



**UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA

Raquel de Andrade Bessa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
ZEÓLITAS MAGNÉTICAS UTILIZANDO CAULIM PARA
ABRANDAMENTO DE ÁGUAS**

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola

FORTALEZA

2016

RAQUEL DE ANDRADE BESSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
ZEÓLITAS MAGNÉTICAS UTILIZANDO CAULIM PARA
ABRANDAMENTO DE ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola

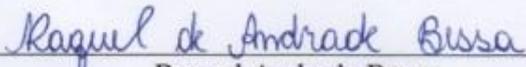
FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

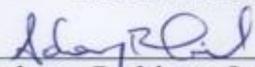
-
- B465s Bessa, Raquel de Andrade.
Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para
abrandamento de águas / Raquel de Andrade Bessa. – 2016.
65 f. : il., color.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento
de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Área de Concentração: Química.
Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.
1. Caulim. 2. Troca iônica. 3. Micrografia. I. Título.

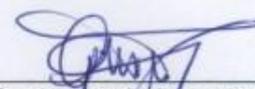
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

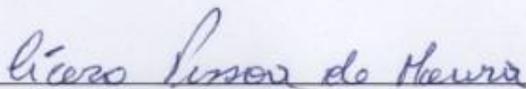

Raquel Andrade Bessa

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 19/02/2016.

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará – UFC


Profa. Dra. Cristiane Pinto Oliveira
Universidade Federal do Ceará – UFC


Prof. Dr. Cícero Pessoa de Moura
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

AGRADECIMENTOS

Àquele de toda honra e glória, à minha fortaleza de todos os dias, a Deus. A cada dia que passa, com as dificuldades que a execução desse trabalho trouxeram, foi a fé em Deus que me ajudou a continuar, a realizar testes e discussões e superar os desafios durante o decorrer desse um ano e meio.

A minha família de sangue inteira, que sempre me apoiou nesse novo passo, de maneira especial a minha mãezona, Vilma, que é merecedora de todos os meus títulos, diplomas ou certificados. Também àqueles que são minha família espiritual e me fortalecem com a presença física ou mesmo virtual, me fazendo seguir sempre.

A Adonay Loiola, que há cinco anos exerce o papel de amigo e de orientador, às vezes até na mesma hora, com quem pude contar todos os dias e a quem sou grata de poder descobrir sempre o melhor de mim e da Química.

Aos amigos, velhos e recentes, que foram responsáveis pelos risos frequentes e por enxugar as lágrimas que apareceram algumas vezes, enfatizando aos que estavam do lado pra qualquer grito, literalmente, Ambrósio, André e Mayza, e aos companheiros dos outros laboratórios (e até de corredor), Davino, Jéssica e Thiago. A Gi, e todos os outros companheiros do grupo LAT e LPOA com quem dividi perguntas, dúvidas e discussões sempre construtivas. Às minhas pequenas aprendizes e companheiras, que me ajudaram na execução desse trabalho, Gabi, Raissa e principalmente, a Débora Regina, que foi muito importante nessa parte final.

Aos professores que contribuíram diretamente para essa etapa de minha formação: Prof. Dr. Ronaldo Nascimento, pela acolhida no grupo LAT e espaço em seus laboratórios de pesquisa, sempre disposto a ajudar e engrandecer nossos trabalhos; Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela abertura ao laboratório de Raios-X, com análises e discussões científicas; Prof. Dr. Felipe Bohn, do Departamento de Física da UFRN, pela parceria prontamente iniciada, por meio de análises magnéticas dos materiais estudados e prontidão em nos ajudar; Luelc Souza, doutorando do Instituto de Química da UNICAMP, pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão; Prof. Dr. Emílio de Castro e Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e pelos conhecimentos acerca da microscopia. Também agradeço à Pós-graduação de Química pela grande oportunidade de formação que tenho tido e à CAPES, pelo auxílio financeiro da bolsa concedida.

*“Loving can heal, Loving can mend your soul!
And it's the only thing that I know...
I swear it will get easier, remember that with every piece of you!
And it's the only thing we take with us when we die”*
Ed Sheeran

RESUMO

O presente trabalho trata da síntese e caracterização de zeólitas magnéticas obtidas por impregnação de nanopartículas de magnetita a zeólitas A e P, sintetizadas por método hidrotérmico utilizando caulim branco do Nordeste brasileiro como fonte de silício e alumínio. Por meio da técnica de difração de raios-X foi possível identificar como fases cristalinas majoritárias a zeólita LTA e P1 para cada síntese, com picos de baixa intensidade referentes a quartzo, resistente ao processo térmico de tratamento prévio do caulim, bem como nos espectros de infravermelho; as nanopartículas foram identificadas como magnetita, havendo ainda indícios da presença de goethita em pequena quantidade. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura, entretanto, não foi possível identificar esses componentes minoritários morfologicamente; enquanto que a morfologia das zeólitas mostrou-se bem definida, sem alterações após a formação dos compósitos, apenas com nanopartículas espalhadas em sua superfície, como desejado. A partir da microscopia eletrônica de transmissão, pôde-se observar melhor a variação de tamanho das nanopartículas, em média de 50 nm. Medidas magnéticas das amostras com essa propriedade indicaram a presença de magnetita com diâmetro superior ao diâmetro crítico para partículas superparamagnéticas e magnetização remanente. As análises termogravimétricas mostraram que a adição das nanopartículas às zeólitas diminuiu sua perda de massa diante do aumento de temperatura e as análises de distribuição granulométrica indicaram a aglomeração das nanopartículas em tamanhos variáveis, enquanto que as zeólitas formaram aglomerados de aproximadamente 10 μm . Os ensaios de abrandamento de águas mostraram alta eficiência das zeólitas em remover Ca^{2+} , com comportamento similar entre a zeólita e o seu respectivo compósito, encontrando para a zeólita A o maior percentual de remoção, de 97,95 %, atingindo equilíbrio nos primeiros minutos de aplicação. Os estudos de massa também mostraram a eficiência da zeólita A e de seu compósito, tendo a zeólita P se aproximado dos mesmos níveis de remoção em massas referentes a 45 mg de zeólita. Assim, o método proposto para síntese das zeólitas magnéticas mostrou-se eficiente, de modo que a utilização de um ímã é capaz de atraí-las facilitando a separação do meio após a aplicação em meio aquoso e sua capacidade de troca iônica não foi afetada.

Palavras-chave: zeólita A, zeólita P, zeólitas magnéticas, nanopartículas magnéticas, abrandamento de água.

ABSTRACT

The present work deals about the synthesis and characterization of magnetic zeolites obtained by hydrothermal route using kaolin from Brazilian Northeast as silicon and aluminum source. By means of the X-ray diffraction technique it was possible to identify zeolite LTA and zeolite P1 as major crystalline phases for each synthesis, with low intensity peaks referent to unreacted quartz present in the kaolin used, which is in accordance to the FTIR spectra; the nanoparticles were identified as magnetite, with low intensity peaks referent to goethite. In scanning electron microscopy, however, it was not possible to morphologically identify these minor components, while the zeolites showed well defined morphologies, presenting unchanged morphology when in the composites form, but with nanoparticles dispersed over their surface, as expected. From transmission electron microscopy it was observed that the nanoparticles were of ca. 50 nm. Magnetic measurements indicated magnetite presence with superior diameter to critical diameter to superparamagnetic particles and remanent magnetization. Thermogravimetric analyses showed for the composites, lower mass loss than compared to the pure zeolites what may be associated to the improvement of its thermal stability. Granulometric distribution indicated nanoparticles agglomeration in variable sizes, while zeolites formed agglomerates of ca. 10 μm . Water softening was accomplished by using both zeolites, with high efficiency on Ca^{2+} removal and similar behavior between the zeolite and its respective composite, being the best result observed for zeolite A, with efficiency of 97,95%, reaching equilibrium in the first contact minutes. The dependence on mass studies also showed that zeolite A and its composite presented the best efficiency, whereas zeolite P achieved the same removal levels using corresponding zeolite masses (45 mg). This way, the proposed method for zeolites synthesis proved to be efficient, so that the use of a magnet is capable to attract them, leading their excellent separation from the aqueous medium with its ionic exchange capacity unaffected.

Keywords: zeolite A, zeolite P, magnetic zeolites, magnetite nanoparticles, water softening.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação da estrutura das zeólitas.	15
Figura 2. Explicação da propriedade de troca iônica pela estrutura das zeólitas.	16
Figura 3. Organização lamelar do caulim.....	17
Figura 4. Modificação estrutural de caulim para metacaulim mediante aquecimento térmico.....	17
Figura 5. Estrutura da zeólita A.....	18
Figura 6. Estrutura da zeólita P, apresentando a unidade básica de formação e principal sistema de poros.....	20
Figura 7. Estrutura de espinélio invertido das nanopartículas de magnetita.	20
Figura 8. Esquema de síntese das zeólitas A e P.	26
Figura 9. Esquema de síntese de nanopartículas magnéticas por oxidação parcial e coprecipitação de íons Fe^{2+}	27
Figura 10. Amostras sintetizadas e resposta ao se aplicar campo magnético por meio de um ímã convencional.....	31
Figura 11. Imagens das zeólitas (a), compósitos (b) e nanopartículas magnéticas (d) em água, e o comportamento sob aproximação de um ímã para o compósito (c) e nanopartículas (e).	31
Figura 12. Difratoformas de raios-X obtidos para as amostras: a) caulim; b) metacaulim; c) zeólita A; d) zeólita P.	33
Figura 13. Difratoformas obtidos para as amostras: a) nanopartículas magnéticas; b) zeólita A; c) compósito de zeólita A; d) zeólita P; e) compósito de zeólita P.....	34
Figura 14. Espectros IV para as amostras em KBr referentes a: a) caulim; b) metacaulim; c) zeólita A; d) zeólita P.	37
Figura 15. Espectros IV para as amostras em KBr referentes a: a) nanopartículas magnéticas; b) zeólita A; c) compósito de zeólita A; d) zeólita P; e) compósito de zeólita P.....	40
Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de caulim (a, b) e metacaulim (c, d).	43
Figura 17. Micrografias eletrônicas de varredura onde a) caulim; b e c) zeólita A; d) compósito de zeólita A; f e g) zeólita P; h) compósito de zeólita P.	44

Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura com sobreposição dos mapas de elementos adquiridos pelo detector de EDS onde a) zeólita A; b) zeólita P; c) compósito de zeólita A; d) compósito de zeólita P.	45
Figura 19. Micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra de nanopartículas magnéticas.	46
Figura 20. Curvas de magnetização para as amostras de nanopartículas magnéticas e compósitos de zeólita A e de zeólita P, conforme indicado na legenda em ampla faixa de campo magnético aplicado (a) e em uma menor faixa de campo aplicado (b).	48
Figura 21. Curvas de magnetização de FC e ZFC para as amostras de nanopartículas magnéticas e dos compósitos de zeólita A + NP e zeólita P + NP, como indicado na legenda da figura.	49
Figura 22. Curvas termogravimétricas para as amostras: a) zeólita A; b) compósito de zeólita A; c) zeólita P; d) compósito de zeólita P.	50
Figura 23. Medidas de distribuição granulométrica para as amostras: a) nanopartículas magnéticas; b) zeólita A; c) compósito de zeólita A; d) zeólita P; e) compósito de zeólita P.	52
Figura 24. Teste inicial de abrandamento para 30 mg das zeólitas A e P e 40 mg dos compósitos, utilizando 20 mL de solução Ca^{2+} 110 mg L^{-1}	54
Figura 25. Estudo do tempo de contato para 20 mL de solução Ca^{2+} 110 ppm e 30 mg das zeólitas A e P e 40 mg dos compósitos.	56
Figura 26. Estudo da massa de adsorvente, utilizando 20 mL de Ca^{2+} 110 mg L^{-1} por 20 minutos (zeólita A e compósito) e 60 minutos (zeólita P e compósito).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Discriminação das bandas de absorção no IV apresentadas na Figura 14 e respectivas atribuições.....	38
Tabela 2. Discriminação das bandas de absorção no IV apresentadas na Figura 15 e respectivas atribuições.....	42
Tabela 3. Valores de Ms, Hc e Mr obtidos a partir das curvas de magnetização para as amostras magnéticas.....	48
Tabela 4. Percentuais de remoção de Ca ²⁺ em outros trabalhos de abrandamento de águas.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

IZA – *International Zeolite Association* (Associação Internacional de Zeólitas)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

pH – Potencial hidrogeniônico

TG - Termogravimetria

UFC – Universidade Federal do Ceará

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Zeólitas	14
1.2 Caulim	16
1.3 Zeólita A.....	17
1.4 Zeólita P.....	19
1.5 Zeólitas magnéticas	20
1.6 Troca Iônica e abrandamento de águas.....	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	25
3.1 Sínteses	25
3.1.1 Preparação de metacaulim	25
3.1.2 Zeólita A.....	25
3.1.3 Zeólita P.....	25
3.1.4 Nanopartículas magnéticas	26
3.1.5 Compósito de zeólita magnética.....	27
3.2 Caracterização	27
3.2.1 Difração de raios-X	27
3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	28
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	28
3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	28
3.2.5 Medidas magnéticas	28
3.2.6 Análise térmica	29
3.2.7 Distribuição granulométrica	29
3.3 Ensaio de abrandamento	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 Difração de raios-X	32
4.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	36
4.3 Microscopia eletrônica de varredura	43
4.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	46
4.5 Medidas magnéticas	47
4.6 Análise térmica.....	50
4.7 Distribuição granulométrica	51
4.8 Ensaio de abrandamento	53
4.8.1 Teste inicial.....	53
4.8.2 Variação do tempo.....	55
4.8.3 Variação de massa	57
5 CONCLUSÕES.....	59
APÊNDICE A – MICRO GRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREURA COM SOBREPOSIÇÃO DOS MAPAS DE ELEMENTOS ADQUIRIDO PELO DETECTOR DE EDS.	68

1 INTRODUÇÃO

As transformações tecnológicas experimentadas ao longo das últimas décadas demonstram o quanto a vida contemporânea tem se tornado cada vez mais dependente de materiais avançados. Por *material* entende-se algo, no estado sólido, que apresente composição definida e possa ser utilizado, quer como componente ou como o todo, a fim de desempenhar uma função que atenda a determinadas demandas da sociedade.¹ Dentre os materiais, os sólidos inorgânicos desempenham um papel de destaque em diferentes áreas da ciência; em química, dadas as infinitas possibilidades de síntese, modificação e usos, são objetos de importantes estudos. Neste contexto, tem-se ainda os sólidos inorgânicos porosos, os quais apresentam interesse científico e tecnológico devido as aplicações tais como adsorção, processos de separação e catálise decorrentes de suas capacidades de interagir com átomos, moléculas e íons não somente junto à superfície, mas ao longo de toda a estrutura do material.^{2,3}

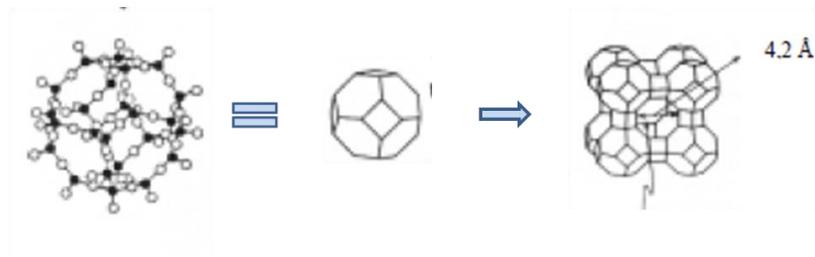
É esperado que todo material sólido apresente porosidade, em algum nível, como resultado da presença de cavidades, canais ou interstícios. Esses podem ser detectáveis ou não. As propriedades de um material são fortemente influenciadas pela porosidade que o mesmo apresenta. Qualquer material é constituído de átomos unidos por ligações químicas e espaços entre esses átomos. Os materiais porosos são classificados em três grandes classes de acordo com o diâmetro de abertura dos poros.⁴ Sólidos que apresentam poros com o diâmetro livre de até 2 nm são classificados como materiais microporosos; mesoporosos se o diâmetro for entre 2 e 50 nm. Poros com aberturas maiores que 50 nm são classificados como macroporosos.^{5, 6} Alguns desses materiais porosos podem ser aplicados eficientemente como adsorventes, incluindo carvão e argilas ativadas, géis inorgânicos e as zeólitas.⁷

1.1 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio.⁸ Possui poros em cujos interstícios há cátions trocáveis para neutralizar a carga aniônica causada pelo alumínio da estrutura, além de grandes quantidades de água que são móveis dentro das cavidades. Esses poros de dimensões moleculares permitem a adição e remoção de moléculas hospedeiras reversivelmente, tornando-as excelentes adsorventes.⁹ A IUPAC

propõe a classificação segundo sua estrutura com um código de 3 letras, tendo LTA para a zeólita A e GIS para a zeólita P.¹⁰

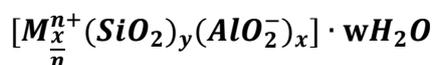
Figura 1. Formação da estrutura das zeólitas.



Fonte: Adaptado de Luna & Schuchardt, 2001.⁸

As zeólitas foram descobertas em 1756, pelo químico e mineralogista Axel Cronstedt que ao aquecer a estilbita, percebeu a liberação de vapor d'água, e assim receberam essa denominação, proveniente do grego, “zeo”, pedra, + “lithos”, que ferve. Eram considerados minerais raros, mesmo depois da primeira síntese em 1862, por St. Claire Deville. Sua propriedade de troca iônica foi reportada por Eichorn em 1858, recebendo destaque comercial quase 50 anos depois, quando em 1905, Robert Gans aplicou-as no abrandamento de água em escala comercial (aplicação que encontra emprego até hoje). Em 1896, foram reconhecidas como materiais porosos por Friedel e em 1925, Weigel e Steinhof demonstraram seu efeito de peneira molecular. Começou a ganhar relevância quando em 1948, Barrer obteve a zeólita P em laboratório, de estrutura desconhecida na natureza, o que trouxe possibilidades de sintetizar estruturas com características estruturais e funcionais desejadas; a zeólita A só foi sintetizada 5 anos depois, em 1953 por Reed e Breck.^{2, 8, 11}

A célula unitária das zeólitas pode ser representada pela fórmula abaixo:

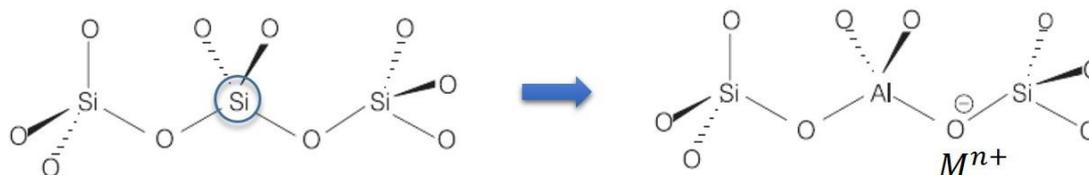


Onde: **M** é o cátion do metal alcalino ou alcalino terroso, **n** é a valência do cátion de compensação, **x + y**, o número de tetraedros por célula unitária, **y/x**, a razão atômica Si/Al e **w**, número de moléculas de água por célula unitária. Um fator importante na constituição atômica da zeólita é que esta requer a presença de, pelo menos, um átomo de alumínio por célula unitária.^{12, 13}

Observa-se a correlação entre a quantidade de cátions e a quantidade de átomos de alumínio, a qual se dá devido à carga negativa líquida da estrutura pela substituição isomórfica de átomos de silício por átomos de alumínio em coordenação tetraédrica, como ilustrado na Figura 2. Essa carga é contrabalanceada pelos cátions

presentes dentro das cavidades e canais.^{14, 15} Forças eletrostáticas fracas ligam os cátions de compensação à estrutura e permitem que sejam trocados com determinados cátions em solução¹⁶. Com isso, as zeólitas apresentam alta capacidade de troca catiônica e seletividade.¹⁴

Figura 2. Explicação da propriedade de troca iônica pela estrutura das zeólitas.



