



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LARA ROCHA RAMOS

**ZEÓLITA 4A CRESCIDA SOBRE FIBRA CERÂMICA PARA O ABRANDAMENTO
DE ÁGUAS**

FORTALEZA

2022

LARA ROCHA RAMOS

ZEÓLITA 4A CRESCIDA SOBRE FIBRA CERÂMICA PARA O ABRANDAMENTO DE
ÁGUAS

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

Co-orientadora: Ma. Conceição Regina Fernandes Alves.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R144z Ramos, Lara Rocha.
Zeólita 4A crescida sobre fibra cerâmica para o abrandamento de águas / Lara Rocha Ramos. – 2022.
41 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

Coorientação: Ma. Conceição Regina Fernandes Alves.

1. Zeólita. 2. Fibra cerâmica. 3. Hierarquização. 4. Abrandamento de água. I. Título.

CDD 540

LARA ROCHA RAMOS

ZEÓLITA 4A CRESCIDA SOBRE FIBRA CERÂMICA PARA O ABRANDAMENTO DE
ÁGUAS

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ma. Ingrid Aragão Lima Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha mãe.

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Marijara, e minha avó, Fátima. Esta conquista não seria possível sem a criação e o apoio de vocês durante estes 24 anos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento da pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Nanoestruturados – LMN, em especial Armando, Édipo e Ingrid, pela assistência fornecida durante a realização do trabalho.

Aos meus amigos da turma de 2018: Sabrina, Daniel, Michel, Jota, Manu, Dayane, Isabele, Isabelly, Vitória Barreto, Vitória Sena e Wagner. Encarar a graduação não foi fácil, mas sem o suporte de vocês teria sido impossível.

Ao maior de todos os feras, Nicholas. Obrigada, meu amigo, por estar fechado comigo desde o início e me ajudar a trilhar este caminho tão tortuoso que escolhemos.

À minha querida e brilhante co-orientadora e amiga, Conceição. Obrigada por sempre acreditar em mim e no meu potencial enquanto pesquisadora. Eu não poderia ter sido melhor orientada! Realizar este trabalho não teria sido possível sem o seu auxílio.

Aos meus parceiros de vida, Eeve e Mathnip. Obrigada por me estenderem a mão todas as vezes que precisei.

Aos grupos Sunflower e Glow Up, em especial Gabs, Mendes, Paulo, Patheus, Fernando, Vitim, Veida, Isadora, Izumy, Edinara, Keullyane e Rebequinha. Obrigada por me contagiarem tantas vezes com a arte de vocês.

À minha protegida, Wanessinha. Obrigada por me receber sempre de coração e braços abertos, até quando eu não estive disponível para fazer o mesmo.

A todos aqueles que, com imenso pesar, precisei deixar ir durante o período da graduação, em especial meu pai, Tarcísio (*In Memoriam*) e meu avô, Roberto (*In Memoriam*). Espero que, de onde estejam, possam comemorar esta conquista que é tanto de vocês quanto minha.

Por fim, aos meus amigos do grupo XLC: Archie, Bia, Breno, Chris, Gigi, Marlos, Matheus, Miguel, Patrícia, Ramon, Welly e Wes. Obrigada por serem casa para mim por tanto tempo. Eu amo vocês.

“Tinha me esquecido de coisas tão simples e óbvias... Eu não estou lutando sozinho.” – Asahi Azumane.

RESUMO

As zeólitas constituem uma classe especial de materiais microporosos com uma estrutura composta por sistemas de poros bem definidos que apresenta elevada estabilidade química e alta capacidade de troca catiônica. Essas propriedades as tornam materiais com elevado potencial para processos de abrandamento de água, nos quais é feita a remoção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Contudo, devido à natureza policristalina desses materiais, isto é, sua forma em pó, a maioria de suas aplicações demanda compactação na forma de, por exemplo, *pellets*, o que acarreta em restrições de transferências de massa que comprometem seu desempenho. Dentre as estratégias que despontam como alternativas para vencer essas barreiras, merece destaque a hierarquização de estruturas zeolíticas, que pode ocorrer a partir do crescimento destas sobre estruturas pré-formadas. Neste trabalho, foi realizada a cristalização da zeólita 4A sobre a superfície da fibra de rocha, um tipo de fibra cerâmica, gerando um material microporoso com características hierárquicas. A caracterização foi conduzida por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A avaliação do desempenho do material quanto a sua capacidade de abrandamento foi realizada por meio de ensaios em coluna utilizando soluções de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . Os resultados obtidos indicaram que a síntese do material foi bem-sucedida, com as características da zeólita 4A preservadas e com cristais bem distribuídos sobre a estrutura da fibra. A zeólita hierárquica foi eficiente nos processos de abrandamento e apresentou capacidade de regeneração significativa.

Palavras-chave: Zeólita. Fibra cerâmica. Hierarquização. Abrandamento de água.

ABSTRACT

Zeolites constitute a special class of microporous materials with a structure composed of well-defined pore systems, which have high chemical stability and high cation exchange capacity. These properties make them materials with high potential for water softening processes, in which Ca^{2+} and Mg^{2+} ions are removed. However, due to the polycrystalline nature of these materials, i.e., their powdered form, most of their applications demand compaction in the form of, for example, pellets, which leads to restrictions on mass transfers that compromise their performance. Among the strategies that emerge as alternatives to overcome these barriers, it is worth mentioning the hierarchy of zeolitic structures, which can occur from their growth on preformed structures. In this work, 4A zeolite was crystallized on the rock fiber surface, generating a microporous material with hierarchical characteristics. The characterization was carried out using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The evaluation of the performance of the material in terms of its softening capacity was carried out through column tests using Ca^{2+} and/or Mg^{2+} solutions. The results obtained indicated that the synthesis of the material was successful, with the characteristics of zeolite 4A preserved and crystals well distributed over the fiber structure. The hierarchical zeolite was efficient in the softening processes and showed significant regeneration capacity.

Keywords: Zeolite. Ceramic fiber. Hierarchization. Water softening.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do procedimento de síntese da zeólita 4A convencional.	18
Figura 2 – Fluxograma do procedimento de tratamento da fibra de rocha.....	19
Figura 3 – Representação esquemática do procedimento de síntese da zeólita hierárquica a partir da fibra de rocha.	20
Figura 4 – Sistema de abrandamento em fluxo. Em (a), observa-se o béquer contendo a solução de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . Em (b), vê-se a bomba peristáltica e, em (c), a coluna contendo a zeólita hierárquica.	21
Figura 5 – Fluxograma da etapa de regeneração da zeólita hierárquica.....	22
Figura 6 – Aspectos físicos dos materiais. Em (a), observa-se a fibra de rocha não tratada. Já em (b), vê-se a fibra de rocha após tratamento e calcinação. Em (c), tem-se a zeólita hierarquizada e, em (d), a zeólita 4A convencional.	23
Figura 7 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras FRC, FRE e FR.	24
Figura 8 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras ZA, ZH e FRC.	26
Figura 9 – Micrografias eletrônicas da amostra de zeólita 4A hierarquizada (ZH). Em (a), é possível observar cristais de hábito cristalino cúbico; em (b), observa-se o recobrimento de zeólita 4A sobre as fibras cerâmicas. Em (c), tem-se a cobertura homogênea das fibras e, em (d), vê-se os vazios existentes entre as fibras.	28
Figura 10 – Efeito da variação da massa da amostra ZH nos ensaios de abrandamento.....	29
Figura 11 – Desempenho da amostra ZH nos ensaios de abrandamento em sucessivos ciclos de regeneração.....	30
Figura 12 – Concentração de Ca^{2+} após passagem de 100,0 mL de solução $102,9 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca^{2+} por coluna de 1000 mg de zeólita hierárquica.	31
Figura 13 – Efeito do pH da solução na capacidade de abrandamento da amostra ZH.	32
Figura 14 – Concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} em soluções com razão 1:1, 1:3, 3:1 e somente Mg^{2+}	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação da água de acordo com sua dureza total em função da concentração equivalente de CaCO_3	14
Tabela 2 – Tentativa de atribuição do número de onda das bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras FR, FRE e FRC.....	25
Tabela 3 – Tentativa de atribuição do número de onda das bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras ZA, ZH e FRC.	27
Tabela 4 – Capacidade de abrandamento de soluções contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} em diferentes proporções.	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4DR	Anel duplo de quatro membros
EDTA	Ácido etilenodiaminatetracético
FR	Fibra de rocha
FRC	Fibra de rocha calcinada
FRE	Fibra de rocha seca em estufa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OR	Osmose Reversa
PGQuim	Programa de Pós-Graduação em Química
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFC	Universidade Federal do Ceará
ZA	Zeólita 4A convencional
ZH	Zeólita hierárquica

LISTA DE SÍMBOLOS

Ca^{2+}	Íon cálcio
Mg^{2+}	Íon magnésio
CaCO_3	Carbonato de cálcio
Al^{3+}	Íon alumínio
Si	Silício
Al	Alumínio
SiO_2	Dióxido de silício
Al_2O_3	Óxido de alumínio
CaO	Óxido de cálcio
NaAlO_2	Aluminato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na_2SiO_3	Metassilicato de sódio
HNO_3	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorídrico
KBr	Brometo de potássio
NH_4Cl	Cloreto de amônio
NH_4OH	Hidróxido de amônio
NaCl	Cloreto de sódio
v_{ass}	Estiramento assimétrico
v_{s}	Estiramento simétrico
δ	Deformação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 METODOLOGIA	18
3.1 Síntese da zeólita 4A	18
3.2 Tratamento da fibra de rocha	19
3.3 Crescimento <i>in situ</i> da zeólita 4A sobre fibra de rocha	19
3.4 Caracterização	20
3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	20
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	20
3.5 Ensaaios de abrandamento	20
3.5.1 Influência da massa	21
3.5.2 Capacidade de regeneração	22
3.5.3 Influência do pH	22
3.5.4 Influência da seletividade	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Características físicas dos materiais	23
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	24
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
4.4 Ensaaios de abrandamento	29
4.4.1 Teste de variação das massas.....	29
4.4.2 Teste de regeneração	29
4.4.3 Teste de variação do pH	30
4.4.4 Teste de seletividade.....	32
5 CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Embora a água esteja presente na Terra em quantidade considerável, cobrindo cerca de 73% de sua superfície, apenas em torno de 3% desta é de água doce e, dessa parcela, 70% está localizada em geleiras, 29% em reservas hídricas subterrâneas e somente 1% em rios, lagos e zonas pantanosas [1,2]. Os diversos setores de nossa sociedade como o industrial, energético, agrícola e urbano, são direta e altamente dependentes da água [3].

