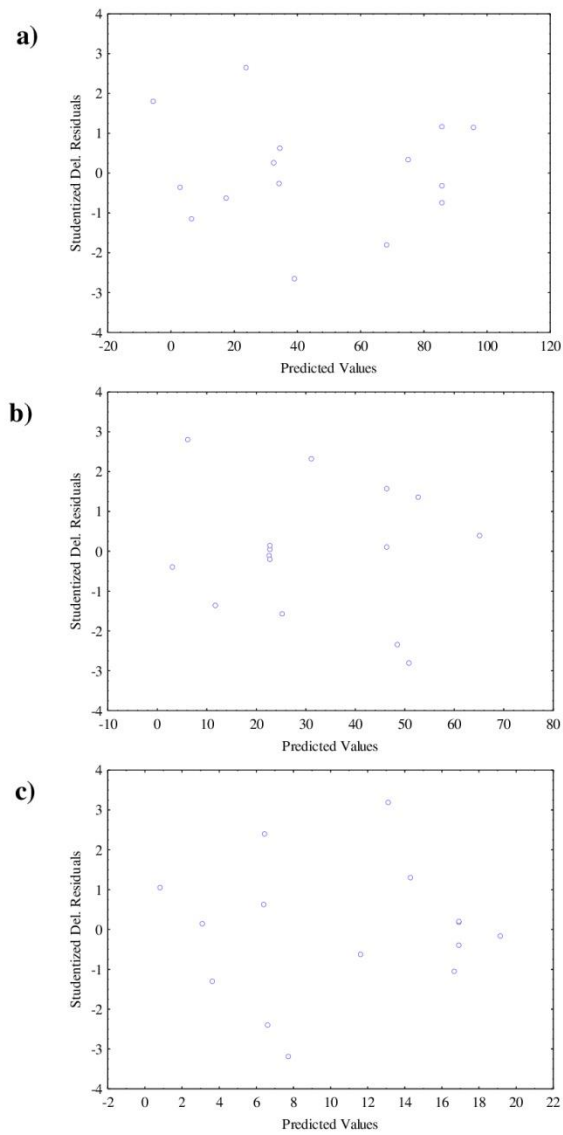
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 6.pdf](#)

Figure 7

[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 7.pdf](#)

