

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em
zeólitas obtidas de caulinita amazônica: Aplicação em processos
de oxidação avançada

Victor Augusto Araújo de Freitas

Manaus-AM

Fevereiro/2013

VICTOR AUGUSTO ARAÚJO DE FREITAS

Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em zeólitas obtidas de caulinita amazônica: Aplicação em processos de oxidação avançada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química

Prof. Dr. Leandro Aparecido Poncrifka

Orientador

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro

Co-orientador

Manaus-AM

Fevereiro/2013

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Freitas, Victor Augusto Araújo de

F866p Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em zeólitas obtidas de caulinita amazônica: Aplicação em processos de oxidação avançada / Victor Augusto Araújo de Freitas. - Manaus: UFAM, 2013.

102 f.; il. color.

Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Amazonas, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Poncrifka

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro

1. Tratamento de efluentes 2. Águas residuais - Tratamento 3. Engenharia sanitária I. Poncrifka, Leandro Aparecido (Orient.) II. Couceiro, Paulo Rogério da Costa (Co-orient.) III. Universidade Federal do Amazonas IV. Título

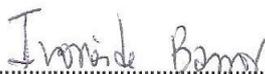
CDU 628.16(811)(043.3)

 <p>Universidade Federal do Amazonas Programa de Pós-Graduação em Química</p>	<h2 style="text-align: center;">Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA</h2> <p style="text-align: center;">ATA – CCPGQ</p>
<p style="text-align: center;">Ata de Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do aluno Victor Augusto Araújo de Freitas, do Curso de Pós-Graduação em Química, realizada no dia 22 de fevereiro de 2013.</p> <p>Às quatorze horas do dia 22 de fevereiro de 2013, no Auditório da Faculdade de Direito da Universidade Federal do Amazonas, foi realizada a defesa pública de dissertação do aluno Victor Augusto Araújo de Freitas intitulada: <i>“Preparação e caracterização de óxido de ferro suportado em zeólitas obtidas de caulinita amazônica: aplicação em processos de oxidação avançada”</i>, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química. A Banca Examinadora constituiu-se dos seguintes professores: <i>Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Presidente (UFAM), Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros – Membro (UFAM) e Dr. Márcio César Pereira (UFVJM)</i>. Após a apresentação do trabalho pelo aluno, os examinadores fizeram as observações de praxe. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas ao preparar a versão final do seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se para a definição do conceito do trabalho apresentado, tendo considerado o aluno <u>APROVADO</u>. Por decisão do colegiado, o aluno deverá entregar a versão definitiva da dissertação em 30 dias, prorrogáveis por mais 30 dias. Em conformidade com o RI do PPGQ (Art. 89, § 7º e 8º), a emissão de qualquer documento comprobatório da defesa da dissertação está condicionada a entrega dessa versão no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, o Presidente agradeceu a presença de todos e deu por encerrada a sessão. Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, em Manaus, 22 de fevereiro de 2013.</p> <div style="text-align: right;"></div>	

Programa de Pós-Graduação em Química -2-



Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Presidente (UFAM)



Prof. Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros – Membro (UFAM)



Prof. Dr. Márcio César Pereira – Membro (UFVJM)

Dedico esse trabalho à minha mãe **Ana Lúcia** e a minha irmã **Lucianna** por todo o suporte, carinho, apoio, broncas e paciência.

AGRADECIMENTOS

- A Deus
- À toda minha família pelo apoio em minhas empreitadas acadêmicas e por pararem de perguntar quando irei ter um trabalho de verdade.
- À minha mãe Ana Lúcia e irmã Lucianna Nascimento pela imensa compreensão, dedicação, carinho, exemplos e inspirações em todos esses anos.
- Às minhas avós Marilda e Olga por terem uma preocupação constante comigo.
- Ao professor Paulo Rogério da Costa Couceiro pela amizade, paciência e por todos os valiosos ensinamentos ao longo dos anos.
- Aos amigos Filipe Nascimento e Jackieline Veras pelos risos e lágrimas.
- Ao amigos Relem Cativo, Thaisa Matos, Rodrigo Cavalcanti, Renyer Costa, Cristiane Mota e Oneide Moraes por sempre me incentivarem, mesmo que de formas obscuras.
- À Priscila Santos por todo o suporte ao longo dos anos.
- Ao Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) pelo espaço cedido.
- Ao grupo de Química Ambiental, Novos Materiais e Mössbauer da UFMG pelos ensinamentos e treinamentos, em especial aos amigos da Adilson Cândido, Jake Coelho, Henrique Soneca Oliveira e Luiz Oliveira.
- Ao laboratório de análises mineralógicas do Departamento de Geociências – UFAM pelos ensaios de DRX e MEV
- Ao professor Lizandro Manzatto pelo espaço cedido.
- À Faculdade de Tecnologia – UFAM pela oportunidade e experiência em na área de docência, em especial a professora Satomi Char.
- Ao Professor Afonso Leão e ao doutorando Felipe “Massas” Moura pela espectrometria de Massas.
- Aos desorientados Isadora Ribeiro, Hanna Soares, George Oliveira, Marcela Barbosa e Josimar Júnior, vocês também me ensinaram muitas coisas.
- Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas pela inspiração e excelente formação, em especial aos professores Genilson Santana, Ivoneide Barros, Maria Lúcia Belém Pinheiro, Valdir Veiga e Larissa Wiedemann.

- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.
- Ao Angelo Castilho e José Costa Neto por aumentarem meu poder de concentração. Estou de olho em vocês.
- À Mariana Nascimento por expandir exponencialmente meu universo particular.

RESUMO

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. Entretanto esses novos produtos podem ser danosos ao meio ambiente necessitando de meios para sua eliminação ou neutralização. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que podem atuar como os catalisadores de oxidação/redução (*redox*) necessários para a formação dos radicais hidroxilas empregadas nos Processos de Oxidação Avançada (POA's), especialmente se algum metal for inserido em sua estrutura cristalina. Neste contexto, os POA's têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial por promover a completa mineralização dos contaminantes orgânicos em meio aquoso. Também é apreciável que esses materiais tenham baixo custo para aplicação em grande escala. Dentre os materiais precursores de zeólitas a caulinita apresenta grande potencial por ser um argilomineral com proporção Si/Al ~ 1 e ter ampla ocorrência natural em todo o território brasileiro. Nesse sentido o presente projeto visa a síntese de zeólita tipo A dopada com ferro, a partir de caulinita amazônica para aplicação em POA's. Foram coletadas duas amostras minerais ricas em caulinita. As amostras foram tratadas quimicamente e termicamente antes da síntese zeolítica. Os materiais coletados foram degomados manualmente, passados em peneira de 0,05 mm de malha e seco ao ar. Em seguida os materiais foram misturados a uma solução ácida de HCl 50 % (v/v) na proporção de 1/4 (m/v) por 4 horas. Os produtos foram lavados e filtrados até pH 7. Após o tratamento ácido, os materiais foram aquecidos até 700 °C por 4 horas em forno mufla. A conversão da caulinita em zeólita foi conduzida por três diferentes metodologias e dopada 3 e 5 % (mol/mol) de ferro em relação ao alumínio. A análise química revelou uma razão SiO₂/Al₂O₃ de 2,32 e 1,41 para as amostras A1P e A2P, respectivamente. Também foi verificado um teor de ferro de 7,33 % para A1P e 1,06 % para A2P, esse resultado sugere a presença de outras fases minerais nos materiais coletados. A análise por DRX diagnosticou o argilomineral caulinita como mineral principal e a presença de hematita, quartzo e traços de goethita. Os processos de síntese levaram a formação de cinco fases zeolíticas (FAU, LTA, SOD, CAN e GIS). A fase LTA foi obtida como produto majoritário após a realização da etapa de fusão alcalina (proporção 5/6 (m/m) de matéria-prima/NaOH) seguida de fusão hidrotérmica. A adição de Fe(NO₂)₃ como fonte de Fe³⁺ provocou grande perturbação no meio reacional levando a formação majoritária da zeólita cancrinita. Formou-se grande quantidade de óxido de ferro precipitado e misturado a fase zeolítica. Ao final das caracterizações o produto se mostrou um composto de óxido de ferro nanoestruturado finamente disperso em zeólita. A atividade catalítica dos produtos sintéticos sem dopagem e dopados com 3 % e 5 % frente a degradação do corante orgânico azul de metileno foi avaliada através dos processos Fenton heterogêneo, Fotocatalise e Foto-Fenton heterogêneo. Foi visto que o produto com 5 % de ferro apresentou melhor desempenho em todos os processos, atingindo a remoção de 99 % do corante a 40 ppm em 60 minutos de reação no processo foto-Fenton heterogêneo. O produto com 3 % de ferro apresentou desempenho superior ao do material sem dopagem.

ABSTRACT

The development of new chemicals has significantly improved the quality of life of the population. However, these new products can be harmful to the environment requiring means for their removal or neutralization. Zeolites are crystalline aluminosilicate that can act as catalysts for oxidation/reduction (*redox*) required for the formation of hydroxyl radicals employed in Advanced Oxidation Processes (AOP's), especially if any metal is inserted in its crystal lattice. In this context, the AOP's have attracted considerable interest in both the scientific and industrial community for promoting the complete mineralization of organic contaminants in aqueous medium. It is also sensible that these materials have low cost for use in large scale. Among the materials precursors of zeolites, kaolinite has great potential for being a clay mineral with ratio Si / Al ~ 1 and have ample natural occurrence throughout the Brazilian territory. In this sense the present project aims to synthesis of type A zeolite doped iron from amazonian kaolinite for application in AOP's. Two samples rich in mineral kaolinite were collected in different regions. The samples were chemically and thermally treated prior to synthesis zeolitic. The collected materials were degummed manually and passed through a sieve of 0.05 mm mesh and air dried. Then the materials were mixed with an acidic solution of HCl 50% (v/v) at a ratio of 1/4 (w/v) for 4 hours. The products were washed to pH 7 and filtered. After the acid treatment, the materials were heated to 700 ° C for 4 hours in a muffle furnace. The conversion of kaolinite in zeolite was conducted by three different methodologies and doped 3 and 5% (mol/mol) of iron in relation to aluminum. Chemical analysis revealed a SiO₂/Al₂O₃ ratio of 2.32 and 1.41 for samples A1P and A2P, respectively. They also found an iron content of 7.33 % to 1.06 % for A1P and A2P. This result suggests the presence of other mineral phases in the materials collected. The analysis by XRD diagnosed as the main mineral kaolinite and the presence of hematite, quartz and traces of goethite. The synthesis processes led to the formation of four phases zeolite (FAU, LTA, SOD and GIS). The phase LTA was obtained as the major product after execution of alkaline fusion step on the ratio 5/6 (w/w) kaolinite /NaOH followed by hydrothermal fusion. The addition of Fe(NO₂)₃ as a source of Fe³⁺ caused a great disturbance in the reaction medium. Lots of iron oxide was generated as precipitate and mixed to zeolitic phase. At the end of the characterizations, the product proved to be a composite of iron oxide finely dispersed in zeolite nanostructured. The catalytic activity of synthetic undoped and doped with 3% and 5% of iron was tested against the degradation of organic dye methylene blue. It was evaluated by the Fenton heterogeneous, photocatalysis and photo-Fenton heterogeneous. It was seen that the product with 5% of iron showed the best performance in all cases, reaching 99% removal of the dye at 40 ppm in 60 minutes of reaction in heterogeneous photo-Fenton process. The product with 3% iron showed better performance than the undoped material.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	xiv
Lista de Tabelas.....	xviii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xix
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Processos oxidativos avançados (POA).....	3
2.2. Processo fenton.....	4
2.3. Fotocatálise.....	6
2.4. Foto-fenton heterogêneo.....	8
2.5. Zeólitas em processos oxidativos avançados (POA).....	8
2.6. Síntese zeolítica e substituição isomórfica.....	12
2.7. Caulinita.....	16
2.7.1. <i>Metacaulinização</i>	18
3. Objetivos.....	20
3.1. Geral.....	20
3.2. Específicos.....	20
4. Materiais e métodos.....	21
4.1. Coleta e pré-tratamento das amostras.....	21
4.1.1. Separação granulométrica.....	21
4.1.2. Tratamentos químico e térmico.....	21
4.2. Síntese da zeólita A.....	22
4.3. Método adaptado de maia e colaboradores (2007).....	22
4.4. Método adaptado de heller-kallai e lapides (2007).....	23
4.5. Método adaptado de ríos e colaboradores (2009).....	24
4.6. Síntese de zeólita a dopada com Fe.....	25

4.7.	Caracterização.....	25
4.7.1.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR)	25
4.7.2.	Medidas de reflectância difusa na região do ultravioleta (UV-DRS)	25
4.7.3.	Análise termogravimétrica/Análise termogravimétrica diferencial - TGA/DTA	26
4.7.4.	Difratometria de raios X (Método do pó)	26
4.7.5.	Espectroscopia mössbauer do ⁵⁷ Fe a 298 K	26
4.7.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
4.7.7.	Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	27
4.7.8.	Dessorção a temperatura programada (DTP-NH ₃).....	27
4.7.9.	Análise por espectrometria de massas (ESI-IT).....	28
4.8.	Processos de oxidação avançada	28
4.8.1.	Fotocatálise	28
4.10.	Fenton heterogêneo	29
4.11.	Foto-fenton heterogêneo	30
5.	Resultados e discussão	31
5.1.	Coleta e pré-tratamento da matéria-prima	31
5.2.	Caracterização.....	33
5.3.	Composição química	33
5.3.1.	Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV-TF)	34
5.3.2.	Termogravimetria TGA/DTA	37
5.3.3.	Difração de raios x	38
5.4.	Síntese zeolítica	42
5.4.1.	Método adaptado de Maia e colaboradores (2007)	42
5.4.2.	Método adaptado de Heller-Kallai e Lapidés (2007).....	44
5.4.3.	Método adaptado de Ríos e colaboradores (2009).....	46

5.5. Substituição isomórfica	54
5.6. Aplicação na fotocatalise	70
6. Conclusão	79
7. Sugestão para trabalhos futuros.....	81
8. Referências bibliográficas	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. CICLO CATALÍTICO GENÉRICO PARA REAÇÕES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO H_2O_2 , ONDE M REPRESENTA O METAL CATALISADOR.....	3
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO EM FOTOCATALISADORES	6
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO DOS TETRAEDROS DE ALUMÍNIO E SÍLCIO COMO UNIDADES BÁSICAS DE CONSTRUÇÃO DAS ZEÓLITAS (À ESQUERDA). ESTRUTURA FINAL DE ALGUMAS ZEÓLITAS	9
FIGURA 4. SÍTIOS ÁCIDOS DE BRÖNSTED E DE LEWIS EM ZEÓLITA (LUNA E SCHUCHARDT, 2001)	9
FIGURA 5 UNIDADES DE CONSTRUÇÃO DAS ZEÓLITAS A E FAUJASITA (HASHIMOTO, 2003)	11
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO ZEOLÍTICA (PETKOWICZ, 2009).	13
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE DOPAGEM EM ZEÓLITAS. O ÁTOMO DE ALUMÍNIO FOI SUBSTITUÍDO POR UM METAL (M) NA REDE CRISTALINA QUE PERMANECE VIRTUALMENTE A MESMA.	14
FIGURA 8 EMPILHAMENTO DAS CAMADAS 1:1 DA CAULINITA. REPRESENTAÇÃO EM ESFERAS VERMELHAS (OXIGÊNIO), CINZAS (SÍLCIO), AMARELAS (ALUMÍNIO) E BRANCAS (HIDROGÊNIO) (GARDOLINSKI <i>ET AL.</i> , 2003).....	17
FIGURA 9 MARCHA ANALÍTICA SIMPLIFICADA PARA O PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS UTILIZANDO A METODOLOGIA DESCRITA POR MAIA E COLABORADORES (2007).	23
FIGURA 10 MARCHA ANALÍTICA SIMPLIFICADA PARA A OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS PELO MÉTODO HELLER-KALLAI E LAPIDES.....	24
FIGURA 11. CROQUI DA CÂMARA FOTOCATALÍTICA UTILIZADA NO PRESENTE TRABALHO	29
FIGURA 12. SEÇÃO COLUNAR DE PERFIL LATERÍTICO SITUADA NA PROXIMIDADE DA ESTRADA DO TURISMO, NA ÁREA URBANA DA CIDADE DE MANAUS (CAPITAL DO AMAZONAS). A MATÉRIA-PRIMA FOI COLETADA EM UMA PROFUNDIDADE DE APROXIMADAMENTE 16 M (PONTO VERMELHO).	31
FIGURA 13 FRAÇÃO FINA DA AMOSTRA A1 (A), APÓS O TRATAMENTO QUÍMICO (B) E APÓS O TRATAMENTO QUÍMICO SEGUIDO DO TRATAMENTO TÉRMICO (C).....	32

FIGURA 14. LOCAL DE COLETA DA AMOSTRA P2 ÀS MARGENS DO IGARAPÉ CABEÇA-BRANCA NO KM 45, DA BR 174, NO SENTIDO MANAUS-PRESIDENTE FIGUEREDO. AMAZONAS - BRASIL	33
FIGURA 15. ESPECTRO IV-TF DAS AMOSTRAS A1PQ, A2PQ E A1PQT.	35
FIGURA 16 ESPECTRO IV-FT DAS AMOSTRAS A1PQ E A2PQ EVIDENCIANDO AS INFLEXÕES DAS BANDAS EM 3668 E 876 cm^{-1}	36
FIGURA 17. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA CAULINITA COLETA NO PONTO P1. TGA (LINHA CONTINUA) E DTA (LINHA TRACEJADA).	38
FIGURA 18. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MATERIAL COLETADO (A), APÓS DIGESTÃO ÁCIDA (B) E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO (C). Ct – CAULINITA, Gt – GOETHITA, Ht – HEMATITA, Qz – QUARTZO.	39
FIGURA 19. PRODUTOS DE REAÇÕES DE METACAULINITA COM NaOH EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES (A) 1 molL^{-1} , (B) 1,5 molL^{-1} , (C) 2 molL^{-1} E (D) 5 molL^{-1} . ZS - HIDROXISSODALITA	43
FIGURA 20. ESTRUTURA DA CÉLULA UNITÁRIA DA ZEÓLITA TIPO A (A) E HIDROXISSODALITA (B).	43
FIGURA 21 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PRODUTOS OBTIDOS APÓS A SÍNTESE BASEADA NA METODOLOGIA DESCRITA POR DE HELLER-KALLAI E LAPIDES (2007).....	45
FIGURA 22 DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PRODUTO APÓS ADAPTAÇÃO DA METODOLOGIA ADAPTADA DE HELLER-KALLAI (2007)	46
FIGURA 23. PRODUTOS DE SÍNTESE OBTIDOS UTILIZANDO A METODOLOGIA 3 COM (A) 5 HORAS DE ENVELHECIMENTO DO SOLGEL SEM LAVAGEM, (B) 5 HORAS DE ENVELHECIMENTO DO SOLGEL APÓS LAVAGEM E (C) 24 HORAS DE ENVELHECIMENTO DO SOLGEL. TODOS OS PRODUTOS FORAM DEIXADOS POR 24 HORAS NA FUSÃO HIDROTÉRMICA/CRISTALIZAÇÃO	48
FIGURA 24. PRODUTOS DA SÍNTESE UTILIZANDO A METODOLOGIA ADAPTADA DE RÍOS E COLABORADORES (2009) COM 24 H DE ENVELHECIMENTO DO SOLGEL E 72 HORAS DE FUSÃO HIDROTÉRMICA/CRISTALIZAÇÃO.	50
FIGURA 25 ESPECTRO IV-FT DA (A) METACAULINITA E (B) E O PRODUTO DE SÍNTESE OBTIDO APÓS AS ADAPTAÇÕES NA METODOLOGIA RÍOS E COLABORADORES (2009).	51