Apesar de ser um recurso natural renovável, o fornecimento de água engloba sistemas complexos de captura, tratamento e distribuição. Somado a isso, várias mudanças ambientais antropogênicas como altos indicadores de poluição, longos períodos de estiagem ao redor do globo, crescimento populacional e devastação de florestas transformaram a demanda por água de qualidade em um dos maiores desafios da sociedade moderna [4–9]. Dessa forma, ações voltadas para a gestão sustentável desse recurso tornaram-se de extrema importância.

A dureza, propriedade que se relaciona com a alta concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) [10–12], é uma questão ambiental em diferentes países ao redor do mundo [13,14]. Águas subterrâneas provenientes de localidades onde há o predomínio de rochas calcárias, sedimentares ou minerais ricos em cálcio e magnésio costumam apresentar altas quantidades destes cátions [15]. A elevada concentração desses íons dissolvidos em água acarreta em vários problemas como corrosão e entupimentos de tubulações [16,17]. O tratamento da água dura consiste na captura ou troca dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , e é chamado de abrandamento [18].

A Tabela 1 apresenta a classificação da água de acordo com sua dureza total, isto é, em função da concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3) presente.

Tabela 1 – Classificação da água de acordo com sua dureza total em função da concentração equivalente de CaCO_3 .

Classificação da água	CaCO_3 (mg L⁻¹)
Macia	0 – 50
Moderadamente macia	50 – 100
Ligeiramente dura	100 – 150
Moderadamente dura	150 – 200
Dura	200 – 300
Muito dura	> 300

Fonte: Al-Hadidi; Al Kharabsheh; Ta'any (2013, p. 370) [19].

Considerando a importância de se assegurar a distribuição sustentável de água potável [20], várias tecnologias de abrandamento de água estão disponíveis e variam em termos de redução de dureza, consumo de água, requisitos de manutenção, produção de resíduos e custos [21]. Métodos comuns de abrandamento incluem a osmose reversa (OR), precipitação, processos termoquímicos e sistemas de troca iônica [18].

Uma das principais técnicas de abrandamento de água é a OR, que é adotada em cerca de 80% das usinas de dessalinização por sua alta seletividade [22,23]. No entanto, a tecnologia de OR, quando aplicada na dessalinização de águas salobras, é limitada pela precipitação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na forma de carbonatos na superfície da membrana, causando fenômenos de incrustação e, conseqüentemente, redução da capacidade de permeação da água, diminuindo a vida útil da membrana e aumentando os custos de tratamento da água [22,24–26]. A fim de solucionar esse problema, processos auxiliares que podem melhorar o desempenho da dessalinização estão sendo explorados [20,27].

Nesse sentido, a troca iônica aparece como um método interessante, visto que oferece várias vantagens, como alta eficiência, elevada seletividade, baixos teores de resíduos gerados, baixo custo e, sobretudo, a possibilidade de regeneração do agente ativo [28]. Definir o material que virá a ser utilizado em processos de abrandamento por meio da troca iônica é uma etapa fundamental, pois ele estará diretamente ligado ao desempenho da técnica. Diferentes tipos de materiais têm sido estudados para essa aplicação, dentre os quais destacam-se os materiais porosos [29,30].

Os materiais porosos desempenham papéis significativos em nossas atividades diárias, sendo empregados em áreas importantes como catálise, separação, biomedicina, energia, isolamento e sensores [31–33]. Essa versatilidade é resultado da presença de vazios, chamados de poros, em sua estrutura conferindo diversas propriedades [34–36]. O desempenho

desses materiais pode ser afetado pelas características de seus poros [32], como tamanho e distribuição. Deste modo, o desenvolvimento de materiais porosos avançados com estruturas bem definidas tem atraído a atenção da comunidade científica [37,38].

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) categoriza os materiais porosos em três grupos com base no diâmetro dos poros: macroporo, com tamanho de poro maior que 50 nm, mesoporos, com tamanho de poro entre 2 – 50 nm e microporo, que apresenta tamanho de poro inferior que 2 nm [39,40]. Este último apresenta uma subclassificação, ultramicroporos, para definir materiais com tamanho de poro menor que 0,7 nm, e supermicroporos para materiais com tamanho de poro entre 0,7 – 2,0 nm.

Atualmente, uma vasta gama de estratégias químicas e físico-químicas podem ser adotadas a fim de sintetizar materiais microporosos com características bem definidas, tais como porosidade regular, acidez e elevada área superficial [41]. Dentre os numerosos materiais microporosos, destacam-se as zeólitas, que são aluminossilicatos porosos e cristalinos que podem ser naturais e sintéticos [42,43]. Esses materiais têm grande potencial nos processos de abrandamento de água, dadas algumas de suas propriedades, tais como porosidade elevada, alta seletividade, alta área superficial específica, resistência mecânica e térmica e capacidade de troca iônica [44].

As zeólitas são polímeros inorgânicos cristalinos hidratados constituídos por tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) ligados entre si por átomos de oxigênio, formando uma estrutura tridimensional [45,46]. Devido à natureza de trivalência do íon alumínio (Al^{3+}) cada tetraedro AlO_4^- presente na estrutura zeolítica gera uma carga negativa na estrutura que é equilibrada por um cátion de compensação [47,48,49].

Sua eficiência em processos como abrandamento está sujeita, essencialmente, à capacidade de troca iônica, sendo esta superior para zeólitas que possuem uma baixa razão Si/Al. A zeólita 4A, ou NaA, possui razão Si/Al próxima a 1 e, desta forma, apresenta-se como uma alternativa interessante [50,51].

As zeólitas, ainda que possuam um sistema de microporos bem definidos em sua estrutura cristalina, apresentam limitações difusionais consideráveis, principalmente por se tratar de um material policristalino, já que seu aspecto físico dá-se na forma de pó [13,45,52]. Dessa maneira, para a maioria das aplicações, faz-se necessária a compactação das zeólitas, normalmente no formato de *pellets*. Entretanto, como o contato das espécies de interesse se restringe apenas à superfície da zeólita compactada, esse processo limita seu acesso aos sítios ativos do material zeolítico. A modificação do material pela adição de uma segunda classe de poros pode resultar em uma estrutura distinta, adequada para superar o acesso limitado aos

sítios ativos, que favorece a difusão do material de interesse [53,54]. Assim, a combinação de diferentes graus de porosidade originando um material poroso hierárquico é desejável para a otimização de seu desempenho [55].

O conceito de hierarquização vem sendo amplamente explorado [56], pois esse método, além de promover a facilitação do processo de difusão do agente de interesse, devido à baixa aglomeração de partículas, ainda diminui a perda de massa verificada nas etapas de regeneração do material [57,58]. Há diferentes rotas sintéticas que dão base para a introdução de porosidade secundária junto a zeólitas [55,59]. Uma estratégia consiste em incorporar cristais de zeólita em um suporte, que pode ser orgânico, como quitosana [60–63] e celulose [64–66], ou inorgânico, como é o caso das fibras minerais [51,67].

A fibra de rocha, ou lã de rocha, é a principal fibra mineral utilizada no mundo, sendo constituída de fibras finas e entrelaçadas, produzidas pela fiação de rochas derretidas em alta velocidade, semelhante ao algodão doce [68]. Este material possui baixa densidade, o que o torna um excelente isolante acústico e térmico [69], além de ser altamente resistente ao fogo [70,71].

Devido as suas propriedades, a fibra de rocha começou a ser rapidamente desenvolvida e aplicada industrialmente como material isolante no século XX [72]. Atualmente, essa fibra mineral é amplamente utilizada como material de construção [73] e de isolamento de tubos [74], representando mais de 50% da parcela de materiais isolantes do mundo [75,76].

A composição química da fibra de rocha é altamente dependente do seu processo de fabricação. Cada fábrica utiliza diferentes matérias-primas com base em sua preferência e uso pretendido. Dessa forma, uma categorização geral das propriedades da fibra de rocha pode parecer muito difícil. Entretanto, após uma análise minuciosa, determinou-se que a maioria das fibras de rocha são constituídas de três principais componentes: dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), e óxido de cálcio (CaO) [68,77,78].

Nesse contexto, este trabalho visa a preparação de um material poroso hierarquicamente estruturado, desenvolvido a partir do crescimento de cristais da zeólita 4A sobre a superfície da fibra de rocha, e a análise de seu potencial no processo de abrandamento de águas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar zeólita do tipo 4A suportada sobre fibras cerâmicas por meio de processo de crescimento *in situ* e avaliar seu desempenho no processo de abrandamento de água dura.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a zeólita 4A a partir da dissolução parcial de fibra de rocha, por rota hidrotérmica;
- Promover o recobrimento de fibras cerâmicas com cristais de zeólita 4A;
- Realizar caracterização morfológica e espectroscópica dos materiais obtidos, valendo-se das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar o desempenho do material zeolítico no abrandamento de soluções que simulam a água dura.

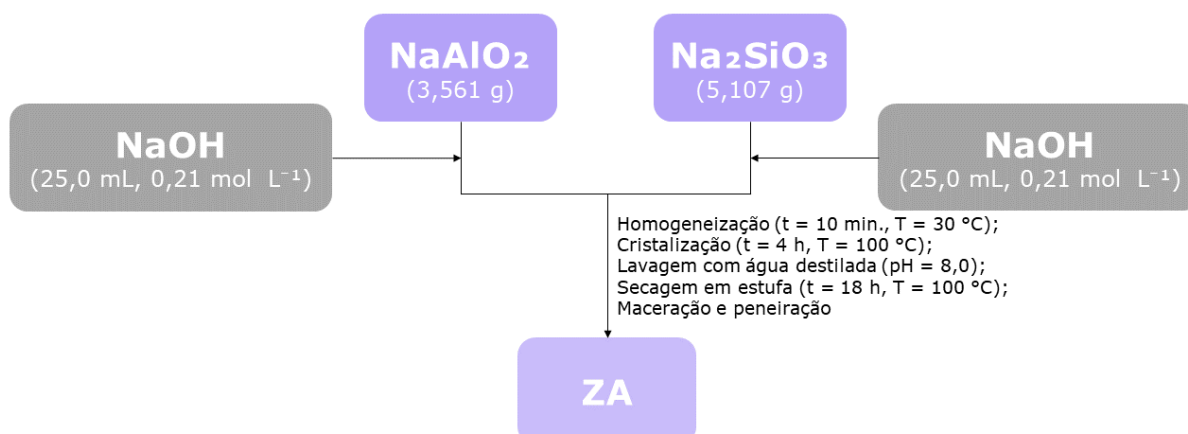
3 METODOLOGIA

A zeólita 4A foi sintetizada via rota hidrotérmica a partir da dissolução parcial da fibra de rocha e o material preparado foi caracterizado utilizando diferentes técnicas para avaliar suas propriedades morfológicas e espectroscópicas. A zeólita hierárquica obtida foi aplicada em processos de abrandamento de água, em que seu desempenho foi avaliado considerando a massa de zeólita, capacidade de regeneração, pH e influência da seletividade. Nas seções seguintes, os procedimentos experimentais são descritos em detalhes.