Fonte: Adaptado de Mascarenhas, Oliveira & Pastore, 2001.¹⁵

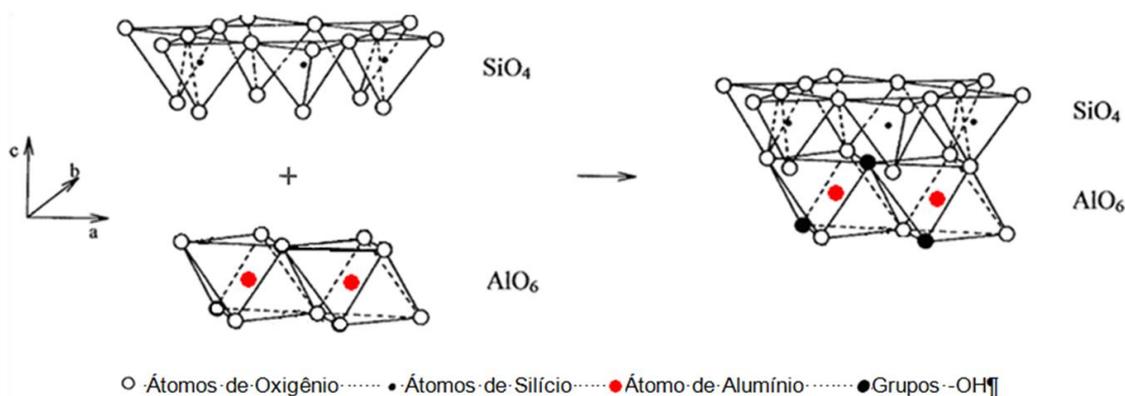
Dentre os métodos de síntese de zeólitas mais comuns, destaca-se o método hidrotérmico, em que precursores contendo Si e Al são adicionados a um agente mineralizante, geralmente um hidróxido de metal alcalino, para criar ligações Si-O-Al na zeólita produzida após aquecimento.¹⁷ Os reagentes usados na síntese da zeólita afetam a deformação do gel e a cinética de sua química além da atividade na superfície do cristal, podendo levar à formação de morfologias diferentes para o cristal formado.¹⁸ Esses precursores podem ser variados, desde reagentes com óxidos de silício e alumínio,¹⁹⁻²⁴ até matérias-primas baratas como rejeitos industriais (como cinzas volantes²⁵⁻²⁷) ou argilas, como o caulim, bastante abundante, principalmente no Nordeste brasileiro.²⁸⁻³⁶

1.2 Caulim

O interesse crescente na utilização de caulim como matéria-prima para síntese de zeólitas reside em sua alta qualidade e baixo preço, além de ter razão Si/Al próxima a 1, compatível com zeólitas, como a zeólita A.²⁸ Entretanto, sua utilização direta é pouco aplicada, tendo em vista que a caulinita é seu principal componente e mesmo sendo bastante versátil na indústria, é inerte quimicamente entre pH 4 e 9.³⁷

Esse argilomineral é um aluminossilicato hidratado dioctaédrico em camadas do tipo 1:1 com duas superfícies distintas entre as camadas. Uma dessas camadas é formada por átomos de alumínio coordenados octaetricamente a átomos de oxigênio e grupos hidroxila e a outra, por átomos de silício coordenados tetraetricamente a átomos de oxigênio; as camadas adjacentes possuem ligações de hidrogênio entre grupos aluminol e siloxano, como mostrado na Figura 3.³⁸

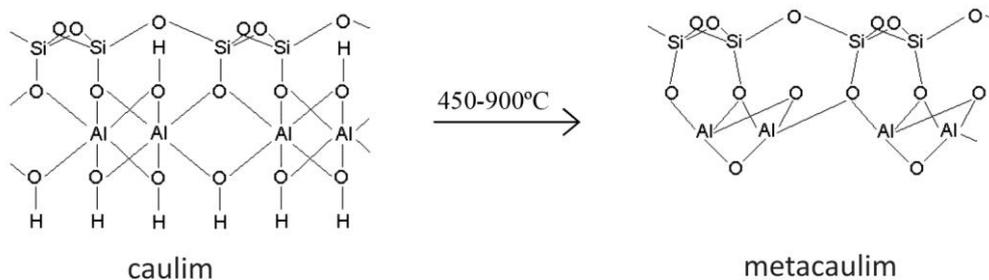
Figura 3. Organização lamelar do caulim.



Fonte: Gomes, 1996.³⁹

A organização bem definida do caulim torna-o uma fonte de alumínio e silício pouco reativas para as reações de síntese. Para aumentar a reatividade, faz-se necessário realizar tratamentos químicos, mecânicos ou térmicos, para converter efetivamente caulim em um estado mais reativo. A calcinação em temperaturas próximas de 550 °C tem sido bastante reportada para síntese de zeólitas, uma vez que há formação de uma fase de metacaulim, mais reativa, pois a organização definida das lamelas na argila é perdida com o aparecimento de Al tetracoordenado e desidroxilação da estrutura, como esquematizado na Figura 4^{28, 34, 35, 37, 40}

Figura 4. Modificação estrutural de caulim para metacaulim mediante aquecimento térmico.



Fonte: Loiola, 2006.¹³

1.3 Zeólita A

A patente que descreve a síntese da zeólita A foi depositada por Milton no final de 1953.⁴¹ Três anos após, Breck publicou uma sequência de artigos detalhando os procedimentos de sínteses e uma grande quantidade de variáveis observadas nestes processos.⁴²⁻⁴⁴

A zeólita A passou de fato a desempenhar um papel de destaque do ponto de vista industrial a partir de 1974 quando a empresa alemã Henkel a introduziu no mercado

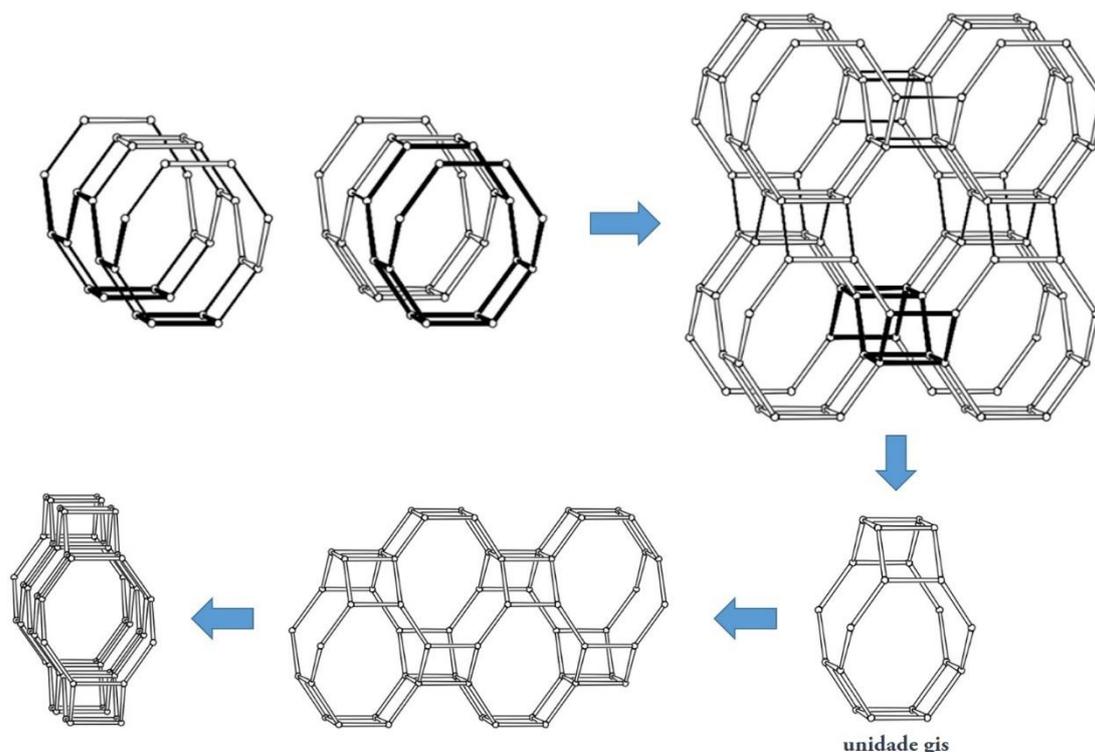
A formação da célula unitária da zeólita A requer uma alternância rigorosa de tetraedros de sílica e de alumina, pois conforme já mencionado, o maior teor de alumínio ocorre com a razão Si/Al de 1. Normalmente a zeólita A é sintetizada na forma sódica. No entanto, outras formas catiônicas podem ser facilmente preparadas a partir da forma sódica por meio de troca iônica.

1.4 Zeólita P

A zeólita P foi uma das primeiras zeólitas sintéticas, apresentada em 1948, por Barrer *et al.*⁴⁶ Apresenta-se como 3 diferentes fases tetragonais, com fórmula, simetria e composições diferentes, resultando em diferenças na razão Si/Al, quantidade de Na e nível de hidratação, que decorrem da alta flexibilidade das ligações Si-Al na estrutura. Pode-se ter a zeólita Na-P1, de simetria I4 e fórmula $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, (apresentando a maior capacidade de troca iônica dentre as fases de zeólita P conhecidas), zeólita Na-P2, simetria Pnma, $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e zeólita P, I4₁/amd, $\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12,4}\text{O}_{32}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$.^{20, 23, 26}

Geralmente, seus métodos de síntese ocorrem em faixas de temperatura entre 70 e 250 °C com longos períodos de cristalização. Sobre sua estrutura, percebe-se similaridades, em análises de difração de raios-X, com a estrutura da zeólita natural gismondine e por isso, recebe o código de GIS proposto pela IUPAC. Na Figura 6, apresenta-se essa estrutura, formada por anéis de oito membros, que formam o principal sistema de poros da zeólita P, interconectados por anéis de quatro membros, em cadeias que se intercalam alternadamente por ligações na parte inferior e superior dos anéis. Assim, forma uma unidade básica de construção, gis, e o sistema de canais possui dimensões de 0,31 x 0,44 nm em [100] e 0,26 x 0,49 nm em [010], poros menores do que de zeólitas como faujasita, zeólita A e ZSM-5.^{10, 22, 36}

Figura 6. Estrutura da zeólita P, apresentando a unidade básica de formação e principal sistema de poros.



Fonte: Adaptado de Baerlocher, McCusker & Olson, 2007.¹⁰

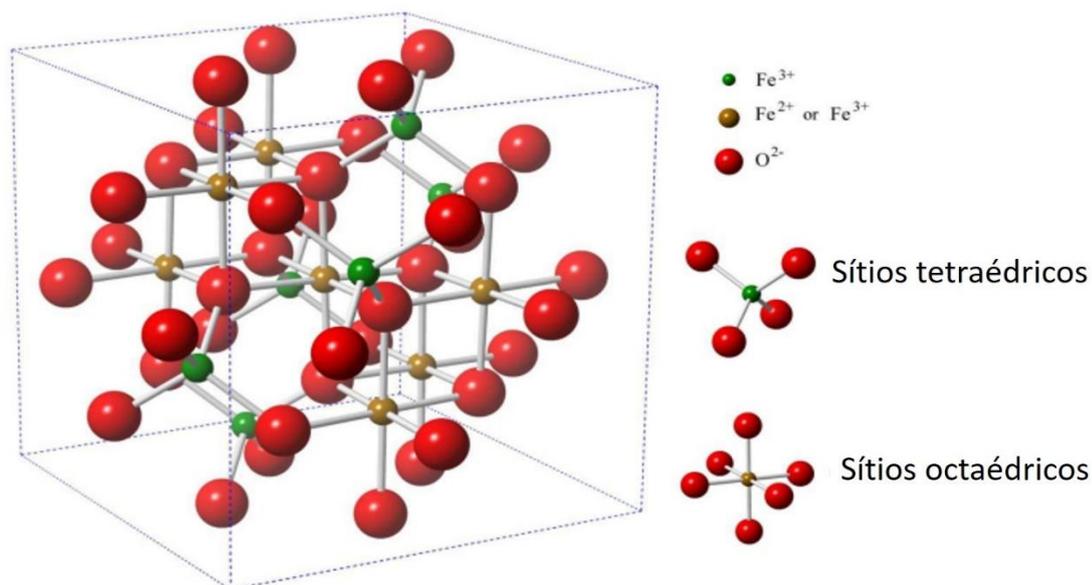
1.5 Zeólitas magnéticas

Todas as vantagens de síntese e vasta aplicação das zeólitas entretanto, podem ser ofuscadas na etapa pós-utilização, para a separação do meio. Por apresentarem-se na maior parte das vezes com a forma de pó finamente dividido, é necessário geralmente, a realização de mais uma etapa de separação por métodos de filtração ou centrifugação, que aumentam os custos de aplicação, além de demandar mais tempo. Uma alternativa para esse problema é através da incorporação de nanopartículas magnéticas na sua composição, que permitem que as partículas sejam atraídas pelo campo magnético de um ímã.

A utilização de óxidos de ferro é variada tanto no campo industrial, quanto científico e dentre eles, a magnetita destaca-se por conta das propriedades magnéticas e elétricas únicas, marcando o início do magnetismo. A transferência de elétrons entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nas posições octaédricas de sua estrutura cúbica de espinélio invertido, conforme apresentado na

Figura 7, é responsável por suas propriedades magnéticas.⁴⁷⁻⁴⁹

Figura 7. Estrutura de espinélio invertido das nanopartículas de magnetita.



Fonte: Galvão *et al.*, 2016.⁴⁹

Esse vasto interesse leva a buscas de otimização de seus processos de síntese, tendo em vista que condições diferentes levam a propriedades magnéticas diferentes,⁴⁷ como demonstrado no trabalho de Correa *et al.*⁵⁰ em que partículas de magnetita obtidas em valores de pH entre 8 e 9 sofrem oxidação mais facilmente a maghemita do que as sintetizadas em pH 11, duas formas de óxido de ferro com propriedades e estruturas similares mas composição diferente.

A síntese dos óxidos de ferro pode acontecer no estado sólido ou em meio aquoso, onde as reações de hidrólise e reprecipitação são os mecanismos dominantes de transformações de fases.⁵¹ Os métodos por rota úmida são mais simplesmente executados, além de eficientes com apreciável controle de tamanho, composição e até forma das nanopartículas.⁴⁷ Atualmente, os mais utilizados são a coprecipitação de íons de ferro e reações hidrotérmicas,^{48, 52} sendo possível ainda, a síntese por meio de íons Fe^{2+} que precipitam com íons OH^- , seguido de oxidação à goethita e redução à magnetita.⁵⁰ Condições experimentais (como razão entre concentrações de Fe^{2+} e OH^- no início do processo, taxa de oxigenação, tempo de precipitação, temperatura e tipo de alcáli adicionado⁵¹) também influenciam fortemente na composição de fase, cristalinidade, estequiometria, tamanho e forma dos produtos.

1.6 Troca Iônica e abrandamento de águas

As estruturas microporosas das zeólitas fazem com que elas desempenhem um papel único como adsorventes, por conta de propriedades como a seletividade de forma (que faz com que partículas de diâmetro cinético suficientemente pequeno possam difundir livremente para o interior dos microporos)¹³ e a troca iônica, que é uma propriedade intrínseca da maioria das zeólitas e aliada à seletividade a determinados cátions, resulta em larga aplicação na adsorção e indústria de separação.⁵³

Nos anos 1950, Barrer estabeleceu os fundamentos de equilíbrio e interpretações termodinâmicas cinéticas das propriedades de troca catiônica das zeólitas. Em geral, há preferência por cátions pequenos e multivalentes quando a razão Si/Al é próxima de 1.¹⁴ O processo de troca iônica é influenciado por fatores referentes ao íon em questão, como sua concentração, natureza, mobilidade, dimensões e taxa de difusão, e ao trocador a ser utilizado, principalmente com relação às suas dimensões e estrutura. Além disso, temperatura e pH do meio podem exercer efeitos negativos ou positivos para a ocorrência desse processo.^{16, 54}

Comparando com processos químicos e biológicos usualmente utilizados, os processos de troca iônica apresentam características favoráveis como a remoção estequiométrica dos contaminantes, mesmo em concentrações baixas, preservação substancial da química da água e possibilidade de confinar o contaminante em um volume reduzido, quando em operações em coluna.⁵⁵

As zeólitas apresentam excelentes propriedades de troca iônica com os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} ⁵⁶ e são muito utilizadas no tratamento de águas para remoção de metais pesados, abrandamento, utilizações químicas e eletrônicas críticas,¹³ tratamento de águas residuais e suplementação alimentícia.⁵³ A zeólita A é um trocador iônico insolúvel muito eficiente para remoção de Ca^{2+} ,⁵³ remoção de cátions contaminantes de água e água residual.¹⁶

Uma das aplicações mais antigas das zeólitas naturais é a purificação de águas residuais e ainda, um dos campos de aplicação mais promissores. Outras aplicações são o tratamento de resíduos de estações elétricas nucleares, abrandamento de águas e remoção de cátions.⁵⁵ No tratamento de águas, destaca-se o uso pela NASA e em estações de tratamentos de Budapeste, Hungria, Georgia e Ilhas Canárias, por exemplo.¹⁴

O abrandamento de águas é o tratamento que promove a remoção de íons tais como cálcio, magnésio, ferro e manganês presentes na forma de bicarbonatos, cloretos e sulfatos, causadores da água dura, e provocam, dentre outras coisas, incrustações em equipamentos, diminuição na condutividade térmica e formação de precipitados

insolúveis com o sabão, por exemplo, causando prejuízos na indústria e no consumo humano. Uma escala alemã de dureza classifica a água de acordo com a concentração de CaO em mg.L^{-1} , que vai de "muito branda", de 0 a 40 ppm, a "muito dura", maior do que 300 ppm.^{13, 16, 57}

Dentre os métodos de tratamento atualmente utilizados para o abrandamento de águas tem-se a utilização de membrana eletroquímica, osmose reversa e nanofiltração que possuem a desvantagem de apresentarem altos custos operacionais ou de regeneração; precipitação química, que aumenta o pH final da água e está restrita a utilização de poucos reagentes químicos, tendo em vista que trata-se de água potável; e processos de troca iônica, em que as zeólitas recebem destaque pela alta eficiência, diminuição dos custos e em substituição aos tripolifosfatos de sódio, usualmente empregados por serem relativamente seguros para humanos e não-tóxicos à vida aquática enquanto levam à eutrofização dos corpos hídricos.^{53, 54}

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter compósitos de zeólitas, sintéticas a partir de caulim, por impregnação de nanopartículas de magnetita e avaliar remoção de Ca^{2+} .

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar zeólitas A e P a partir de caulim;
- Sintetizar compósitos magnéticos de zeólitas por impregnação de nanopartículas de magnetita;
- Caracterizar os materiais por meio das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, medidas magnéticas, análise térmica e distribuição granulométrica;
- Avaliar o potencial de remoção de Ca^{2+} pelas zeólitas e os compósitos, por meio da variação do tempo de contato e da massa dos adsorventes utilizada.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Sínteses

3.1.1 Preparação de metacaulim

O caulim branco utilizado foi fornecido pela Rocha Minérios (Juazeirinho-PB) e passou por tratamento térmico a 600°C durante 2 h, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em mufla da marca EDG, modelo W-One, a fim de modificá-lo por meio da remoção de grupos hidroxila estruturais, provocando rearranjo de Si e Al e levando à formação de metacaulim, material amorfo e mais reativo com vistas à síntese de zeólitas.³⁷

3.1.2 Zeólita A

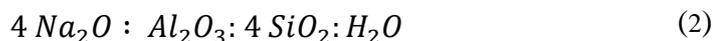
A zeólita A foi sintetizada por rota hidrotérmica, usando 1,00 g de metacaulim e 12 mL de NaOH 2,8 mol L⁻¹ (97 % de pureza, marca Cinética Química), os quais foram transferidos para cadinho de Teflon em autoclave de aço inoxidável. A composição molar da mistura reacional é apresentada na proporção (1)⁵⁸:



O sistema foi submetido a uma etapa de envelhecimento, onde foi deixado em repouso à temperatura ambiente por 18 h, seguido pela etapa de cristalização em estufa a 100 °C por 4 h, e resfriamento à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se lavagens por centrifugação com água destilada até atingir pH inferior a 11, conforme apresentado no esquema da Figura 8. O material foi seco em estufa a 80 °C, macerado e teve a granulometria padronizada com peneira de 75 µm de abertura (200 mesh).