FIGURA 26. ETAPAS DE CONVERSÃO DA CAULINITA EM ZEÓLITA A BASEADA NO MÉTODO DESCRITO POR RÍOS E COLABORADORES (2009).....	51
FIGURA 27 ESPÉCIES ANIONICAS DE SI E SEUS DIMÉROS COM AL PARA POLIMERIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE FASES ZEOLÍTICAS (ERMOSHIN <i>ET AL.</i> , 1997)	53
FIGURA 28 ESPECTRO IV-FT DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS COM 3 % (MOL/MOL) DE FE (A) E 5% (MOL/MOL) DE FE (B) EM RELAÇÃO AO ALUMÍNIO.....	55
FIGURA 29 PERFIL DE DIFRAÇÃO DAS AMOTRAS (A) ZEO3Fe, (B) ZEO5Fe E (C) ZEO3Fe ANTES DA LAVAGEM. ZC - CANCRINITA.....	56
FIGURA 30. EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA DA CÉLULA UNITÁRIA DAS FASES ZEOLÍTICAS A PARTIR DA ZEÓLITA A.	57
FIGURA 31 ESPECTROS MÖSSBAUER OBTIDOS A 298 K DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS ZEO5Fe E ZEO3Fe	59
FIGURA 32. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA (A) A2PQ , (B) ZEÓLITA LTA, (C) ZEO3Fe E (D) ZEO5Fe	61
FIGURA 33 PERFIS DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMA EM ATMOSFERA DE HIDROGÊNIO (TPR-H ₂) DE (A) A2PQ, (B) A2PQT, (C) ZEÓLITA LTA E PADRÃO DE ALUMINA (D).....	64
FIGURA 34 PERFIL DE TPD-NH ₃ DA ZEÓLITA SEM DOPAGEM (LINHA PRETA) E SUA DECOVOLUÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS (LINHAS VERDES E VERMELHA).....	66
FIGURA 35. ESPECTRO UV-VIS-DRS OBTIDO POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DAS AMOSTRAS DE CAULINITA (LINHA VERMELHA), METACAULINITA (LINHA VERDE) E ZEÓLITA SEM DOPAGEM (LINHA PRETA).....	67
FIGURA 36. CURVA UV-VIS-DRS APÓS O TRATAMENTO MATEMÁTICO DE KULBEKA-MUCH PARA AS AMOSTRAS DE CAULINITA (A), METACAULINITA (B) E ZEÓLITA SEM DOPAGEM (C)	69
FIGURA 37 ESTRUTURA MOLECULAR DO AZUL DE METILENO.....	70
FIGURA 38. DESEMPENHO DOS CATALISADORES NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AZUL DE METILENO. (A) ZEÓLITA SEM DOPAGEM, (B) ZEO3Fe E (C) ZEO5Fe	71

FIGURA 39. PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO PARA OS CATALISADORES LTA, ZEO3Fe E ZEO5Fe. OS TESTES FORAM CONDUZIDOS FRENTE A UMA CONCENTRAÇÃO DE 40 PPM DE AZUL DE METILENO.	73
FIGURA 40 PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO PARA OS CATALISADORES LTA, ZEO3Fe E ZEO5Fe. OS TESTES FORAM CONDUZIDOS FRENTE A UMA CONCENTRAÇÃO DE 40 PPM DE AZUL DE METILENO	74
FIGURA 41 ESPECTRO DE MASSAS-ESI MODO POSITIVO PARA O PRODUTO DA REAÇÃO DE FOTOCATÁLISE DE AZUL DE METILENO A UMA CONCENTRAÇÃO DE 40 PPM UTILIZANDO ZEO5Fe COMO CATALISADOR	76
FIGURA 42 ESPECTRO DE MASSAS-ESI MODO POSITIVO PARA O PRODUTO DA REAÇÃO DE FOTO-FENTON HETEROGÊNEO DE AZUL DE METILENO A UMA CONCENTRAÇÃO DE 40 PPM UTILIZANDO ZEO5Fe COMO CATALISADOR	77
FIGURA 43 MECANISMO PROPOSTO PARA FORMAÇÃO DA ESPÉCIE M/Z =391 A PARTIR DOS INTERMEDIÁRIOS DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO ADAPTADO DE (PINTO, I. S. X. ET AL., 2012).....	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E COMPOSIÇÃO DO SISTEMA REACIONAL EM MEIO AQUOSO.	4
TABELA 2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM TEORES DE ÓXIDOS.....	34
TABELA 3. VIBRAÇÕES NO IV-TF DA AMOSTRA A1P E A1PQT	35
TABELA 4 LISTA DOS MINERAIS PRESENTE NA AMOSTRA COLETADA NO PONTO P1 E SUAS RESPECTIVAS REFLEXÕES E PLANOS CRISTALOGRAFICOS	39
TABELA 5 ESTIMATIVA DO GRAU DE DESORDEM ESTRUTURAL DAS CAULINITAS	41
TABELA 6 LISTA DAS FASES CRISTALINAS E SUAS RESPECTIVAS REFLEXÕES E PLANOS CRISTALINOS, PRESENTES NOS PRODUTOS OBTIDOS PELA METODOLOGIA ADAPTADA DE HELLER-KALLAI (2007).....	49
TABELA 7 PARÂMETROS MÖSSBAUER DAS AMOSTRAS ZEO3Fe E ZEO5Fe.....	59
TABELA 8. PARÂMETROS CRISTALINOS CALCULADOS PARA AS AMOSTRAS LTA, ZEO3Fe E ZEO5Fe.	61
TABELA 9 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO NA CONCENTRAÇÃO DE 40 PPM EM 150 MINUTOS DE REAÇÃO	75

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

POA – Processos Oxidativos Avançados

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

UV – Radiação Eletromagnética na Região do Ultravioleta

Vis - Radiação Eletromagnética na Região do Visível

pH – Potencial Hidrogênio Iônico

IZA – Associação Internacional de Zeólitas

TFSA - Terra Fina Seca ao Ar

DRX – Difração de Raios X

FR-IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

UV-DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta

EM – Espectroscopia Mössbauer

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RTP-H₂ – Redução a Temperatura Programada de H_{2(g)}

DTP-NH₃ – Dessorção à Temperatura Programada de NH_{3(g)}

FC – Fotocatálise

PAF – Perda ao Fogo

1. Introdução

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. A importância de seu papel em muitos setores, como agricultura, indústria, transportes e saúde, é inquestionável. No entanto, tem contribuído drasticamente para a contaminação ambiental, principalmente devido ao descarte inadequado de substâncias tóxicas como gases, metais pesados, compostos orgânicos entre outros (MAGALHÃES, 2008; NOGUEIRA, 2007).

Desde a década de 1950, pesquisas vêm sendo desenvolvidas buscando alternativas mais eficientes e de menor custo para o tratamento dos efluentes aquosos contaminados por substâncias orgânicas. Estes contaminantes são na maioria das vezes substâncias como: fenóis, aminas, alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos, aromáticos, corantes, surfactantes, pesticidas, dentre outros (MAGALHÃES, 2008).

A maior conscientização dos riscos iminentes à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm concentrado esforços para minimizar o problema da contaminação. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas (NOGUEIRA, 2007).

Os principais processos utilizados no tratamento de efluentes são: tratamento biológico, redução (tratamento biológico anaeróbico e redução química), adsorção em sólidos porosos tais como carvão ativo, zeólitas, argilas, bioadsorventes, floculação química (inorgânicos e polímeros orgânicos) e outros como eletrólise e filtração por membrana. Mais recentemente, uma nova classe de processos especiais, conhecida como POA (Processos Oxidativos Avançados) tem sido desenvolvida para o tratamento de efluentes contaminados (CAILLOL, 2011; MAGALHÃES, 2008; NOGUEIRA, 2007).

1 Neste contexto, os POA's têm atraído grande interesse tanto da comunidade
2 científica como do setor industrial. São definidos como os processos baseados na
3 formação de radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial
4 padrão de redução ($E^{\circ} = 2,730 \text{ V vs Eletrodo Padrão de Hidrogênio}$), este radical é
5 capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons
6 inorgânicos provenientes de heteroátomos.

7 O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da
8 combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação
9 ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou
10 semicondutores (NOGUEIRA, 2007).

11 As zeólitas podem atuar como os catalisadores de oxidação/redução (*redox*)
12 necessários para a formação dos radicais hidroxilas nos POA's, especialmente se algum
13 metal for inserido em sua estrutura cristalina. A estrutura porosa com tamanho de poro
14 bem definido confere às zeólitas grande poder adsorvente. A combinação de
15 propriedades adsorvente e peneira redox, tornam as zeólitas materiais bifuncionais nas
16 aplicações em POA (KOPRIVANAC, 2004).

17 Nesse sentido, o presente projeto tem como objetivo sintetizar óxidos de ferro
18 suportado em zeólitas sintetizadas a partir de caulinita amazônica, como fonte de silício
19 e alumínio, e estudar sua aplicação em processos oxidativos avançados para
20 descontaminação de poluentes orgânicos.

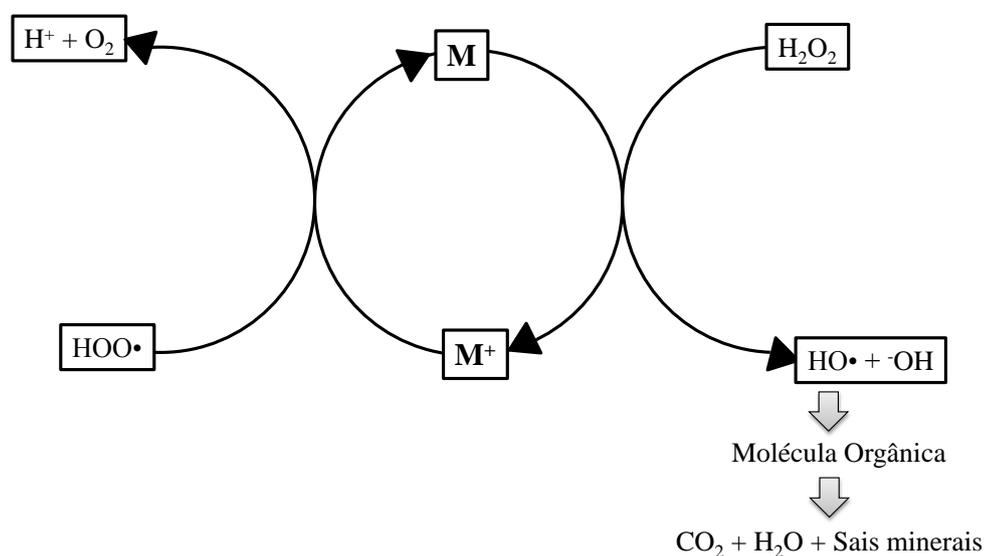
21

22

1 2. Revisão Bibliográfica

2 2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)

3 Os POA's vêm recebendo atenção especial da comunidade científica para
 4 tratamento de águas residuais por causa do seu grande poder oxidativo promovido pelos
 5 radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{HOO}\cdot$ gerados *in situ* (Figura 1) por processos como Fenton, Fenton-
 6 heterogêneo, Fotocatálise, Foto-Fenton e ozonólise em sistemas reacionais simples
 7 (Tabela1) (PEREIRA, 2012).



8

9 Figura 1. Ciclo catalítico genérico para reações de oxidação utilizando H_2O_2 , onde M representa o metal
 10 catalisador.

11 Se tratando de contaminantes orgânicos, o objetivo dos POA's (Tabela 1) é a
 12 completa mineralização do substrato. Dependendo da estrutura do contaminante
 13 orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como
 14 abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substâncias contendo
 15 insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical.

16

1 Tabela 1. Processos oxidativos avançados e composição do sistema reacional em meio aquoso.

POA	Sistema reacional
Fenton	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Fotólise	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Radiação UV}$
Foto-Fenton	$\text{Fe}^{2+}/\text{Radiação UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
Fotocatálise	Semicondutor/Radiação UV/ O_2
Ozonólise	$\text{O}_3/\text{Radiação UV ou Vísivel}$

2

3 **2.2.Processo Fenton**

4 O processo Fenton, foi descrito e utilizado pela primeira vez em 1894 por Henry
5 J. H. Fenton. Consistia na mistura de um sal de ferro com H_2O_2 , posteriormente
6 chamado de reagente Fenton, para degradação de ácido málico (PEREIRA, 2012).

7 Atualmente, esse tipo de reação é chamado de Fenton-clássico ou Fenton-
8 homogêneo porque a espécie de ferro está em solução. Entretanto, o processo Fenton-
9 clássico possui algumas desvantagens por causa do pH ótimo de operação do sistema
10 (próximo de 3), isso gera a necessidade de neutralização da solução para descarte
11 apropriado, gerando também grande quantidade de precipitado (lodo) (PEREIRA,
12 2012).

13 Com o objetivo de minimizar os problemas encontrados no sistema Fenton
14 homogêneo, foram desenvolvidos novos sistemas em que o Fe encontra-se em uma
15 matriz sólida como sílica, alumina, carvões, óxidos etc. Este processo é conhecido
16 como sistemas do tipo-Fenton heterogêneo e têm a vantagem em relação aos sistemas
17 homogêneos de:

- 18 (i) possibilidade de reutilização do catalisador;
19 (ii) facilidade na separação do catalisador;

- 1 (iii) estabilidade em ampla faixa de pH;
 2 (iv) baixo custo de operação.

3 Pode-se também substituir total ou parcialmente o ferro por outros metais como
 4 Co, Cr, Ti, Cu, Al, Ni e outros. O mecanismo de geração de radicais é praticamente o
 5 mesmo quando utilizado o Fe, essas reações se dá o nome de tipo-Fenton (PINTO,
 6 2012).

7 De maneira geral, a geração dos radicais HO• se dá pela reação de decomposição
 8 de $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, que age como agente redutor/oxidante nos sítios ativos
 9 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. O processo Fenton é amplamente utilizado como gerador de radicais peroxila
 10 e hidroxila. O mecanismo simplificado é apresentado pelas reações de 1 a 4, abaixo:



11 Nas reações tipo Fenton diversos compostos a base de ferro podem ser
 12 utilizados, como óxidos de ferro mistos (ferritas), complexos orgânicos de ferro ou
 13 espécies de ferro imobilizadas em suportes sólidos.

14 Atualmente, a espécie oxidante ativa (HO•) nos processos Fenton e tipo-Fenton
 15 vem sendo questionada. Pois, se aceita a possibilidade de dois caminhos de reação: (i) o
 16 primeiro sendo via radical (HO•) e (ii) pela formação de espécies Fe(IV) conforme a
 17 reação a seguir (GONZALEZ-OLMOS, 2011):

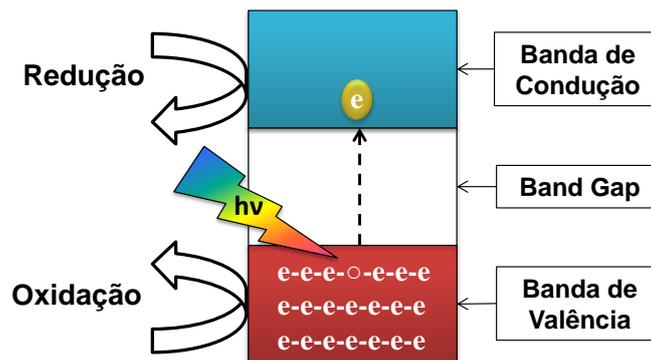


18 A aplicação de Fe-zeólita nos processos Fenton e tipo-Fenton vem sendo
 19 estudada intensivamente nos últimos anos, entretanto, a natureza do sítio ativo (radicalar
 20 ou não) em Fe-zeólitas é desconhecida. Aceita-se o mecanismo via radical, mas a

1 existência desses radicais ainda não foi experimentalmente comprovada (GONZALEZ-
2 OLMOS, 2011).

3 2.3.Fotocatálise

4 Os processos fotocatalíticos ocorrem quando um semicondutor é irradiado com
5 energia eletromagnética com comprimento de onda adequado, ou seja, luz com uma
6 energia suficiente para vencer o espaçamento entre as bandas de valência e condução,
7 também chamado de *band gap* (Figura 2). O processo de irradiação gera pares de
8 elétrons livres e buracos (e^-/h^+), os quais, promovem a oxidação ou redução de moléculas
9 alvo (Figura 2). Esses pares (e^-/h^+) também podem gerar radicais HO• que são
10 poderosos agentes oxidantes (NEZAMZADEH-EJHIEH e BANAN, 2011).



11

12 Figura 2. Representação simplificada dos processos de oxidação e redução em fotocatalisadores

13 A nova geração de fotocatalisadores está sendo projetada para ter magnitude de
14 espaçamento entre bandas (*band gap*) na região da radiação ultravioleta-vísivel (UV-
15 Vis). A escolha dessa faixa de radiação é importante devido a possibilidade de usar a luz
16 solar como fonte de irradiação, gerando aplicação economicamente viável em escala
17 industrial.