3.1 Síntese da zeólita 4A

Foram dissolvidos 3,561 g de aluminato de sódio (NaAlO_2) em 25,0 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. Logo após, 5,107 g de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) foram dissolvidos em 25,0 mL de solução de NaOH $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se então a solução de Na_2SiO_3 à solução de NaAlO_2 , observando-se a formação de um precipitado branco e viscoso. Em seguida, agitou-se a mistura formada por dez minutos, até completar a homogeneização e, então, transferiu-se o gel obtido para um reator de Teflon acoplado a uma autoclave de aço inoxidável de capacidade de 72 mL. Levou-se a solução à estufa para aquecer a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e, em seguida, resfriou-se o sistema até a temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C}$). Por fim, lavou-se o material obtido até $\text{pH} = 8,0$ e secou-se em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 18 h. A sequência experimental é representada no fluxograma mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma do procedimento de síntese da zeólita 4A convencional.



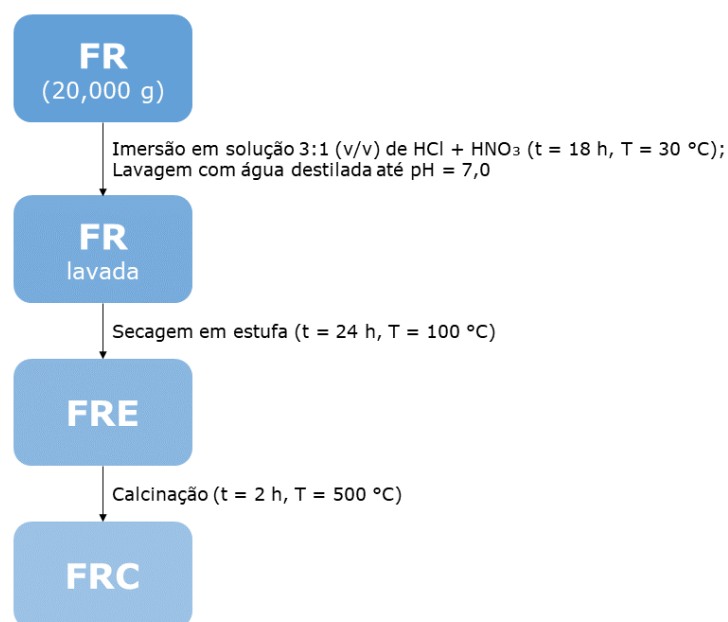
Fonte: A autora (2022).

3.2 Tratamento da fibra de rocha

A amostra de fibra de rocha utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Biolã, compactada no formato de folhas com dimensões de 1200 mm × 600 mm × 2,5 mm, aproximadamente.

Submergiram-se 20,000 g de fibra de rocha em solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) na proporção de 1:3 (v/v) por um período de 18 h, à temperatura ambiente, para a remoção de impurezas metálicas [79]. Em seguida, lavou-se a fibra com água destilada até $\text{pH} = 7,0$ e secou-se a mesma em estufa a 100 °C durante 24 h. Por fim, objetivando a remoção de material orgânico presente na fibra [79], calcinou-se a amostra a 500 °C por 2 h. O procedimento experimental está descrito na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma do procedimento de tratamento da fibra de rocha.

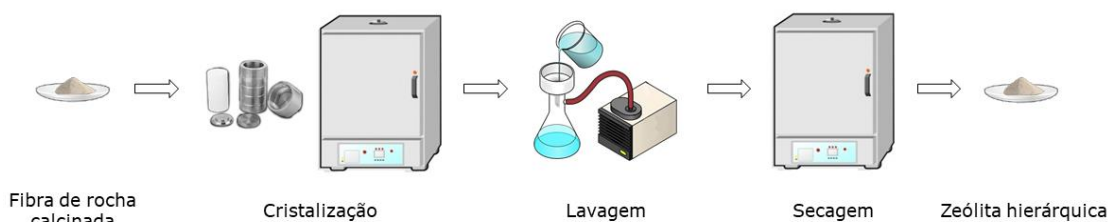


Fonte: A autora (2022).

3.3 Crescimento *in situ* da zeólita 4A sobre fibra de rocha

Deixou-se a fibra de rocha tratada e calcinada em contato com solução de NaOH 3,0 mol L^{-1} na proporção de 1:12 (m/v) em um reator de Teflon, acoplado a uma autoclave de aço inoxidável, por 4 h, a 95 °C. Utilizando-se de um sistema de filtração a vácuo composto por kitassato, bomba de vácuo e funil de Büchner, lavou-se o material obtido com água destilada até alcançar $\text{pH} = 7,0$. Finalmente, levou-se a amostra para secagem em estufa a 100 °C por 18 h. A representação esquemática da síntese da zeólita 4A a partir da fibra de rocha está descrita na Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática do procedimento de síntese da zeólita hierárquica a partir da fibra de rocha.



Fonte: A autora (2022).

3.4 Caracterização

O material obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

As análises de IV foram realizadas em um equipamento Shidmadzu IRTracer-100 da Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará (PGQuim – UFC). As amostras foram dispersas em pastilhas de KBr e analisadas na faixa de varredura entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

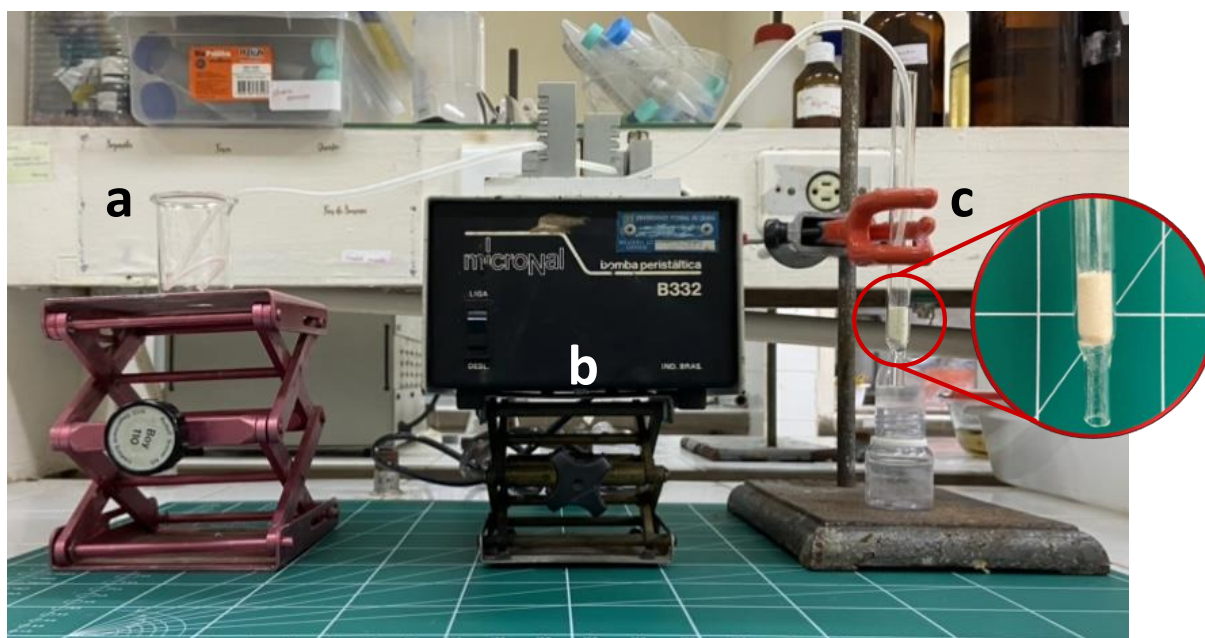
As análises de MEV foram realizadas em microscópio Quanta 450 FEG-FEI, com tensão de aceleração de feixe eletrônico de 20,0 kV e detectores de elétrons secundários e de energia dispersiva de raios-X. As amostras foram previamente preparadas em fita de carbono em suportes de alumínio, revestidos com uma camada de ouro de 1 – 5 nm em atmosfera de argônio e sob vácuo, utilizando equipamento Quorum Q150T ES. As análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará – UFC.

3.5 Ensaios de abrandamento

Realizou-se a análise do desempenho dos materiais obtidos em processos de abrandamento de água por meio de ensaios em leito fixo, seguindo a metodologia de Oliveira et al. (2022, p. 18) [51], com pequenas modificações. Os materiais obtidos foram acomodados em colunas de vidro de 150 mm de altura \times 10 mm de diâmetro com orientação vertical e, em seguida, com o auxílio de uma bomba peristáltica, introduziu-se na parte superior da coluna solução de Ca^{2+} 102,9 mg L^{-1} sob fluxo contínuo de 3,0 mL min^{-1} , facilitando assim sua

percolação por efeito gravitacional. Repetiu-se o mesmo estudo com amostras de 1000 mg da fibra de rocha tratada e calcinada, para avaliar o efeito de retenção de cálcio na estrutura das fibras. O sistema de abrandamento em fluxo pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Sistema de abrandamento em fluxo. Em (a), observa-se o béquer contendo a solução de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . Em (b), vê-se a bomba peristáltica e, em (c), a coluna contendo a zeólita hierárquica.



Fonte: A autora (2022).

As concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas soluções foram determinadas por meio da volumetria de complexação, em triplicata. Para a realização dos ensaios de titulação utilizou-se ácido etilenodiaminatetracético, EDTA, $0,0107 \text{ mol L}^{-1}$, como agente titulante, murexida como indicador de Ca^{2+} e negro de eriocromo T como indicador de Ca^{2+} e Mg^{2+} em meio tamponado com solução de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH} = 10,0$). Para determinar apenas a quantidade de íons Ca^{2+} em soluções contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} , utilizou-se a murexida como indicador em meio alcalinizado com solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} > 12,0$).