3.1.3 Zeólita P

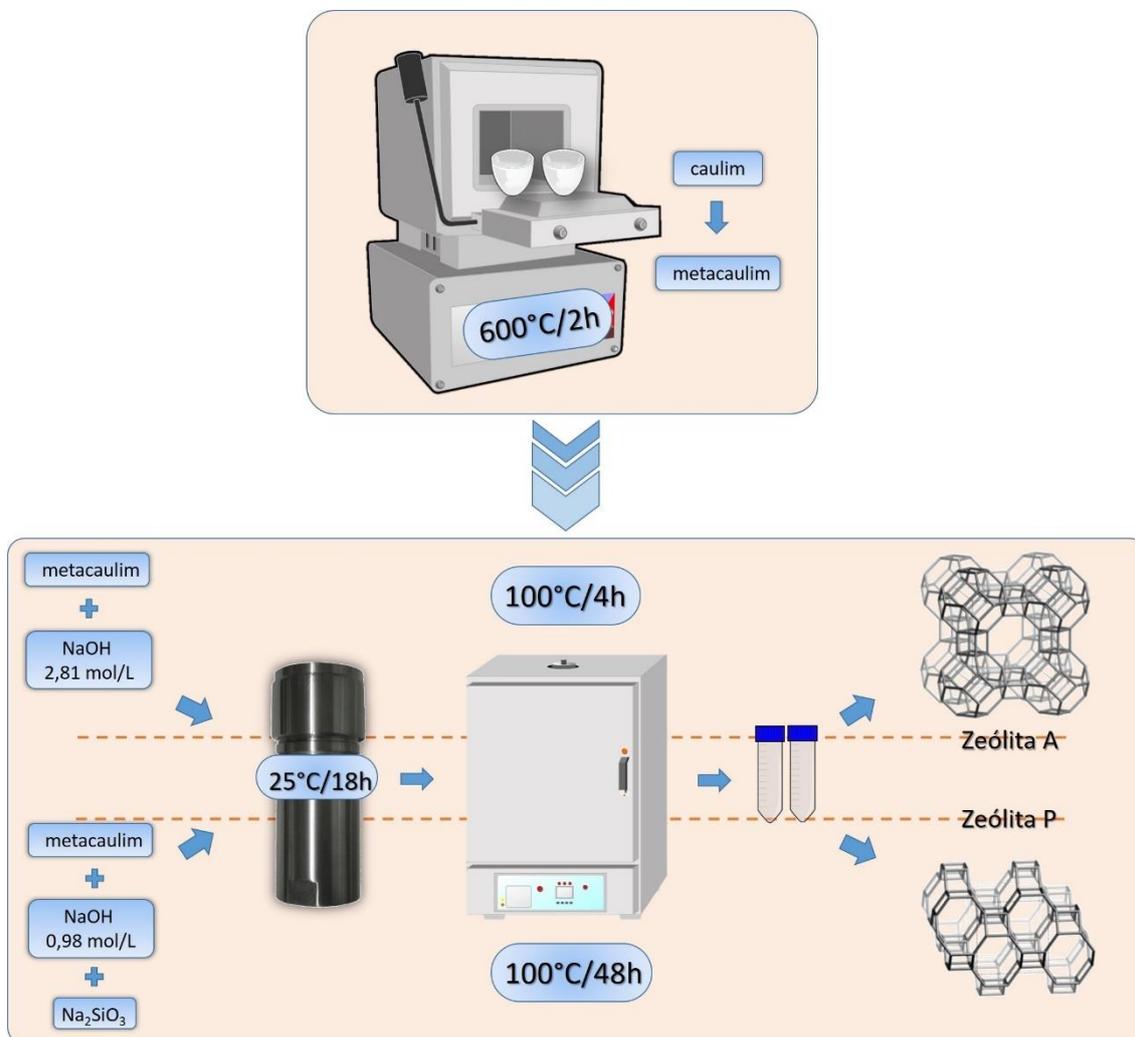
Para a síntese da zeólita P, preparou-se o gel de síntese utilizando 1,09 g de metacaulim acrescido de 2,0724 g de Na₂SiO₃ (Sigma-Aldrich), em cadinho de Teflon, seguido da adição de 20 mL de NaOH 0,98 mol L⁻¹. A composição molar da mistura reacional é apresentada na proporção (2):³⁶



O cadinho foi acoplado a um autoclave de aço inoxidável e submetido a etapa de envelhecimento, deixado em repouso à temperatura ambiente por 18 h, seguido da etapa de cristalização em estufa a 100 °C por 48 h e resfriado à temperatura ambiente.

Em seguida, realizou-se a lavagem por centrifugação com água destilada até atingir pH inferior a 8 conforme apresentado no esquema da Figura 8, seco em estufa a 80 °C, macerado e teve granulometria padronizada com peneira de 75 µm de abertura (200 mesh).

Figura 8. Esquema de síntese das zeólitas A e P.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

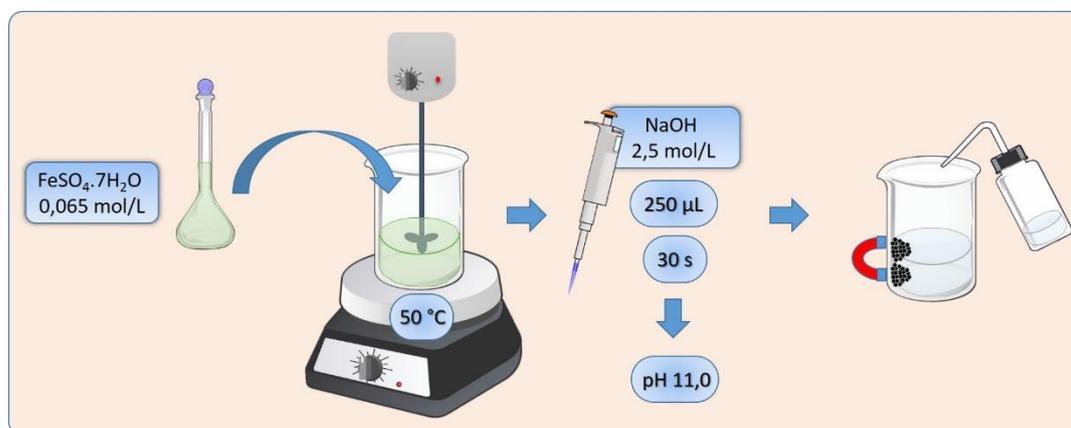
3.1.4 Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas foram obtidas pelo método de oxidação parcial e coprecipitação de íons Fe²⁺, que consiste em adicionar 20 alíquotas de 250 µL de uma solução NaOH 2,5 mol L⁻¹, em intervalos de 30 segundos, atingindo pH 11, a 100 mL de solução de FeSO₄.7H₂O 0,065 mol L⁻¹ (Sigma-Aldrich) sob agitação mecânica e aquecimento a 50 °C e mantido por 1 h. Em seguida, utilizou-se um ímã para acelerar a decantação do material magnético obtido, descartando o sobrenadante e ressuspendendo-

o em água destilada para lavagens, além de uma última lavagem em acetona, secando-o a temperatura ambiente, como sugerido pela reação não-balanceada representada pela equação (3) e apresentado no esquema da Figura 9.⁵⁹



Figura 9. Esquema de síntese de nanopartículas magnéticas por oxidação parcial e coprecipitação de íons Fe^{2+} .



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

3.1.5 Compósito de zeólita magnética

Os compósitos de zeólitas foram preparados por impregnação, adicionando um dos tipos de zeólita e as nanopartículas magnéticas em um almofariz na proporção em massa de 3:1, macerados e transferidos para um béquer formando uma suspensão com aproximadamente 50 mL de água destilada sob aquecimento a 50 °C e agitação mecânica. Após 1 h, o sistema foi aquecido a 80 °C, permanecendo até secagem completa, seguido de nova maceração e armazenado.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram conduzidas em difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert PRO MPD-Panalytical, com *spinner* e geometria Bragg-Bretano operando em modo contínuo e radiação de $CuK\alpha$ proveniente de tubo de cobre operado com foco linear a 40 kV e 45 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5-95° 2θ e tempo de contagem de 67 s, no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará. A identificação de fases cristalinas foi realizada por meio do software X-Pert HighScore Plus (Panalytical).

3.2.2 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho*

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas com todas as amostras sintetizadas, bem como com os materiais de origem. As análises foram realizadas com as amostras dispersas em KBr, na forma de pastilhas, em equipamento Perkin-Elmer, modelo FT-IR SPECTRUM, do Laboratório de Bioinorgânica localizado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI/UFC).

3.2.3 *Microscopia eletrônica de varredura*

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em microscópio Quanta FEG 450-FEI com magnificações de até 100.000 x, utilizando feixe de elétrons com aceleração de 20,0 kV e detectores de elétrons secundários e de energia dispersiva de raios-X no laboratório da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

As amostras não-magnéticas foram preparadas em suportes de metal utilizando fita de carbono dupla-face e metalizadas com uma fina camada de Ouro de aproximadamente 20 nm em metalizadora Quorum Q150T ES. Já as amostras magnéticas foram fixadas nos suportes com o uso de cola de prata, e não foi necessária a metalização.

3.2.4 *Microscopia eletrônica de transmissão*

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas usando alguns miligramas da amostra de nanopartículas magnéticas, na forma de pó, dispersa em acetona e tratada em banho ultrassônico por 15 min. Duas gotas desta dispersão foram adicionadas ao suporte de cobre (300 mesh) contendo fita de carbono do tipo Lacey. A amostra foi analisada em equipamento Philips, modelo CM-20 operado a 200 kV do Instituto de Química da UNICAMP.

3.2.5 *Medidas magnéticas*

As medidas magnéticas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante Quantum Design, modelo VersaLabTM do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal/RN.

As curvas de magnetização (MxH) foram adquiridas em temperatura ambiente, com um campo máximo aplicado de 30 kOe. As medidas de magnetização com

resfriamento sem campo aplicado (*Zero Field Cooling*, ZFC) e esfriado com campo magnético (*Field Cooling*, FC) foram feitas de 5 K a 300 K.

3.2.6 *Análise térmica*

As análises térmicas (DSC e TG) das amostras de nanopartículas magnéticas, zeólitas A e P e seus respectivos compósitos foram conduzidas no equipamento NETZSCH, modelo STA 449F3 Jupiter do Laboratório de Microscopia Molecular e Vibracional, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O experimento foi realizado utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 30 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar atmosférico, fluxo 50 mL min^{-1} , utilizando de 3 a 7 mg de material em cadinhos de alumina.

3.2.7 *Distribuição granulométrica*

As distribuições granulométricas das amostras foram obtidas por difração de fonte luminosa em equipamento CILAS, modelo 920 liquid, no laboratório da Carbomil Química S/A, em Limoeiro do Norte-CE.

3.3 **Ensaio de abrandamento**

Para os ensaios de abrandamento, utilizou-se alíquotas de 20 mL de solução aquosa de Ca^{2+} 110 mg L^{-1} (preparada com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em agitação a 250 rpm em mesa agitadora orbital. Inicialmente, realizou-se um teste inicial em duplicata para avaliar a capacidade dos adsorventes de reter Ca^{2+} em dois diferentes tempos, de 2 h e de 24 h, utilizando 30 mg de zeólita ou 40 mg dos compósitos.

Após a constatação de pequena diferença de remoção nos dois tempos, realizaram-se os experimentos em triplicata de variação de tempo, de 1 min a 120 min, para verificar o tempo de equilíbrio, e de massa, de 3 mg a 90 mg para as zeólitas e de 4 mg a 120 mg para os compósitos, nos melhores tempos para cada um.

Um parâmetro importante nos estudos de adsorção de um adsorvato em uma determinada concentração inicial é o tempo de contato, pois indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente. Os experimentos de dosagem do adsorvente também têm o objetivo de verificar se, com seu aumento é possível remover o adsorvato para níveis aceitáveis de concentração.⁶⁰

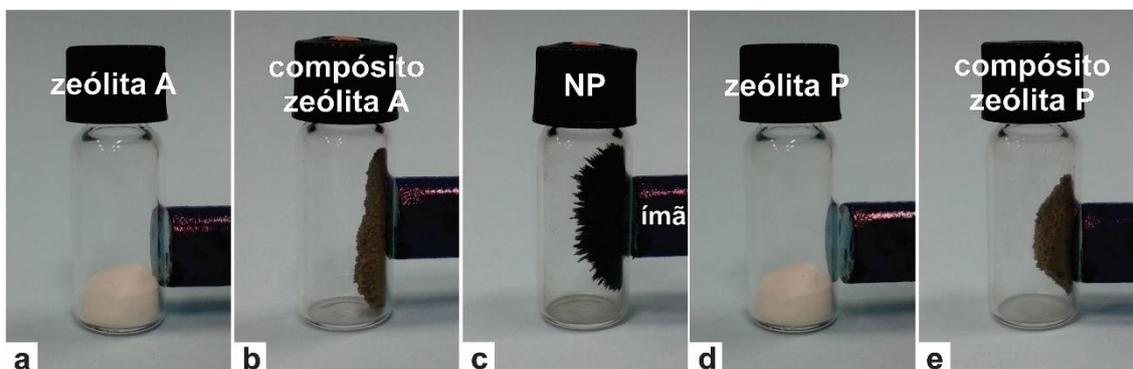
Para a quantificação, utilizou-se calibração com padrão de Ca^{2+} 100 mg L^{-1} , e construção de curva analítica com soluções de 5 a 80 mg L^{-1} .

Ao final dos ensaios de batelada, as zeólitas foram separadas por centrifugação a 3500 rpm por 2 min e os compósitos e nanopartículas, por separação magnética dispendo os erlenmeyers contendo as soluções na presença dos adsorventes sobre ímãs por 15 min, e analisando o sobrenadante por emissão atômica em fotômetro de chama Analyser 910M, localizado no Laboratório de Análises de Traços da Universidade Federal do Ceará.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas são apresentadas na Figura 10. Percebe-se que as zeólitas puras apresentaram aspecto semelhante (Figura 10a e Figura 10d), assim como os compósitos (Figura 10b e Figura 10e). Ao centro da imagem (Figura 10c), pode-se observar o aspecto das nanopartículas, visivelmente diferente dos compósitos.

Figura 10. Amostras sintetizadas e resposta ao se aplicar campo magnético por meio de um ímã convencional.

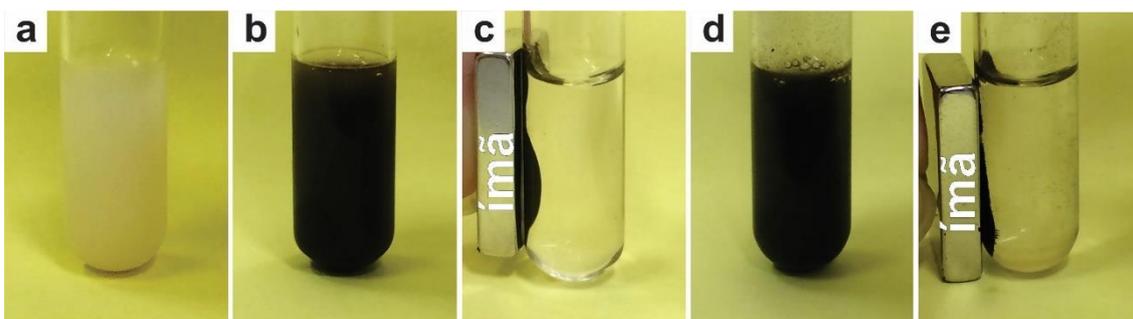


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

As zeólitas puras apresentam-se na forma de um pó branco, fino e diamagnético. Já as nanopartículas apresentam-se como um pó preto, o qual é prontamente atraído por um campo magnético. Ao haver a agregação de nanopartículas com as zeólitas na formação dos compósitos, estes apresentam-se marrom, na forma de pó, sendo atraídos pelo ímã, quando da aproximação deste.

Na Figura 11, são apresentadas imagens das zeólitas (Figura 11a), compósitos (Figura 11b) e nanopartículas magnéticas (Figura 11d) em água, e o comportamento sob aproximação de um ímã para o compósito (Figura 11c) e nanopartículas (Figura 11e).

Figura 11. Imagens das zeólitas (a), compósitos (b) e nanopartículas magnéticas (d) em água, e o comportamento sob aproximação de um ímã para o compósito (c) e nanopartículas (e).



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

As zeólitas, de coloração branca/amarelada, e os compósitos, coloração marrom, formam uma suspensão em solução aquosa (Figura 11a-b), demandando tempo para que decantem no frasco. Já as nanopartículas, formam uma suspensão e decantam rapidamente para o fundo do recipiente (Figura 11d). Pela aproximação de um ímã, as amostras magnéticas são prontamente atraídas, separando-se facilmente do meio aquoso (Figura 11c-e). Assim, mostra-se a facilidade de aplicação dos compósitos de zeólita magnética, facilitando a aplicação em meio aquoso.

4.1 Difração de raios-X

A Figura 12 apresenta os difratogramas de raios-X referentes às amostras de caulim (Figura 12a), metacaulim (Figura 12b), zeólita A (Figura 12c) e zeólita P (Figura 12d). Os picos principais das fases minoritárias de haloisita, cristobalita e quartzo são marcados em vermelho, e os planos das fases majoritárias descritos em azul.

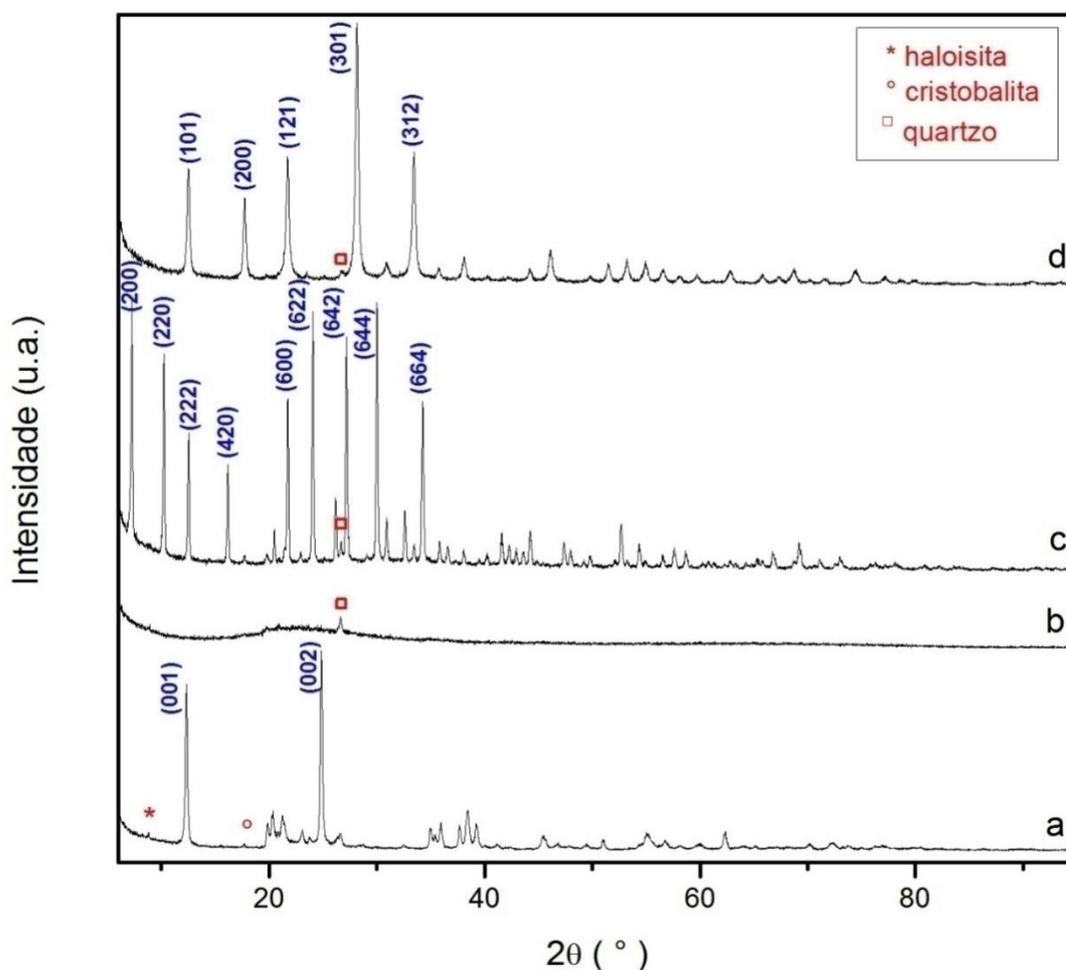
A composição de fases presentes no caulim é variável dependendo da região proveniente, podendo apresentar além da caulinita, outros argilominerais como a gibsita,^{61, 62} muscovita,^{29, 61} feldspato,³⁷ mica,^{28, 37} anatase,⁶² ilita^{2, 62, 63} e quartzo.^{29, 35, 37, 61-63} Algumas dessas fases perdem sua estrutura cristalina após passar por tratamento químico ou físico, como a caulinita, feldspato e gibsita, enquanto que as demais (muscovita, anatase, ilita, mica e quartzo) continuam sendo observadas nas amostras tratadas, com intensidades similares às iniciais, indicando sua grande estabilidade frente aos processos utilizados.