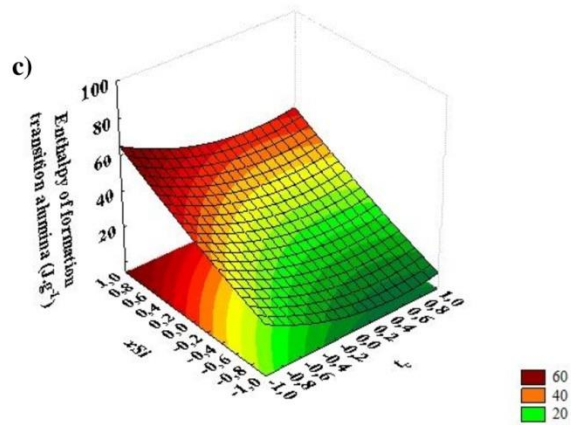
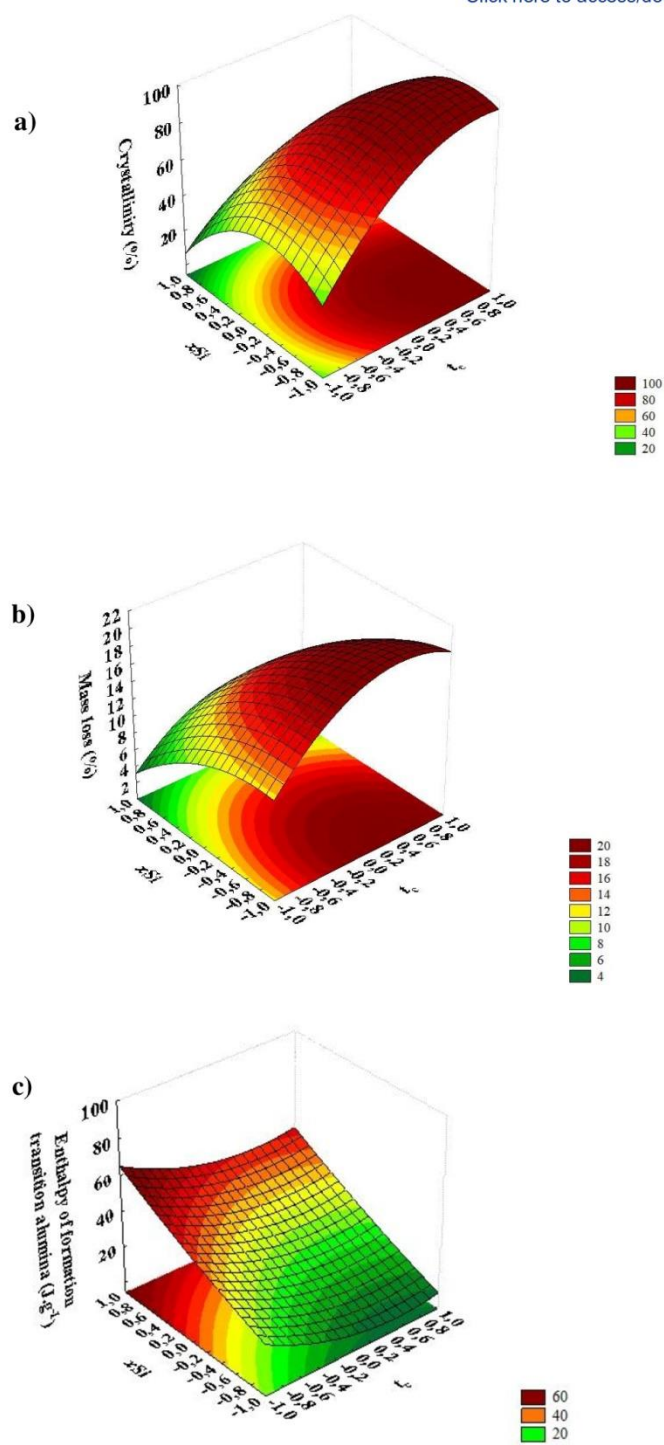


Figure 8

[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 8.pdf](#)