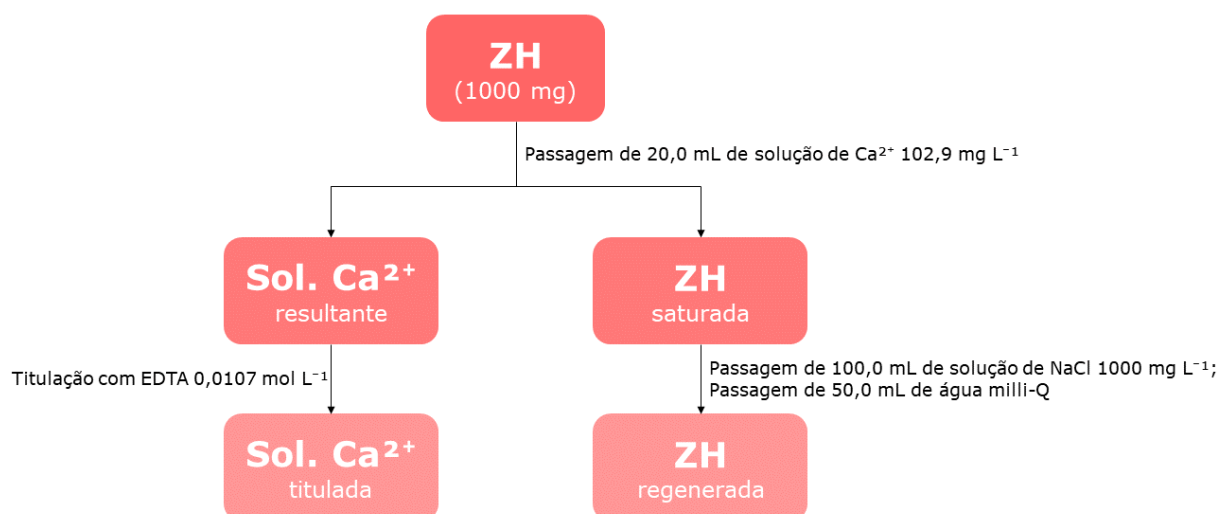
3.5.1 Influência da massa

Para o estudo da influência da massa de zeólita hierarquizada no abrandamento de água, alíquotas de 20,0 mL da solução de Ca^{2+} $102,9 \text{ mg L}^{-1}$ foram passadas em colunas com diferentes massas do material hierárquico, em triplicata. As massas utilizadas foram de 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000 mg de material.

3.5.2 Capacidade de regeneração

Os testes de capacidade de regeneração do material foram realizados por meio da passagem de alíquotas de 20,0 mL da solução de Ca^{2+} 102,9 mg L^{-1} em 1000 mg da zeólita hierarquizada. Após cada passagem, realizou-se o processo de regeneração do material, no qual 100,0 mL de solução 1000 mg L^{-1} de cloreto de sódio (NaCl) e 50,0 mL de água milli-Q foram passados pela coluna. A sequência experimental está descrita na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma da etapa de regeneração da zeólita hierárquica.



Fonte: A autora (2022).

3.5.3 Influência do pH

A avaliação do efeito do pH na troca iônica de Ca^{2+} foi realizada ao passar alíquotas de 100,0 mL de solução de Ca^{2+} 102,9 mg L^{-1} em 1000 mg de material, com o valor do pH ajustado para 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0, coletando-se a solução abrandada a cada 5,0 mL.

3.5.4 Influência da seletividade

Para avaliar a seletividade da zeólita obtida quanto aos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , alíquotas de 20,0 mL de soluções contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} em diferentes proporções (1:1, 3:1, 1:3 e somente Mg^{2+}) foram passadas em colunas contendo 1000 mg do material.

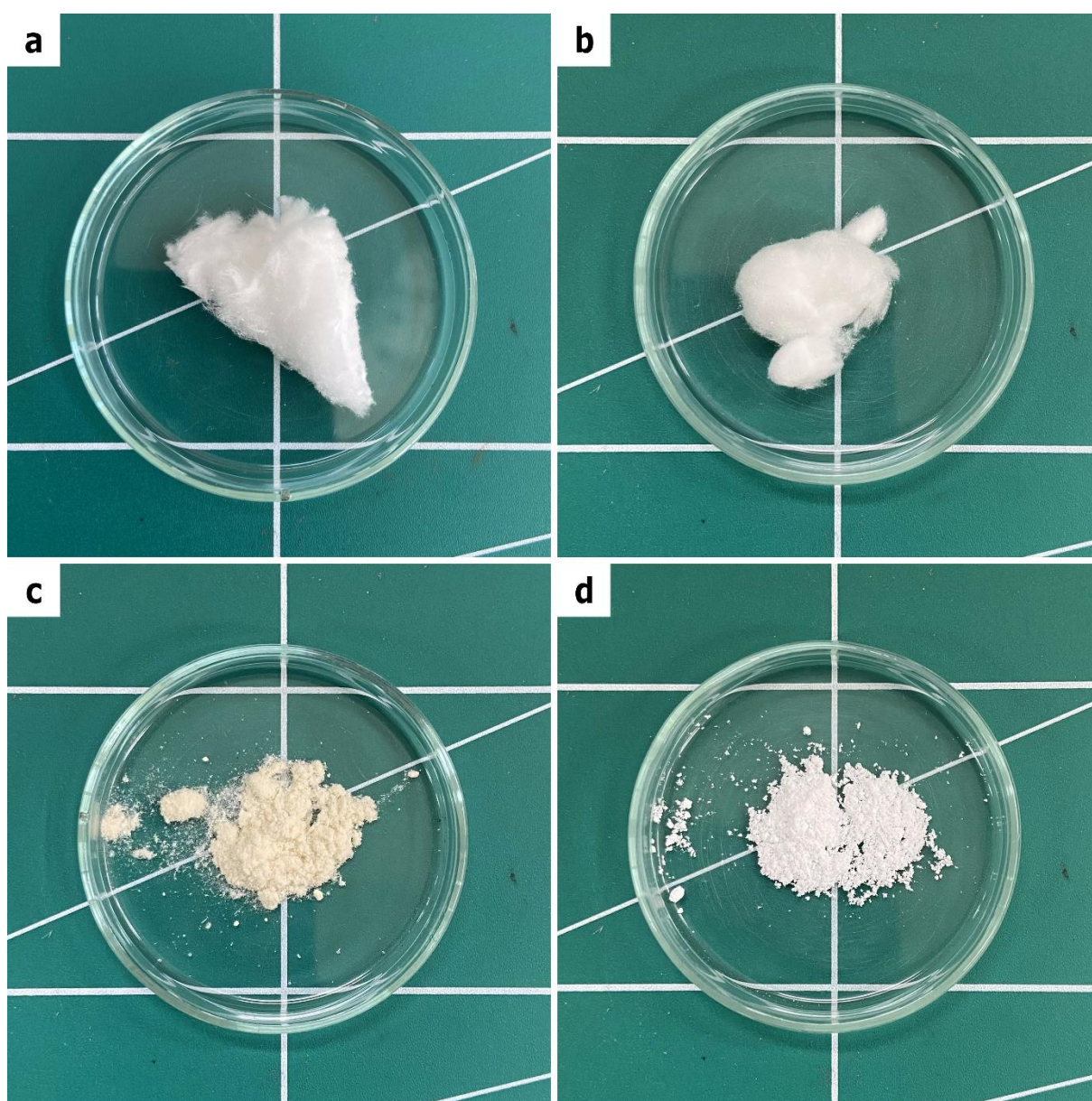
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais obtidos foram caracterizados de acordo com seus aspectos físicos, propriedades espectroscópicas e morfológicas e, posteriormente, aplicados no abrandamento de água, onde o desempenho da zeólita hierárquica foi avaliado.

4.1 Características físicas dos materiais

Na Figura 6, observam-se os aspectos físicos dos materiais.

Figura 6 – Aspectos físicos dos materiais. Em (a), observa-se a fibra de rocha não tratada. Já em (b), vê-se a fibra de rocha após tratamento e calcinação. Em (c), tem-se a zeólita hierarquizada e, em (d), a zeólita 4A convencional.



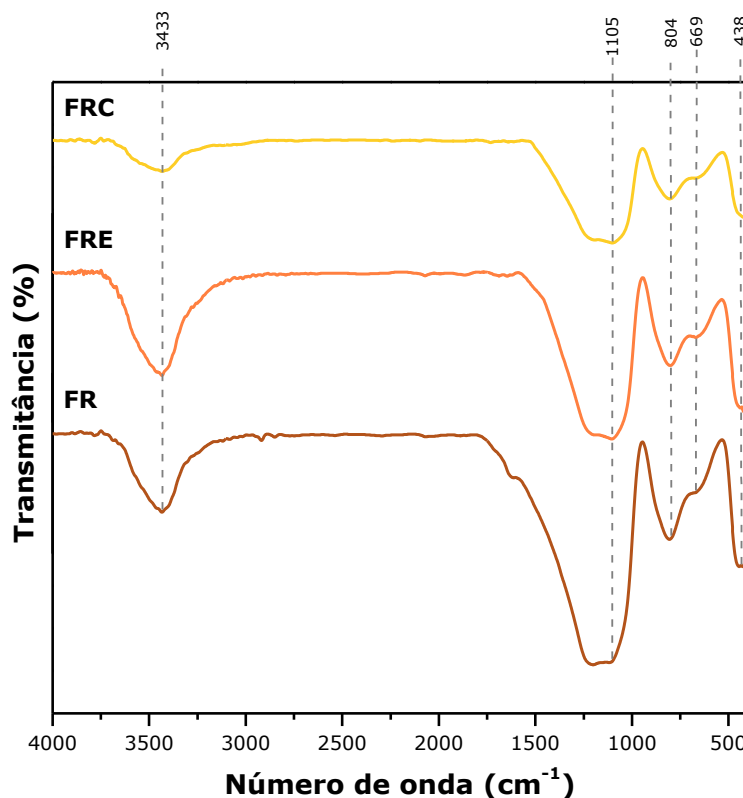
Fonte: A autora (2022).

Como observado na Figura 6a, a fibra de rocha não tratada é um material de baixa densidade e, por consequência, volumoso. Possui aspecto fibroso, homogêneo e com cor branca. Após o tratamento da fibra (Figura 6b), a fim de remover quaisquer interferentes presentes na amostra, não se observaram alterações macroscópicas, mantendo a coloração branca e o aspecto fibroso, homogêneo e volumoso. Quanto à zeólita hierarquizada (Figura 6c), o material apresenta menor resistência mecânica, portanto, ela possui aspecto quebradiço, opaco e tem presença em partículas em pó. Por fim, a zeólita 4A convencional (Figura 6d) se apresenta na cor branca, em formato de pó fino e homogêneo.

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Na Figura 7, observam-se os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras FRC, FRE e FR (fibra de rocha calcinada, fibra de rocha seca em estufa e fibra de rocha não tratada, respectivamente).

Figura 7 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras FRC, FRE e FR.