A observação dos difratogramas apresentados permite identificar as diferenças sofridas pelo material de origem, caulim, Figura 12a, para formação das duas zeólitas em estudo. Durante a análise de seu difratograma identificou-se como fase majoritária, a caulinita ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$), registrada na Base Internacional de Dados de Estruturas Cristalinas (ICSD) com o código 68697, e dois picos de intensidades muito baixas, relativas às fases agregadas: haloisita hidratada ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$), registrada na Base de Dados de Estruturas Cristalinas da Mineralogia Americana (AMCSD) com código 18093, e a cristobalita (SiO_2), com código ICSD 44269.

Após o tratamento térmico ao qual foi submetido, a estrutura cristalina da caulinita foi desfeita, como mostrado no difratograma da Figura 12b, sendo possível perceber um halo de difração, característico de material amorfo, identificando-se apenas um pequeno pico em 26° em 2θ , referente ao quartzo, uma outra forma de óxido de silício

com código ICSD 27826, presente no metacaulim (Figura 12a). Essa mesma fase também foi identificada nos difratogramas das zeólitas, como apresentado na Figura 12c e Figura 12d, mesmo com uma intensidade muito baixa, o que sugere que o quartzo não reagiu durante o processo de síntese, sendo inerte à formação das fases zeolíticas produzidas.

Figura 12. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras: a) caulim; b) metacaulim; c) zeólita A; d) zeólita P.



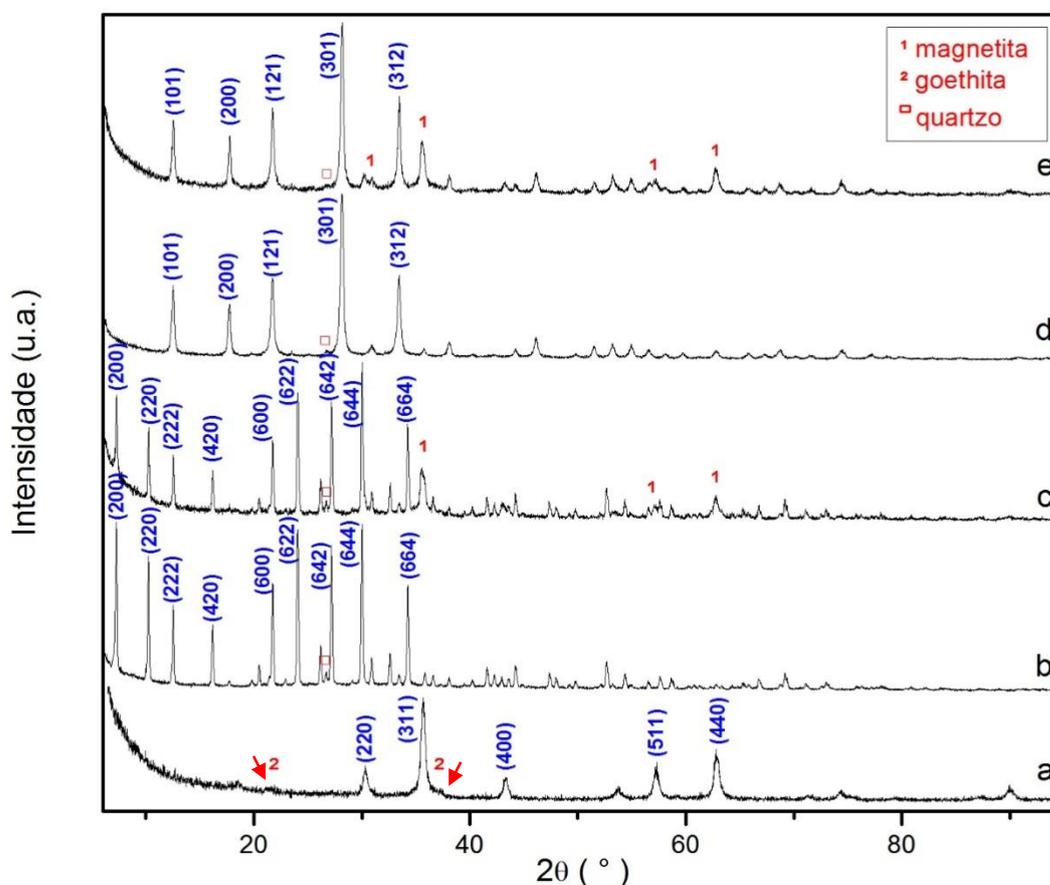
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A observação dos difratogramas para a zeólita A (Figura 12c) e zeólita P (Figura 12d) permitem visualizar picos bem definidos das fases referentes à zeólita LTA (ICSD 24901) e zeólita P1 (ICSD 9550), respectivamente, sem a presença de outras fases secundárias ou interferentes, além do quartzo. Esses resultados mostram claros indícios da eficiência de utilização do caulim para síntese de zeólitas a partir da proporção de óxidos definida anteriormente.

A partir da Figura 13 pode ser feita uma comparação entre os difratogramas nas nanopartículas magnéticas (Figura 13a), zeólita A (Figura 13b) e seu composto

(Figura 13c), zeólita P (Figura 13d) e seu compósito (Figura 13e). Os picos principais das fases minoritárias de magnetita, goethita e quartzo, marcados em vermelho, como apresentado na legenda, e os picos das fases majoritárias indicados pelos índices de Miller.

Figura 13. Difratogramas obtidos para as amostras: a) nanopartículas magnéticas; b) zeólita A; c) compósito de zeólita A; d) zeólita P; e) compósito de zeólita P.



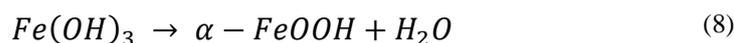
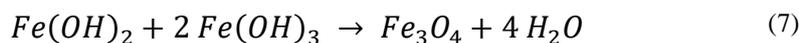
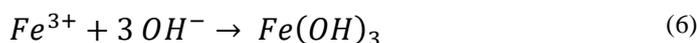
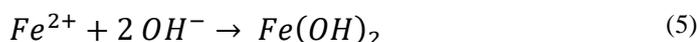
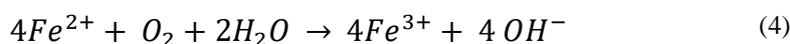
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Na Figura 13a, há a apresentação do difratograma para as nanopartículas magnéticas, onde se identificou a presença majoritária da fase referente à magnetita (Fe_3O_4) de código ICSD 84611, e indicativo de tamanhos nanométricos pela observação de uma meia-altura mais larga. Ainda é possível identificar picos de muito baixa intensidade, referentes à goethita ($FeO(OH)$) com código ICSD 71810.

O processo de precipitação de soluções aquosas de $FeSO_4$ pode ser usado para sintetizar vários óxidos de ferro, dentre eles, a goethita ($\alpha - FeOOH$) e a magnetita (Fe_3O_4), dependendo das condições experimentais.⁵¹ Em alguns métodos, os íons de Fe^{2+} são precipitados com OH^- e oxidados à goethita, seguido de redução à magnetita; em outros, os íons Fe^{2+} são precipitados na forma de $Fe(OH)_2$ em $pH > 6$, seguido de sua

redissolução pela formação das espécies $FeOH^+$ e nucleação de um complexo com a razão Fe^{2+}/Fe^{3+} semelhante à da magnetita, que é precipitada posteriormente; ou ainda, o oxigênio atmosférico oxida parcialmente a solução de $FeSO_4$ a $pH > 6$, gerando um intermediário chamado de ‘ferrugem verde’ ($4Fe(OH)_2 \cdot 2FeOOH \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$) que se decompõe na magnetita entre 60 e 100 °C.⁵⁰

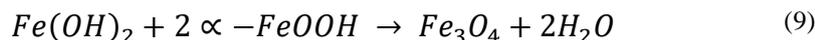
Diante do exposto, percebe-se coexistência de magnetita e goethita (os picos de baixa intensidade observados no difratograma sugerem que essa fase deve estar presente em pequena proporção) durante o processo de síntese. Além disso, essa fase secundária pode ter sido inserida no sistema por meio da oxidação parcial da magnetita durante a realização das reações e lavagens, ou formada a partir de hidróxido férrico em excesso, desidrolisado na síntese, como apresentado na reação representada pela equação (8).⁵² As equações (4) a (8) representam as etapas que podem estar ocorrendo no sistema durante o decurso da metodologia:⁵²



Estas equações permitem um melhor entendimento acerca do processo de formação das nanopartículas: a solução de $FeSO_4$ sob agitação mecânica é oxigenada, permitindo oxidação moderada da solução (equação (4)) antes da adição dos íons OH^- , que precipitam simultaneamente os íons de Fe^{2+} (5) e Fe^{3+} (6), formando o intermediário ‘ferrugem verde’ (não-apresentado nas equações) que é precursor da magnetita (7).⁵² As nanopartículas se formam a partir desses minúsculos núcleos cristalinos em um meio supersaturado, seguido do crescimento do cristal regido pelo que se conhece como ‘maturação de Ostwald’, onde as partículas maiores crescem em um conjunto de partículas com tamanhos ligeiramente diferentes pela incorporação das menores.⁴⁷

Nos difratogramas de raios-X dos compósitos (Figura 13c e Figura 13e), não é possível distinguir a presença da goethita, fato pelo qual pode se considerar duas hipóteses: primeiramente, por apresentar picos de baixíssima intensidade na amostra inicial (Figura 13a), estes foram agrupados juntamente ao ruído de fundo, de modo que não se conseguiu distinguí-los; ou durante o processo de agregação das nanopartículas aos

cristais de zeólita, ao serem redispersas em solução aquosa, essa pequena quantidade presente na amostra reagiu conforme proposto na equação (9):^{48, 64}



A apresentação dos difratogramas da zeólita A (Figura 13b) e de seu compósito (Figura 13c) mostra que após o processo de incorporação das nanopartículas, a estrutura da zeólita é mantida, promovendo a diminuição na intensidade dos picos (percebida pelo aumento na percepção do ruído de fundo evidenciado nos menores ângulos), possivelmente pela adição das nanopartículas, que se apresentam como materiais de menores características cristalinas quando comparados à zeólita. Identificase também o pico principal (311) da magnetita em $2\theta = 35^\circ$. Para a zeólita P (Figura 13d) e seu compósito (Figura 13e), além da diminuição na intensidade dos picos da zeólita, não apenas o pico (311) da magnetita é identificado, mas também o pico (220) em $2\theta = 30^\circ$.

4.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

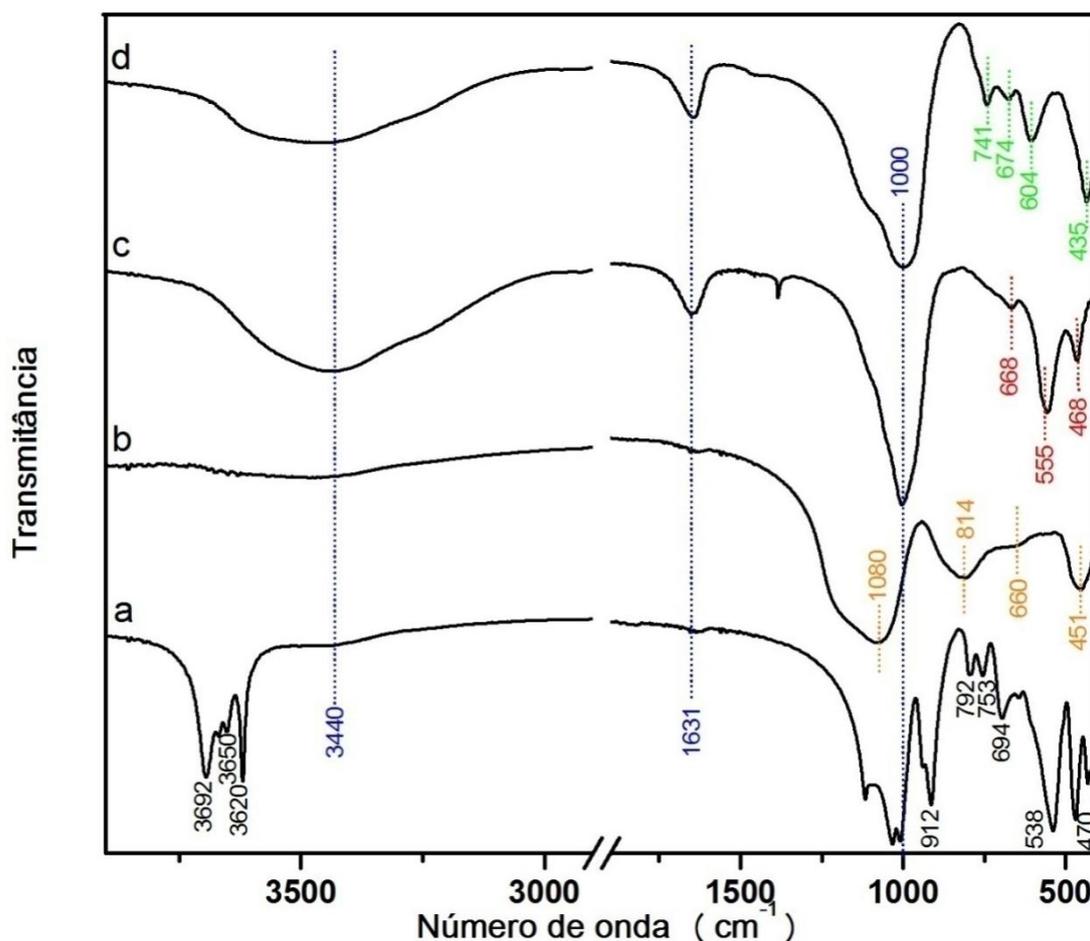
A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) apresenta-se como análise complementar à análise estrutural por difração de raios-X. Nesse contexto, é necessário conhecer a estrutura básica da zeólita para fazer a correta atribuição das bandas de absorção encontradas.

Na Figura 14, são apresentados os espectros de IV para as amostras de caulim (Figura 14a), metacaulim (Figura 14b), zeólita A (Figura 14c) e zeólita P (Figura 14d), enquanto que na Tabela 1, são mostradas as bandas em cada espectro e suas respectivas atribuições de acordo com a literatura.

As bandas localizadas na região de 3692 a 3440 cm^{-1} representam vibrações de estiramento dos grupos hidroxila da estrutura, sendo que em 3692 e 3620 cm^{-1} , a hidroxila está ligada ao grupo aluminol, e em 3440 cm^{-1} a banda larga e de baixa intensidade corresponde às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila nas moléculas de água que podem estar nos espaços interlamelares ou adsorvidas na superfície das partículas. Ainda sobre a presença de água, verifica-se em 1631 cm^{-1} , uma banda estreita, também de baixa intensidade. No metacaulim, Figura 14b, essas bandas relativas à água permanecem na região e na intensidade observada, como esperado por conta do tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida.

As bandas com máximos em 1115, 1031, 1007 e 470 cm^{-1} , são referentes às vibrações das ligações Si-O. Em 939 e 912 cm^{-1} , tem-se deformação de hidroxilas, ligadas à camada de silício e de alumínio, respectivamente. Essas bandas são substituídas no metacaulim por bandas largas em 814 cm^{-1} , referente às vibrações de ligações Al-O e em 1080 cm^{-1} , dos grupos Si-O-Si. Em 694 e 538 cm^{-1} , referentes às ligações Si-O-Al^{IV}, que podem estar indicando ligação entre as camadas na argila e em 430 cm^{-1} , referente à deformação das ligações T-O (com T = Si ou Al). No metacaulim, bandas em 451 e 660 cm^{-1} , relativas à vibração e estiramento assimétrico em tetraedros TO₄, respectivamente; as vibrações na região de 470 cm^{-1} no caulim, também podem estar associadas à possível presença de quartzo nas amostras.³⁵

Figura 14. Espectros IV para as amostras em KBr referentes a: a) caulim; b) metacaulim; c) zeólita A; d) zeólita P.



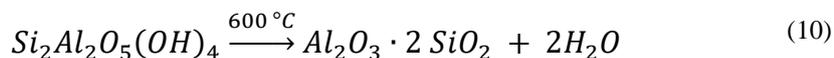
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Tabela 1. Discriminação das bandas de absorção no IV apresentadas na Figura 14 e respectivas atribuições.

Atribuição	Caulim	Metacaulim	Zeólita A	Zeólita P
$\nu_{\text{Al-OH}}$ ^{61, 63, 65}	3692, 3650, 3620	-	-	-
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ^{19, 29, 35, 36, 61}	3440	3470	3435	3450
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ^{13, 19, 29, 35}	1631	1639	1648	1645
$\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ^{61, 63}	1115	1080	-	-
Si-O ⁶³	1031	-	-	-
$\nu_{\text{T-O}}$ (Vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T-O; T = Si/Al) ^{7, 13, 18, 19, 22, 29, 35-37, 65}	1007	-	1000	999
O-H na camada adjacente de sílica ⁶⁶	939	-	-	-
$\delta_{\text{Al-OH}}$ ^{37, 63, 66}	912	-	-	-
Al-O ³⁷	-	814	-	-
Estiramento de Al ^{IV} -OH ⁶¹	792	-	-	-
Estiramento assimétrico das ligações T-O ^{22, 36}	753	-	-	741
Si-O-Al ⁶⁵	694	-	-	-
$\nu_{\text{T-O}}$ nos tetraedros internos ^{13, 18, 22, 28}	-	660	668	674
Vibração de estiramento do duplo anel que constitui a estrutura ³⁶	-	-	-	604
$\nu_{\text{DA-R}}$ (prisma cúbico da zeólita A) ^{13, 19, 28, 29, 37}	-	-	555	-
$\nu_{\text{Si-O-Al}}$ ^{37, 63}	538	-	-	-
Si-O ⁶³	470	-	-	-
$\delta_{\text{Si-O-Al}}$; nos tetraedros TO ₄ do anel DA-R ^{13, 19, 29, 35, 37}	-	-	468	-
ν_{TO_4} ^{35, 37}	-	451	-	-
$\delta_{\text{T-O}}$ ³⁶	430	-	-	435

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

De acordo com o exposto acerca das amostras de caulim e metacaulim, pode-se perceber que houve modificação da estrutura por conta da diminuição na quantidade de bandas identificadas e seu alargamento, sugerindo maior desordem do metacaulim em relação ao caulim. Além disso, não é mais possível identificar as bandas referentes a vibrações de hidroxilas, podendo significar que houve a desidroxilação da caulinita com eliminação de água e conseqüente mudança na estrutura do material, como proposto na equação (10):⁶⁷



A primeira grande mudança percebida ao comparar os espectros das matérias-primas (Figura 14a e Figura 14b) e os das zeólitas (Figura 14c e Figura 14d) é o aumento na intensidade das bandas na região de 3450 cm^{-1} , relativas ao estiramento das ligações na molécula de água e em 1650 cm^{-1} , à deformação angular das ligações na molécula de água. Com isso, entende-se que o processo de síntese das zeólitas promoveu maior incorporação de água em suas estruturas.

A região entre 200 e 1300 cm^{-1} , chamada de região do infravermelho médio, traz informações sobre a constituição das zeólitas, visto que contém vibrações fundamentais de sua estrutura.⁷ A região de 950 a 1250 cm^{-1} , por exemplo, apresenta fortes vibrações em seus espectros (Figura 14c e Figura 14d), referentes ao estiramento assimétrico de suas ligações, com a principal banda localizada em 1000 cm^{-1} e o ombro identificado em 1126 cm^{-1} na zeólita P. Já na região de 420 a 500 cm^{-1} , tem-se vibrações referentes a vibrações e deformações das ligações T-O nesses tetraedros, com as bandas em 468 e 435 cm^{-1} para as zeólitas A e P, respectivamente.