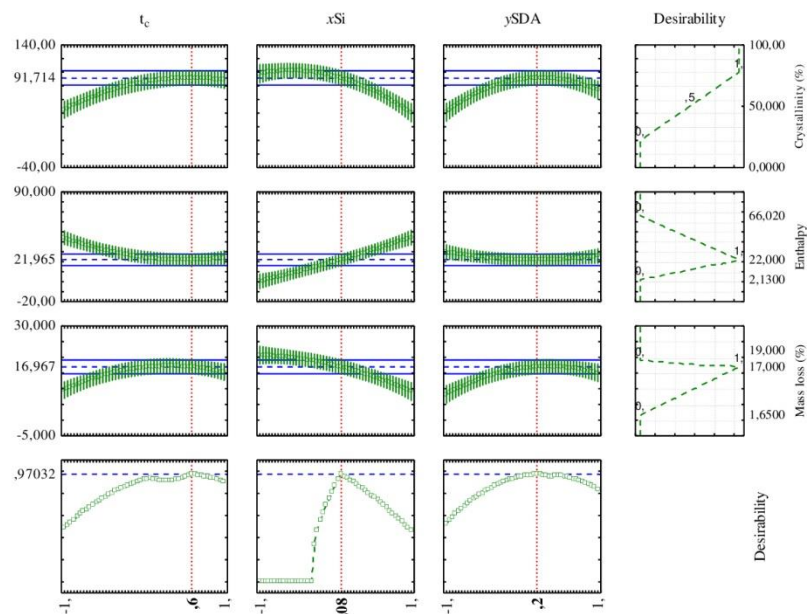


Figure 9

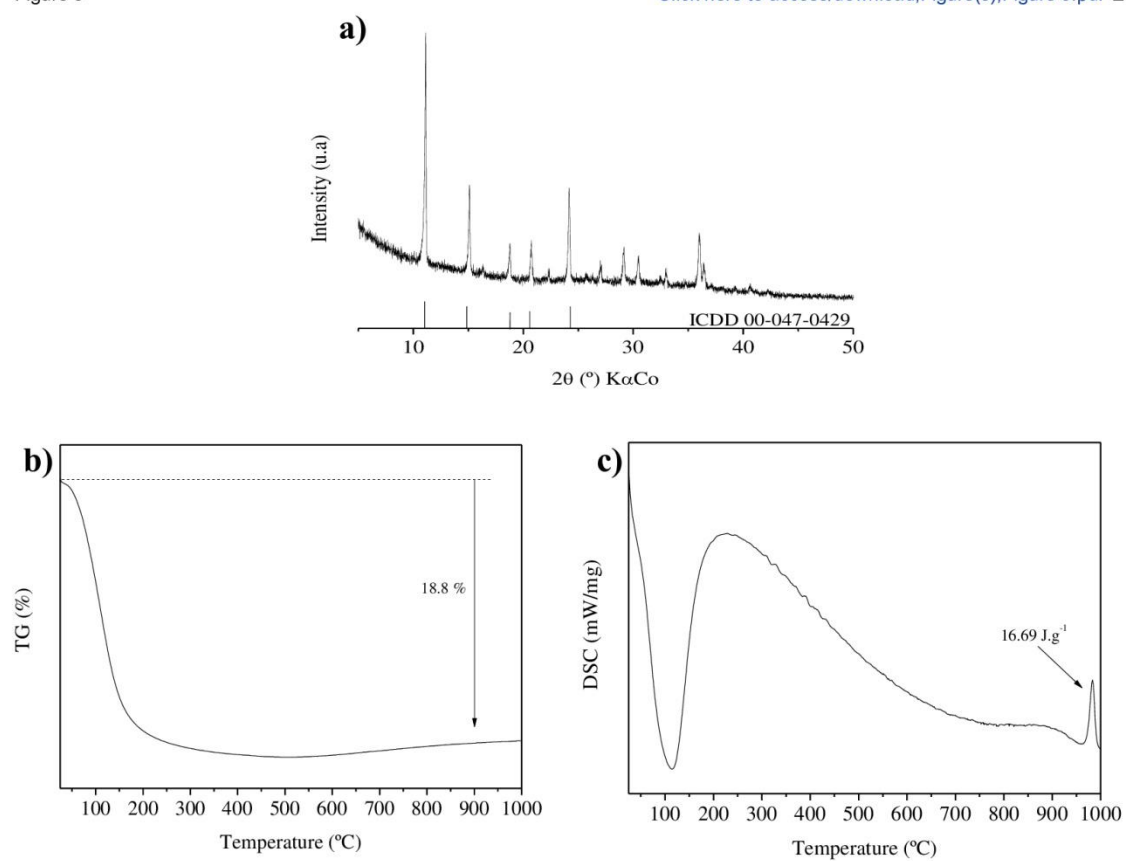
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 9.pdf](#)