Fonte: A autora (2022).

Os espectros de IV observados na Figura 7 apresentam comportamentos similares, indicando que os tratamentos aos quais a fibra de rocha foi submetida não alteram as interações químicas do material. Em 3433 cm^{-1} , observam-se bandas referentes ao estiramento assimétrico

da ligação O–H, oriundas das moléculas de água e grupos silanóis [79]. As bandas largas observadas na região de 1105 cm^{-1} indicam o estiramento assimétrico da ligação Si–O–T (T = Si ou Al), característico da sílica amorfa que compõe a estrutura da fibra de rocha [80]. Já na região de $660\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, as bandas observadas se referem ao estiramento simétrico da ligação Si–O–T (T = Si ou Al) [80,81]. A deformação da ligação Si–O–T (T = Si ou Al) é observada nas bandas em 438 cm^{-1} [81].

As tentativas de atribuição do número de onda das bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras FR, FRE e FRC estão disponíveis na Tabela 2.

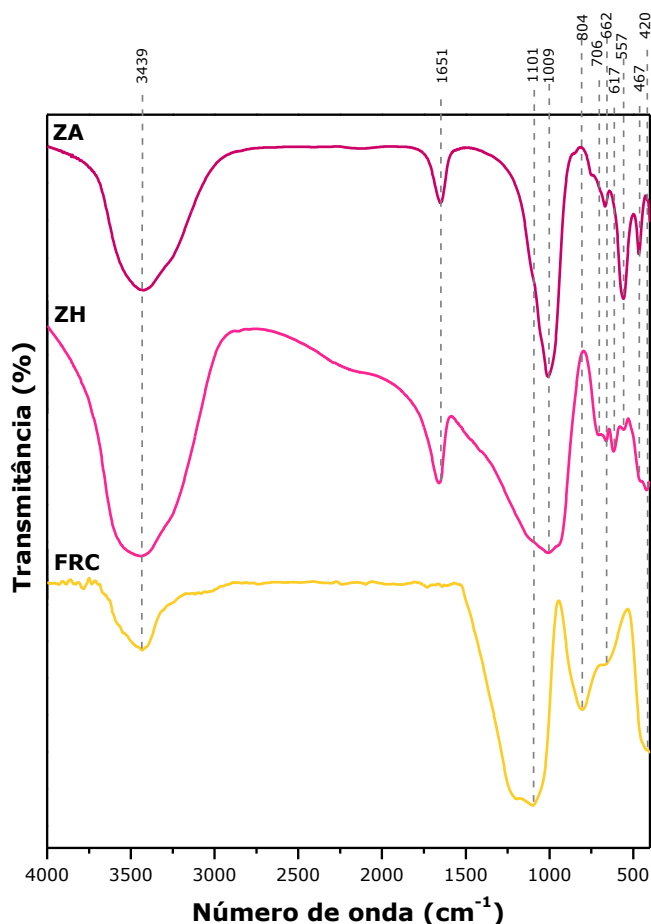
Tabela 2 – Tentativa de atribuição do número de onda das bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras FR, FRE e FRC.

Tentativa de atribuição	Número de onda (cm^{-1})			Referências
	FR	FRE	FRC	
ν_{ass} (O–H)	3433	3433	3460	[79]
ν_{ass} Si–O–T (T = Si ou Al)	1115	1105	1101	[80]
ν_{s} Si–O–T (T = Si ou Al)	806, 669	800, 669	804, 677	[80,81]
δ Si–O–T (T = Si ou Al)	446	438	422	[81]

Fonte: A autora (2022).

Na Figura 8, observam-se os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras ZA, ZH e FRC (zeólita 4A convencional, zeólita hierárquica e fibra de rocha calcinada, respectivamente).

Figura 8 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras ZA, ZH e FRC.



Fonte: A autora (2022).

As bandas observadas em 3439 e 1651 cm^{-1} estão associadas ao estiramento assimétrico da ligação O–H [79]. Após o tratamento com NaOH, a banda larga da amostra FRC observada em 1101 cm^{-1} tem sua intensidade reduzida, sendo percebida apenas como um ombro no espectro da amostra ZH, próximo a nova banda formada em 1009 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento assimétrico da ligação T–O e pode ser percebido como um indicador da conversão parcial da fibra de rocha em zeólita [79,80,82]. O aparecimento de três bandas características da zeólita 4A na faixa de 450–670 cm^{-1} no espectro da amostra ZH é um forte indicativo da formação deste tipo de zeólita. A banda em 662 cm^{-1} indica o estiramento simétrico da ligação T–O [80,81]. Já as vibrações de alongamento e deformação do anel duplo de quatro membros (4DR) são representadas pelas bandas em 557 e 467 cm^{-1} , respectivamente [82–84].

As tentativas de atribuição do número de onda das bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras ZA, ZH e FRC estão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3 – Tentativa de atribuição do número de onda das bandas de absorção na região do infravermelho para as amostras ZA, ZH e FRC.

Tentativa de atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)			Referências
	ZA	ZH	FRC	
ν_{ass} (O–H)	3039	3437	3460	[79]
δ (O–H)	1651	1661	-	[79]
ν_{ass} Si–O–T (T = Si ou Al)	-	-	1101	[80]
ν_{ass} T–O (T = Si or Al)	1009	1007	-	[79,82]
ν_{s} Si–O–T (T = Si ou Al)	-	-	804	[80,81]
ν_{s} T–O (T = Si ou Al)	669	662	677	[80,81]
ν 4DR (vibração externa)	559	557	-	[82,83]
δ (TO ₄) 4DR (vibração interna)	467	451	-	[84]
δ (T–O) (T = Si ou Al)	-	420	422	[81]

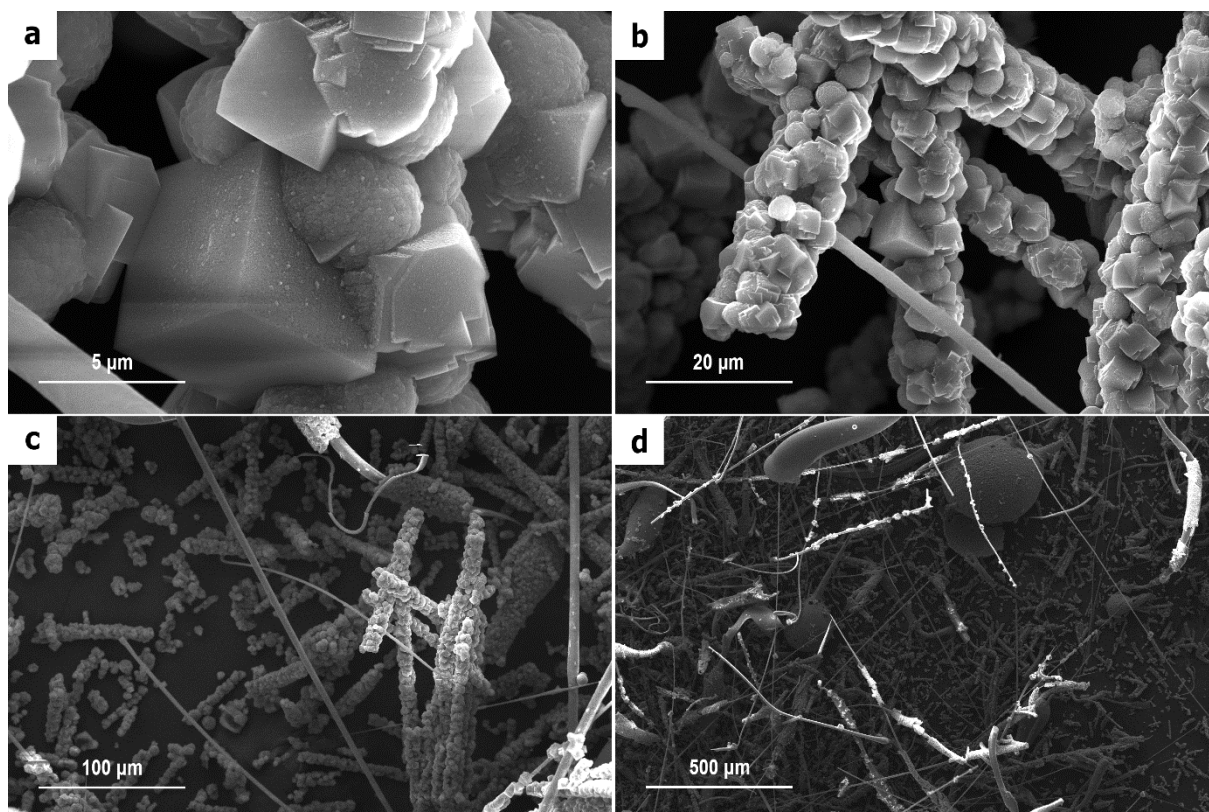
Fonte: A autora (2022).

Embora as bandas características da zeólita 4A estejam presentes no espectro da amostra ZH, sua menor intensidade e a presença de outras bandas, como aquelas observadas em 706 e 617 cm⁻¹, apontam para a existência de mais de uma espécie presente na amostra [51,79].

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 9, observam-se as micrografias eletrônicas da amostra ZH.

Figura 9 – Micrografias eletrônicas da amostra de zeólita 4A hierarquizada (ZH). Em (a), é possível observar cristais de hábito cristalino cúbico; em (b), observa-se o recobrimento de zeólita 4A sobre as fibras cerâmicas. Em (c), tem-se a cobertura homogênea das fibras e, em (d), vê-se os vazios existentes entre as fibras.



Fonte: A autora (2022).