18 O interesse em processos fotocatalíticos vem aumentando desde a década de
19 1970, quando foram publicados os primeiros artigos científicos na área. Esses processos
20 vêm sendo aplicados com sucesso na geração de H₂, célula combustível e remediação

1 ambiental (de poluentes orgânicos e inorgânicos) (PAOLA *et al.*, 2012). O
2 fotocatalisador mais utilizado é o TiO_2 (anatásio, rutilo ou brooquita) por causa da sua
3 estabilidade química, superhidrofilicidade, grande poder oxidativo frente à poluentes
4 orgânicos, baixa toxicidade, baixo custo, e taxa de recombinação (e^-/h^+) comparada a
5 outros fotocatalisadores como CdS , SnO_2 , WO_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Nb_2O_3 , Fe_2O_3 ,
6 SrTiO_3 , CeO_2 , Sb_2O_4 e V_2O_5 (FUJISHIMA, 2012).

7 Nos últimos 25 anos, o aumento das pesquisas na área de fotocatalise permitiu
8 ampliar a faixa de utilização do espectro solar para 40 – 50 % ao invés dos iniciais 4 –
9 5 % e desenvolver uma gama de novos catalisadores. Apesar do grande potencial de
10 aplicação ambiental, a fotocatalise ainda sofre com a baixa eficiência fotocatalítica
11 devido a rápida recombinação elétron-buraco no semicondutor, maior aproveitamento
12 do espectro solar, forma e tipo do catalisador e os aspectos econômicos da técnica (DE
13 RICHTER, 2011).

14 Uma das maneiras de melhorar a eficiência dos processos fotocatalíticos é
15 utilizar materiais com dupla função, nesse sentido surge a ideia de catalisadores
16 bifuncionais adsorventes com atividade fotocatalítica.

17 Nesse sentido, as zeólitas possuem algumas vantagens como materiais de
18 suporte para fotocatalisadores. Os materiais zeolíticos são estáveis fotoquimicamente,
19 transparentes à radiação UV e possuem alta capacidade de adsorção. A combinação das
20 propriedades zeolíticas, aliado ao acúmulo de densidade de carga negativa sobre o
21 alumínio juntamente com a fotoatividade catalítica dos semicondutores pode gerar um
22 material híbrido que age tanto como adsorvente como oxidante/reduzidor de poluentes
23 aquáticos ou gasosos como CO e NO_x (NEZAMZADEH-EJHIEH, 2011; ZHANG,
24 2011).

2.4. Foto-Fenton heterogêneo

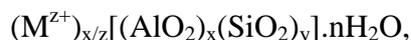
O processo Foto-Fenton é a combinação dos processos de fotocatalise e Fenton-heterogêneo. Nesse novo processo o sistema é composto pelo material contendo ferro (catalisador), peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

Nesse sistema as espécies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ são mais estáveis em uma maior faixa de pH e podem ser dispersas de maneira mais eficiente em suportes como sílica, alumina, carvões e zeólitas.

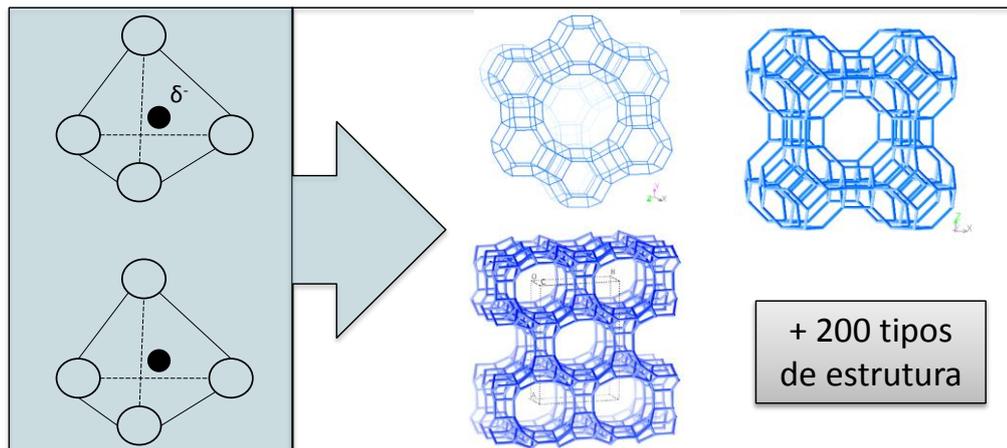
Deve-se levar em consideração que as espécies de ferro estão solvatadas pela água (baixos valores de pH) ou OH^- (altos valores de pH). Nesse processo, o mecanismo de geração de radicais $\text{HO}\cdot$ ocorre devido a transferência de carga ligante-metal. Ao ser irradiado, o elétron do ligante é excitado e promovido de seu orbital para o orbital do metal, gerando assim o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

2.5. Zeólitas em Processos Oxidativos Avançados (POA)

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos e hidratados formados por uma rede tridimensional de tetraedros de silício (SiO_4) e alumínio ($[\text{AlO}_4]^-$). Esses tetraedros podem se combinar de diversas formas, dando origem a diversos tipos de estruturas cristalinas (Figura 3). As zeólitas tem fórmula química geral:



onde M representa o cátion de metal alcalino e Z a valência do cátion. De acordo com a Associação Internacional de Zeólitas (tradução de *Internacional Zeolite Association*, sigla em inglês IZA), aproximadamente 200 tipos de estruturas diferentes de zeólitas foram identificadas, desse total somente 40 ocorrem naturalmente.

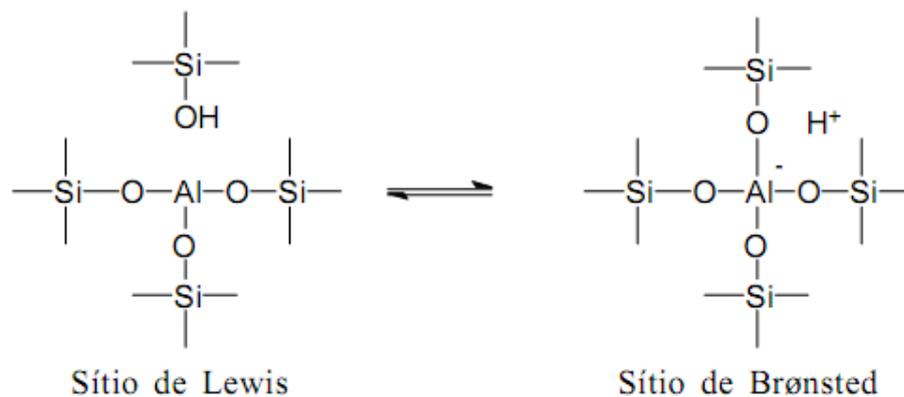


1

2 Figura 3. Representação dos tetraedros de alumínio e silício como unidades básicas de construção das
3 zeólitas (à esquerda). Estrutura final de algumas zeólitas

4 Esses materiais são utilizados como trocadores catiônicos, adsorventes, suportes
5 e catalisadores. Essas aplicações são possíveis por causa dos parâmetros estruturais
6 (tamanho e volume de poro), e também por causa do acúmulo de carga negativa sobre o
7 tetraedro de alumínio. Esse acúmulo de densidade eletrônica confere às zeólitas sua
8 capacidade de troca catiônica e da origem aos sítios ácidos tanto de Brønsted quanto de
9 Lewis (Figura 4).

10 Como regra geral, a acidez zeolítica aumenta com a diminuição da razão Si/Al e
11 para menores cátions de compensação. Um exemplo é a zeólita Li-Y que é mais ácida
12 que a Cs-X.



13

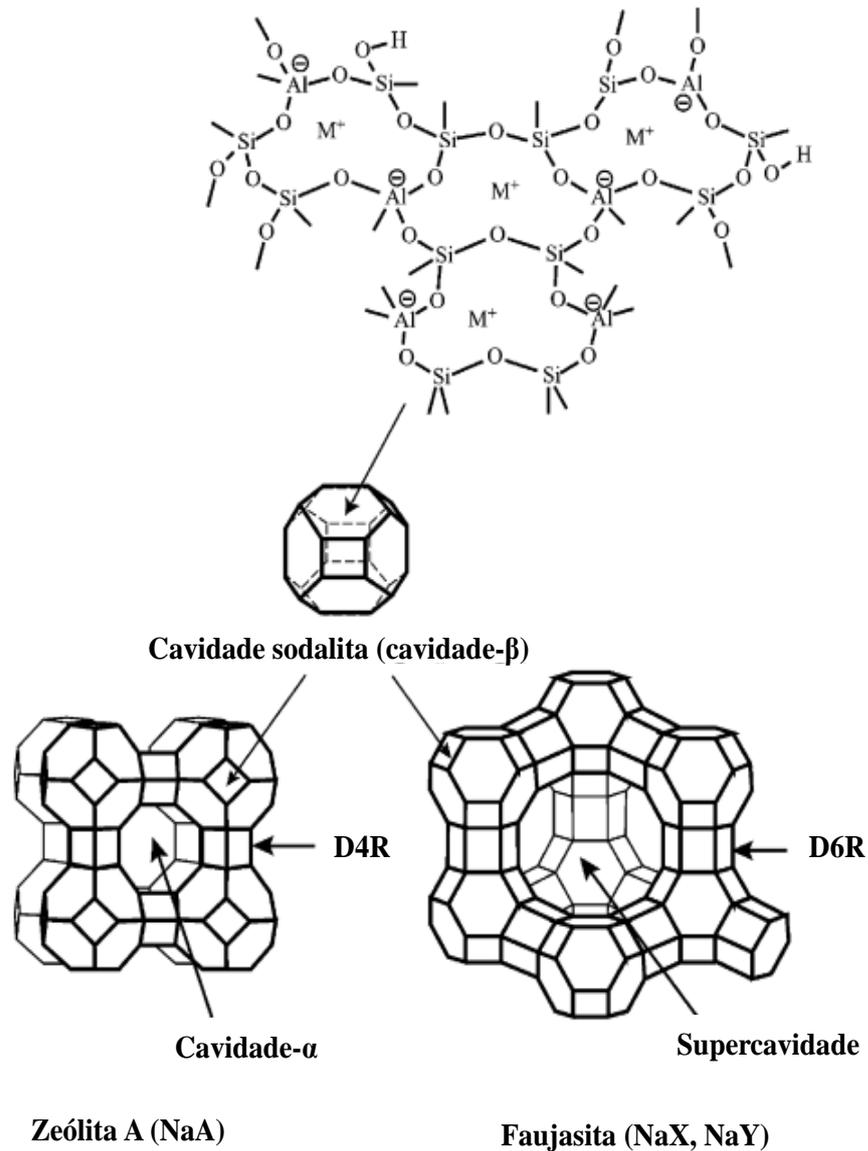
14 Figura 4. Sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólita (LUNA e SCHUCHARDT, 2001)

1 A combinação de canais e/ou cavidades tridimensionais com poros definidos,
2 juntamente com a existência de fortes campos elétricos produzindo sítios ativos e
3 modificando positivamente a energia de ativação dos reagentes, formará um tipo único
4 de catalisador que pode ser considerado um reator em escala molecular.

5 Demorou mais de 200 anos até que as zeólitas atraíssem o interesse dos
6 fotoquímicos, uma vez que a sua descoberta se deu em 1756. A partir da década de 1990
7 houve um aumento no interesse em utilizar as propriedades físicas e químicas singulares
8 das zeólitas em sistemas fotoquímicos (HASHIMOTO, 2003).

9 As zeólitas mais empregadas em pesquisa fotoquímica são X e Y (FAU), A
10 (LTA), mordenita, L (LTL), ZSM-5 (MFI) e MCM-41. O código de classificação de
11 três letras maiúsculas foi elaborado pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA)
12 com respeito ao hábito cristalográfico.

13 Dentre os mais de 200 tipos de zeólitas, o tipo LTA se destaca por sua rede de
14 canais tridimensionais e por ter a razão Si/Al ~ 1 , ou seja, é rica em alumínio. Em sua
15 forma hidratada, a zeólita A possui fórmula ideal $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e se cristaliza
16 em forma cúbica ($a = 1,1919 \text{ nm}$) no sistema $Pm-3m$ (IZA, 2012). Suas unidades de
17 construção podem ser separadas em dois elementos básicos: quatro unidades sodalitas,
18 cada uma com com 0,66 nm de diâmetro conectadas entre si por quatro unidades D4R
19 (Figura 5). A união das quatro unidades sodalitas com as unidades D4R formam uma
20 cavidade maior, denominada de supercavidade- α com 1,1 nm de diâmetro e abertura de
21 poro de 0,41 nm.



1

2 Figura 5 Unidades de construção das zeólitas A e faujasita (HASHIMOTO, 2003)

3 Pode-se encontrar em vários artigos científicos resultados significativos para
4 atividade fotocatalítica utilizando materiais semicondutores (TiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 e entre
5 outros) suportados em diferentes zeólitas (ZSM-5, HZSM-5, LTA, MCM41, FAU,
6 zeólita $-\beta$, USY, MOR e entre outras). Entretanto, o custo de produção das zeólitas
7 compromete economicamente o processo de produção e comercialização para aplicação
8 em escala industrial.

2.6. Síntese zeolítica e substituição isomórfica

A vantagem de sintetizar zeólitas para aplicações industriais é a possibilidade de “projetar” o tamanho de poro e canais e manipular a atividade catalítica por processo de dopagem ou substituições isomórficas. A partir dessas mudanças formam-se as peneiras *redox* (ANTONIC, 2011).

Entretanto, fatores como composição molar do gel, fontes de silício e alumínio, temperatura de cristalização, quantidade de água, intensidade da agitação, tempo de envelhecimento do hidrogel e alcalinidade da mistura reacional devem ser observados e controlados para a obtenção do produto final desejado (ANTONIC, 2011).

A síntese zeolítica ocorre sob condições hidrotermais pelo aquecimento da matéria-prima (fonte de silício e alumínio) e mais um agente precipitante (HO^-). O sistema de síntese pode está pressurizado ou não, por um período de tempo que pode variar de algumas horas a alguns dias dependendo da zeólita que se deseja obter.

Durante a cristalização ocorrem vários processos competitivos que cooperam para o alto grau de complexidade do processo. Reações de polimerização e despolimerização, agitação, tempo de envelhecimento, nucleação de outras estruturas e dissolução de fases metaestáveis, tornando o processo de alta complexidade (Figura 6).

Durante o processo de síntese deve-se considerar pelo menos quatro subsistemas:

- (i) formação e polimerização de aluminossilicatos;
- (ii) agregação destes complexos para formar embriões;
- (iii) nucleação com formação de agregados com partículas bem ordenadas (partículas primárias);
- (iv) agregação das partículas primárias por meio de agregação orientada;

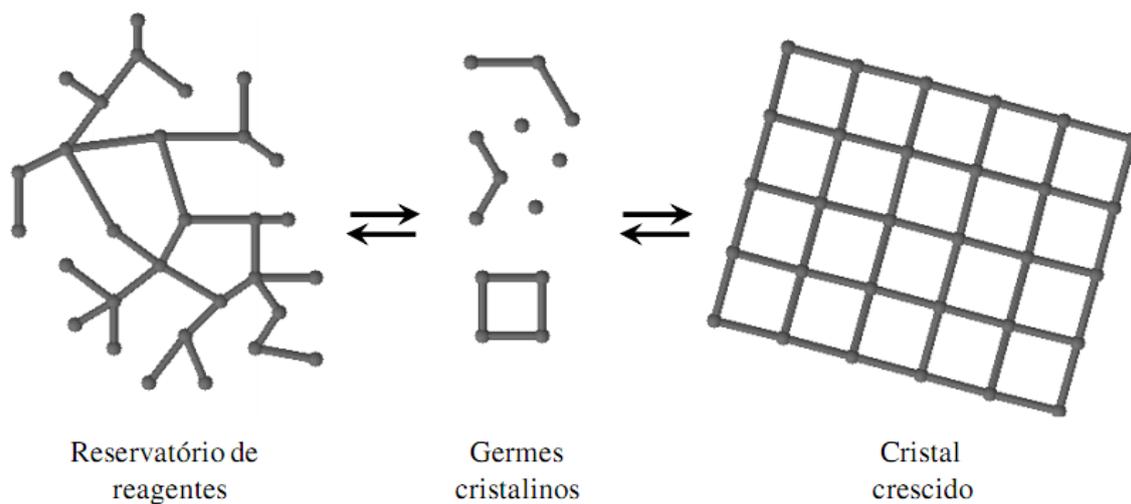


Figura 6. Representação do processo de cristalização zeolítica (PETKOWICZ, 2009).

Durante o processo de síntese pode-se inserir sais de metais de transição no gel de síntese. Desde que o raio iônico do metal tenha tamanho adequado, este, pode substituir isomorficamente alguns átomos de alumínio e/ou silício na rede cristalina, originando as peneiras *redox*. Espera-se que durante a etapa de polimerização parte dos heteroátomos sejam capturados e inseridos na rede cristalina.

Considerando a geometria de um tetraedro pode-se dizer que a substituição isomórfica ocorrerá se o raio do metal dopante (r) for de até $0,414r$. Entretanto, experimentalmente já foram sintetizadas zeólitas dopadas com metais como Ti, Ga, V, Cu e Fe que superavam esse limite. Em geral, as zeólitas conseguem suportar uma substituição isomórfica de até 5 % mol/mol sem ter a sua estrutura cristalina comprometida ou formar outras fases cristalinas secundárias.

Nas últimas décadas a substituição isomórfica (incorporação de íons como B, Fe, Ti, V, Ge, entre outros.) em aluminossilicatos vem se tornando um tópico emergente na área de catálise. O processo de dopagem é atrativo basicamente por duas razões:

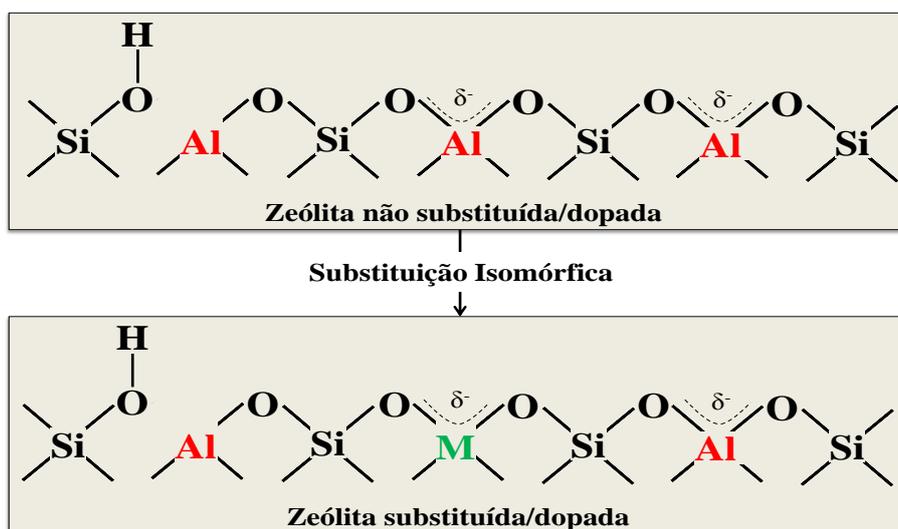
- (i) possibilidade de modificação das propriedades físico-químicas da zeólita como acidez e sítios *redox*, gerando catalisadores de grande importância

1 para degradação compostos orgânicos na presença de H_2O_2 em escala
 2 industrial, sem alterar significativamente suas propriedades texturais
 3 como o sistema de canais e poros;

- 4 (ii) criação de novas tipologias, por exemplo, a introdução de germânio com
 5 espécies de fluoreto estabilizou o anel duplo D4R (sistema de unidade de
 6 construção secundária em zeólitas), produzindo novos tipos de zeólitas
 7 (ZANARDI, 2013)

8 A substituição de alguns átomos dos sítios tetraédricos (Figura 7) podem gerar
 9 novos materiais com novas aplicações e propriedades catalíticas. Essa substituição
 10 isomórfica pode ser alcançada por duas rotas distintas:

- 11 (i) incorporação da espécie desejada durante o processo hidrotermal de
 12 síntese zeolítica;
 13 (ii) modificação da estrutura zeolítica cristalizada por tratamentos
 14 secundários, como a desaluminação por acidificação (HAN, 1994).