Figure 10

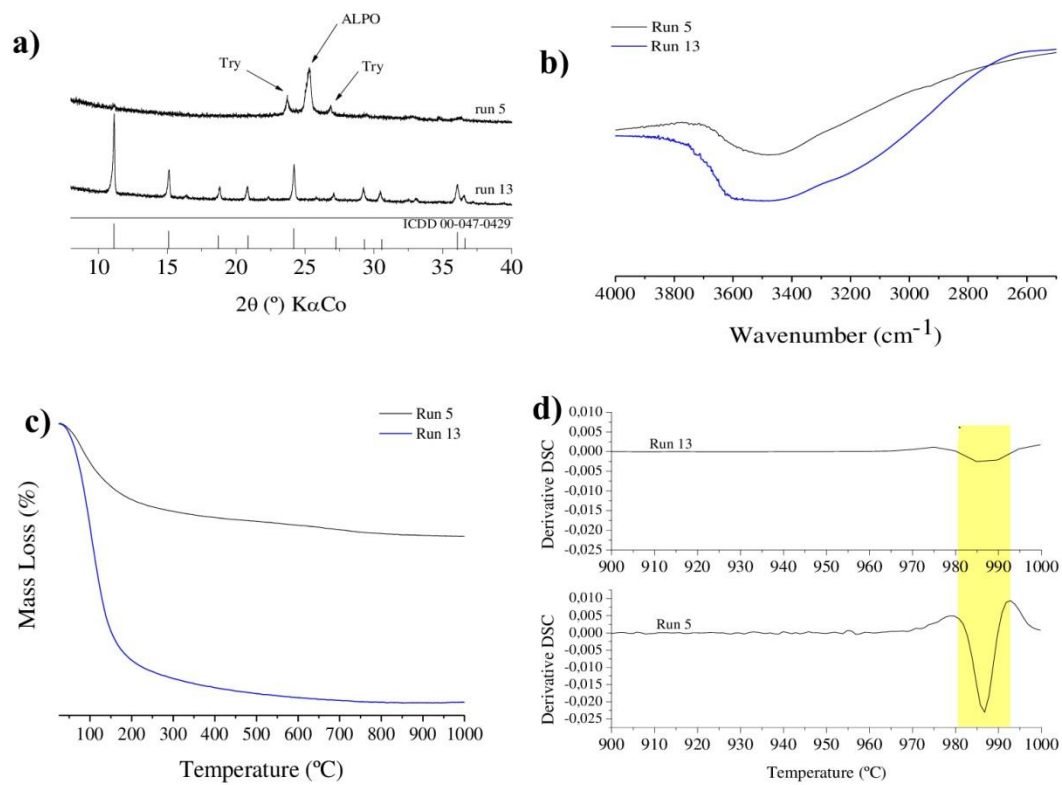
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 10.pdf](#)

Figure 11

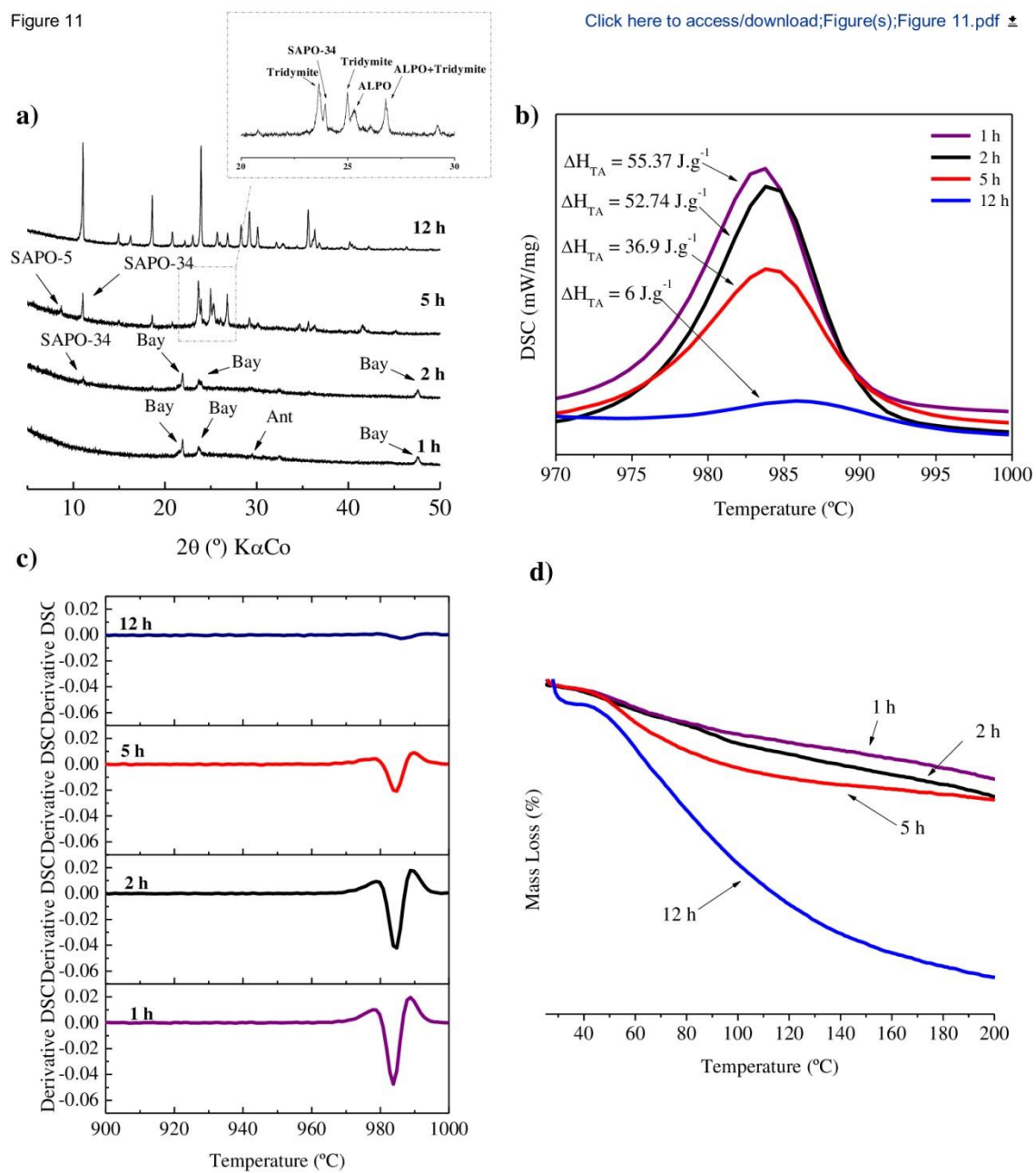
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 11.pdf](#)