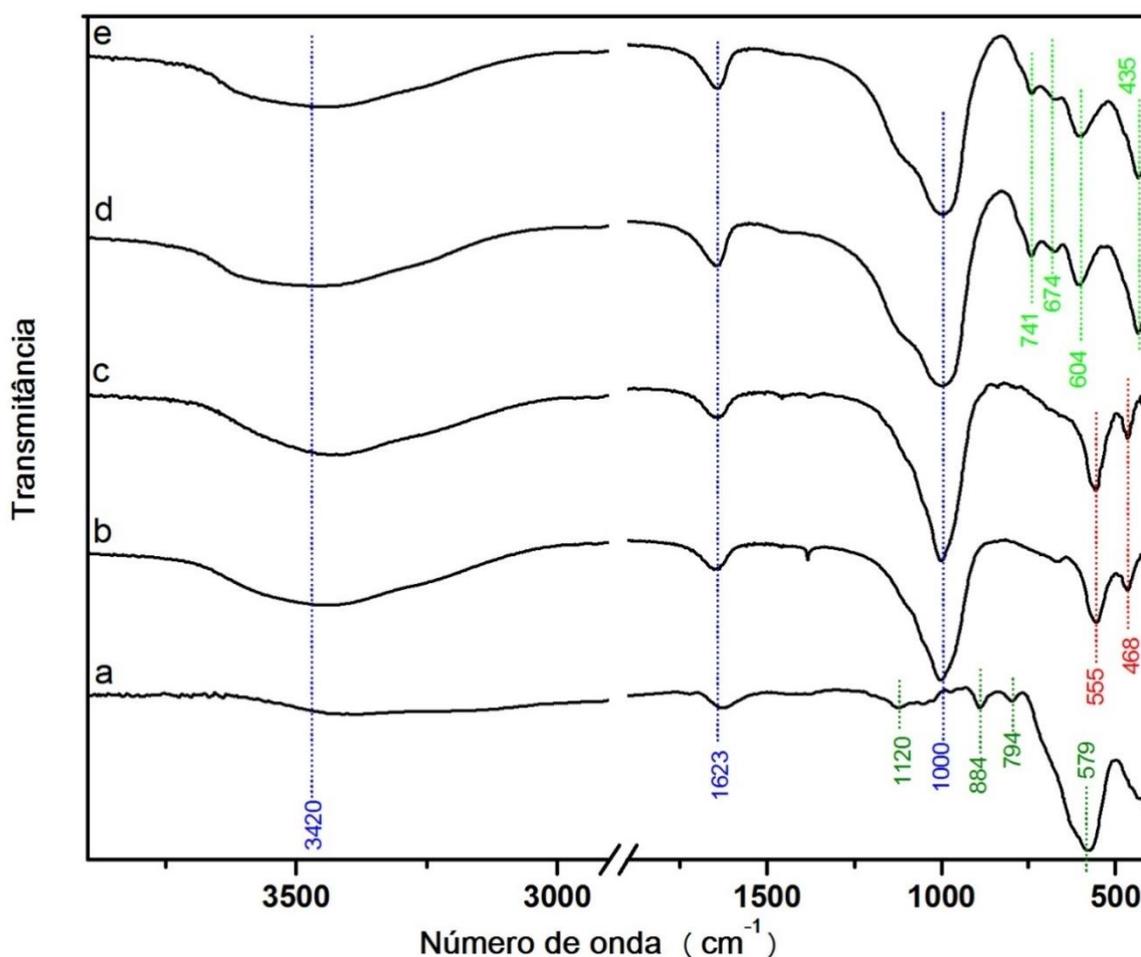
Na região de 650 e 820 cm^{-1} , modos de estiramento envolvendo principalmente átomos tetraédricos, são menos pronunciados e mais sensíveis à razão Si/Al da estrutura podendo levar à diminuição da intensidade com aumento no número de átomos de alumínio tetraédricos.⁷ Para a zeólita A, apenas uma banda é identificada nessa região, em 668 cm^{-1} , enquanto a zeólita P apresenta as bandas em 674 e 741 cm^{-1} .

Tem-se ainda vibrações associadas às ligações externas entre os tetraedros e o tipo e modo de arranjo das unidades secundárias de construção na estrutura das zeólitas, relacionadas à formação da abertura dos poros localizadas na região entre 300 e 420 cm^{-1} que não podem ser observadas nos espectros apresentados, e à presença dos anéis duplos D4R e D6R, na região entre 500 e 650 cm^{-1} , assinalada em maior intensidade em

554 cm^{-1} na zeólita A e para a zeólita P, a fraca absorção apresentada em 604 cm^{-1} atribuída a um modo de estiramento desses anéis.

Na Figura 15, são apresentados os espectros de IV para as amostras de nanopartículas magnéticas (Figura 15a), zeólita A (Figura 15b) e seu compósito (Figura 15c) e zeólita P (Figura 15d) e seu compósito (Figura 15e) enquanto que a Tabela 2 apresenta em seguida, a discriminação das bandas em cada espectro e sua respectiva atribuição de acordo com a literatura.

Figura 15. Espectros IV para as amostras em KBr referentes a: a) nanopartículas magnéticas; b) zeólita A; c) compósito de zeólita A; d) zeólita P; e) compósito de zeólita P



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A partir da análise da Figura 15 e da Tabela 2, pode ser feita uma comparação entre os espectros obtidos para as zeólitas puras e os compósitos verificando que a formação do compósito não modificou a estrutura das zeólitas, com suas bandas características permanecendo bastante proeminentes, enquanto que as bandas relativas à magnetita não foram identificadas nos compósitos, possivelmente por haver sobreposição dessas bandas com as bandas identificadas para as zeólitas.

As nanopartículas magnéticas não apresentam bandas em torno de 1000 cm^{-1} , relativas ao estiramento assimétrico das ligações T-O da estrutura zeolítica, e mostram a presença de água livre e adsorvida, nos números de onda de 3420 e 1623 cm^{-1} . Em 1120 cm^{-1} , tem-se uma banda de baixa intensidade devido a vibrações de grupos SO_4^{2-} adsorvidos à superfície, provavelmente oriundos do processo síntese que durante as lavagens, não os eliminou totalmente (tendo em vista que a matéria-prima utilizada foi o sulfato ferroso), indicando a possibilidade de realizar mais lavagens para eliminação desses grupos restantes.

Tabela 2. Discriminação das bandas de absorção no IV apresentadas na Figura 15 e respectivas atribuições.

Atribuição	NP	Zeo A	Compósito de zeo A	Zeo P	Compósito de zeo P
Estiramento de ligações da molécula de água ^{19, 29, 35, 36, 51, 61}	3420	3450	3425	3435	3437
modo de estiramento de OH na estrutura da goethita ⁵¹	3168	-	-	-	-
δ_{H_2O} ^{13, 19, 29, 35}		1648	1645	1645	1643
ν_{H-O-H} de água adsorvida na amostra ^{51, 68-70}	1623	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻ adsorvidos superficialmente ⁵¹	1120	-	-	-	1116
ν_{T-O} (Vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T-O; T = Si/Al) ^{7, 13, 18, 19, 22, 29, 35-37, 65}	-	1000	1000	999	998
Vibrações Fe-O-H na goethita ⁵¹	884, 794	-	-	-	-
Estiramento assimétrico das ligações T-O ^{22, 36}	-	-	-	741	741
ν_{T-O} (Vibrações internas de estiramento das ligações T-O nos tetraedros internos) ^{13, 18, 22, 28}	-	668	668	674	673
vibração de estiramento do duplo anel que constitui a estrutura ³⁶	-	-	-	604	600
δ_{Fe-O} em sítios tetraédricos ^{51, 68}	579	-	-	-	-
ν_{DA-R} (prisma cúbico da zeólita A) ^{13, 19, 28, 29, 37}	-	555	555	-	-
$\delta_{Si-O-Al}$ nos tetraedros TO ₄ do anel DA-R ^{13, 19, 29, 35, 37}	-	468	465	-	-
δ_{T-O} ³⁶	-	-	-	435	440

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

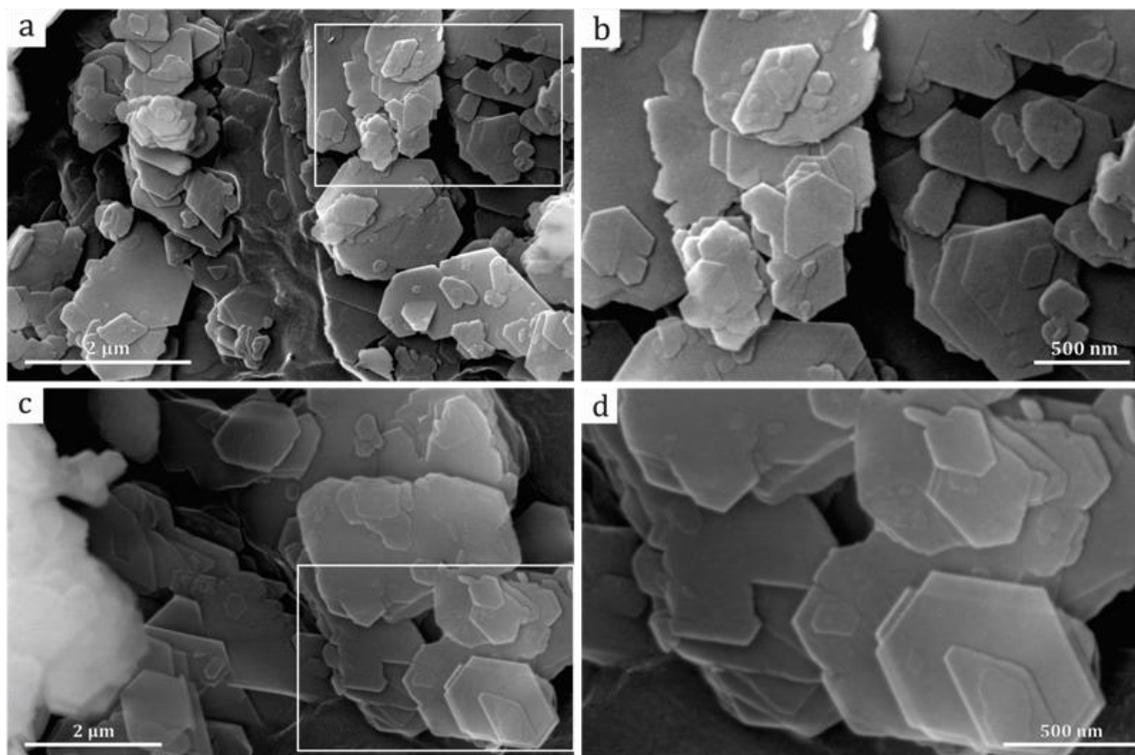
Em 794 e 884 cm^{-1} , tem-se a presença de bandas de intensidades reduzidas relativas às vibrações Fe-O-H na estrutura da goethita (indicando a presença desse óxido de ferro em pequena proporção na amostra, como proposto após a análise do difratograma da Figura 13), ou ainda, como sugerido por Galvão *et al.*, 2016,⁴⁹ por serem sintetizadas em meio alcalino, o núcleo magnético pode estar cercado por grupos OH^- , o que leva à formação de bandas referentes às ligações Fe-O-H.

Outras bandas de baixa intensidade também são identificadas na amostra (Figura 15a) com maior definição na região de 579 cm^{-1} , atribuídas à deformação das ligações Fe-O nos sítios tetraédricos (essa banda também pode estar associada à presença de hematita, visto que se refere às ligações entre átomos de Fe^{3+}). Trabalhos anteriores^{51, 70} reportam ainda a presença de bandas características das ferritas em regiões de número de onda abaixo de 400 cm^{-1} , que não puderam ser observadas nos espectros apresentados.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 16, são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de caulim (Figura 16a e Figura 16b) e metacaulim (Figura 16c e Figura 16d), com as escalas utilizadas em cada imagem.

Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de caulim (a, b) e metacaulim (c, d).

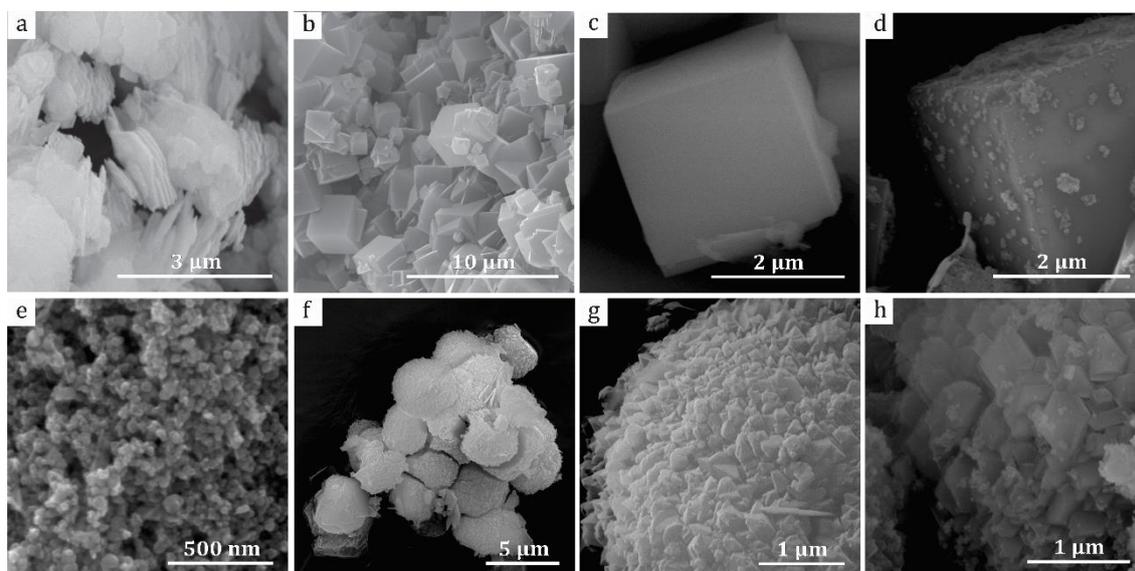


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

As duas amostras apresentam estrutura lamelar própria de argilas, com visível contorno hexagonal e tamanhos distintos.³⁵⁻³⁷ É possível, ainda que de forma sutil, perceber os efeitos do tratamento térmico na morfologia do metacaulim, tendo este apresentado um maior espaçamento entre as partículas lamelares, além de bordas mais suaves e superfície ligeiramente opaca.^{36, 37, 63}

Na Figura 17, são apresentadas as micrografias para as amostras utilizadas de caulim (Figura 17a), o qual originou a zeólita A (Figura 17b e Figura 17c) e a zeólita P (Figura 17f e Figura 17g); as nanopartículas (Figura 17e) que foram incorporadas às duas zeólitas, formando os compósitos de zeólita A (Figura 17d) e de zeólita P (Figura 17h).

Figura 17. Micrografias eletrônicas de varredura onde a) caulim; b e c) zeólita A; d) compósito de zeólita A; f e g) zeólita P; h) compósito de zeólita P.

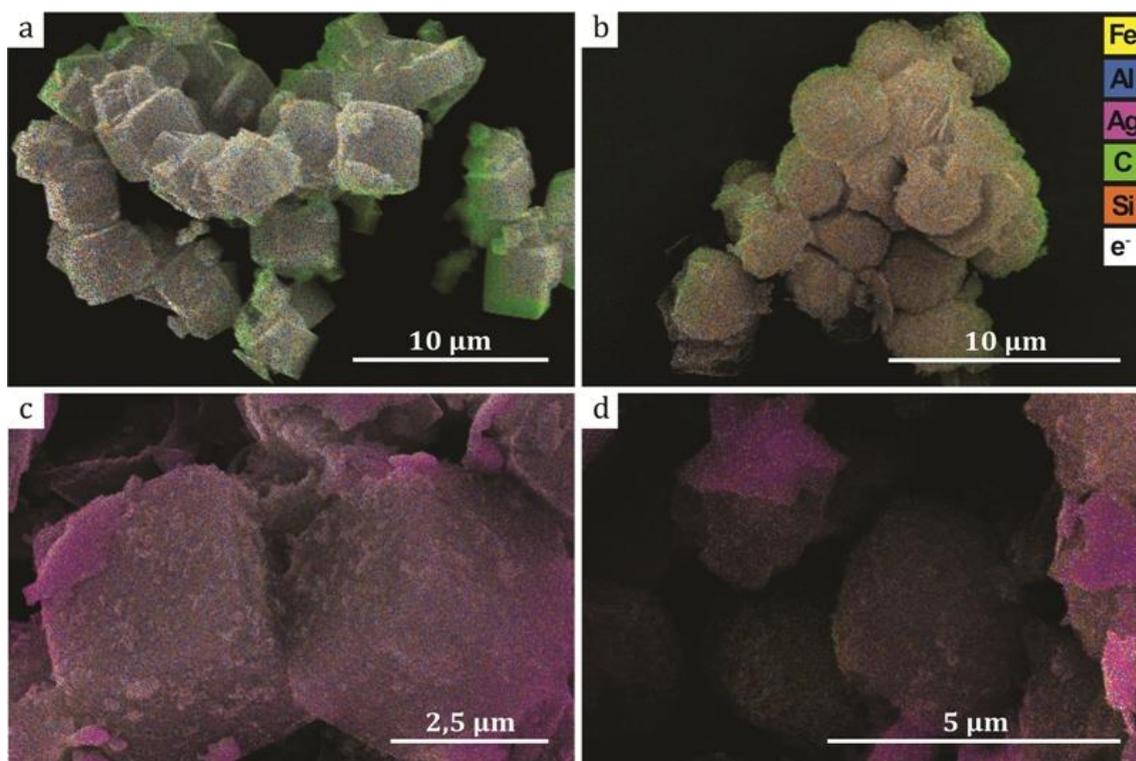


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A importância de utilização da microscopia eletrônica na caracterização de zeólitas está na diferença apresentada pela morfologia da matéria-prima e das zeólitas formadas, com a forma cúbica percebida nos cristais de zeólita A, enquanto que para a zeólita P tem-se pequenos agregados pseudoesféricos. Essas diferenças decorrem principalmente dos mecanismos de crescimento e nucleação transcorridos durante a síntese.²⁹

Utilizando o detector de elétrons secundários juntamente com o detector de energia dispersiva de raios-X é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra e sua distribuição, através do mapeamento desses elementos. Essas micrografias são apresentadas para as zeólitas A (Figura 18a) e P (Figura 18b) e para os compósitos de zeólita A (Figura 18c) e P (Figura 18d).

Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura com sobreposição dos mapas de elementos adquiridos pelo detector de EDS onde a) zeólita A; b) zeólita P; c) compósito de zeólita A; d) compósito de zeólita P.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

As nanopartículas apresentadas em Figura 17d apresentam-se como pequenas esferas com tamanhos aproximados de 60 nm, arranjadas na forma de aglomerados. Não foi possível, por meio desta técnica, identificar partículas que pudessem ser associadas à goethita como indicado nos difratogramas de raios-X (Figura 13) e nos espectros de infravermelho (Figura 15), possivelmente pela pequena quantidade presente ou por estarem encobertas pelas nanopartículas de magnetita.