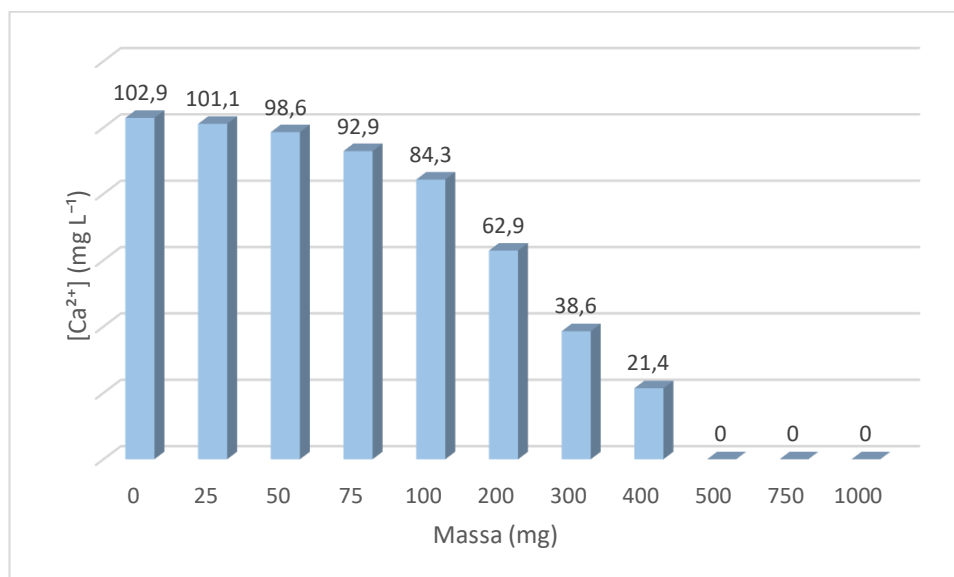
Pelas micrografias da amostra ZH observadas na Figura 9, nota-se a formação de cristais de hábito cúbico, característicos da zeólita 4A, recobrindo os fios da fibra de rocha indicando uma dissolução parcial da fibra. No entanto, apesar dos cristais de hábito cúbico, também é possível observar na amostra a presença de diferentes morfologias, o que reforça a possível existência de mais de uma espécie, assim como observado na análise dos espectros de IV. Ainda que diferentes características superficiais sejam percebidas, a disposição dos cristais de zeólita 4A, organizados no formato de tubos ligados ao suporte, favorece as propriedades adsorptivas do material, diminuindo as restrições da zeólita 4A convencional quanto aos processos de transferência de massa. No processo de abrandamento de água dura, essas características se mostram interessantes pois o contato dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água com os cristais de zeólita é maximizado.

4.4 Ensaios de abrandamento

4.4.1 Teste de variação das massas

Na Figura 10, pode-se observar o efeito da variação de massa da zeólita hierárquica no processo de abrandamento de Ca^{2+} .

Figura 10 – Efeito da variação da massa da amostra ZH nos ensaios de abrandamento.



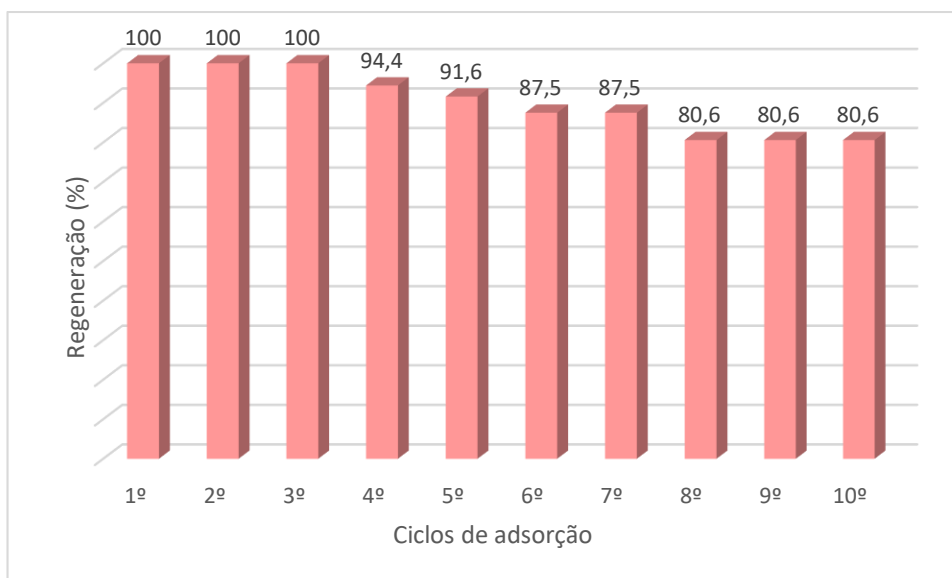
Fonte: A autora (2022).

Percebe-se que o material obtido foi eficiente na remoção dos íons Ca^{2+} e que, como esperado, sua capacidade de abrandamento é proporcional ao aumento da massa de zeólita hierarquizada. Ainda, pode-se observar a completa remoção dos íons Ca^{2+} a partir dos 500 mg de material utilizados. A capacidade de abrandamento do material estudado é inferior aos valores obtidos em outros trabalhos utilizando a zeólita A no formato de pó [82,85], o que já era esperado pois, enquanto a zeólita 4A pura possui mais sítios ativos disponíveis para a troca iônica devido a sua maior área superficial, os cristais de zeólita hierárquica formados estão integrados à superfície da fibra, como observado nos resultados de MEV, o que torna parte de sua superfície inacessível. Entretanto, a possibilidade de utilização do sistema em fluxo contínuo pode equilibrar essa diferença.

4.4.2 Teste de regeneração

Na Figura 11, pode-se observar a capacidade de regeneração e reutilização da coluna contendo 1000 mg de zeólita hierarquizada em sucessivas passagens de alíquotas de 20,0 mL da solução de Ca^{2+} 102,9 mg L⁻¹.

Figura 11 – Desempenho da amostra ZH nos ensaios de abrandamento em sucessivos ciclos de regeneração.



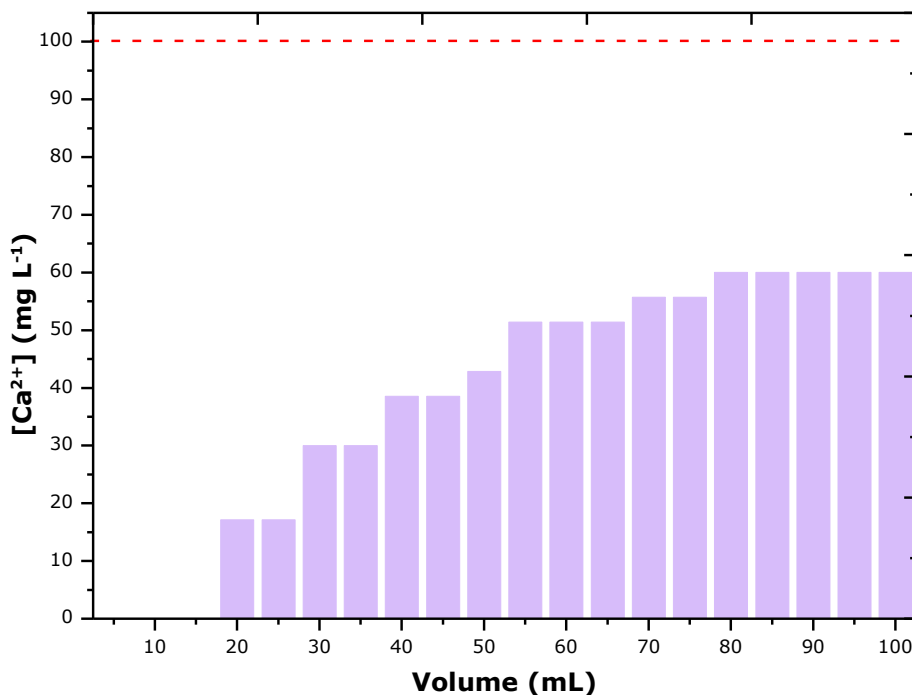
Fonte: A autora (2022).

Nos três primeiros ciclos pode-se observar a remoção completa dos íons Ca^{2+} , o que está de acordo com estudos que indicam que soluções de Na^+ dez vezes mais concentradas que a solução de Ca^{2+} têm capacidade de substituir os íons Ca^{2+} retidos na estrutura da zeólita [51,86], o que torna o material novamente aplicável em processos de abrandamento. A partir do quarto ciclo, percebe-se uma pequena queda na remoção de Ca^{2+} para 94,4%. Esta porcentagem decresce continuamente até o décimo ciclo, onde a eficiência obtida é de 80,6%. Estes valores estão de acordo com o esperado, considerando que pode ter ocorrido lixiviação de cristais zeolíticos durante a passagem da solução em fluxo. Ainda assim, essa diminuição da capacidade de remoção de Ca^{2+} é aceitável devido a quantidade de ciclos avaliados.

4.4.3 Teste de variação do pH

Na Figura 12, observa-se a concentração remanescente de Ca^{2+} após passagem de 100,0 mL de solução de Ca^{2+} 102,9 mg L⁻¹, sob fluxo contínuo, na coluna contendo 1000 mg do material zeolítico, coletando alíquotas de 5,0 mL

Figura 12 – Concentração de Ca^{2+} após passagem de 100,0 mL de solução $102,9 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca^{2+} por coluna de 1000 mg de zeólita hierárquica.



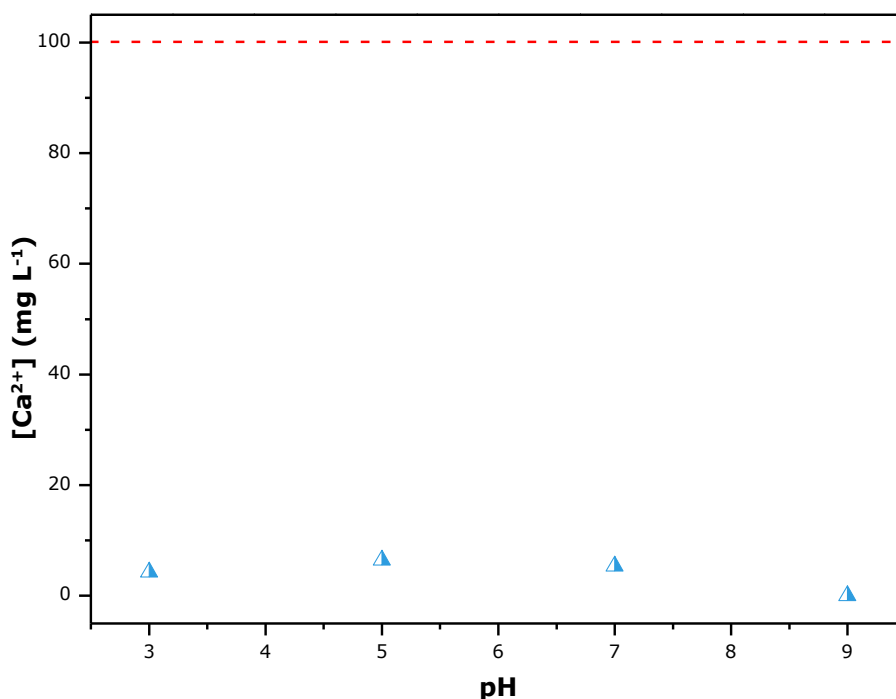
Fonte: A autora (2022).

Percebe-se que à medida que a solução de Ca^{2+} passa pela coluna, a concentração de íons Ca^{2+} aumenta, o que indica o aumento da saturação do material hierárquico. A concentração remanescente de Ca^{2+} observada foi de $60,04 \text{ mg L}^{-1}$, o que corresponde a uma capacidade de abrandamento de 41,65% para o tratamento de 100,0 mL de solução.