Figure 12

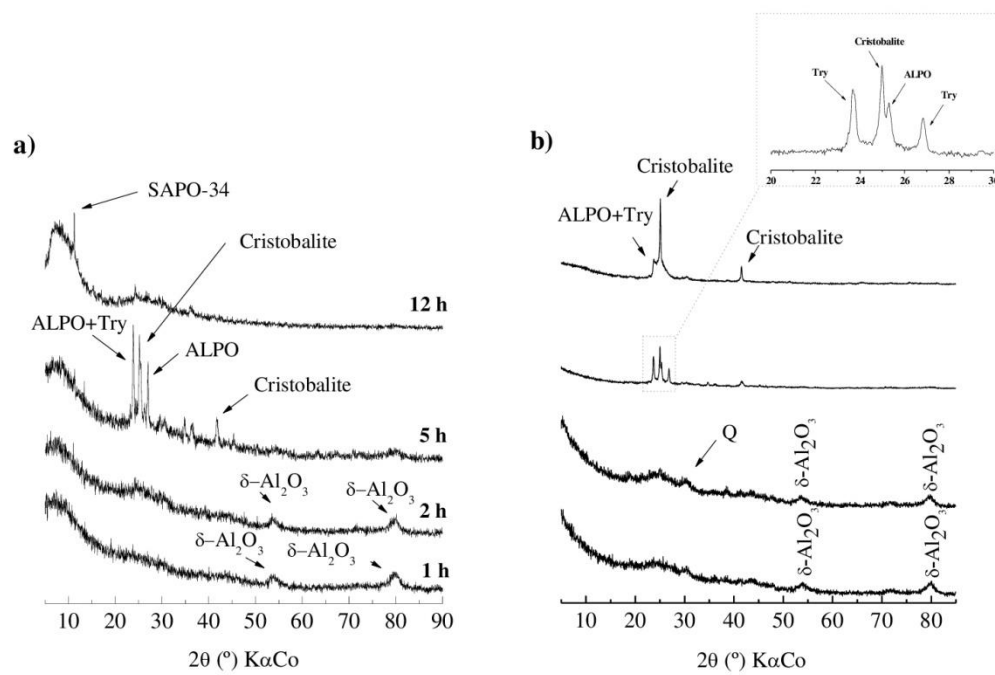
[Click here to access/download;Figure\(s\);Figure 12.pdf](#)

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. XRD diffractograms of the kaolin waste and metakaolin.

Figure 2. X-ray diffractograms of the synthesized samples.

Figure 3. a) Cluster analysis dendrogram depicting the discrimination among the groupings: cluster 1, blue; cluster 2, green; cluster 3, grey; b) Principal component analysis 3D plot.