16 Figura 7. Representação do processo de dopagem em zeólitas. O átomo de alumínio foi substituído por
 17 um metal (M) na rede cristalina que permanece virtualmente a mesma.

1 Em zeólitas ricas em alumínio, a substituição isomórfica tende a ser favorável
2 devido ao princípio de Lowenstein, que não permite a existência das ligações Al-O-Al.
3 (NEUHOFF, 2002). Vale ressaltar que deve ser observada a razão dos raios iônicos do
4 átomo dopante em relação ao silício e/ou alumínio para um processo de substituição
5 efetiva.

6 Dentre as espécies candidatas à substituição isomórfica em zeólitas, o Fe^{3+}
7 apresenta grande potencial como metal dopante em zeólitas devido o seu raio iônico ser
8 similar ao raio iônico do Al^{3+} e se destaca por sua atividade catalítica em reações de
9 oxidação seletiva.

10 O átomo de ferro apresenta mais de um estado de oxidação (Fe^{3+} e Fe^{2+}) e possui
11 ampla ocorrência natural. É o metal mais abundante da crosta terrestre e é comumente
12 encontrado na forma de óxidos (hematita, goethita, magnetita e entre outros). Pode-se
13 encontrar Al-goethitas com grau de substituição de até 17 % mol/mol e Al-hematitas
14 com 15 % mol/mol (Schwertman, 1991).

15 A substituição isomórfica de Fe^{3+} na rede cristalina zeolítica pode induzir
16 mudanças na acidez e na morfologia da zeólita como a expansão do poro por causa da
17 introdução da ligação Fe-O (1,84 Å) ao invés da Si-O (1,60 Å). O ferro pode ocupar os
18 sítios tetraédricos das zeólitas, contudo a quantidade de Fe^{3+} depende das condições de
19 síntese e das fontes de silício e alumínio.

20 Alguns reagentes de maior complexidade química e estrutural são utilizados, na
21 síntese de zeólitas, como fontes de silício e alumínio como aluminato de sódio NaAlO_2 ,
22 silicato de sódio (Na_2SiO_3) (DEPLA *et al.*, 2011), alumatrano e silatrano
23 (SATHUPUNYA *et al.*, 2003), metacassilitaco de sódio (IKEDA *et al.*, 1998),
24 tetraetilortossilicato (ZHU, *et al.*, 1998) são utilizados na síntese zeolíticas. A vantagem

1 de se utilizar esse tipo de matéria-prima é a formação de um material com maior
2 tamanho médio de cristalitos em menores tempos.

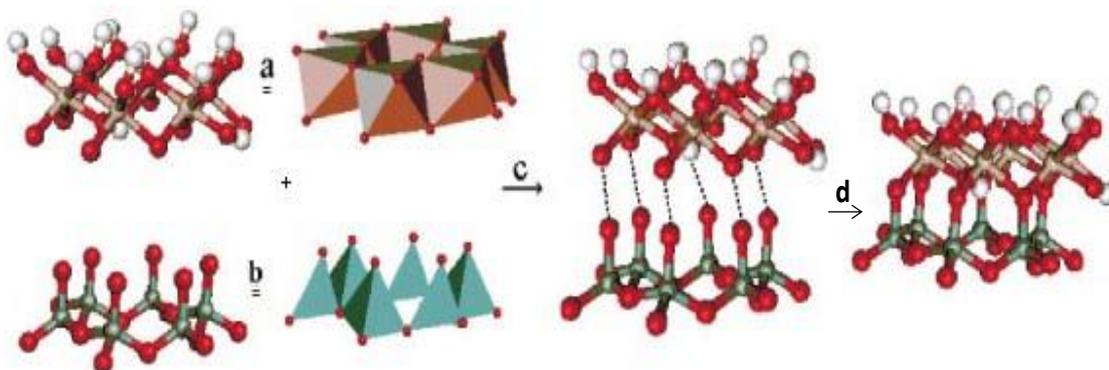
3 Contudo, faz-se necessário buscar uma matéria-prima economicamente viável
4 para produção em larga escala de zeólitas. Nesse sentido, cinzas de materiais orgânicos,
5 escória de fornos de explosão e o argilomineral caulinita surgem como potenciais fontes
6 de silício e alumínio de baixo custo. Dentre os materiais citados anteriormente, o caulim
7 se destaca por ter ampla ocorrência natural de caulinita e ser rejeito das indústria de
8 papel e cimenteira.

9 **2.7.Caulinita**

10 Nos solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas, a caulinita,
11 normalmente é o principal mineral da fração argila. A formação desse mineral é
12 favorecida por condições de intenso intemperismo químico e lixiviação dos produtos da
13 dissolução dos minerais feldspáticos (reação 7), principalmente cátions de caráter básico
14 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) e sílica (MELO, 2009).



15 A caulinita é um argilomineral (tipo 1:1) formado pela união de duas unidades
16 básicas: tetraedros de silício (Figura 8a) e octaedros de alumínio (Figura 8b). A lâmina
17 tetraédrica consiste de tetraedros arranjados de tal maneira que três oxigênios de cada
18 tetraedro são compartilhados com o Si de três tetraedros vizinhos. Os octaédricos
19 compartilham dois átomos de oxigênio entre si, formando uma camada octaédrica. A
20 união das duas camadas é feita pelo oxigênio apical do tetraedro, que se volta para
21 dentro da estrutura, ligando-se diretamente ao alumínio octaédrico (Figura 8c e d).



1

2 Figura 8 Empilhamento das camadas 1:1 da caulinita. Representação em esferas vermelhas (oxigênio),
 3 cinzas (sílico), amarelas (alumínio) e brancas (hidrogênio) (GARDOLINSKI *et al.*, 2003)

4 Uma caulinita típica possui fórmula estrutural ideal $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, ou seja, em
 5 termos de teores de óxidos tem-se 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 e 13,96 % H_2O . A
 6 caulinita possui sistema cristalino triclinico, grupo espacial P1 e parâmetros de rede
 7 $a = 0,51554$ nm, $b = 0,89448$ nm, $c = 0,74048$ nm, $\alpha = 91,700^\circ$, $\beta = 104,862^\circ$ e
 8 $\gamma = 89,822^\circ$. A distância basal de uma camada para outra é de $\sim 0,720$ nm (001). Mas,
 9 comumente as caulinitas apresentam estruturas altamente desordenadas ao longo do
 10 eixo cristalográfico c , levando a diferentes graus de cristalinidade (MELO, 2009)).

11 O clima tropical-quente-úmido característico da região amazônica favorece a
 12 substituição isomórfica da caulinita. As características pedobioclimáticas contribuem
 13 para a existência de um solo ácido. Esse ambiente de baixo pH é extremamente
 14 favorável para solubilização das espécies Fe^{3+} , de acordo com a reação 8.



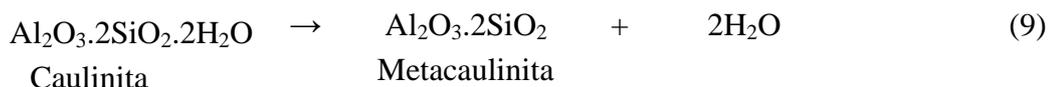
15 O ferro é o elemento substituinte mais comumente encontrado na estrutura dos
 16 minerais 1:1. A espécie iônica Fe^{3+} com raio aproximado de $0,63 \text{ \AA}$ pode substituir os
 17 íons octaédricos Al^{3+} (raio $\sim 0,53 \text{ \AA}$), favorecendo a substituição isomórfica em sítios
 18 octaédricos, onde $0,414 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 0,732$ (LEE, 2000).

1 O clima tropical úmido, além de contribuir para o maior grau de substituição
 2 isomórfica, também favorece a formação de caulinita com baixo grau de cristalinidade.
 3 A desordem estrutural da caulinita ocorre durante o empilhamento das camadas do
 4 mineral (crescimento na direção do eixo *c*). A cristalinidade da caulinita irá influenciar
 5 nas suas propriedades físico-químicas (capacidade de troca catiônica, área superficial,
 6 plasticidade e outras) e também na sua temperatura de desidroxilação.

7 A razão Si e Al da caulinita $\left(\frac{[Si]}{[Al]} \sim 1\right)$ a torna excelente candidata como
 8 material precursor de baixo custo de zeólitas. Entretanto a caulinita necessita ser
 9 primeiro convertida a metacaulinita antes de iniciar o processo de síntese. A perda da
 10 cristalinidade da caulinita conduz a uma maior acessibilidade dos sítios de Si e Al,
 11 facilitando o ataque por bases fortes (YOUSSEF *et al.*, 2008).

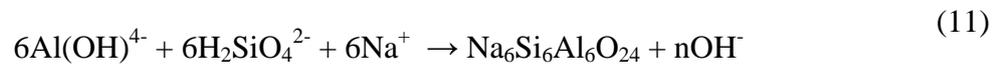
12 2.7.1. Metacaulinização

13 A metacaulinização (reação 9) consiste na ativação térmica da caulinita entre
 14 450 – 700 °C. Ptacek e colaboradores (2010a) estudaram detalhadamente a
 15 transformação da caulinita em metacaulinita. O processo de transformação ocorre em
 16 duas etapas. A primeira é a remoção da água estrutural, causando o colapso da estrutura
 17 da caulinita. A segunda é recombinação da alumina e da sílica para formar a estrutura
 18 amorfa da metacaulinita (PTÁČEK *et al.*, 2010a). Esse último, é uma forma mais
 19 reativa e propensa em se transformar em zeólita, sob condições adequadas do que a
 20 caulinita (PTÁČEK *et al.*, 2010a, 2010b; YOUSSEF *et al.*, 2008).



21 A conversão da metacaulinita em zeólita depende da adição de uma solução
 22 básica. Uma das opções é a realização da fusão hidrotérmica, onde uma solução de

- 1 hidróxido de sódio é adicionada à metacaulinita. De acordo com Zhao e colaboradores
- 2 (2004) há basicamente duas etapas descritas pelas equações 10 e 11



3

4

1 **3. Objetivos**

2 **3.1.Geral**

3 Sintetizar, caracterizar e aplicar as zeólitas dopada com Fe a partir de caulinita
4 amazônica para aplicação em POA's frente ao corante orgânico azul de metileno.

5 **3.2.Específicos**

6 Sintetizar zeólita tipo A dopada com Fe a partir de amostra de solo amazônico,
7 rico em caulinita como fonte de Si e Al;

8 Determinar as propriedades físico-químicas: parâmetros estruturais e tamanho de
9 partícula mediante análise de difração de raios-X (DRX) e estabilidade térmica pela
10 análise termogravimétrica (TGA/DTA);

11 Caracterizar quimicamente as zeólitas sintetizadas mediante as técnicas
12 analíticas de espectroscopia de absorção da região do infravermelho com transformada
13 de Fourier (FT-IR), fluorescência de raios X (FRX), distribuição de sítios ácidos por
14 DTP-NH₃, perfil de redução por RTP-H₂ e espectroscopia Mossbauer;

15 Aplicar os produtos obtidos em processos de fotocatalise, Fenton-heterogêneo e
16 foto-Fenton na degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações;

17

4. Materiais e Métodos

4.1. Coleta e pré-tratamento das amostras

As amostras de solo, rica em caulinita (matéria-prima), foram coletadas em dois locais distintos:

(i) nas proximidades da Estrada do Turismo, em um corte de estrada (horizonte) dentro do perímetro urbano da cidade de Manaus/AM, de coordenadas geográficas: 3° 5' 38'' S e 60° 2' 9'' O.

(ii) nas proximidades do Igarapé Cabeça Branca, no km 45 da BR-174, no sentido Manaus/AM – Boa Vista/RR, de coordenadas geográficas: 2° 35' 8,3'' S e 60° 1' 51,4'' O.

As amostras coletadas foram condicionadas em sacos plásticos e identificadas, na ordem de local de coleta, como A1 e A2, respectivamente.

No laboratório, ambas amostras foram desagregadas manualmente e deixadas em repouso por 48 h a temperatura do ambiente, denominadas como Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

4.1.1. Separação Granulométrica

Cada amostra de TFSA foi peneirada em peneira de malha de 0,065 mm de diâmetro. A fração contendo partículas de maior dimensão, $\phi > 0,065$ mm, foi descartada e a fração de partículas de menor dimensão (fração fina), $\phi < 0,065$ mm, foi utilizada como matéria-prima deste trabalho. Essas frações finas foram denominadas de A1P e A2P, respectivamente,

4.1.2. Tratamentos Químico e Térmico

Ambas amostras da fração fina foram tratadas quimicamente com HCl visando remover impurezas como oxihidróxidos de ferro e alumínio. O procedimento consiste

1 em misturar a amostra com uma solução de HCl a 50% (V/V) na proporção 1:4 (m/V)
2 sob aquecimento a 80 °C por 4 h. Em seguida, a mistura foi filtrada e fração retida
3 (resíduo sólido) foi lavada repetidas vezes com água destilada até pH ~7. Enfim o
4 resíduo foi seco em estufa a 80 °C por 24 h. As amostras tratadas quimicamente foram
5 denominadas de A1PQ e A2PQ, respectivamente.

6 Após o tratamento químico, cada amostra foi aquecida em forno mufla até
7 700 °C por 2 h, para ativação térmica, seguida de arrefecimento em dessecador. As
8 amostras receberam nova denominação ficando A1PQT e A2PQT, respectivamente.

9 **4.2.Síntese da zeólita A**

10 A conversão da caulinita, previamente ativada por processo térmico, em zeólita
11 baseia-se na dissolução total da matéria-prima em meio fortemente alcalino e posterior
12 etapa de cristalização sob aquecimento brando entre 60 e 90 °C.

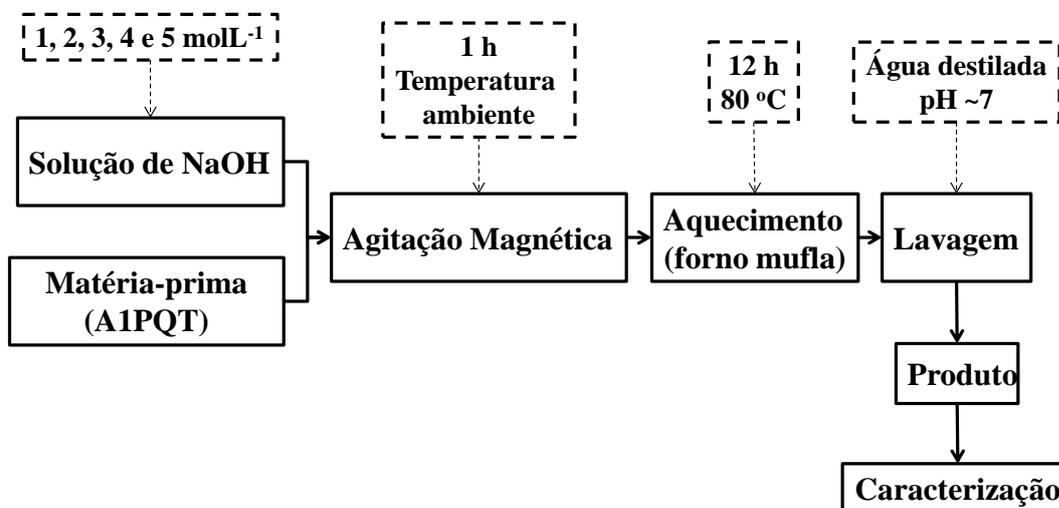
13 Aparentemente a síntese da zeólita demonstra ser muito simples, mas requer um
14 rigor no controle de diversos fatores como na alcalinidade na dissolução da amostra,
15 tempo de homogenização (envelhecimento), cristalização, lavagem até pH neutro e
16 calcinação.

17 Com base nesses fatores foram selecionadas três metodologias para aplicação
18 das amostras A1PQT e A2PQT na síntese da zeólita tipo A.

19 **4.3.Método adaptado de Maia e colaboradores (2007)**

20 O procedimento consistiu da mistura de 1 g (precisão analítica) de amostra com
21 7 mL de solução de NaOH a 1 mol L⁻¹. Repetiu-se o procedimento anterior com
22 soluções de NaOH 2, 3, 4 e 5 mol L⁻¹, respectivamente. Cada mistura reacional foi
23 agitada magneticamente por 1 h (temperatura do ambiente), aquecida em forno mufla a
24 80 °C por 12 h e lavada repetidamente com água destilada até pH ~ 7 em sistema de

1 filtração à vácuo, e seguida de secagem em estufa a 100 °C por 12 h. A Figura 9
 2 apresenta a marcha analítica geral para o processo utilizado.



3

4 Figura 9 Marcha analítica simplificada para o processo de obtenção de zeólitas utilizando a metodologia
 5 descrita por Maia e colaboradores (2007).

6 **4.4.Método adaptado de Heller-Kallai e Lapidés (2007)**

7 Foi preparada mistura de 1 g (precisão analítica) de amostra com 5 mL de
 8 solução de NaOH a 2,2 mol L⁻¹. A mistura reacional foi agitada por 1 h em temperatura
 9 do ambiente, e em seguida, colocada em sistema de autoclave a 90 °C por 24 h. Repetiu-
 10 se o procedimento para outros períodos, 48 e 72 h. Para o processo de lavagem do
 11 produto final adotou-se o procedimento descrito no item anterior. A Figura 10 apresenta
 12 a marcha analítica geral para o processo utilizado.