A zeólita mostrada na Figura 17b e Figura 18a apresenta formato cúbico que é característico da zeólita A, com bordas bem definidas e aspecto notadamente diferente do apresentado pelo metacaulim, matéria-prima utilizada (Figura 17a). Além disso, é possível também observar cristais que apresentam geminação e uniformidade em suas dimensões, próximas de 2 µm.^{13, 30, 34} Nota-se que a zeólita P (Figura 17c e Figura 18b), também apresenta sua morfologia característica, em que pequenos cristais ortorrômbicos com aproximadamente 300 nm de tamanho, formam pseudoesferas que se encontram, algumas vezes, agregadas entre si, formando aglomerados de tamanhos variáveis.^{22, 24, 36} Não foi identificado material sem forma entre os cristais de zeólita formados, como em outros processos de síntese descritos,^{24, 29, 30, 34} sustentando que o método utilizado foi eficiente para a síntese das zeólitas propostas utilizando caulim de acordo com as

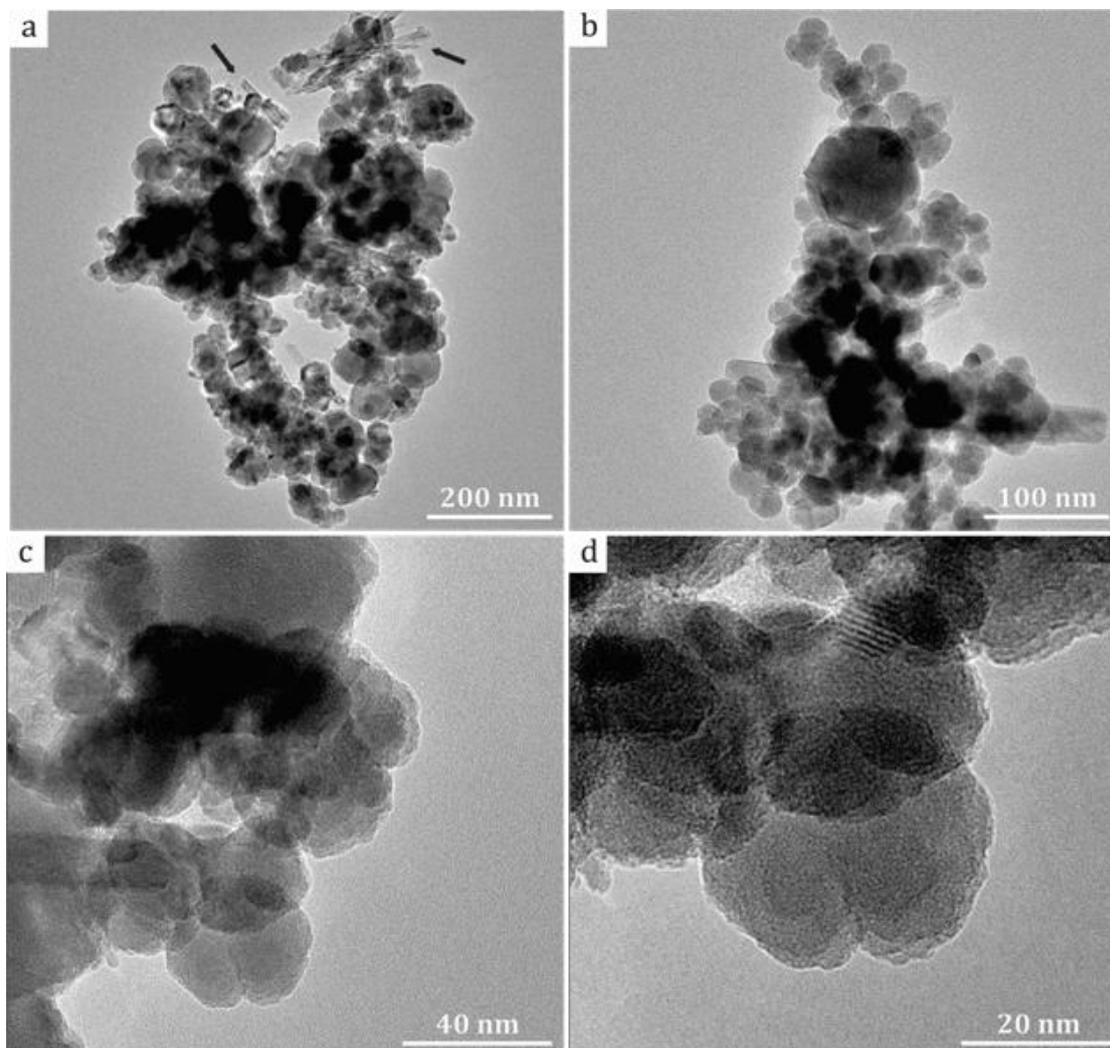
proporções de óxidos já estudadas para cada uma das suas respectivas misturas reacionais, com fontes convencionais.

Como mostrado na Figura 17e e Figura 18c para o compósito de zeólita A, e na Figura 17f e Figura 18d para o compósito de zeólita P, as nanopartículas agregaram-se à superfície das zeólitas, espalhadas homogeneamente, oferecendo um aspecto de pulverização, sem alterar a morfologia das zeólitas após a incorporação na formação do compósito.^{32, 71}

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 19 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra de nanopartículas magnéticas, com diferentes magnitudes.

Figura 19. Micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra de nanopartículas magnéticas.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A partir das micrografias apresentadas na Figura 19, é possível visualizar a morfologia esférica, típica da magnetita,^{52, 72} de tamanhos variados entre 20 e 100 nm. Essa variação nas dimensões das nanopartículas pode ser atribuída ao processo de maturação dos cristais durante seu crescimento.⁴⁸ A aglomeração das nanopartículas propostas pelo seu histograma de distribuição de partículas, Figura 23a, é percebido pela apresentação de regiões mais escuras nas micrografias. Também se identificam nanobastões, possivelmente de goethita,^{52, 73, 74} em pequena quantidade (apontado na Figura 19a), pelo seu formato característico de agulhas, como proposto pelas análises de difração de raios-X (Figura 13a) e espectroscopia IV (Figura 15a).

4.5 Medidas magnéticas

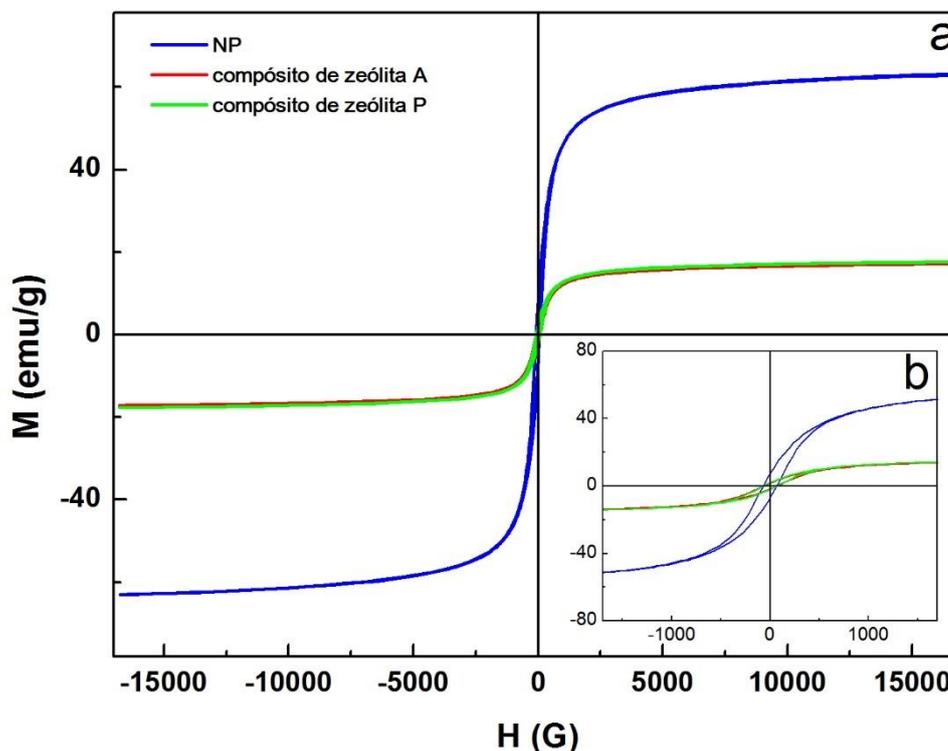
Na Figura 20, são apresentadas as curvas de magnetização para as três amostras magnéticas: nanopartículas magnéticas e compósitos de zeólita A e de zeólita P.

A partir da observação das curvas de magnetização, pode-se destacar seu formato relativo a material ferromagnético ou ferrimagnético⁷⁵ e a partir dos valores encontrados para campo coercivo (H_c) é possível caracterizar e distinguir os materiais magnéticos.⁷⁶ Os dados em campos menores (Figura 20b) revelam pequena histerese, caracterizada pela baixa coercividade para as três amostras, de 68 G.

O efeito do tamanho das partículas no campo coercivo aumenta com seu tamanho médio. Isso é melhor explicado pelas interações magnéticas dipolares resultantes da agregação entre as partículas menores no crescimento dos agrupamentos que pode ser responsável pelos desvios das medidas magnéticas.^{59, 72} O fato de que as três curvas apresentadas fornecem o mesmo valor para H_c sugere que após a incorporação das nanopartículas à estrutura da zeólita, não há modificação de suas propriedades magnéticas, também demonstrado pelo perfil semelhante das curvas.

As diferenças encontradas na magnetização de saturação e remanência apresentados na Tabela 3 devem-se à presença de material não-magnético na amostra^{27, 59, 69, 70} e é proporcional à massa utilizada na síntese. Esses valores, ainda assim, conferem aos compósitos, propriedades magnéticas suficientes para que sejam atraídos por um ímã e redispersos em outro meio aquoso após remoção do campo magnético externo.^{19, 59}

Figura 20. Curvas de magnetização para as amostras de nanopartículas magnéticas e compostos de zeólita A e de zeólita P, conforme indicado na legenda em ampla faixa de campo magnético aplicado (a) e em uma menor faixa de campo aplicado (b).



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Tabela 3. Valores de M_s , H_c e M_r obtidos a partir das curvas de magnetização para as amostras magnéticas

Amostra	M_s (emu g^{-1})	H_c (G)	M_r (emu g^{-1})
Nanopartículas magnéticas	63,0	68	7,2
Compósito de zeólita A	17,1	68	1,8
Compósito de zeólita P	17,6	68	2,0

Fonte: Elaborada pela autora (2016).

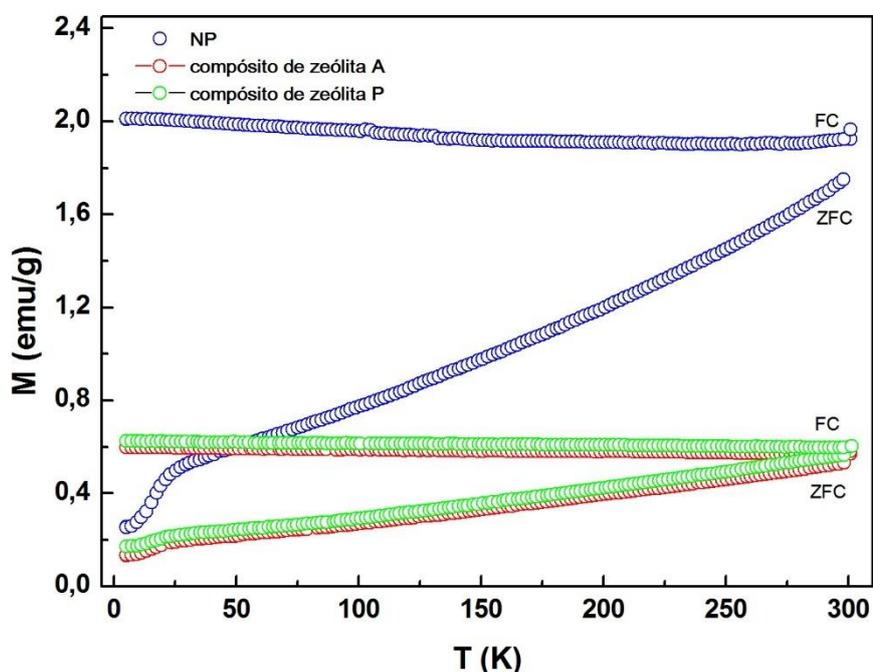
Os valores de M_s de 63 emu g^{-1} para as amostras são similares aos encontrados na literatura^{48, 68, 70, 77} para partículas com diâmetro superior a 29 nm ,^{70,49} corroborando as evidências acerca da presença de magnetita como composto magnético majoritário nas amostras. Esses valores são inferiores à magnetização de saturação da magnetita na sua forma convencional (não-nanométrica), de aproximadamente 90 emu g^{-1} ,^{59, 70} e são um bom indicativo sobre o tamanho nanométrico dos materiais, ainda que acima do diâmetro crítico de partículas superparamagnéticas.⁷⁷

Vários fatores podem afetar a magnetização de saturação, não somente o tamanho das partículas, mas também, cristalinidade e contaminação da amostra⁶⁸, de

modo que em uma mistura de dois óxidos de ferro, como visualizado pelos resultados de difração de raios-x (Figura 13) e espectroscopia IV (Figura 15), há diminuição da M_s . Muerbe *et al.*⁷⁰ também atribuem a diminuição de magnetização à presença de água adsorvida na amostra ou possível oxidação da magnetita a maghemita.

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de FC e ZFC para as amostras magnéticas: nanopartículas magnéticas, compostos de zeólita A e de zeólita P, conforme indicado na legenda da figura, permitindo verificar o comportamento magnético dos materiais sob influência da temperatura.

Figura 21. Curvas de magnetização de FC e ZFC para as amostras de nanopartículas magnéticas e dos compostos de zeólita A + NP e zeólita P + NP, como indicado na legenda da figura.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

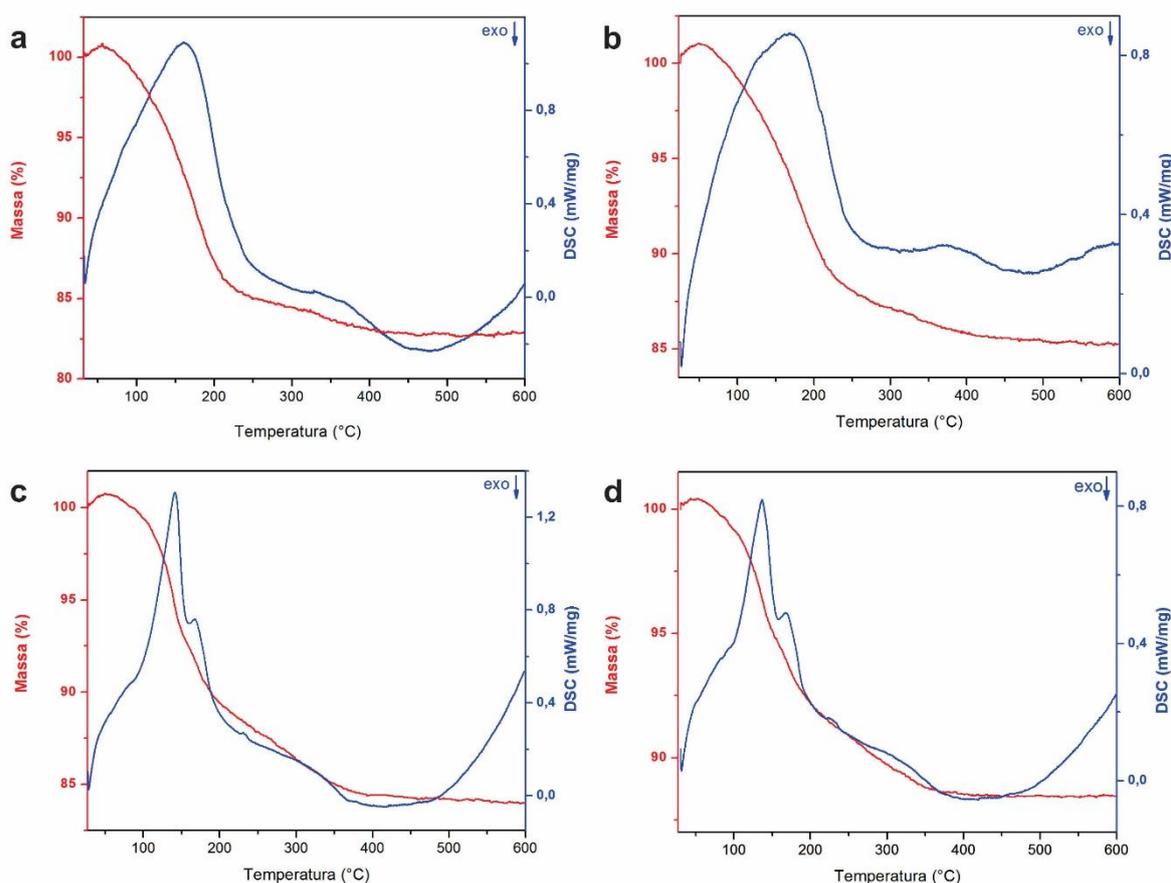
Assim como na Figura 20, as curvas de magnetização em função da temperatura (Figura 21) apresentam perfil similar entre as nanopartículas e os compostos, indicando que todas as amostras são ferrimagnéticas e bloqueadas, tendo em vista que não é possível perceber graficamente sua temperatura de bloqueio, identificada no ponto máximo da curva de ZFC. Como a temperatura de bloqueio dos materiais é maior do que 300 K, a energia térmica fornecida a temperatura ambiente não é suficiente para superar a barreira energética e desalinhar os spins magnéticos, o que explica a coercividade e

magnetização remanente e esse fato é mais uma confirmação do tamanho das partículas superior ao diâmetro sugerido para amostras superparamagnéticas.⁴⁹

4.6 Análise térmica

A Figura 22 apresenta as curvas termogravimétricas para as zeólitas sintetizadas. A Figura 22a mostra o termograma da zeólita A, Figura 22b do compósito de zeólita A, Figura 22c zeólita P e Figura 22d o compósito de zeólita P.

Figura 22. Curvas termogravimétricas para as amostras: a) zeólita A; b) compósito de zeólita A; c) zeólita P; d) compósito de zeólita P.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A análise dos termogramas é complementada pelos resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC), os quais podem fornecer uma visão mais clara dos eventos térmicos. Entre os gráficos, observa-se um perfil diferente para os dois tipos de zeólita apresentados que resultam de diferentes razões Si/Al, gerando estruturas e morfologias distintas,²² e similaridade entre a zeólita e o respectivo compósito, observando menor perda de massa após a incorporação das nanopartículas magnéticas, como sugerido por Yamaura *et al.*⁵⁹ Isso deve acontecer por haver menor quantidade de zeólita presente no

compósito,⁵⁹ de modo que as nanopartículas não sofrem perda acentuada de massa, mesmo passando por oxidação de sua estrutura formando maghemita e hematita com o aumento de temperatura. Com isso, apenas a fração de zeólita presente no compósito é responsável pela variação de massa sofrida.