Figure 4. Most representative = a) XRD runs: Tryd = tridymite; b) FTIR; c) TG analysis; d) DSC. cluster 1 (blue); cluster 2 (green); cluster 3 (grey).

Figure 5. Predicted vs. observed values for a) relative crystallinity (%), b) enthalpy of formation transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) and c) mass loss (%).

Figure 6. Studentized residuals plot: a) relative crystallinity (%), b) enthalpy of formation transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) and c) mass loss (%).

Figure 7. a) Response surface plots for relative crystallinity as a function of $xSiO_2$ and t_c ; b) Response surface plots for mass loss (%) as a function of $xSiO_2$ and t_c ; c) Response surface plots for enthalpy of formation transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) as a function of $xSiO_2$ and t_c .

Figure 8. Desirability function plot for the simultaneous optimization of the variables.

Figure 9. Product synthesized in ideal conditions, SAPO-34: a) XRD; b) TG; c) DSC.

Figure 10. Runs 13 and 5: a) XRD; b) FTIR; c) Mass loss (%); d) Derivative DSC curves runs 13 and 5.

Figure 11. Synthesis as a function of time: a) XRD; b) DSC exothermic peak ($\sim 985^\circ C$); c) Derivative DSC; d) Mass loss (%). Bay = Bayerite; Ant = Anatase.

Figure 12. a) XRD post-DSC; b) XRD of samples calcined at $1000^\circ C$ for 2 h. Try = Tridymite; $\delta-Al_2O_3$ = transition alumina; Q = Quartz.

Table1

[Click here to access/download;Table\(s\);Table 1.docx](#) 

Table 1. Original and coded variables

Independent variables	Coded variables	Levels		
		-1	0	+1
t_c	X_1	5	14.5	24
x_{SiO_2}	X_2	0.5	1.25	2
y_{SDA}	X_3	1	1.5	2

Table 2. Box-Behnken experimental design matrix

Standard	Coded variables			Original variables		
	X ₁	X ₂	X ₃	t _c (h)	xSiO ₂	ySDA
01	-1	-1	0	5	0.5	1.5
02	1	-1	0	24	0.5	1.5
03	-1	1	0	5	2	1.5
04	1	1	0	24	2	1.5
05	-1	0	-1	5	1.25	1
06	1	0	-1	24	1.25	1
07	-1	0	1	5	1.25	2
08	1	0	1	24	1.25	2
09	0	-1	-1	14.5	0.5	1
10	0	1	-1	14.5	2	1
11	0	-1	1	14.5	0.5	2
12	0	1	1	14.5	2	2
13	0	0	0	14.5	1.25	1.5
14	0	0	0	14.5	1.25	1.5
15	0	0	0	14.5	1.25	1.5

Table 3. Chemical composition of kaolin waste and Metakaolinite calculated

Composition (%)	Kaolin waste	Metakaolinite calculated
SiO ₂	47.3	55.5
Al ₂ O ₃	37.0	44.5
Fe ₂ O ₃	1.03	-
TiO ₂	0.83	-
LOI*	13.84	0

*LOI = Loss of ignition

Table 4. Box-Behnken experimental design matrix with original and coded variables and experimental results.

Run	Coded variables			Original variables			Experimental conditions		
	X ₁	X ₂	X ₃	t _c (h)	xSiO ₂	ySDA	C (%)	ΔH _{TA} (J.g ⁻¹)	Mass Loss (%)
1	-1	-1	0	5	0.5	1.5	33.24	22.41	11.06
2	1	-1	0	24	0.5	1.5	100	2.13	19
3	-1	1	0	5	2	1.5	2.30	66.02	3.25
4	1	1	0	24	2	1.5	33.55	46.56	6.95
5	-1	0	-1	5	1.25	1	1.39	49.16	2.66
6	1	0	-1	24	1.25	1	32.2	34.61	5.23
7	-1	0	1	5	1.25	2	30.4	45.02	7.83
8	1	0	1	24	1.25	2	76.36	22.42	15.29
9	0	-1	-1	14.5	0.5	1	37.0	9.07	14.62
10	0	1	-1	14.5	2	1	0	47.1	1.65
11	0	-1	1	14.5	0.5	2	62.54	9.97	15.83
12	0	1	1	14.5	2	2	14.79	55.35	6.21
13	0	0	0	14.5	1.25	1.5	92.65	22.03	17.18
14	0	0	0	14.5	1.25	1.5	83.512	22.94	17.2
15	0	0	0	14.5	1.25	1.5	80.91	23.28	16.32

C = relative crystallinity; ΔH_{TA} = enthalpy of formation of the transition alumina.