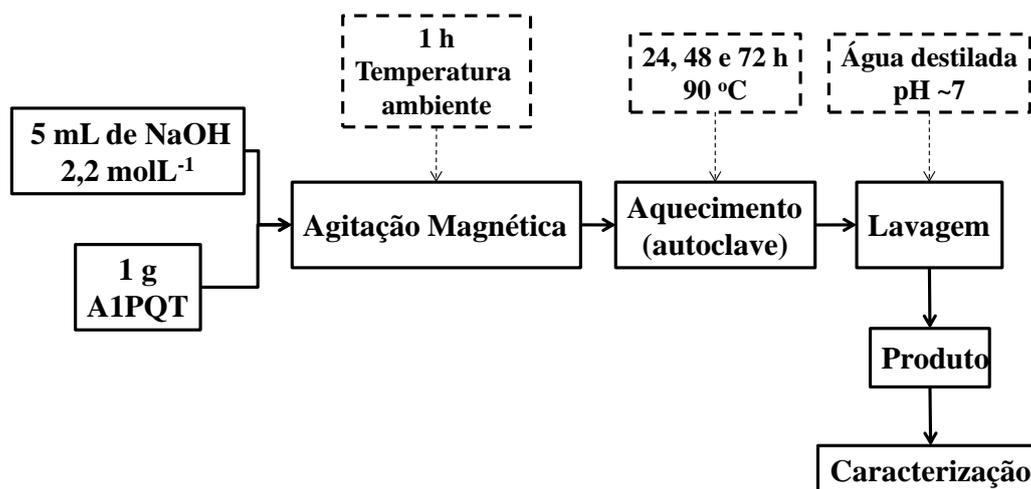


Figura 10 Marcha analítica simplificada para a obtenção de zeólitas pelo método Heller-Kallai e Lapidés.

4.5. Método adaptado de Ríos e colaboradores, 2009

Esse método foi realizado em etapas, na seguinte ordem:

- (i) Fusão alcalina – mistura da amostra com NaOH (forma de lentilhas), na proporção 6:5 (m/m). A mistura foi macerada e homogeneizada, em almofariz de ágata, seguida de aquecimento a 600 °C por 2 h, em forno mufla. Após resfriamento, o produto foi novamente macerado e homogeneizado;
- (ii) Fusão hidrotérmica - a partir do produto obtido na etapa anterior adicionou-se 10,5 g de H₂O sob moderada agitação magnética por 6 h, a temperatura do ambiente. Após a agitação, a mistura reacional foi transferida para um sistema de autoclave a 85 °C por 12 h, para se obter a cristalização da zeólita.

Repetiu-se o procedimento das etapas anteriores alterando apenas o tempo de agitação para 24 h. Também, repetiu-se o procedimento com 24 h de agitação em diferentes tempos de cristalização de 24, 48, 72 e 90 h, respectivamente, em sistema de autoclave.

1 Os produtos obtidos foram lavados conforme descrito no item 4.2

2 **4.6.Síntese de zeólita A dopada com Fe**

3 Para este propósito foi empregado o procedimento do item 4.5 por apresentar
4 melhor resultado qualitativo.

5 Assim sendo, considerando a massa da amostra de partida para a síntese da
6 zeólita, foi adicionado, na etapa da fusão hidrotérmica, 3 % mol/mol de Fe^{3+} (na forma
7 do composto, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em relação ao alumínio. O mesmo procedimento foi
8 repetido para o teor de 5 % mol/mol de Fe.

9 **4.7.Caracterização**

10 **4.7.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de** 11 **Fourier (FT-IR)**

12 Os espectros na região de absorção no infravermelho das amostras foram obtidos
13 em um equipamento da Thermo Scientific, modelo IR200, na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} ,
14 com resolução de 2 cm^{-1} e 64 scans . Cada amostra previamente seca foi misturada com
15 KBr na proporção aproximada 1:100 (m/m) e prensada em forma de pastilha
16 translúcida.

17 **4.7.2. Medidas de reflectância difusa na região do ultravioleta** 18 **(UV-DRS)**

19 Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos em um equipamento UV-
20 2700 da Shimadzu, com acessório para reflectância difusa de sólidos. Os
21 espectros foram em uma faixa de 200 a 800 nm com o intervalo de 1 nm.

1 **4.7.3. Análise Termogravimétrica/Análise Termogravimétrica** 2 **Diferencial - TGA/DTA**

3 As curvas de TGA/DTA foram obtidas no equipamento DTG-60 da Shimazu sob
4 fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e na faixa de
5 aquecimento de 25 a 900 °C. Foi utilizada panela de alumina e aproximadamente
6 10 mg de amostra devidamente seca.

7 **4.7.4. Difractometria de Raios X (método do pó)**

8 Os difratogramas das amostras foram obtidos em um equipamento LabX
9 Shimadzu, modelo XRD-6000, equipado com um monocromador de grafite e tudo de
10 cobre usando fonte CuK α , corrente e tensão?. Os dados foram registrados na faixa entre
11 5 a 50 °/2 θ , com velocidade de varredura de 2 (°/2 θ) min⁻¹. O silício (Si) foi utilizado
12 como padrão interno.

13 **4.7.5. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe a 298 K**

14 Os espectros Mössbauer das amostras à temperatura do ambiente (~298 K)
15 foram obtidos um espectrômetro equipado com um transdutor CMTE (modelo MA250)
16 controlado por uma unidade geradora de função linear CMTE (modelo MR351), com
17 constante de aceleração com uma fonte ⁵⁷Co/Rh, cm faixa aproximada de ± 10 mms⁻¹.

18 Os dados foram registrados em 1024 canais e ajustados utilizando curvas
19 lorentzianas no método do ajuste dos mínimos quadrados com o software NORMOS™.
20 Os descolamentos isoméricos foram calculados com base no deslocamento do α -Fe.

21 **4.7.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

22 As amostras foram armazenadas em dessecador por 24 h e posteriormente
23 revestidas com uma fina camada de ouro para melhor condutividade.

1 As imagens por MEV foram obtidas utilizando o microscópio Fei-company -
2 Quanta 250 do laboratório de análises mineralógicas no Departamento de Geociências,
3 UFAM. As amostras foram avaliadas em 20 kV. Variando a faixa de magnificação até
4 10.000 vezes.

5 **4.7.7. Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂)**

6 O ensaio RTP é muito utilizado na caracterização química de catalisadores
7 porosos. Os perfis de redução são gerados pela passagem de um gás redutor, como o
8 hidrogênio, através do material de estudo em um gradiente crescente de temperatura.

9 O gráfico de consumo de H₂(g) *versus* Temperatura fornece os estados de
10 oxidação dos íons metálicos presentes no material.

11 Os dados de RTP-H₂ das amostras foram registrados em um equipamento
12 Quantachrome, modelo CHembet-3000, com detector TCD, corrente de 50 mA e
13 atenuação de 32. Aproximadamente 100 mg da amostra foram pré-aquecidas a 50 °C
14 por 30 min, sob fluxo contínuo de He. Após o pré-tratamento, a amostra foi aquecida
15 até 900 °C, sob fluxo de 80 mL min⁻¹ da mistura gasosa de 5 % de H₂ e 95 % de N₂.

16 **4.7.8. Dessorção a Temperatura Programada (DTP-NH₃)**

17 O ensaio de DTP utiliza a adsorção de uma molécula sonda em um sólido e sua
18 posterior dessorção através de um gradiente crescente de temperatura. Essa técnica
19 permite realizar análises qualitativas da distribuição dos sítios ácido ou básico em
20 materiais sólidos dependendo da molécula sonda (COSTA *et al.*, 1999a, 1999b).

21 O uso da NH₃ gasosa como molécula sonda permite estimar a distribuição de
22 sítios ácidos na superfície do material. O aumento da temperatura causa a dessorção de
23 NH₃ previamente adsorvido. Logo, quanto maior a temperatura de dessorção, mais forte
24 será o sítio ácido (COSTA *et al.*, 1999a, 1999b).

1 Os dados de DTP-NH₃ das amostras foram registrados em um equipamento
2 Quantachrome, modelo Chembet-3000, com detector TCD, corrente de 150 mA e
3 atenuação de 32. Aproximadamente 200 mg de amostra foi previamente aquecida a
4 400 °C por 50 min, sob fluxo contínuo de 80 mL min⁻¹ de He antes da adsorção da
5 molécula sonda de NH₃ a 50 °C. Após retirada do excesso de NH₃, a amostra foi
6 aquecida até 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

7 **4.7.9. Análise por Espectrometria de Massas (ESI-IT)**

8 As análises foram realizadas no espectrômetro de massas LQC Finnegan Ion
9 Trap da Thermo Scientific utilizando fonte eletrospray (ESI) em modo positivo. As
10 amostras das reações foram analisadas pela injetadas de alíquotas na fonte ESI em um
11 fluxo de 15 L.min-1.

12 As condições operacionais foram: (i) temperatura do capilar foi de 275 °C; (ii)
13 taxa de fluxo do gás auxiliar igual a 15 unidades; (iii) voltagem do capilar igual a 25 V
14 e (iv) voltagem do spray igual a 2 kV

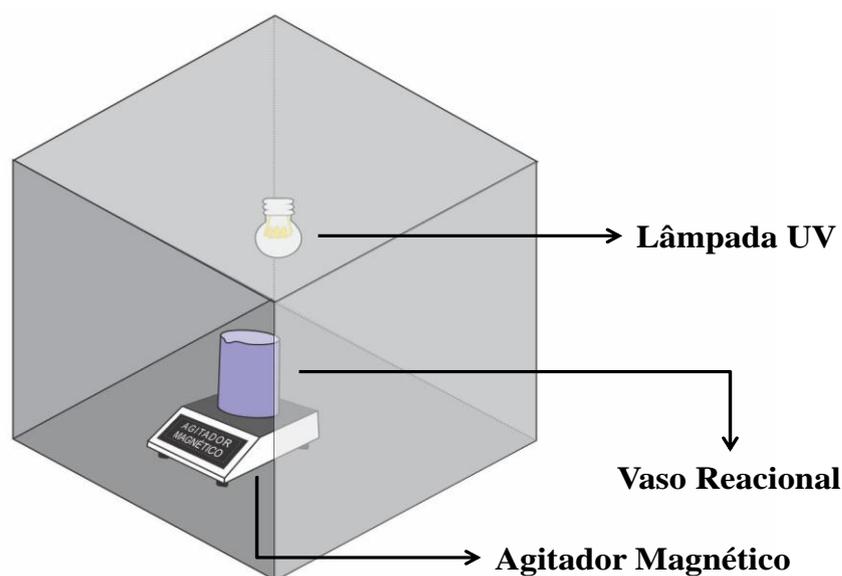
15 **4.8.Processos de Oxidação Avançada**

16 A atividade catalítica dos materiais sintetizados foi testada frente ao corante
17 orgânico azul de metileno nos processos de fotocatalise, Fenton heterogêneo e foto-
18 Fenton.heterogêneo

19 **4.8.1. Fotocatálise**

20 Para os ensaios de fotocatalise foi construído uma câmara fotocatalítica
21 rudimentar, conforme croqui mostrado na Figura 11. As paredes internas foram
22 revestidas de folha fina de alumínio e na parte superior fixado o conjunto reator de
23 110 V e lâmpada UV de 15 W com comprimento de onda aproximado de 255 nm como

- 1 fonte de radiação. No interior da câmara foi colocado um agitador magnético com a
2 finalidade de homogeneizar a mistura durante o processo fotocatalítico.



3

4 Figura 11. Croqui da câmara fotocatalítica utilizada no presente trabalho

5 O teste fotocatalítico foi monitorado a partir do sistema heterogêneo que consistiu
6 da adição de 60 mg do catalisador (amostra de zeólita sintética) em 80 mL da solução
7 do corante azul de metileno a 10 ppm.. Primeiramente, esse sistema permaneceu sob
8 agitação por 1 h na ausência de luz para atingir o equilíbrio. Logo após, o sistema foi
9 submetido a radiação UV e a cada 30 min contínuos foi realizado a leitura em
10 espectrofotômetro UV-Vis da Thermo Scientific, modelo Genesys 106 , no comprimento
11 de onda de 655 nm (intensidade máxima de absorção).

12 O mesmo procedimento foi repetido para as concentrações de azul de metileno
13 de 20, 30, 40 e 50 ppm, respectivamente.

14 **4.8.2. Fenton heterogêneo**

15 O teste Fenton foi monitorado a partir do sistema heterogêneo que consistiu da
16 adição de 10 mg do catalisador (amostra de zeólita sintética) em 9,9 mL da solução do

1 corante azul de metileno a 10 ppm e 0,1 mL de H₂O₂ a 35 % V/V. A etapa seguinte foi
2 semelhante ao descrito no processo de fotocatalise na ausência de luz.

3 **4.8.3. Foto-Fenton heterogêneo**

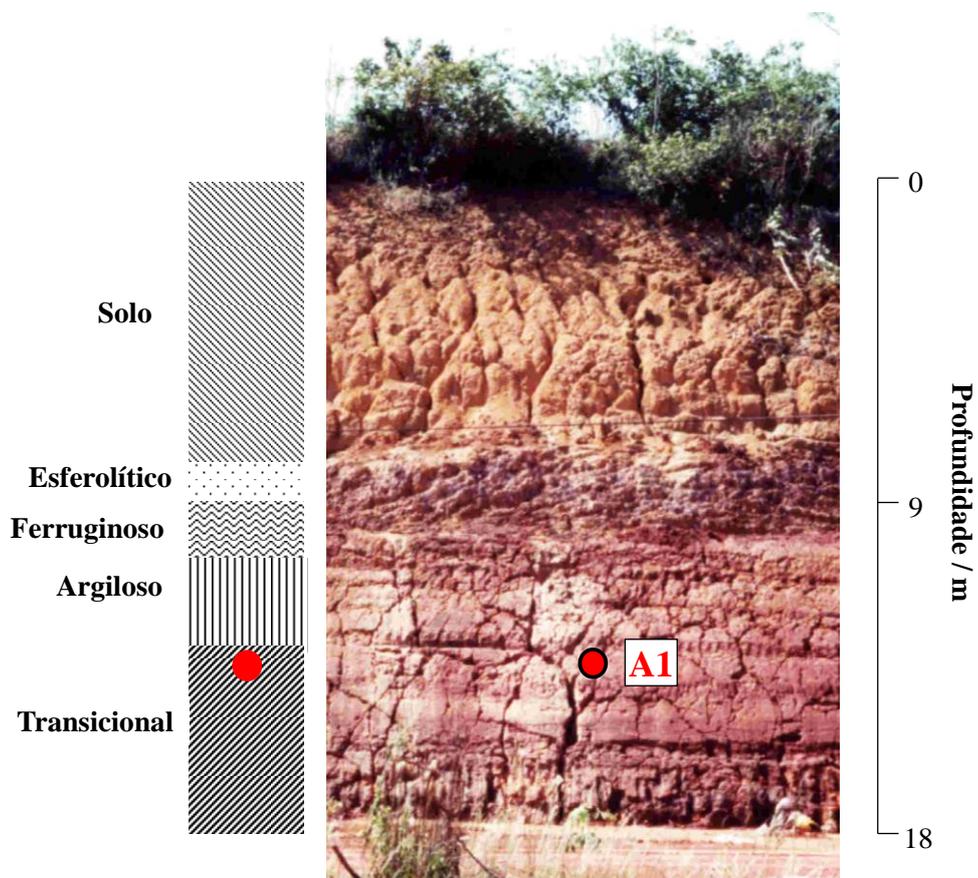
4 O sistema reacional para o procedimento do teste de foto-Fenton foi similar ao
5 do Fenton-heterogêneo. E a etapa seguinte procedeu de acordo com o procedimento
6 realizado no processo de Fotocatalise (item 4.9).

7

1 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2 5.1. Coleta e pré-tratamento da matéria-prima

3 A amostra A1 foi coletada em um perfil de estrada a aproximadamente 16 m da
 4 da superfície (Figura 12). A coloração avermelhada evidencia a presença de óxidos de
 5 ferro. Após tratamento ácido por 4 horas a amostra apresentou coloração branca (Figura
 6 13-c)



7

8 Figura 12. Seção colunar de perfil laterítico situada na proximidade da Estrada do Turismo, na área
 9 urbana da cidade de Manaus (capital do Amazonas). A matéria-prima foi coletada em uma profundidade
 10 de aproximadamente 16 m (ponto vermelho).

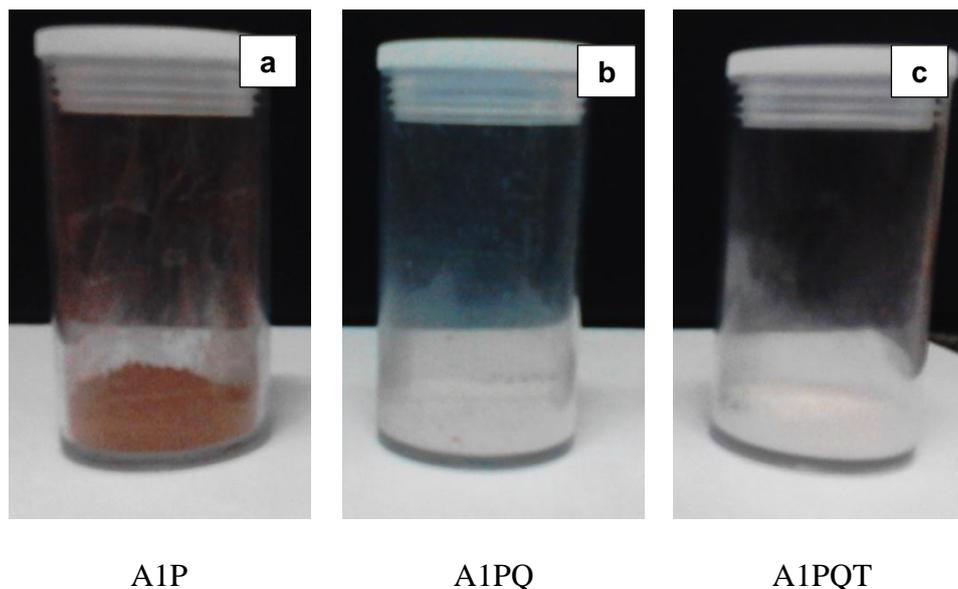
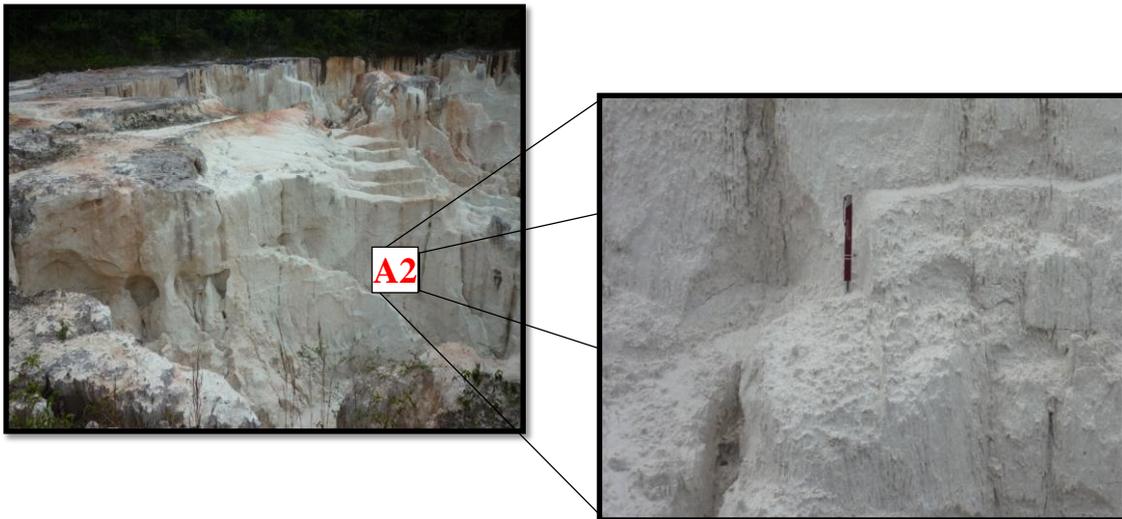


Figura 13 Fração fina da amostra A1 (a), após o tratamento químico (b) e após o tratamento químico seguido do tratamento térmico (c).