A análise do efeito do pH na capacidade de abrandamento do material é pertinente ao levar em conta as diferentes condições em que são encontradas as amostras reais, em especial as águas de poço, que são encontradas numa extensa faixa de pH [51,87]. Desta forma, a influência do pH sobre a capacidade de abrandamento da amostra ZH foi avaliada em valores de pH iguais a 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0.

Na Figura 13, observam-se as concentrações remanescentes de Ca^{2+} após passagem de 20,0 mL de solução de Ca^{2+} $102,9 \text{ mg L}^{-1}$ em 1000 mg de material zeolítico para cada valor de pH estudado.

Figura 13 – Efeito do pH da solução na capacidade de abrandamento da amostra ZH.



Fonte: A autora (2022).

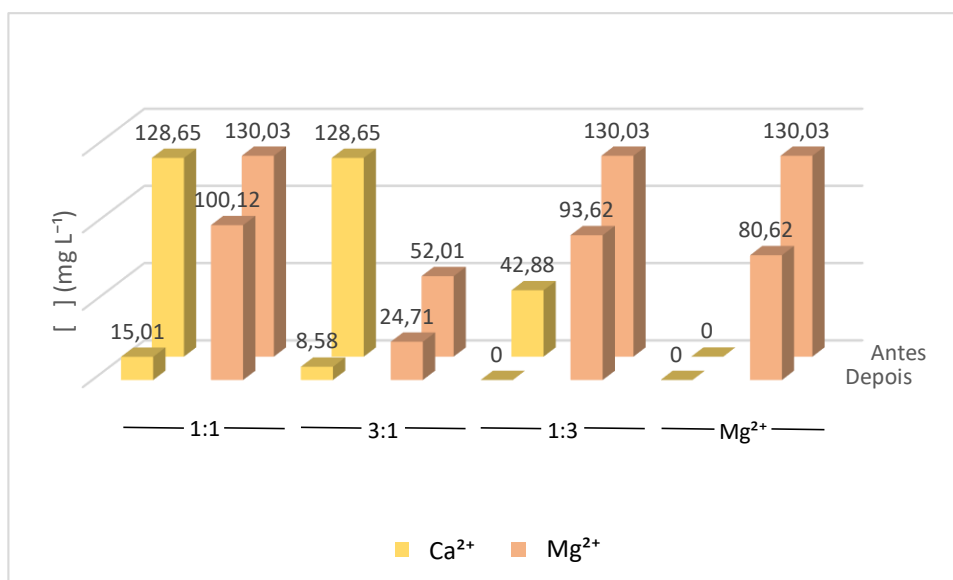
De acordo com a Figura 13, apesar de pequenas variações para cada valor de pH estudado, percebe-se uma remoção quase completa dos íons Ca^{2+} para o volume de solução tratado (20,0 mL) em todas as condições. Ou seja, nenhum efeito considerável foi observado, o que indica uma alta eficiência da zeólita hierárquica em uma ampla faixa de valores de pH, característica também observada em outros estudos com materiais zeolíticos [51,82].

Para confirmar que a capacidade de abrandamento do material hierárquico é oriunda da formação de zeólita na superfície da fibra, montaram-se três colunas com 1000 mg da amostra LRC passando 20,0 mL de solução de Ca^{2+} 102,9 mg L⁻¹ em cada uma. Os resultados obtidos não indicaram qualquer remoção de íons Ca^{2+} do meio, ou seja, a fibra de rocha não possui capacidade de abrandamento, o que era esperado pois ela atua apenas como fonte de Si e Al e suporte para o crescimento dos cristais de zeólita [79,88].

4.4.4 Teste de seletividade

Na Figura 14, observam-se os resultados de abrandamento de soluções contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} em diferentes proporções e uma solução contendo somente Mg^{2+} .

Figura 14 – Concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} em soluções com razão 1:1, 1:3, 3:1 e somente Mg^{2+} .



Fonte: A autora (2022).

Os dados expostos na Figura 14 foram organizados em função da capacidade de abrandamento de Ca^{2+} e Mg^{2+} na Tabela 4.

Tabela 4 – Capacidade de abrandamento de soluções contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} em diferentes proporções.

Proporção $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$	Capacidade de abrandamento de Ca^{2+} (%)	Capacidade de abrandamento de Mg^{2+} (%)
1:1	88,33	23,00
3:1	93,33	54,49
1:3	100,00	28,00
0:1	Não se aplica	38,00

Fonte: A autora (2022).

Pela Tabela 4, observa-se que as capacidades de abrandamento de Ca^{2+} e Mg^{2+} na solução com proporção 1:1 foram, respectivamente, 88,33 e 23,00%, o que indica uma maior seletividade do material para os íons Ca^{2+} . O efeito da seletividade é reforçado ao observar os resultados do tratamento das soluções com proporções 3:1 e 1:3. Já para a solução contendo apenas Mg^{2+} , observa-se capacidade de abrandamento de 38%, valor inferior ao obtido para o tratamento das soluções contendo apenas Ca^{2+} .

O tamanho da abertura de poros da zeólita 4A está mais próximo do raio iônico hidratado do Ca^{2+} (0,412 nm) do que o do Mg^{2+} (0,428 nm), o que justifica a maior afinidade entre a estrutura do material zeolítico e os íons Ca^{2+} e está de acordo com os resultados obtidos em outros estudos [51,89].

5 CONCLUSÃO

A zeólita do tipo 4A foi sintetizada com sucesso via rota hidrotérmica a partir da dissolução parcial da fibra de rocha como fonte de silício e alumínio. O material obtido foi caracterizado por IV e MEV.

Os resultados de IV apontaram a conversão parcial da fibra de rocha em zeólita 4A, o que indica o sucesso na realização da síntese, apesar da possível existência de mais de uma espécie presente na amostra. As análises de MEV mostraram cristais de hábito cúbico característicos da zeólita 4A, dispersos homogeneamente sobre a superfície das fibras de rocha, o que reforça o sucesso da síntese. Entretanto, também foi observada certa heterogeneidade no hábito dos cristais, corroborando a possibilidade da presença de mais de uma espécie no material.

O material obtido mostrou desempenho eficaz nos testes de abrandamento, além de apresentar boa capacidade de regeneração e possibilidade de utilização numa ampla faixa de pH. A remoção de íons Ca^{2+} foi extremamente expressiva, chegando a 100% a partir dos 500 mg de material utilizados nos testes de variação de massa. Também se observou uma boa capacidade de regeneração da amostra que, após dez ciclos, apresentou capacidade de remoção de Ca^{2+} de 80,6%. Além disso, a zeólita obtida apresentou maior afinidade pelos íons Ca^{2+} do que pelo Mg^{2+} durante o estudo da seletividade.

O material obtido é de fácil manuseio, baixo custo, elevada eficiência e os resultados apresentados indicam que ele é adequado para uso em sistemas de abrandamento em fluxo.

REFERÊNCIAS

- [1] BRAGA, A. R. Educação ambiental para gestão de recursos hídricos. **Livro de Orientação ao Educador. Americana: Consórcio PCJ**, 2003.
- [2] HEGARTY, S. et al. Using citizen science to understand river water quality while filling data gaps to meet United Nations Sustainable Development Goal 6 objectives. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 146953, 2021.
- [3] ADIMALLA, N. et al. Appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes in Central Telangana, India. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 10, n. 126, p. 100334, 2020.
- [4] TEOW, Y. H.; MOHAMMAD, A. W. New generation nanomaterials for water desalination: A review. **Desalination**, n. May, p. 2–17, 2019.
- [5] ISMAEL, M. et al. Assessing drinking water quality based on physical, chemical and microbial parameters in the Red Sea State, Sudan using a combination of water quality index and artificial neural network model. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 14, n. May, p. 100612, 2021.
- [6] SUBRAMANI, A.; JACANGELO, J. G. Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. **Water Research**, v. 75, p. 164–187, 2015.
- [7] MARINOSKI, A. K.; RUPP, R. F.; GHISI, E. Environmental benefit analysis of strategies for potable water savings in residential buildings. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 28–39, 2018.
- [8] SANTHOSH, C. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116–1137, 2016.
- [9] SUZDALEVA, A. et al. Importance of water objects for the sustainable development of megalopolises. **E3S Web of Conferences**, v. 265, 2021.
- [10] ALAHMED, L. M. et al. Scanning electron microscopy study of hair shaft changes related to hardness of water. **Indian journal of dermatology, venereology and leprology**, v. 83, n. 6, p. 740, 2017.
- [11] LIANG, J. et al. The use of graphene oxide membranes for the softening of hard water. **Science China Technological Sciences**, v. 57, n. 2, p. 284–287, 2014.
- [12] WILLIS, S. et al. Water to prevent kidney stones: tap vs bottled; soft vs hard – does it matter? **BJU International**, v. 124, n. 6, p. 905–906, 2019.
- [13] COLLINS, F. et al. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, n. August 2019, p. 109667, 2020.

- [14] ARAGAW, T. A.; AYALEW, A. A. Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method. **Water Practice and Technology**, v. 14, n. 1, p. 145–159, 2019.
- [15] FIGAROA, P. A. et al. Functional polyketones for the removal of calcium and magnesium from water (Part II): Cross-linking and functional characterization. **Pure and Applied Chemistry**, v. 89, n. 1, p. 51–60, 2017.
- [16] MAZUMDER, M. A. J. A Review of Green Scale Inhibitors: Process, Types, Mechanism and Properties. **Coatings**, v. 10, p. 928, 2020.
- [17] ALI, K. A.; HASSAN, M. E.; ELNASHAR, M. M. M. Development of functionalized carrageenan, chitosan and alginate as polymeric chelating ligands for water softening. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 9, p. 2009–2014, 2017.
- [18] ROCHA, L. S. et al. Water softening using graphene oxide/biopolymer hybrid nanomaterials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.
- [19] AL-HADIDI, M. M.; KHARABSHEH, A. A. AL; TA'ANY, R. A. Impact of Over-Pumping on the Groundwater Quality of the Dead Sea Basin/ Jordan. **Current World Environment Journal**, v. 8, n. 3, p. 365–374, 2013.
- [20] TANG, C. et al. Softening of drinking water by the pellet reactor - Effects of influent water composition on calcium carbonate pellet characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 538–548, 2019.
- [21] TANG, C.; MERKS, C. W. A. M.; ALBRECHTSEN, H. J. Water softeners add comfort and consume water - Comparison of selected centralised and decentralised softening technologies. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 19, n. 7, p. 2088–2097, 2019.
- [22] QASIM, M. et al. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. **Desalination**, v. 459, n. December 2018, p. 59–104, 2019.
- [23] ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Functional materials in desalination: A review. **Desalination**, v. 468, n. June, 2019.
- [24] SIM, L. N. et al. A review of fouling indices and monitoring techniques for reverse osmosis. **Desalination**, v. 434, n. May, p. 169–188, 2018.
- [25] RIOYO, J. et al. Research on 'high-pH precipitation treatment' for RO concentrate minimization and salt recovery in a municipal groundwater desalination facility. **Desalination**, v. 439, n. October 2017, p. 168–178, 2018.
- [26] KAZI, S. N. Fouling and fouling mitigation of calcium compounds on heat exchangers by novel colloids and surface modifications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 36, n. 6, p. 653–685, 2020.