Table 5. Analysis of variance for crystallinity (%) from the Box-Behnken design.

Factor	SS	df	MS	F-value	p-value
X_1	3815.34	1	3815.337	100.3804	0.009816*
X_1^2	1256.67	1	1256.669	33.0626	0.028939*
X_2	4146.56	1	4146.559	109.0948	0.009042*
X_2^2	2302.31	1	2302.313	60.5732	0.016111*
X_3	1612.56	1	1612.564	42.4261	0.022768*
X_3^2	3813.49	1	3813.493	100.3319	0.009820*
X_1X_2	315.27	1	315.270	8.2947	0.102378
X_1X_3	56.89	1	56.889	1.4967	0.345755
X_2X_3	28.85	1	28.848	0.7590	0.475504
Lack of fit	211.91	3	70.638	1.8585	0.368599
Pure error	76.02	2	38.009		
Total	16727.89	14			

df = degrees of freedom; SS = sum of squares; MS = mean square;

*p-value <0.05 (statistically significant values)

Table6

[Click here to access/download;Table\(s\);Table 6.docx](#) Table 6. Analysis of variance for enthalpy of formation of the transition alumina ΔH_{TA} ($J.g^{-1}$) from the Box-Behnken design.

Factor	SS	df	MS	F-value	p-value
X_1	739.009	1	739.009	1769.234	0.000565*
X_1^2	331.829	1	331.829	794.420	0.001256*
X_2	3674.388	1	3674.388	8796.715	0.000114*
X_2^2	15.517	1	15.517	37.148	0.025879*
X_3	6.444	1	6.444	15.427	0.059129
X_3^2	114.656	1	114.656	274.494	0.003623*
X_1X_2	0.168	1	0.168	0.402	0.590716
X_1X_3	16.201	1	16.201	38.785	0.024827*
X_2X_3	13.506	1	13.506	32.333	0.029563*
Lack of fit	84.672	3	28.224	67.570	0.014619
Pure error	0.835	2	0.418		
Total	4957.726	14			

df = degrees of freedom; SS = sum of squares; MS = mean square;

*p-value <0.05 (statistically significant values)

Table 7. Analysis of variance for mass loss (%) from the Box-Behnken design.

Factor	SS	df	MS	F-value	p-value
X_1	58.6986	1	58.6986	232.5619	0.004272*
X_1^2	69.2267	1	69.2267	274.2738	0.003626*
X_2	225.2503	1	225.2503	892.4339	0.001119*
X_2^2	23.1693	1	23.1693	91.7961	0.010719*
X_3	55.1250	1	55.1250	218.4033	0.004547*
X_3^2	85.6922	1	85.6922	339.5095	0.002932*
X_1X_2	4.4944	1	4.4944	17.8067	0.051831
X_1X_3	5.9780	1	5.9780	23.6847	0.039723*
X_2X_3	2.8056	1	2.8056	11.1158	0.079396
Lack of fit	12.4421	3	4.1474	16.4317	0.057911
Pure error	0.5048	2	0.2524		
Total	522.0196	14			

df = degrees of freedom; SS = sum of squares; MS = mean square;

*p-value <0.05 (statistically significant values)

Table8

[Click here to access/download;Table\(s\);Table 8.docx](#)

Table 8. Parameters assumed in the global desirability function.

Response variables	Parameters assumed in optimization			
Crystallinity (%)	100 (1)	67 (0.5)	0 (0)	
Enthalpy of formation transition alumina ΔH_{TA} (J.g ⁻¹)	66.02 (0)	22 (1)	2.13 (0)	
Mass loss (%)	1.65 (0)	17 (1)	19 (0)	

(0) unacceptable values and (1) acceptable values for the desirability function