1

2 A amostra A2 foi coletada próximo a superfície do solo (Figura 14) e já
3 apresentava uma coloração branca característica de caulim. A amostra foi passada em
4 peneira de 0,065 mm de malha para separação do silte e areia (fração grossa) e
5 submetida ao tratamento químico.

6 Pela análise da composição química (Tabela 2) verifica-se que a amostra A2P já
7 apresenta um baixo teor de óxido de ferro. O tratamento ácido não alterou de maneira
8 significativa a composição química anterior.



1

2 Figura 14. Local de coleta da amostra P2 às margens do igarapé Cabeça-Branca no km 45, da BR 174, no
3 sentido Manaus-Presidente Figueredo. Amazonas - Brasil

4 **5.2. Caracterização**

5 **5.3. Composição Química**

6 A composição química das amostras está apresentada na Tabela 2. A amostra
7 A1P apresenta uma razão silício/alumínio de 1,16, óxido de titânio (1,38 %) e alto teor
8 de óxido de ferro (7,33 %). Os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos estão em
9 pouca quantidade e muitas vezes abaixo do limite de detecção da técnica. Após o
10 tratamento ácido o teor de óxido de ferro diminuiu de 7,33 % para 1,1 %, mostrando
11 que foi a remoção de óxido de ferro foi eficiente. Houve um aumento de 9,49 para
12 12,22 % no ensaio de PAF, evidenciando um aumento de pureza da matéria-prima, uma
13 vez que a perda de massa teórica para a caulinita pura é de ~14 % em massa.

14 Pela análise da composição química (Tabela 2) verifica-se que a amostra A2P já
15 apresenta um baixo teor de óxido de ferro. O tratamento ácido não alterou
16 significativamente a composição química anterior.

17

1 Tabela 2 Composição química em teores de óxidos

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	PAF*
% (m/m)										
A1P	56,9	24,5	7,33	<0,01	<0,1	1,38	<0,1	0,02	0,03	9,49
A1PQ	50,6	33,5	1,10	<0,01	<0,1	1,53	<0,1	0,35	<0,01	12,22
A2P	49,4	34,9	1,06	<0,01	<0,1	1,42	<0,1	0,33	<0,01	12,37
A2PQ	48,2	36,7	1,03	<0,01	<0,1	1,40	<0,1	0,29	<0,01	12,86

2 *Perda Ao Fogo

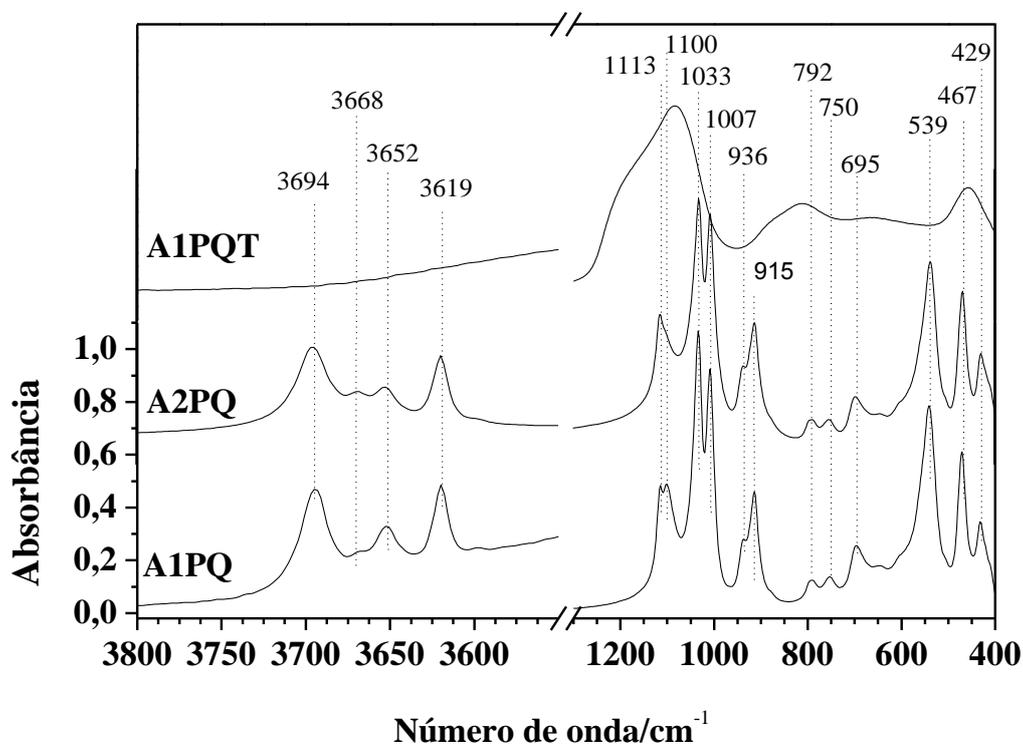
3 **5.3.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV-TF)**

4 O perfil dos espectros IV-TF das amostras A1PQ e A2PQ (Figura 15) mostrou
5 vibrações características do argilomineral caulinita, pelas bandas de absorção
6 apresentadas na Tabela 3. As quatro bandas estreitas em 3694, 3668, 3652, e 3619 cm⁻¹
7 são provenientes do estiramento das ligações O-H, tanto interna quanto externas à rede
8 cristalina. A existência dessas quatro bandas bem definidas é um indicativo de uma
9 caulinita de elevado grau de cristalinidade (CHENG *et al.*, 2010; QTAITAT; AL-
10 TRAWNEH, 2005). Essas bandas se mantem após o tratamento químico e desaparecem
11 completamente após o tratamento térmico (Figura 15), mostrando que os tratamentos
12 foram eficientes.

13 NEAL E WORRAL (1997) propuseram um método para quantificação do teor
14 de cristalinidade de caulinitas por IV-FT. Utilizando a razão das intensidades das
15 bandas em torno de 3700 cm⁻¹ (I₃₇₀₀) e 910 cm⁻¹ (I₉₁₀) chegou-se a um valor de 1,02 para
16 A1PQ e de 0,78 para A2PQ. Esses valores sugerem que a caulinita da amostra A1PQ é
17 mais cristalina que a caulinita A2PQ.

18 O perfil espectral da caulinita tende a mascarar outras espécies minerais
19 presentes, por essa razão não se pode observar as vibrações dos minerais de ferro e
20 titânio presentes, como indicado pela composição química das amostras.

1 O perfil espectral da amostra A1PQT (Figura 15) sofreu consideráveis mudanças
 2 quando comparado ao da amostra A1PQ. Essa mudança é devido ao colapso estrutural
 3 da caulinita resultando em uma acentuada perda de cristalinidade. Antes as posições
 4 atômicas bem definidas geravam bandas de absorções estreitas e bem definidas devido
 5 ao número de graus de liberdade vibracionais limitados pela rede cristalina. Pode-se
 6 dizer que a caulinita foi convertida em sua fase amorfa, a metacaulinita. O perfil da
 7 amostra A2PQT é similar ao da amostra A1PQT pelas mesmas consequências do
 8 tratamento térmico e colapso estrutural (GOMES, 1988; PTÁČEK *et al.*, 2010b).



9

10 Figura 15. Espectro IV-TF das amostras A1PQ, A2PQ e A1PQT.

11 Tabela 3. Vibrações no IV-TF da amostra A1P e A1PQT

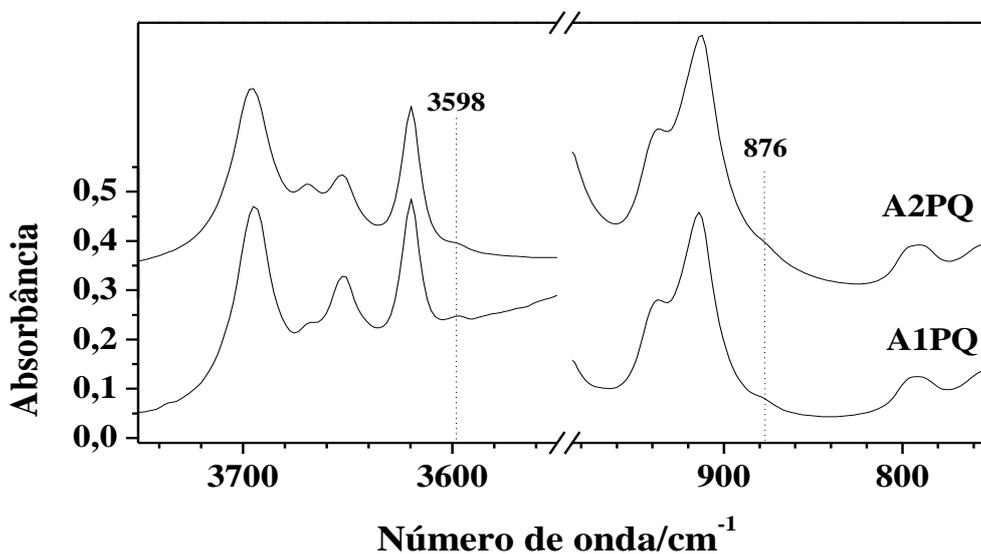
Grupo	Número de Onda/cm ⁻¹	
	Estiramento	Dobramento
O-H	3695, 3668, 3653 e 3620	
-Si-O	1115 – 1018	471 - 429
Al-OH		938 - 914

Si-O-Si	793 – 693
Al-O-Si	541

1

2 As inflexões discretas nas bandas de absorção em 3668 e 876 cm^{-1} (Figura 16)
 3 indicam a presença de ferro na rede cristalina da caulinita. Essas vibrações são de
 4 dobramento OH do grupamento Al-Fe³⁺-OH, resultante da substituição de Al³⁺ por Fe³⁺
 5 no sítio octaédrico da caulinita. Esse dado corrobora com a análise química das
 6 amostras A1PQ e A2PQ, que mesmo após o tratamento ácido foi possível observar a
 7 ocorrência de ferro em suas respectivas composições.

8 A substituição de Al³⁺ por Fe³⁺ é comum em solos de clima tropical quente-
 9 húmido, característico da região amazônica. Esse ferro substituído na estrutura cristalina
 10 da caulinita não solubiliza facilmente em valores baixos de pH como o ferro das fases
 11 minerais de ferro (hematita e goethita, por exemplo).



12

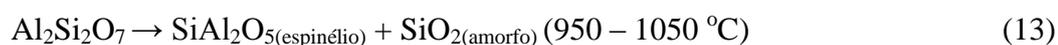
13 Figura 16 Espectro IV-FT das amostras A1PQ e A2PQ evidenciando as inflexões das bandas em 3668 e
 14 876 cm^{-1}

5.3.2. Termogravimetria TGA/DTA

A análise termogravimétrica da amostra A1PQ (Figura 17 a – linha contínua) apresentou dois eventos de perda de massa. O primeiro iniciando em 60 °C e terminando em 200 °C totalizando uma perda de 2,15 % em massa. Esse primeiro evento é a evaporação da água de umidade atmosférica adsorvida sobre o material.

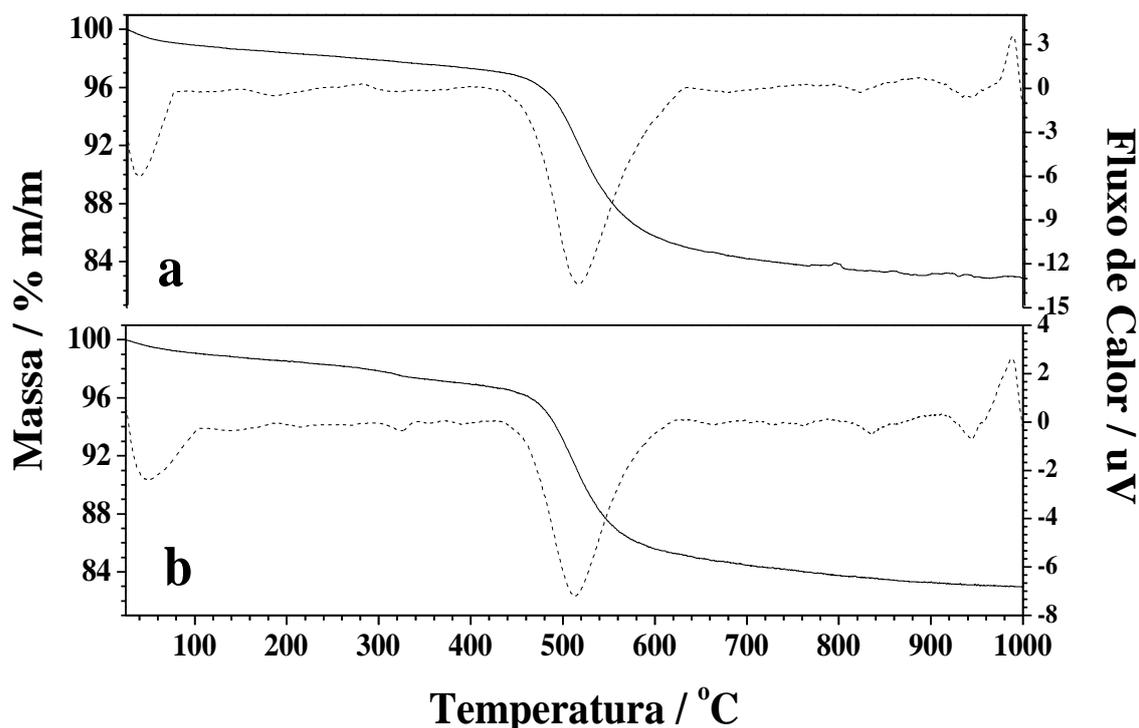
O segundo evento de perda de massa, e de maior importância, inicia em 495 °C e termina em 558 °C, totalizando a perda de 11,37 % em massa. Este é típico de perda das águas estruturais da rede cristalina, ou simplesmente a desidroxilação. Nessa temperatura as hidroxilas da estrutura absorvem energia e são liberadas da rede cristalina, causando o colapso estrutural. Esse comportamento de acentuada perda de massa em torno de 500 °C é atribuída ao argilomineral caulinita. Considerando a estequiometria da reação de desidroxilação para uma caulinita pura, espera-se uma perda de massa igual a 13,90 %.

A curva DTA da amostra A1PQ (Figura 17.a – linha tracejada) mostra dois eventos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro pico endotérmico com o mínimo em 50 °C é a liberação de água fisiossorvida. O segundo pico endotérmico mostra o evento de desidroxilação e apresenta um mínimo em 513 °C (reação 12). Pode-se perceber que a curva da desidroxilação do DTA apresenta uma acentuada assimetria, característico de caulinita com defeitos estruturais na rede cristalina. O último pico observado na Figura 15 é exotérmico com um máximo em 912 °C (reação 13). Essa temperatura caracteriza a transição cristalina do SiO₂ amorfo, liberado em temperaturas posteriores a de desidroxilação, em uma estrutura de espinélio cúbico (PTÁČEK *et al.*, 2010b).



1 O perfil da curva termogravimétrica da amostra A2PQ (Figura 17.b – linha
 2 continua) foi semelhante da amostra A1PQ (Figura 17.a). Pode ser observados os
 3 mesmos eventos nas mesmas faixas de temperatura. A eliminação de água fisiossorvida
 4 em torno de 90 °C totalizando uma perda de massa igual a 3,09 %, e a desidroxilação
 5 em 526 °C com perda de massa igual a 12,19 %.

6

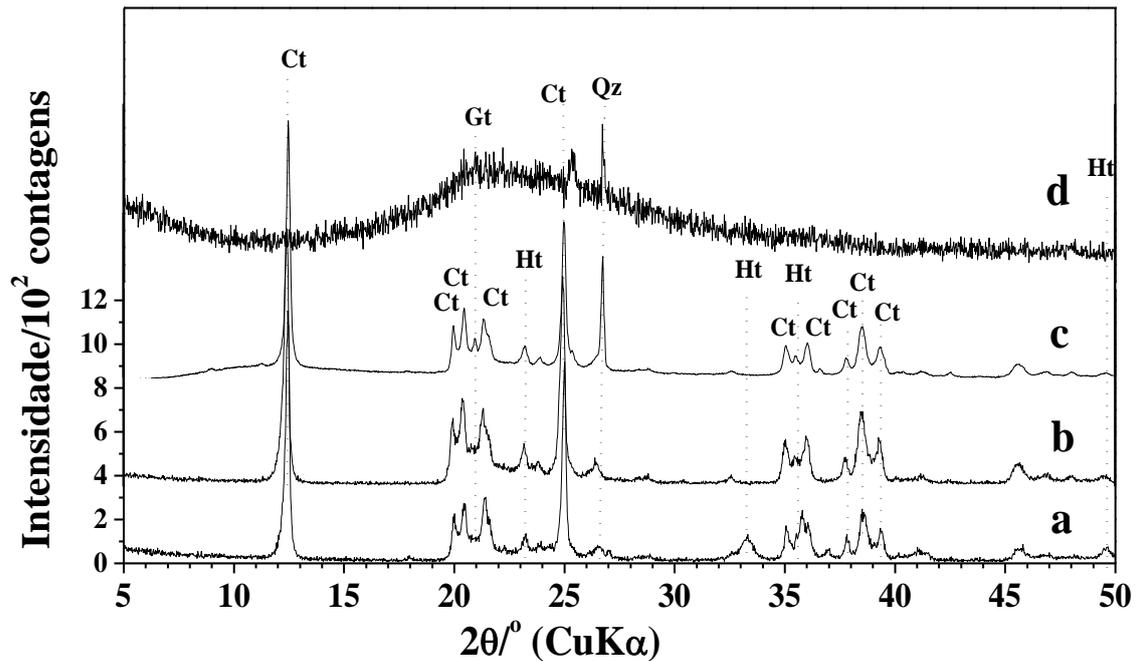


7

8 Figura 17. análise termogravimétrica da caulinita coleta no ponto P1. TGA (linha continua) e DTA (linha
 9 tracejada).

10 5.3.3. Difração de Raios X

11 As reflexões observadas no difratograma de raios X para as amostras A1P
 12 (Figura 18.a) e A1PQ (Figura 18.b) mostram que a fase mineral presente
 13 majoritariamente é caulinita (cartão 2290, Mincrust) com traços de hematita (Fe_2O_3 ,
 14 cartão 1919, Mincrust), goethita (FeOOH , cartão 1774, Mincrust) e quartzo (SiO_2 ,
 15 cartão 3895, Mincrust) com suas respectivas reflexões mostrados na Tabela 4.