- [27] SHAHMIRZADI, M. A. A. et al. Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal. **Journal of Environmental Management**, v. 215, p. 324–344, 2018.
- [28] QIN, C.; WANG, R.; MA, W. Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-Selective zeolite. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 156–160, 2010.
- [29] EL-NAHAS, S. et al. Facile and affordable synthetic route of nano powder zeolite and its application in fast softening of water hardness. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. November 2019, p. 101104, 2020.
- [30] ZEWAİL, T. M.; YOUSEF, N. S. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 1, p. 83–90, 2015.
- [31] BARTON, T. J. et al. Tailored porous materials. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 10, p. 2633–2656, 1999.
- [32] ZDRAVKOV, B. D. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.
- [33] TANG, F. et al. Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 2, p. 341–344, 2004.
- [34] SANTOS, A. V et al. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.
- [35] AQUINO, C.; MASCHMEYER, T. A New Family of Mesoporous Oxides-Synthesis, Characterisation and Applications of TUD-1. **Ordered Porous Solids**, p. 3–30, 2009.
- [36] XIN, Y. et al. Continuous flow synthesis of porous materials. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 6, p. 1448–1461, 2020.
- [37] LI, J. R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. C. Metal-organic frameworks for separations. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 869–932, 2012.
- [38] CAI, G. et al. Metal-Organic Framework-Based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 20, p. 12278–12326, 2021.
- [39] THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- [40] WANG, T. Q.; YANG, Z. G. Scattering of plane wave from moving body underwater with finite impedance surface. **Journal of Sound and Vibration**, v. 273, n. 4–5, p. 969–987, 2004.
- [41] GOETTMANN, F.; SANCHEZ, C. How does confinement affect the catalytic activity of mesoporous materials? **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 24–30, 2007.

- [42] CHEUNG, O.; HEDIN, N. Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. **RSC Advances**, v. 4, n. 28, p. 14480–14494, 2014.
- [43] ASSEN, A. H. et al. Advances on CO₂ storage. Synthetic porous solids, mineralization and alternative solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 419, n. April, p. 129569, 2021.
- [44] BANDURA, L. et al. Zeolites in phenol removal in the presence of Cu(II) ions-comparison of sorption properties after chitosan modification. **Materials**, v. 13, n. 3, 2020.
- [45] PENG, P. et al. Unraveling the Diffusion Properties of Zeolite-Based Multicomponent Catalyst by Combined Gravimetric Analysis and IR Spectroscopy (AGIR). **ACS Catalysis**, v. 10, n. 12, p. 6822–6830, 2020.
- [46] ZHANG, K. et al. Organotemplate-Free β Zeolites: From Zeolite Synthesis to Hierarchical Structure Creation. **ACS Omega**, v. 3, n. 12, p. 18935–18942, 2018.
- [47] LIMA, R. C. et al. Zeolites: What Are They? In: **Environmentally Friendly Zeolites**. Switzerland: Springer, 2019. p. 1–19.
- [48] PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: A Primer. **ChemInform**, v. 35, n. 38, p. 13–36, 2003.
- [49] GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 29–73, 1999.
- [50] HERRMANN, C. C.; KLEIN, G. Zeolite a for selective calcium removal from brackish water? **Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents**, v. 5, n. 3, p. 281–293, 1987.
- [51] OLIVEIRA, E. S. et al. Zeólita NaA sintetizada sobre fibra de vidro como estratégia para otimização do abrandamento de águas duras. **Quím. Nova**, v. 45, n. 1, p. 16–22, 2022.
- [52] GRECCO, S. D. T. F.; RANGEL, M. D. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.
- [53] WU, L. et al. Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage. **National Science Review**, v. 7, n. 11, p. 1667–1701, 2020.
- [54] DELIERE, L. et al. Adsorption in heterogeneous porous media: Hierarchical and composite solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 229, p. 145–154, 2016.
- [55] ANDERSON, M. W. et al. Hierarchical pore structures through diatom zeolitization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 15, p. 2707–2710, 2000.
- [56] YANG, X. et al. Solvent-free preparation of hierarchical 4A zeolite monoliths: Role of experimental conditions. **Journal of Crystal Growth**, v. 528, n. July, p. 125286, 2019.
- [57] ANIS, S. F. et al. A review on the fabrication of zeolite and mesoporous inorganic nanofibers formation for catalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 176–192, 2016.

- [58] ANIS, S. F.; SINGARAVEL, G.; HASHAIKEH, R. Hierarchical nano zeolite-Y hydrocracking composite fibers with highly efficient hydrocracking capability. **RSC Advances**, v. 8, n. 30, p. 16703–16715, 2018.
- [59] SUN, M. et al. Hierarchically porous materials: Synthesis strategies and emerging applications. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 10, n. 3, p. 301–347, 2016.
- [60] DJELAD, A. et al. Sorption of Cu(II) ions on chitosan-zeolite X composites: Impact of gelling and drying conditions. **Molecules**, v. 21, n. 1, 2016.
- [61] FATHI, P. et al. Zeolite-loaded alginate-chitosan hydrogel beads as a topical hemostat. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 106, n. 5, p. 1662–1671, 2018.
- [62] MAHMODI, G. et al. From microporous to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan. **Carbohydrate Research**, v. 489, n. January, p. 107930, 2020.
- [63] WAN NGAH, W. S. et al. Preparation and characterization of chitosan-zeolite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 3, p. 2417–2425, 2012.
- [64] YADAV, H. M. et al. Cellulose nanofiber composite with bimetallic zeolite imidazole framework for electrochemical supercapacitors. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 1–10, 2021.
- [65] BESSA, R. A. et al. Hierarchical zeolite based on multiporous zeolite A and bacterial cellulose: An efficient adsorbent of Pb²⁺. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 312, n. November, 2021.
- [66] BESSA, R. A. et al. Hierarchization of zeolites a and x using bacterial cellulose as macroporous support. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 9, p. 1822–1831, 2021.
- [67] ANGGITA, R. K. W. et al. The influence of hydrothermal temperature and time toward crystallinity of zeolite X supported on glass wool for CO₂ adsorption. **AIP Conference Proceedings**, v. 1725, n. April 2016, p. 2–9, 2016.
- [68] YAP, Z. S. et al. Waste Mineral Wool and Its Opportunities—A Review. **Materials**, v. 14, p. 5777, 2021.
- [69] NTIMUGURA, F. et al. Environmental performance of miscanthus-lime lightweight concrete using life cycle assessment: Application in external wall assemblies. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, 2021.
- [70] DUNNE, R. K.; DESAI, D. A.; SADIKU, R. A review of porous automotive sound absorbers, their environmental impact and the factors that influence sound absorption. **International Journal of Vehicle Noise and Vibration**, v. 13, n. 2, p. 137–163, 2017.
- [71] SHI, X. et al. Novel sound insulation materials based on epoxy/hollow silica nanotubes composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 131, p. 125–133, 2017.

- [72] KISS, B.; MANCHÓN, C. G.; NEIJ, L. The role of policy instruments in supporting the development of mineral wool insulation in Germany, Sweden and the United Kingdom. **Journal of Cleaner Production**, v. 48, p. 187–199, 2013.
- [73] PIÑEIRO, S. R.; MERINO, M. D. R.; GARCÍA, C. P. New Plaster Composite with Mineral Wool Fibres from CDW Recycling. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 2015.
- [74] RICCIARDI, P.; BELLONI, E.; COTANA, F. Innovative panels with recycled materials: Thermal and acoustic performance and Life Cycle Assessment. **Applied Energy**, v. 134, p. 150–162, 2014.
- [75] ISLAM, S.; BHAT, G. Environmentally-friendly thermal and acoustic insulation materials from recycled textiles. **Journal of Environmental Management**, v. 251, n. April, p. 109536, 2019.
- [76] ASDRUBALI, F. Survey on the Acoustical Properties of New Sustainable Materials for Noise Control. **Euronoise**, v. 3, p. 1–10, 2006.
- [77] YLINIEMI, J. et al. Nanostructural evolution of alkali-activated mineral wools. **Cement and Concrete Composites**, v. 106, p. 103472, 2020.
- [78] GUMANOV, V. et al. Experimental Survey of the Sound Absorption Performance of Natural Fibres in Comparison with Conventional Insulating Materials. **Sustainability**, v. 14, p. 4258, 2022.
- [79] FRANÇA, A. M. M. et al. In-situ cost-effective synthesis of zeolite A in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass fibers for fixed bed adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . **Adsorption**, v. 27, n. 7, p. 1067–1080, 2021.
- [80] WU, Z. et al. Preparation, characterization, and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 9–10, p. 1700–1715, 2018.
- [81] LAPARI, S. S.; RAMLI, Z.; TRIWAHYONO, S. Effect of different templates on the synthesis of mesoporous sodalite. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.
- [82] LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 34–39, 2012.
- [83] FRANÇA, A. M. M. et al. In situ synthesis of zeolite LTA in glass fibers $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. **13º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção**, p. 101–105, 2020.
- [84] LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. Universidade Federal do Ceará. 2006.
- [85] BESSA, R. A. et al. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245, p. 64–72, 2017.

[86] SONG, J.; LIU, M.; ZHANG, Y. Ion-Exchange Adsorption of Calcium Ions from Water and Geothermal Water with Modified Zeolite A. **AIChE Journal**, v. 61, n. 2, p. 640–654, 2015.

[87] FEITOSA, F. A. C. et al. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008.

[88] OKADA, K. et al. In situ zeolite Na-X coating on glass fibers by soft solution process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 1–2, p. 99–105, 2000.

[89] GHADAMNAN, E.; NABAVI, S. R.; ABBASI, M. Nano LTA Zeolite in Water Softening Process: Synthesis, Characterization, Kinetic studies and process optimization by Response Surface Methodology (RSM). **J. Water Environ. Nanotechnol**, v. 4, n. 2, p. 119–138, 2019.