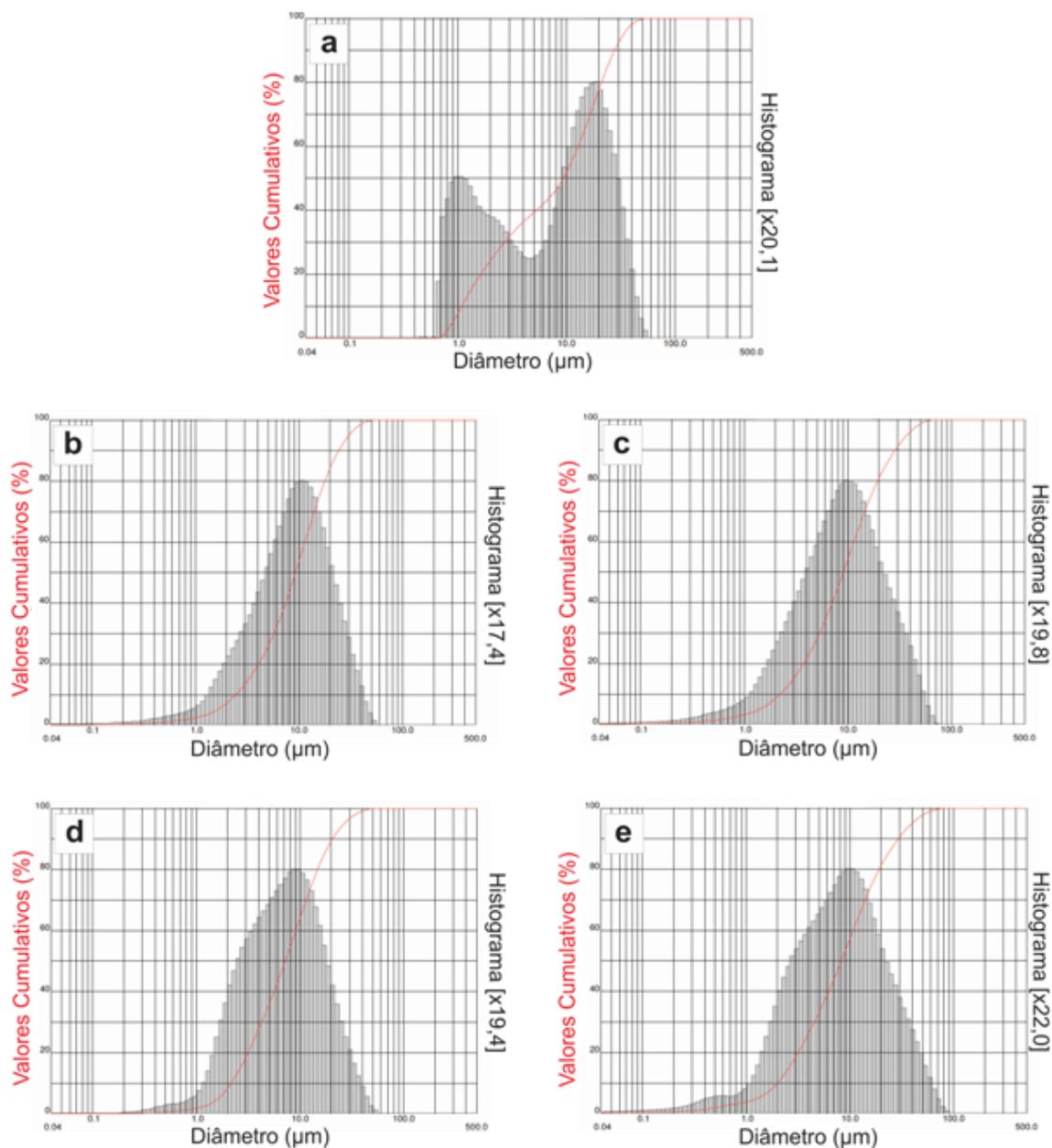
Para a zeólita A (Figura 22a), tem-se perda de massa máxima de 17,2% na faixa de temperatura estudada, que diminui para 14,9% após a formação do compósito (Figura 22b). Até 200 °C verifica-se um acentuado evento endotérmico no DSC, onde acontece a maior perda de massa com 14,0% para a zeólita e 10,0% para o compósito, pode-se associar à perda de água adsorvida fisicamente pela estrutura; na segunda região entre 200 e 400 °C, sem grande variação de energia apresentada pelo DSC, tem-se perda de 4,0%, aproximadamente, e pode estar associada à desidroxilação da estrutura ou eliminação de água quimicamente adsorvida.^{22, 24, 78} O terceiro evento, com variação de aproximadamente 3,0% na massa, sugerido pelo gráfico de DSC, exotérmico, pode estar relacionado a transformações de fases ou à amorfização das amostras.^{22, 24}

A zeólita P (Figura 22c) apresenta perda de 16,0% e seu compósito magnético, 11,5% (Figura 22d). Inicialmente, tem-se um pico endotérmico acentuado até 145 °C, responsável por 6,6% e 5,0%, e um outro evento endotérmico de menor intensidade entre 145 °C e 200 °C, com 3,2% e 2,7%, aos quais associa-se a eliminação de água. Entre 200 °C e 400 °C, há uma pequena variação de energia no sistema com diminuição da massa em 4,9% e 3,4% relacionadas à desidroxilação ou eliminação de água adsorvida quimicamente na estrutura.^{22, 24, 78} Por último, tem-se acima de 400 °C, um evento exotérmico apresentado pelo DSC em que a massa das amostras permanece estável, o que pode estar associado à amorfização da estrutura ou transformações de fase.^{22, 24}

4.7 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica apresenta-se como técnica importante para o estudo proposto, pois indica o comportamento dos materiais no meio de aplicação, isto é, solução aquosa. Na Figura 23, apresenta-se a distribuição granulométrica cumulativa (em vermelho, onde o somatório do número de partículas, em percentagem, é mostrado) e os seus histogramas (indicam a quantidade relativa de partículas de acordo com seus diâmetros) para as amostras de nanopartículas magnéticas, Figura 23a; Figura 23b, zeólita A; Figura 23c, compósito de zeólita A; Figura 23d, zeólita P; Figura 23e, compósito de zeólita P.

Figura 23. Medidas de distribuição granulométrica para as amostras: a) nanopartículas magnéticas; b) zeólita A; c) compósito de zeólita A; d) zeólita P; e) compósito de zeólita P.



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Na Figura 23a, o histograma das nanopartículas magnéticas mostra sua distribuição em dois grupos de aglomerados distintos de 1 μm e 19 μm , valores superiores aos encontrados nas medições realizadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica empregadas (Figura 16d e Figura 19), de 50 nm, em média. O limite mínimo do aparelho utilizado para edição do tamanho de partículas é de 40 nm, e segundo essas técnicas, as nanopartículas apresentam dimensões muito próximas a esse valor, encontrando-se na região de erro de medição; além disso, essas dimensões referem-se às partículas individualmente, enquanto que os histogramas apresentam as dimensões das partículas

em meio aquoso, onde elas podem formar aglomerados cujas dimensões são interpretadas pela técnica utilizada como se fossem de fato, partículas coesas.

As zeólitas apresentam-se em meio aquoso em aglomerados de diâmetro médio de 11,5 μm para a zeólita A (Figura 23b), condizente com as dimensões dos aglomerados visualizados na micrografia obtida (Figura 18a), e 12,5 μm para o seu compósito de zeólita A (Figura 23c), distribuídas em apenas um grupo de dimensão próxima a esse valor. Já para a zeólita P (Figura 23d), tem-se o diâmetro médio de 9,5 μm , também condizente com as dimensões dos aglomerados visualizados na micrografia obtida (Figura 18b), com as partículas distribuídas em aglomerados de 7 e 10 μm , enquanto seu compósito de zeólita P (Figura 23e) apresenta diâmetro médio de 12,4 μm , em aglomerados de 3,5 e 10 μm . Em comum, percebe-se que os histogramas das zeólitas após a formação dos compósitos sofre um alargamento, cobrindo uma maior faixa de dimensão das partículas.

4.8 Ensaios de abrandamento

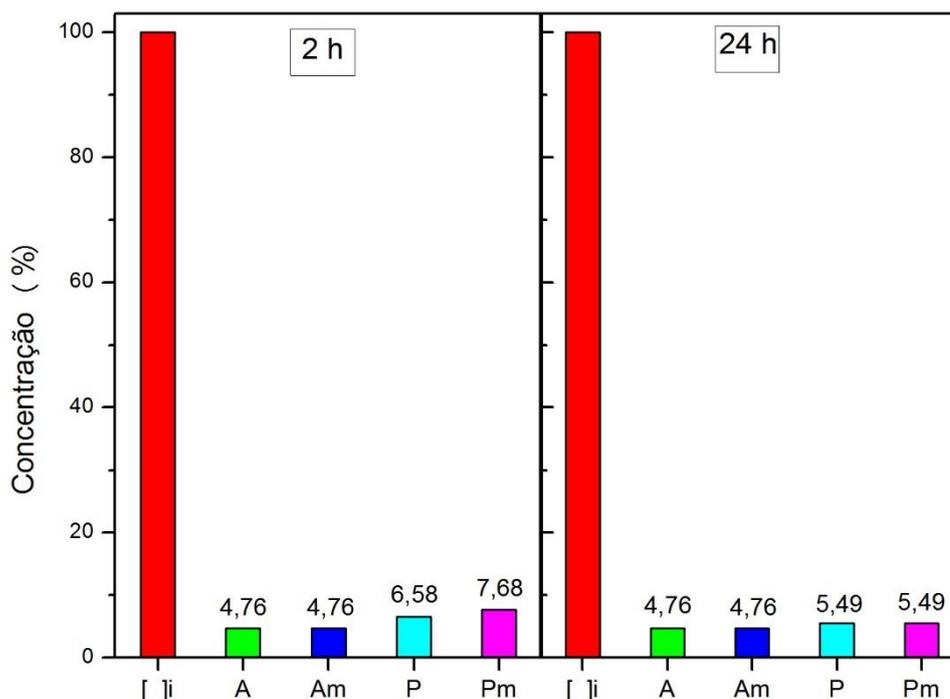
4.8.1 *Teste inicial*

Na Figura 24, são apresentados os resultados do teste inicial de abrandamento em termos de percentual de remoção para os dois tempos estudados, utilizando as zeólitas A e seu compósito (Am) e para a zeólita P e seu compósito (Pm), com as massas correspondentes a cada um e 20 mL da solução de Ca^{2+} 110 mg L^{-1} .

É possível perceber de maneira geral, a alta remoção de Ca^{2+} pelas zeólitas e os compósitos e a pequena influência das nanopartículas. A zeólita A e seu compósito atingiram o equilíbrio antes de 2 h, tendo em vista que mantiveram o percentual de remoção mesmo após as 24 h, de 95,24 %. Já para a zeólita P e seu compósito, houve um pequeno aumento no percentual de remoção, de 93,42 % para 94,51 % na zeólita P e de 92,32 % para 94,51 % no compósito de zeólita P.

Esses resultados apontam para uma melhor eficiência de remoção de Ca^{2+} pela zeólita A e seu compósito, e o sutil aumento de remoção observado para a zeólita P e seu compósito após as 24 h foi desconsiderado para os experimentos de tempo de contato que foram até 2 h. A massa de nanopartículas presente no compósito apresentou uma influência muito baixa na remoção do íon proposto e por isso, para as etapas posteriores dos ensaios de abrandamento, as nanopartículas magnéticas não foram estudadas.

Figura 24. Teste inicial de abrandamento para 30 mg das zeólitas A e P e 40 mg dos compósitos, utilizando 20 mL de solução Ca^{2+} 110 mg L^{-1} .



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

O processo que rege a remoção do Ca^{2+} da solução é de troca iônica, essencialmente com os íons Na^+ presentes na estrutura dos materiais. Como apresentado anteriormente, a presença de alumínio tetravalente na estrutura das zeólitas é responsável pela criação de uma carga parcial negativa que é compensada pela presença de íons metálicos.¹⁵ Nas zeólitas em estudo, a utilização de NaOH no processo de síntese insere íons Na^+ como cátions de compensação, que são trocados pelo Ca^{2+} durante o abrandamento. Com isso, as zeólitas de maior razão Si:Al podem apresentar melhor estabilidade térmica (como visualizado em Figura 22), mas tendem a apresentar menor capacidade de troca iônica.

Com esse estudo, também é possível destacar que a impregnação das nanopartículas na estrutura das zeólitas não interferiu no processo de remoção de Ca^{2+} , servindo apenas como facilitadores de remoção do meio pela separação magnética, com valores similares de remoção entre as zeólitas e os compósitos, sendo necessário apenas correlacionar a massa de zeólita presente no compósito.

Outros autores, estudando métodos de abrandamento de águas, obtiveram valores de remoção entre 69 e 99%, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Percentuais de remoção de Ca^{2+} em outros trabalhos de abrandamento de águas.

Tipo de tratamento	% Remoção	Referência
Zeólita A	96	Loiola <i>et al.</i> , 2012 ³³
Zeólita A comercial	75	
Resina de troca catiônica	88	Entezari & Tahmasbi, 2009 ⁵⁴
Resina + ultrassom	99	
Zeólita P	92	Arrigo <i>et al.</i> , 2007 ⁷⁹
Zeólita Natural	89	Sivasankar & Ramachandramoorthy, 2011 ⁸⁰

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Dentre esses tratamentos, destaca-se que o uso de uma zeólita A comercial obtém apenas 75% de eficiência, valor inferior aos valores máximos de remoção obtidos pelas zeólitas e pelos compósitos propostos nesse trabalho. Os mesmos autores, entretanto, também propõem a utilização de uma zeólita A sintetizada a partir de caulim, obtendo cerca de 96% de remoção, valor similar aos obtidos nesse estudo, utilizando maior massa desse adsorvente.³³ Outros trabalhos mostram a utilização de uma zeólita natural em uma coluna de leito fixo levando a 89,1% de remoção.⁸⁰

Um material comum para aplicações de troca iônica, a resina de troca catiônica, obtém valores de remoção inferiores aos obtidos, de aproximadamente 88%, utilizando uma quantidade em massa muito maior; apenas com a aplicação de radiação ultrassônica é possível obter valores de 99% de remoção, levando à remoção completa do íon com um maior gasto energético.⁵⁴ Acerca de trabalhos utilizando zeólita P, Arrigo *et al.*, 2007⁷⁹ obtiveram 92%, utilizando resíduos de mineração de pedra-pomes zeolitizados, valor um pouco inferior à porcentagem obtida com a zeólita P e seu compósito.

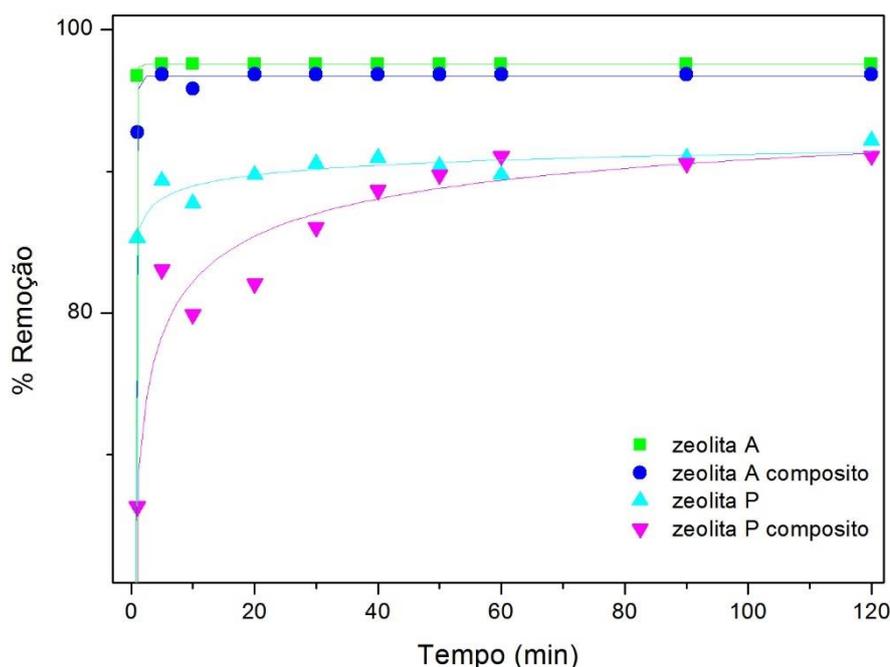
Se os valores de remoção fossem expressos em termos de capacidade máxima de adsorção, seria possível identificar valores diferentes para os compósitos, menores do que os das zeólitas, já que leva em conta a massa de adsorvente utilizada, que possui material com capacidade muito baixa de troca catiônica.

4.8.2 Variação do tempo

Na Figura 25, são apresentados os resultados do teste de tempo de contato em termos de percentual de remoção, utilizando as zeólitas A e P e os respectivos compósitos, com as massas correspondentes a cada um e 20 mL da solução de Ca^{2+} 110 ppm.

A análise do gráfico mostra que a zeólita A e seu compósito apresentaram valores muito próximos de remoção, com máximos de 97,57 % e 96,86 %, respectivamente, atingindo o equilíbrio rapidamente, em 5 minutos de tratamento. Com isso, para os ensaios posteriores de variação de massa, utilizou-se o tempo de 20 minutos, garantindo que o sistema tenha atingido o equilíbrio.

Figura 25. Estudo do tempo de contato para 20 mL de solução Ca^{2+} 110 ppm e 30 mg das zeólitas A e P e 40 mg dos compósitos.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

A zeólita P, atingiu o equilíbrio também nos primeiros minutos, variando um pouco, com máximo de remoção de 89,75 % em 60 minutos, enquanto que o seu compósito, passou mais tempo, estabilizando os valores percentuais de remoção em valores próximos aos da zeólita P e entre si, com 91,08 % em 60 minutos. Assim, para os ensaios posteriores de variação de massa, utilizou-se o tempo de 60 minutos de agitação, garantindo que o sistema tenha atingido o equilíbrio.

Desta forma, percebe-se que a zeólita P e seu compósito apresentam uma cinética de remoção de Ca^{2+} mais lenta em relação à zeólita A, por conta de maior razão Si/Al (que implica em uma menor quantidade de cátions trocáveis em sua estrutura) e/ou acessibilidade ao principal sistema de cavidades.

Outros autores apontam a eficiência de remoção de seus métodos com relação ao tempo utilizado, e ao compará-los à eficiência obtida com as zeólitas e seus respectivos compósitos, é possível identificar facilmente suas vantagens. A utilização de uma zeólita A mesoporosa leva à remoção de 50% de Ca^{2+} com 23 minutos de tratamento,⁵³ e para a resina de troca catiônica, 88% em 30 minutos;⁵⁴ esses valores são inferiores aos valores obtidos de cerca de 97 e 90% para as zeólita propostas A e P, respectivamente. Apenas com a utilização da resina de troca iônica em conjunto com aparelho de ultrassom, consegue-se superar esses valores obtendo já em 10 minutos, 99% de remoção;⁵⁴ entretanto, essa aplicação acarreta em um maior custo e consumo energético. Também identifica-se a utilização de deionização capacitiva, alcançando-se valores máximos de 90% de remoção após 3 minutos,⁵⁷ que não são vantajosos, pois também leva a um maior gasto energético, além de que os valores de remoção não se mantêm constantes com o decorrer do tempo de utilização.

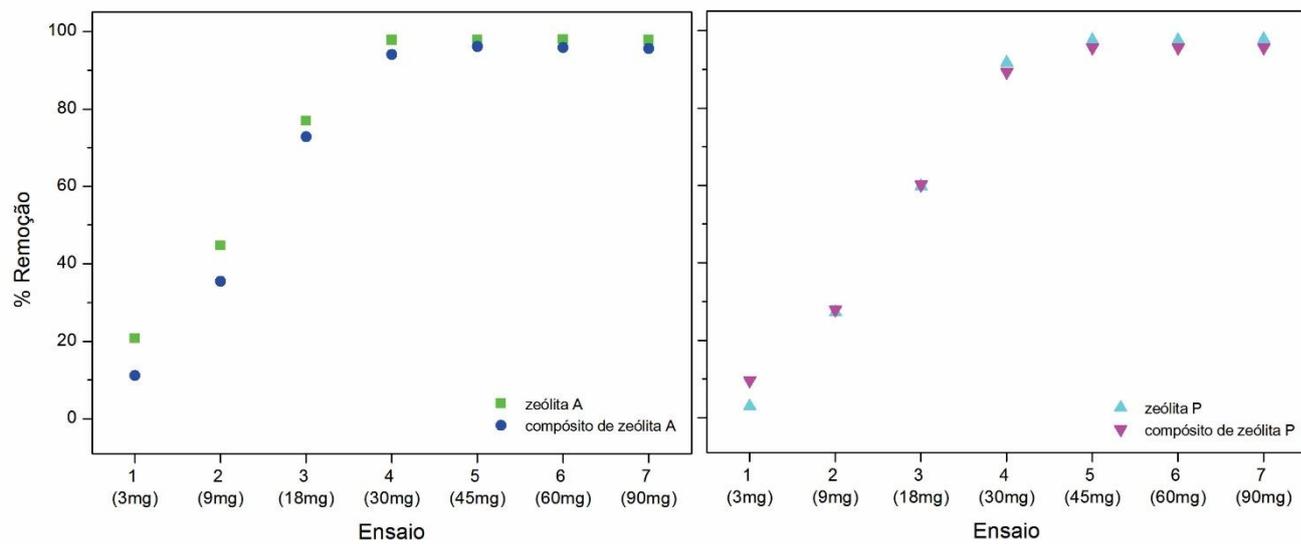
4.8.3 *Variação de massa*

Na Figura 26, é apresentado o estudo de massa de adsorvente em termos de percentual de remoção, utilizando as zeólitas A e P e os respectivos compósitos, com as massas correspondentes de zeólita em cada ensaio, e 20 mL da solução de Ca^{2+} 110 mg L⁻¹.

A zeólita A apresenta diferenças de percentual de remoção em relação ao seu compósito, que vai sendo minimizada com o aumento de massa utilizada. Já para a zeólita P, os valores de remoção são próximos aos do compósito, havendo uma inversão no primeiro ensaio, em que o compósito apresenta 9,62 % de remoção e a zeólita, 2,91 %.

Outro ponto a ser destacado é o equilíbrio estabelecido diferentemente para as duas zeólitas. A zeólita A atinge o seu estado de equilíbrio utilizando a massa de 40 mg, com 97,74 % de remoção e seu compósito, 96,08 % ao utilizar massa equivalente a 60 mg de zeólita. Com isso, percebe-se ainda, a remoção um pouco inferior da zeólita P, mesmo com maiores valores de massa de zeólita utilizados, por conta de maior razão Si/Al em sua estrutura. Para a zeólita P e seu compósito também há estabilização da remoção, de modo que a utilização de maiores massas de adsorvente não promovem o aumento da troca iônica.