1

2 Figura 18. Difratograma de raios X do material coletado (a), após digestão ácida (b) e após tratamento
3 térmico (c). Ct – caulinita, Gt – goethita, Ht – hematita, Qz – quartzo.

4 Tabela 4 Lista dos minerais presente na amostra coletada no ponto P1 e suas respectivas reflexões e
5 planos cristalográficos

Fase Mineral	Fórmula Química	$2\theta / ^\circ$	$h k l$
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,61, 19,97, 25,15 e 38,64°	001, 020, 002, 220 e $\bar{2}02$
Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	20,85 e 26,63°	100 e 101
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	24,01, 35,63 e 49,41 °	01 $\bar{2}$, 110 e 202
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	21,18, 33,22, 36,73, 40,05 e 41,18°	110, 301, 111, 211 e 401
Óxido de Titânio	TiO_2	25,30 e 37,79°	101 e 004

6

7 Após a digestão ácida observa-se a diminuição das reflexões referentes a
8 hematita (35,63 e 49,41°) e goethita (21,18, 33,22 e 36,73°) sem alteração no perfil de
9 difração da caulinita (Figura 18.b). A mesma interpretação pode ser feita para a amostra

1 A2PQ (Figura 18.c). Após o tratamento térmico as amostras A1PQ e A2PQ
2 apresentaram perda das reflexões dos planos da caulinita cristalina (Figura 18.d),
3 somente sendo possível observar uma reflexão em $26,63^\circ$ referente a traços de quartzo.

4 A técnica de DRX permite estimar o grau de desordem estrutural de materiais
5 cristalinos. É possível encontrar diversas metodologias para o cálculo de
6 ordem/desordem estrutural da caulinita utilizando como o DRX como ferramenta
7 analítica. Dentre as metodologias utilizadas, se destacam a de HINCLEY (1963) e
8 HUGHES E BROWN (1979).

9 O índice de Hincley (IC_H) consiste no valor da razão entre a soma das
10 intensidades das reflexões dos planos $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$ e intensidade da reflexão do plano $1\bar{1}0$
11 em relação à linha de base ocorrida entre $20 - 23^\circ/2\theta$. O IC_H com valor de até 0,60
12 indica caulinita baixa cristalinidade, e valor maior que 1,01, caulinita de alta
13 cristalinidade. Caulinita com média cristalinidade resulta em valor intermediário,
14 $0,60 \leq IC_H \leq 1,01$.

15 Entretanto, em muitos casos, as medidas das intensidades das reflexões dos
16 planos $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$ são difíceis de serem obtidas. Logo, o uso do método de Hincley é
17 impraticável por causa da baixa resolução das reflexões dos planos em $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$.
18 Hughes e Brown (1979) desenvolveram outro método considerando o valor da razão da
19 intensidade da reflexão do plano 020 e a linha de base entre as reflexões dos planos 131,
20 200 e 003. Assim, as caulinitas de alta cristalinidade resultam em valores maiores que
21 40, enquanto as de baixa cristalinidade em valores menores 10 (Aparicio *et al.* 1999).

22 Além do DRX foi possível estimar o grau de ordem/desordem estrutural da
23 caulinita por espectroscopia de absorção no infravermelho pela metodologia proposta
24 por Neal e Worrall (1977).

1 Com base nos diferentes índices de cristalinidade obtidos por DRX (Tabela 5) é
 2 possível notar que a amostra A2P possui maior ordenamento que a amostra A1P, e esse
 3 comportamento se repete para suas respectivas amostras derivadas do tratamento
 4 químico. Entretanto o comportamento do índice de cristalinidade obtido por IV (IC_{IV})
 5 contradiz o resultado gerado por DRX.

6 Tabela 5 Estimativa do grau de desordem estrutural das caulinitas

Amostra	Fração de caulinita / %	IC_H	IC_{HB}	IC_{IV}
A1P	62,0	0,95	44,93	-
A1PQ	84,8	0,89	86,33	0,83
A2P	88,4	1,01	31,61	-
A2PQ	93,0	1,18	93,59	0,69

7

8 Nesse ponto, deve-se levar alguns fatores experimentais em consideração. A
 9 literatura constata que o índice de cristalinidade de caulinita tende a diminuir no sentido
 10 base para o topo em um perfil geológico. Ou seja, o material coletado próximo a
 11 superfície do perfil é mais desordenado.

12 A obtenção do IC_{IV} confirma a tendência inicial, onde a amostra A2P possui um
 13 maior grau de desordem estrutural. Entretanto os resultados gerados por DRX mostram
 14 comportamento oposto. Esse comportamento pode ser justificado pelos diferentes
 15 difratômetros onde foram coletados os resultados. A configuração do equipamento
 16 utilizado para as amostras A2P e A2PQ resultou em um maior poder de resolução em
 17 comparação ao equipamento utilizado para o registro das amostras A1P e A1PQ. É
 18 possível perceber que, após o tratamento químico, o índice de cristalinidade das duas
 19 amostras aumentou (Tabela 5). Esse resultado confirma os métodos de cálculos

1 utilizados por Hinckley e Hughes e Brown, mas não se pode comparar amostras
2 registradas em equipamentos com grande diferença de resolução.

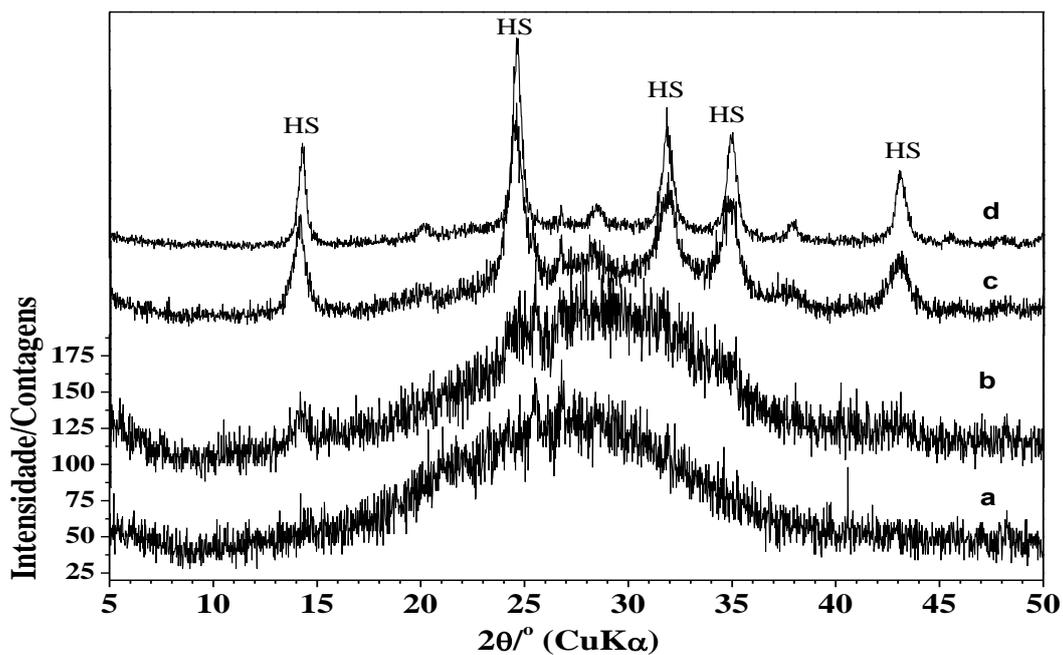
3 Com base nos resultados obtidos nas análises térmicas e químicas foi possível
4 estimar a quantidade de caulinita nas amostras, considerando o óxido de alumínio
5 (Al_2O_3) como o limitante para a formação da caulinita e a perda de massa teórica de
6 13,9 % para uma caulinita pura. A amostra A1P apresentou 62 % de caulinita após o
7 tratamento químico o percentual aumentou para 85 %. A amostra A2P apresentou 88 %
8 de caulinita, e após o tratamento químico esse percentual aumentou para 93 %
9 (Tabela 5).

10 **5.4.Síntese zeolítica**

11 **5.4.1. Método adaptado de Maia e colaboradores (2007)**

12 A matéria-prima empregada nessa etapa foi a amostra A1PQT. Os parâmetros
13 controlados no processo de síntese foram tempo, temperatura e alcalinidade. Os
14 produtos obtidos foram caracterizados por DRX.

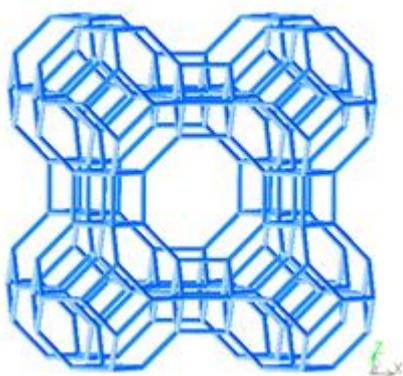
15 Na Figura 19 observa-se que o aumento da alcalinidade do meio reacional
16 favoreceu o processo de cristalização. Os produtos obtidos com solução de 1,0 e
17 $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH resultaram materiais amorfos (Figura 19.a e b), respectivamente.
18 Somente a partir da concentração de $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH (Figura 19.c) que houve
19 surgimento de material cristalino, entretanto o produto obtido foi uma mistura de zeólita
20 hidroxissodalita (reflexões em 7,86, 14,17, 24,59, 31,91, 34,83 e $43,08^\circ$). A baixa
21 intensidade observada em todos os difratogramas, a reflexão muito alargada entre 17 a
22 40° e juntamente com grande quantidade de ruídos observados no perfil dos
23 difratogramas evidenciam que grande parte do material ainda está amorfo.



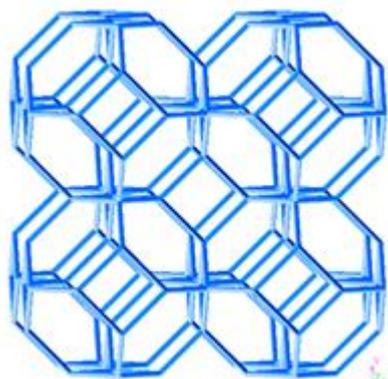
1

2 Figura 19. Produtos de reações de metacaulinita com NaOH em diferentes concentrações (a) 1 molL^{-1} ,
 3 (b) $1,5 \text{ molL}^{-1}$, (c) 2 molL^{-1} e (d) 5 molL^{-1} . ZS - Hidroxissodalita

4 A hidroxissodalita é considerada uma fase cristalina estável da zeólita A.
 5 Segundo Maia (2007) o aumento de tempo e da temperatura no processo de síntese
 6 tende a converter a zeólita A recém-cristalizada em hidroxissodalita pela perda da
 7 unidade D4R (Figura 20).



Zeólita A



Hidroxissodalita

Figura 20. Estrutura da célula unitária da zeólita tipo A (a) e hidroxissodalita (b).

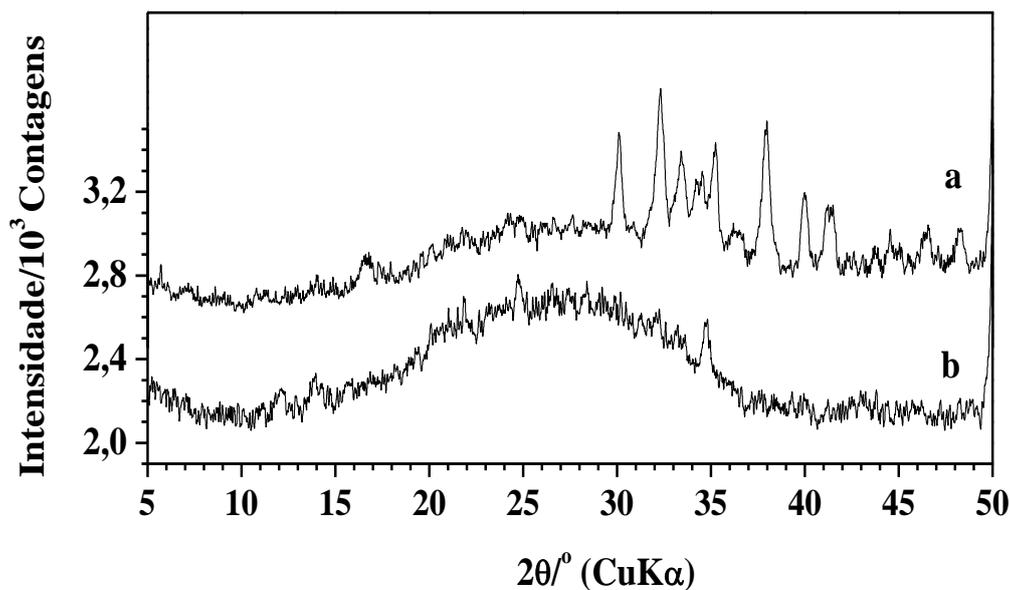
1 A variação de tempo (4, 6 e 24 h) e temperatura (85, 90 e 95 °C) no processo de
2 síntese e cristalização não resultou em produtos diferentes. Somente hidroxissodalita e
3 material amorfo resultaram como produtos finais. Os resultados até aqui obtidos
4 indicam a necessidade de otimizar a metodologia empregada. Assim sendo, mudou-se
5 para a metodologia proposta por Heller-Kallai e Lapidés (2007).

6 **5.4.2. Método adaptado de Heller-Kallai e Lapidés (2007)**

7 Nessa etapa do trabalho, o produto obtido (a partir da amostra A1PQT) foi
8 separado em duas frações. A primeira foi levada diretamente para estufa e a segunda
9 lavada com água destilada até pH próximo de 7 e então seca em estufa a 80 °C por
10 12 h.

11 Os perfis de difração de raios X dos produtos finais sem lavagem e com lavagem
12 são apresentados na Figura 21. Pode-se observar grande diferença entre os perfis de
13 difração.

14 Os dois produtos apresentaram grande quantidade de material amorfo.
15 Entretanto, o produto sem lavagem mostrou a presença de um material cristalino
16 (Figura 21.a), enquanto que após a lavagem o produto retornou ao estado amorfo
17 (Figura 21.b).

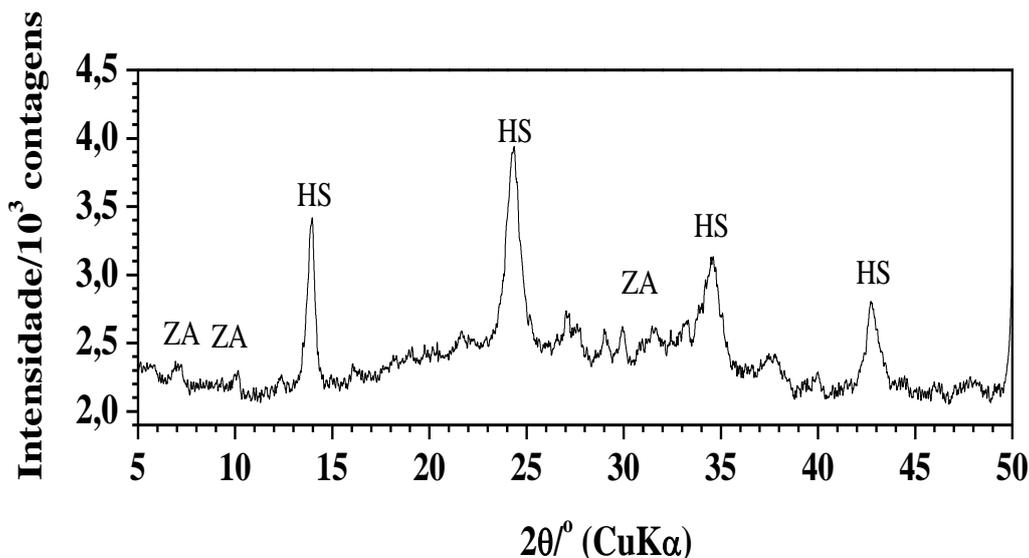


1

2 Figura 21 Difratoograma de raios-X do produtos obtidos após a síntese baseada na metodologia descrita
 3 por de Heller-Kallai e Lapidés (2007)

4 As reflexões apresentadas a partir de 29 a 50° na Figura 21.a sugerem a presença
 5 de zeólita A no produto obtido, mas não são suficientes para afirmar a formação de tal
 6 material. Analisando o perfil de difração pode-se sugerir que há uma mistura de
 7 zeólita A pouco cristalizada e hidroxissodalita, também, pouco cristalizada. Entretanto
 8 após a lavagem não foi observado material cristalino, indicando fortemente que houve
 9 lixiviação durante o processo, ocasionando perda do material cristalino (Figura 21.b).

10 A partir desse resultado repetiu-se a metodologia utilizando uma autoclave
 11 durante o processo de cristalização por 24 h. O difratograma do produto obtido após
 12 lavagem (Figura 22) mostra a mistura de três fases, uma amorfa e duas cristalinas. O
 13 produto majoritário obtido ainda foi hidroxissodalita, mas dessa vez observou-se o
 14 surgimento de reflexões em 7,17, 10,15 e 12,44° característicos da zeólita A.