Figura 26. Estudo da massa de adsorvente, utilizando 20 mL de Ca^{2+} 110 mg L^{-1} por 20 minutos (zeólita A e composto) e 60 minutos (zeólita P e composto).



Fonte: Elaborada pela autora (2016).

5 CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização das zeólitas mostraram que utilizando misturas reacionais com proporções molares definidas em trabalhos anteriores, mesmo que com matérias-primas distintas, é possível obter as zeólitas A e P a partir de um caulim branco, apresentando apenas quartzo como fase secundária em pequena quantidade (o qual está presente no metacaulim utilizado, como evidenciado nos difratogramas de raios-X e nos espectros de infravermelho obtidos). Além disso, a morfologia observada por meio de microscopia eletrônica de varredura condiz com as características esperadas para cada tipo de zeólita, com cristais cúbicos de $2\ \mu\text{m}$ e aglomerados de $11,5\ \mu\text{m}$, aproximadamente, para a zeólita A; a zeólita P apresentou morfologia típica de pseudoesferas com tamanhos variáveis apresentando aglomerados de diâmetro médio de $9,5\ \mu\text{m}$.

Os compósitos de zeólitas magnéticas foram obtidos a partir da impregnação de nanopartículas de magnetita, esféricas e diâmetro médio de $50\ \text{nm}$, com tendência à formação de aglomerados de 1 e $19\ \mu\text{m}$, em solução aquosa. Por meio da difração de raios-X e espectroscopia IV, identificou-se a presença de uma pequena proporção de goethita, confirmada por microscopia eletrônica de transmissão; entretanto, que não foi evidenciada após a incorporação das nanopartículas às zeólitas na formação dos compósitos. A morfologia das zeólitas foi mantida, com as nanopartículas espalhadas homogeneamente pela sua superfície.

As propriedades dos materiais magnéticos foram similares, apresentando um perfil de suas curvas de magnetização condizentes com o de materiais ferrimagnéticos e presença de magnetização remanente; diante dos resultados de ZFC e FC, confirma-se o tamanho das nanopartículas superior ao diâmetro crítico para partículas superparamagnéticas.

Diante do aumento de temperatura, as amostras mostraram-se estáveis, encontrando perda de massa máxima de $17,2\%$ para a zeólita A, e mínima de $11,5\%$ para o compósito de zeólita P; os termogramas mostraram que após a formação do compósito, houve diminuição da perda de massa da amostra, sugerindo que as nanopartículas não passam por uma perda de massa significativa com o aumento da temperatura.

Para a aplicação no abrandamento de águas, as zeólitas e seus compósitos mostraram-se bastante eficientes, atingindo altos percentuais de remoção já nos primeiros minutos, de modo que no intervalo de tempo estudado, 20 minutos foram suficientes para

a zeólita A e seu compósito atingirem 97,57 % e 96,87 % de remoção, respectivamente, enquanto que para a zeólita P, com 40 minutos, tem-se máximo de remoção de 90,96 %, e para seu compósito, com 60 minutos, o máximo de remoção é obtido referente a 91,08 %. O estudo de variação de massa no intervalo observado mostrou que a partir de 30 mg equivalente de zeólita, tem-se equilíbrio de remoção, com máximo de 97,95 % para a zeólita A, e para a zeólita P, o equilíbrio é estabelecido com a massa de zeólita correspondente a 45 mg, com 97,54 % de remoção.

Foi possível perceber a eficiência dos compósitos de zeólita em realizar a troca iônica resultando em alta remoção de Ca^{2+} mostrando-se como materiais indicados para a utilização como abrandadores de água com a vantagem de remoção mais simples após seu uso.

REFERÊNCIAS

- 1 FAHLMAN, B. D. **Materials chemistry** 2 ed. Dortrecht: Springer, 2011.
- 2 MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 142, p. 423–438. 2011.
- 3 DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891. p. 813-821. 2002.
- 4 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.**, v. 57, 4. p. 603-619. 1985.
- 5 ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, 8. p. 1739-1758. 1994.
- 6 MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. **Pure Appl. Chem.**, v. 73, 2. p. 381–394. 2001.
- 7 BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves**. New York: Wiley, 1984.
- 8 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, v. 24, 6. p. 885-892. 2001.
- 9 BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, v. 1, p. 130-140. 1981.
- 10 BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types** 6. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.
- 11 BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves** New York: Wiley, 1974.
- 12 FLANIGEN, E. M. **Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective**. In: H. VAN BEKKUM, E. M. F.; JANSEN, J. C. **Stud. Surf. Sci. Catal.** Elsevier, 1991.
- 13 LOIOLA, A. R. Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas. Dissertação de mestrado.
- 14 DYER, A. **ION-EXCHANGE PROPERTIES OF ZEOLITES AND RELATED MATERIALS** In: CEJKA, J. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3rd. Elsevier, 2007.

- 15 MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. edição especial, p. 25-34. 2001.
- 16 SIVASANKAR, V.; RAMACHANDRAMOORTHY, T. Water softening behaviour of sand materials—Mimicking natural zeolites in some locations of Rameswaram Island, India. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, 1. p. 24-32. 2011.
- 17 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 82, p. 1–78. 2005.
- 18 ROUND, C. I.; HILL, S. J.; LATHAM, K.; WILLIAMS, C. D. The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents. **Microporous Materials**, v. 11, 3-4. p. 213-225. 1997.
- 19 FAGHIHIAN, H.; MOAYED, M.; FIROOZ, A.; IRAVANI, M. Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 393, 0. p. 445-451. 2013.
- 20 ALBERT, B. R.; CHEETHAM, A. K.; STUART, J. A.; ADAMS, C. J. Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 21, 1-3. p. 133-142. 1998.
- 21 ALBERT, B. R.; CHEETHAM, A. K. A synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during Na-Ca ion exchange. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 34, 2. p. 207-211. 2000.
- 22 HUO, Z.; XU, X.; LU, Z.; SONG, J.; HE, M.; LI, Z.; WANG, Q.; YAN, L. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 158, p. 137-140. 2012.
- 23 NERY, J. G.; MASCARENHAS, Y. P.; CHEETHAM, A. K. A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) cations. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 57, 3. p. 229-248. 2003.
- 24 ZUBOWA, H.-L.; KOSSLICK, H.; MUELLER, D.; RICHTER, M.; WILDE, L.; FRICKE, R. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 109, 1-3. p. 542-548. 2008.
- 25 CARDOSO, A. M.; HORN, M. B.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **J. Hazard. Mater.**, v. 287, p. 69-77. 2015.
- 26 CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59-67. 2015.

- 27 BELVISO, C.; AGOSTINELLI, E.; BELVISO, S.; CAVALCANTE, F.; PASCUCCI, S.; PEDDIS, D.; VARVARO, G.; FIORE, S. Synthesis of magnetic zeolite at low temperature using a waste material mixture: Fly ash and red mud. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 208-216. 2015.
- 28 ZHOU, Z.; JIN, G.; LIU, H.; WU, J.; MEI, J. Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method. **Appl. Clay Sci.**, v. 97-98, p. 110-114. 2014.
- 29 WANG, J.-Q.; HUANG, Y.-X.; PAN, Y.; MI, J.-X. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 199, p. 50-56. 2014.
- 30 MAIA, A. A. B.; NEVES, R. F.; ANGELICA, R. S.; POELLMANN, H. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA. **Appl. Clay Sci.**, v. 108, p. 55-60. 2015.
- 31 LIU, H.; PENG, S.; SHU, L.; CHEN, T.; BAO, T.; FROST, R. L. Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu²⁺, Pb²⁺. **Chemosphere**, v. 91, 11. p. 1539-1546. 2013.
- 32 LIU, H.; PENG, S.; SHU, L.; CHEN, T.; BAO, T.; FROST, R. L. Effect of Fe₃O₄ addition on removal of ammonium by zeolite NaA. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 390, p. 204-210. 2013.
- 33 LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; DA SILVA, L. R. D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 367, p. 34-39. 2012.
- 34 GARCIA, G.; AGUILAR-MAMANI, W.; CARABANTE, I.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON, J. Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. **J. Alloys Compd.**, v. 619, p. 771-777. 2015.
- 35 GOUGAZEH, M.; BUHL, J., -C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 15, p. 35-42. 2014.
- 36 HILDEBRANDO, E. A.; ANDRADE, C. G. B.; ROCHA JUNIOR, C. A. F. D.; ANGÉLICA, R. S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; NEVES, R. D. F. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. **Materials Research**, v. 17, p. 174-179. 2014.
- 37 SAN CRISTOBAL, A. G.; CASTELLO, R.; MARTIN LUENGO, M. A.; VIZCAYNO, C. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study. **Appl. Clay Sci.**, v. 49, 3. p. 239-246. 2010.
- 38 LOMBARDI, K. C.; GUIMARAES, J. L.; MANGRICH, A. S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, W. H.; WYPYCH, F. Structural and morphological

characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, 2. p. 270-275. 2002.

39 GOMES, C. **Argilas: O que são e para que servem**. São Paulo: Fundação Calouste Gulbekien, 1996.

40 CHANDRASEKHAR, S.; RAMASWAMY, S. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. **Appl. Clay Sci.**, v. 21, 3-4. p. 133-142. 2002.

41 UNION CARBIDE CORPORATION. MILTON, R. M. **Molecular sieves adsorbents**. US 2 882 243, 24 dez. 1953, 14 abr.1959.

42 REED, T. B.; BRECK, D. W. Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 78, 23. p. 5972-5977. 1956.

43 BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 78, 23. p. 5963-5972. 1956.

44 BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M. New synthetic crystalline zeolites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 78, 10. p. 2338-2339. 1956.

45 PARK, M. B.; LEE, Y.; ZHENG, A.; XIAO, F.-S.; NICHOLAS, C. P.; LEWIS, G. J.; HONG, S. B. Formation Pathway for LTA Zeolite Crystals Synthesized via a Charge Density Mismatch Approach. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 6. p. 2248-2255. 2013.

46 CUNDY, C. S. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to present time. **Chem. Rev.**, v. 103, p. 663-701. 2003.

47 GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, 18. p. 3995-4021. 2005.

48 IWASAKI, T.; SATO, N.; KOSAKA, K.; WATANO, S.; YANAGIDA, T.; KAWAI, T. Direct transformation from goethite to magnetite nanoparticles by mechanochemical reduction. **J. Alloys Compd.**, v. 509, 4. p. L34-L37. 2011.

49 GALVÃO, W. S.; NETO, D. M. A.; FREIRE, R. M.; FECHINE, P. B. A. Superparamagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications. **Solid State Phenomena**, v. 241, p. 139-176. 2016.

50 CORREA, J. R.; CANETTI, D.; CASTILLO, R.; LLOPIZ, J. C.; DUFOUR, J. Influence of the precipitation pH of magnetite in the oxidation process to maghemite. **Mater. Res. Bull.**, v. 41, 4. p. 703-713. 2006.

51 GOTIC, M.; MUSIC, S. Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **J. Mol. Struct.**, v. 834, p. 445-453. 2007.

52 JIA, B. P.; GAO, L. Selected-control synthesis and the phase transition of Fe₃O₄ and alpha-FeOOH in ethanol/water media. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, 5. p. 1739-1741. 2006.

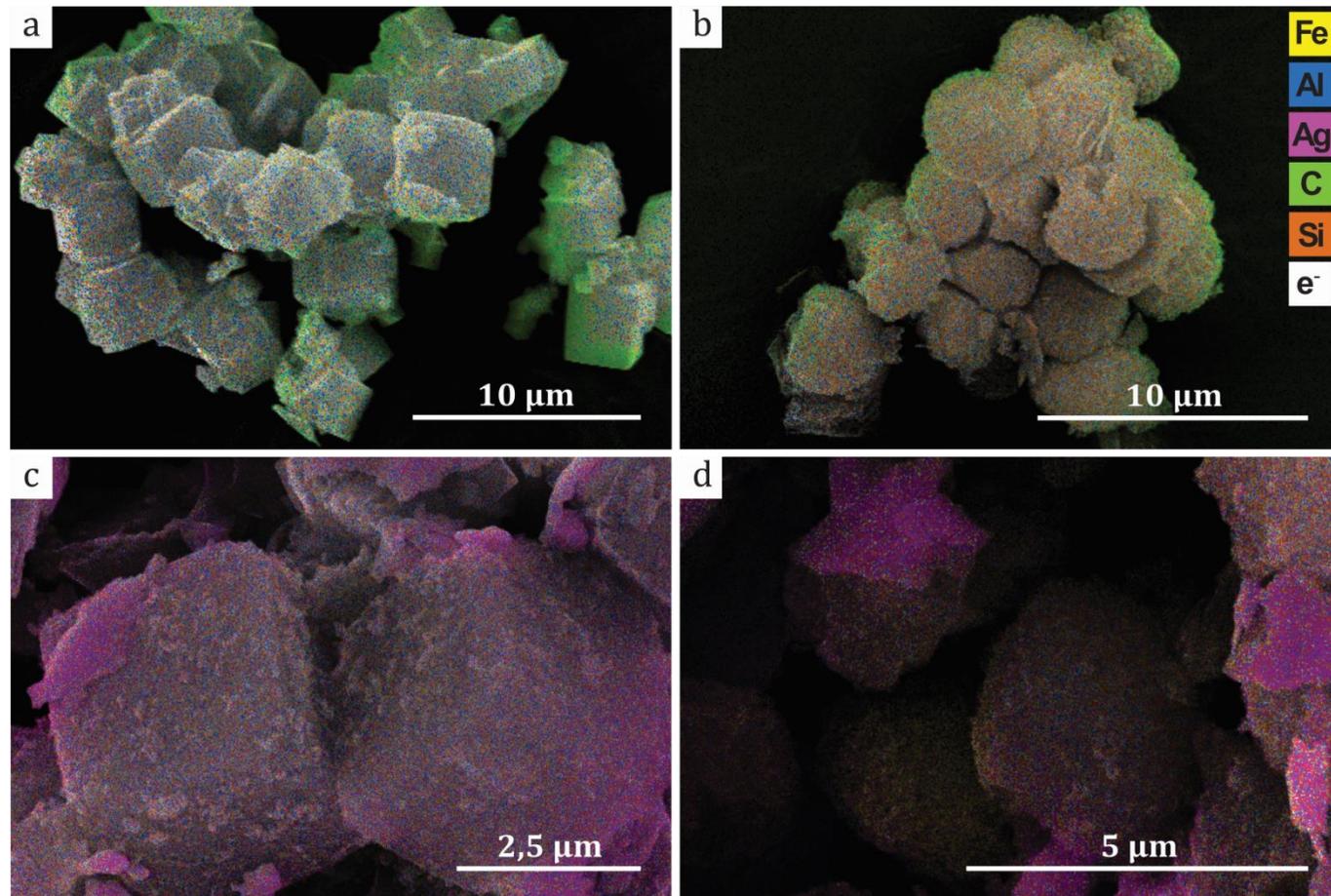
- 53 XUE, Z.; LI, Z.; MA, J.; BAI, X.; KANG, Y.; HAO, W.; LI, R. Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite. **Desalination**, v. 341, p. 10-18. 2014.
- 54 ENTEZARI, M. H.; TAHMASBI, M. Water softening by combination of ultrasound and ion exchange. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, 3. p. 356-360. 2009.
- 55 CAPUTO, D.; PEPE, F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 222-231. 2007.
- 56 TANG, Q.; GE, Y.-Y.; WANG, K.-T.; HE, Y.; CUI, X.-M. Preparation of porous P-type zeolite spheres with suspension solidification method. **Materials Letters**, v. 161, p. 558-560. 2015.
- 57 SEO, S.-J.; JEON, H.; LEE, J. K.; KIM, G.-Y.; PARK, D.; NOJIMA, H.; LEE, J.; MOON, S.-H. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications. **Water Research**, v. 44, p. 2267–2275. 2010.
- 58 THOMPSON, R. W.; HUBER, M. J. **Chapter 55 - LTA Linde Type A Si(50), Al(50)**. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.
- 59 YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **J Mater Sci**, v. 48, p. 5093–5101. 2013.
- 60 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.
- 61 DIFFO, B. B. K.; ELIMBE, A.; CYR, M.; MANGA, J. D.; KOUAMO, H. T. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, p. 130-138. 2015.
- 62 TCHAKOUTE, H. K.; RUSCHER, C. H.; DJOBO, J. N. Y.; KENNE, B. B. D.; NJOPWOUO, D. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 188-194. 2015.
- 63 SOURI, A.; GOLESTANI-FARD, F.; NAGHIZADEH, R.; VEISEH, S. An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. **Appl. Clay Sci.**, v. 103, p. 34-39. 2015.
- 64 USMAN, M.; ABDELMOULA, M.; FAURE, P.; RUBY, C.; HANNA, K. Transformation of various kinds of goethite into magnetite: Effect of chemical and surface properties. **Geoderma**, v. 197, p. 9-16. 2013.
- 65 GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 433, p. 1-8. 2014.

- 66 SHAHVERDI-SHAHRAKI, K.; GHOSH, T.; MAHAJAN, K.; AJJI, A.; CARREAU, P. J. Effect of dry grinding on chemically modified kaolin. **Applied Clay Science**, v. 105, p. 100-106. 2015.
- 67 JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 215-221. 2014.
- 68 DONADEL, K.; FELISBERTO, M. D. V.; LARANJEIRA, M. C. M. Preparation and characterization of hydroxiapatite-coated iron oxide particles by spray-drying technique. **An. Acad. Bras. Cienc.**, v. 81, 2. p. 179-186. 2009.
- 69 FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas usando composto magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Quim. Nova**, v. 33, p. 1275-1278. 2010.
- 70 MUERBE, J.; RECHTENBACH, A.; TOEPFER, J. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. **Mater. Chem. Phys.**, v. 110, 2-3. p. 426-433. 2008.
- 71 CAO, J.-L.; LIU, X.-W.; FU, R.; TAN, Z.-Y. Magnetic P zeolites: Synthesis, characterization and the behavior in potassium extraction from seawater. **Separation and Purification Technology**, v. 63, 1. p. 92-100. 2008.
- 72 KOLEN'KO, Y. V.; BANOBRE-LOPEZ, M.; RODRIGUEZ-ABREU, C.; CARBO-ARGIBAY, E.; SAILSMAN, A.; PINEIRO-REDONDO, Y.; FATIMA CERQUEIRA, M.; PETROVYKH, D. Y.; KOVNIR, K.; LEBEDEV, O. I.; RIVAS, J. Large-Scale Synthesis of Colloidal Fe_3O_4 Nanoparticles Exhibiting High Heating Efficiency in Magnetic Hyperthermia. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, 16. p. 8691-8701. 2014.
- 73 FAN, H. L.; SONG, B. Z.; LI, Q. X. Thermal behavior of goethite during transformation to hematite. **Mater. Chem. Phys.**, v. 98, 1. p. 148-153. 2006.
- 74 RAHMAN, M. S.; WHALEN, M.; GAGNON, G. A. Adsorption of dissolved organic matter (DOM) onto the synthetic iron pipe corrosion scales (goethite and magnetite): Effect of pH. **Chem. Eng. J. (Lausanne)**, v. 234, p. 149-157. 2013.
- 75 SOUZA, N. S. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e de grafite magnética fluida (GMF).
- 76 GUIMARÃES, A. P. **A pedra com alma: a fascinante história do magnetismo** Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, 2011.
- 77 HARRAZ, F. A. Synthesis and surface properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles infiltrated into porous silicon template. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 203– 210. 2013.
- 78 PETKOWICZ, D. I. Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise.

79 ARRIGO, I.; CATALFAMO, P.; CAVALLARI, L.; DI PASQUALE, S. Use of zeolitized pumice waste as a water softening agent. **J. Hazard. Mater.**, v. 147, 1–2. p. 513-517. 2007.

80 SIVASANKAR, V.; RAMACHANDRAMOORTHY, T. Water softening behaviour of sand materials—Mimicking natural zeolites in some locations of Rameswaram Island, India. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, 1. p. 2011.

APÊNDICE A – MICRO GRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREURA COM SOBREPOSIÇÃO DOS MAPAS DE ELEMENTOS ADQUIRIDO PELO DETECTOR DE EDS.



Fonte: Elaborada pela autora (2016).