1

2 Figura 22 Difratoograma de raios-X do produto após adaptação da metodologia adaptada de Heller-Kallai
3 (2007)

4 A ocorrência, mesmo que discreta, da zeólita A após a síntese utilizando
5 autoclave apontam para fator importante na cristalização desse tipo de zeólita. Deve-se
6 levar em consideração o controle da pressão no sistema e seu efeito de direcionamento
7 dos germes cristalinos. No caso da última síntese realizada, a pressão autógena da água
8 favoreceu diretamente na cristalização e estabilização da fase zeolítica de interesse.

9 Nesse sentido, aumentar o tempo de cristalização pareceu ser um caminho
10 satisfatório para a obtenção da zeólita A. Entretanto, os resultados obtidos com um
11 tempo de cristalização de 48 e 72 h não foram muito diferentes dos resultados
12 mostrados no difratograma anterior (Figura 22). Ainda nessa etapa do trabalho observa-
13 se a necessidade de um rigor no controle dos parâmetros reacionais (tempo, temperatura
14 e pressão) para se obter a zeólita de interesse.

15 **5.4.3. Método adaptado de Ríos e colaboradores (2009)**

16 A diferença da terceira metodologia é a inserção de uma nova etapa antes do
17 processo de fusão hidrotérmica. Ríos e colaboradores (2009) realizaram o processo de

1 fusão alcalina antes de prosseguir a síntese. A fusão alcalina consiste em misturar o
2 NaOH sólido e a metacaulinita seguida de aquecimento até a fusão do NaOH a 600 °C
3 por 2 h. Esse procedimento cria uma espécie de complexo ativado. Somente após a
4 fusão alcalina é iniciada a fusão hidrotérmica com a adição de água, agitando-se a
5 mistura reacional a temperatura do ambiente por 5 h. Em seguida, o produto da fusão
6 hidrotérmica, com as proporções molares aproximadas
7 $6,67\text{NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2:13\text{H}_2\text{O}$, é levado à cristalização em autoclave por 24 h. O
8 produto final obtido foi separado em duas frações e analisados por DRX. A primeira foi
9 lavada até pH 7 enquanto a segunda não foi lavada.

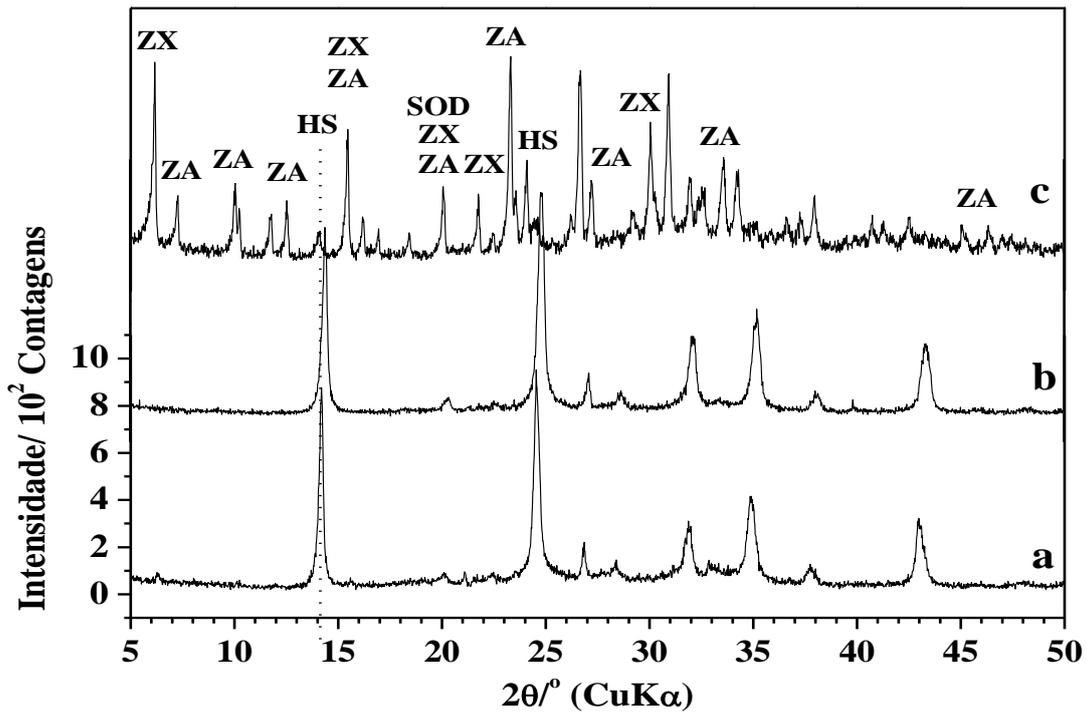
10 O difratograma do produto da síntese sem lavagem, mais uma vez levou a
11 formação de hidroxissodalita e material amorfo. Entretanto, uma pequena reflexão
12 surgiu em $6,32^\circ$. Considerando as espécies presentes do gel reacional (etapa de fusão
13 hidrotérmica), a reflexão foi relacionada ao início da cristalização da zeólita X. Essa
14 reflexão desapareceu quando o produto foi lavado com água destilada (Figura 21.b).

15 Esse resultado sugere duas situações de impedimento para a não cristalização do
16 material:

- 17 (i) as espécies de silício $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ e alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ não estão
18 completamente acessíveis, portanto gerando um produto pobremente
19 cristalino e grande quantidade de material amorfo (Figura 20).
- 20 (ii) o processo de nucleação e posterior crescimento do cristal está sendo
21 interrompido precipitadamente.

22 Tendo isso em vista foi feita algumas adaptações na metodologia. A primeira foi
23 aumentar o tempo de agitação (envelhecimento do sol-gel) de 5 h para 12 h. Um maior
24 envelhecimento do sol-gel garante que as espécies de silício e alumínio estarão solúveis

1 e acessíveis ao processo de cristalização. Após essas modificações, o difratograma do
 2 produto sem lavagem (Figura 23.c) apresentou cinco fases cristalinas: zeólita X,
 3 hidroxissodalita, zeólita A, traços de gibsita e traços de sílica. Com a lavagem o produto
 4 perdeu as outras fases cristalinas ficando somente a hidroxissodalita, apresentando perfil
 5 de difração muito similar ao da Figura 23.b.



6
 7 Figura 23. Produtos de síntese obtidos utilizando a metodologia 3 com (a) 5 horas de envelhecimento do
 8 solgel sem lavagem, (b) 5 horas de envelhecimento do solgel após lavagem e (c) 24 horas de
 9 envelhecimento do solgel. Todos os produtos foram deixados por 24 horas na fusão
 10 hidrotérmica/cristalização

11

12

13

14

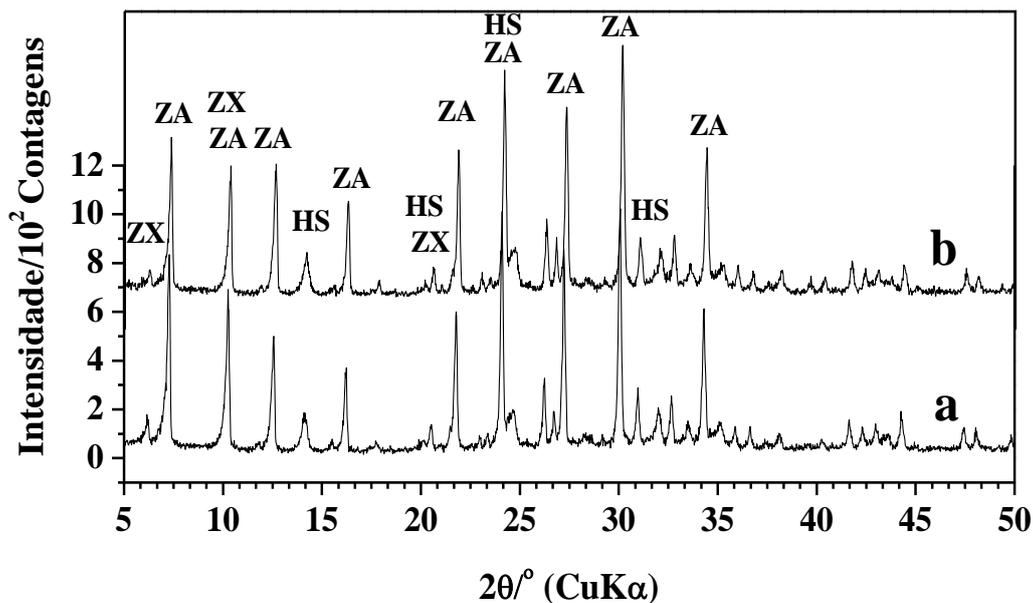
- 1 Tabela 6 Lista das fases cristalinas e suas respectivas reflexões e planos cristalinos, presentes nos
 2 produtos obtidos pela metodologia adaptada de Heller-Kallai (2007)

Fase Cristalina	$2\theta^{\circ}$	$h k l$
Zeólita X	6,11, 9,99, 11,71, 15,42, 20,05, 23,28 e 30,91	111, 220, 311, 331, 440, 533 e 555
Zeólita A	7,17, 10,15, 12,45, 16,09, 23,96, 27,10 e 29,91	200, 220, 222, 420, 622, 642 e 644
Hidroxissodalita	14,14, 20,05, 24,62, 31,96 e 35,10,	110, 200, 211, 310 e 222
Gibbsita	18,26, 20,25, 26,84, 36,55 e 37,61	300, 511, $11\bar{2}$, 021 e 311
Quartzo	26,63	101

3

4 O surgimento de novas fases cristalinas mostra que o aumento de tempo no
 5 envelhecimento do sol-gel favorece a acessibilidade das espécies de sílcio e alumínio
 6 para a etapa de fusão hidrotérmica. Contudo, o produto obtido ainda não é estável o
 7 suficiente e/ou está em dimensões nanométricas sendo lixiviado com a lavagem. Com
 8 base nisso, buscando otimizar a nucleação e crescimento do cristal aumentou-se o
 9 tempo da fusão hidrotérmica para 48, 72 e 96 h, respectivamente, após o sol-gel ter sido
 10 previamente envelhecido por 24 h.

11 O produto obtido após 48 h de fusão hidrotérmica resultou em um perfil muito
 12 similar ao da Figura 24.c. Após 72 h o produto, tanto com e sem lavagem (Figura 24.a e
 13 b), resultou em somente três fases cristalinas: zeólita A, traços de zeólitas X e de
 14 hidroxissodalita. O perfil de difração da amostra após 96 h não foi muito diferente ao
 15 apresentado pela Figura 24.a.

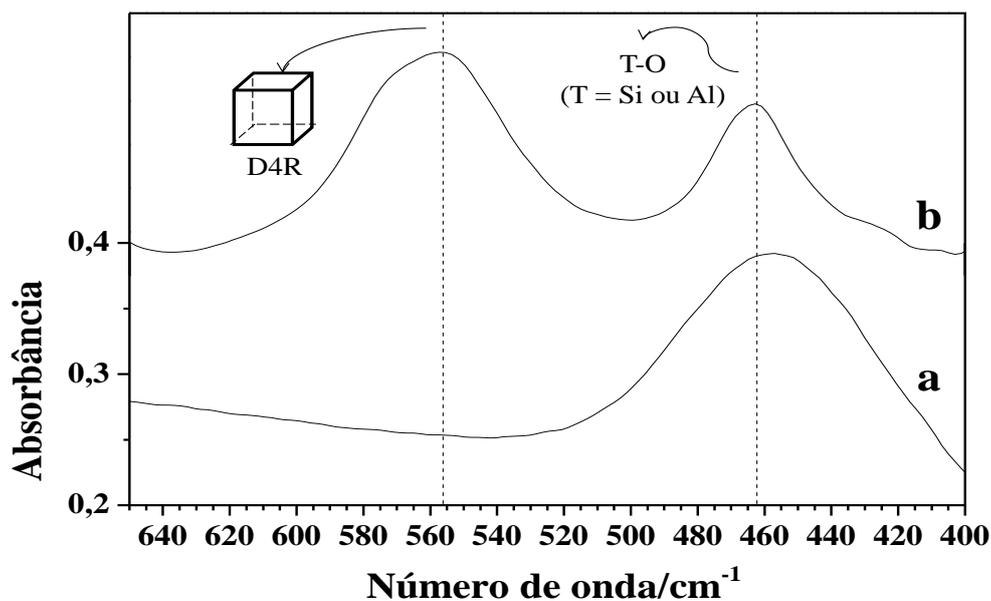


1

2 Figura 24. Produtos da síntese utilizando a metodologia adaptada de Ríos e colaboradores (2009) com
 3 24 h de envelhecimento do sol-gel e 72 horas de fusão hidrotérmica/cristalização.

4 O aumento do tempo de envelhecimento do sol-gel e do tempo de fusão
 5 hidrotérmica conduziu à formação de um produto rico em zeólita A. Esse resultado vai
 6 contra a literatura presente. Vários autores (ANTONIC *et al.*, 2011; LOIOLA *et al.*,
 7 2012; ROCHA *et al.*, 1991; UGAL *et al.*, 2010; YOUSSEF *et al.*, 2008) obtiveram a
 8 fase zeólita A em menores tempos de fusão hidrotérmica. Aumentando o tempo, as
 9 reflexões referentes a zeólita A diminuiram enquanto que as reflexões referentes a fase
 10 da hidroxissodalita aumentaram.

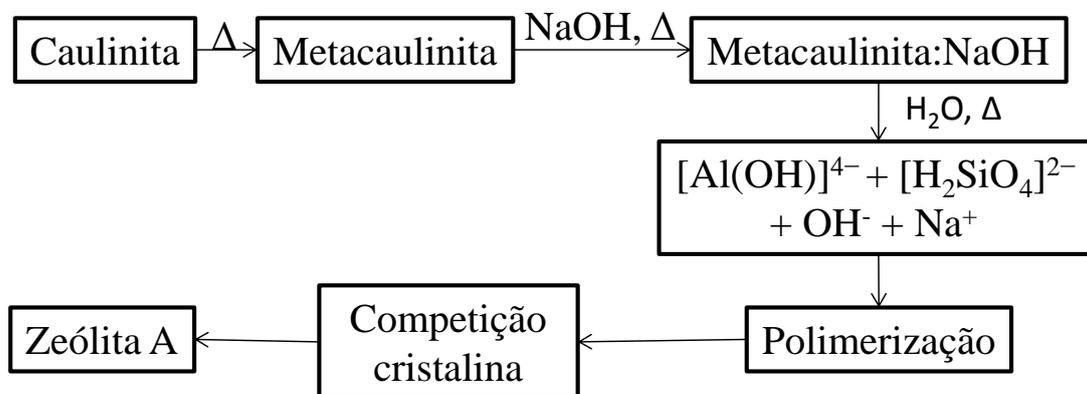
11 É possível também verificar a conversão da metacaulinita em zeólita A por
 12 espectroscopia IV-FT (Figura 25.a e b). A banda de absorção em 465 cm^{-1} é
 13 proveniente do dobramento das ligações T-O (onde T = Si ou Al). A banda de
 14 absorção em 555 cm^{-1} é característica da vibração da unidade D4R presente na zeólita A
 15 (Figura 25-b).



1

2 Figura 25 Espectro IV-FT da (a) metacaulinita e (b) e o produto de síntese obtido após as adaptações na
3 metodologia Ríos e colaboradores (2009).

4 O processo de síntese da zeólita A a partir da caulinita, realizada neste trabalho
5 conforme esquema analítico ilustrado na Figura 26.



6

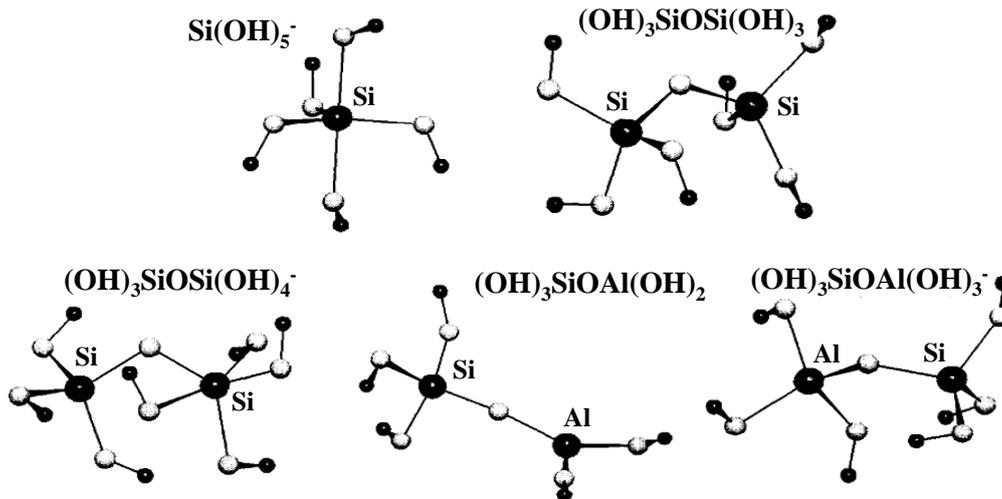
7 Figura 26. Etapas de conversão da caulinita em zeólita A baseada no método descrito por Ríos e
8 colaboradores (2009)

9 O processo de cristalização de zeólitas é dependente da acessibilidade das
10 espécies de silício e alumínio em solução. Utilizando caulinita como fonte desses
11 elementos é necessário desestabilizar toda a sua estrutura cristalina (tetraedros de silício
12 ligados a octaedros de alumínio). A primeira sistematização é elevar a temperatura até

1 600 °C, fazendo a caulinita sofrer o processo de desidroxilação. Como visto
2 anteriormente somente isso não é o suficiente.

3 A segunda sistematização é realizar a fusão alcalina. Após a desidroxilação tanto
4 os tetraedros de silício quanto os octaedros de alumínio estão desestabilizados quando
5 se adiciona NaOH essas as espécies de silício e alumínio se tornam mais solúveis. Ao
6 adicionar água, somente, após a fusão alcalina torna mais fácil a formação das espécies
7 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$.

8 A terceira sistematização é garantir que as espécies $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$
9 comecem a polimerizar de forma ordenada. Ermoshin e colaboradores (1997), com o
10 auxílio de cálculos computacionais mostraram que o processo de polimerização é
11 competitivo entre as próprias espécies de silício e alumínio (Figura 27). Eles
12 demonstraram que as espécies $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ são termodinamicamente mais
13 estáveis em presença de excesso de hidróxido que seus análogos $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$ e
14 $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^-$. Isso justifica por que a alcalinidade do meio reacional é um dos fatores
15 determinantes para obtenção de produtos zeolíticos e, somente foi obtido algum produto
16 cristalino a partir de maiores concentrações de NaOH no método descrito por Maia e
17 colaboradores (2007).



1

2 Figura 27 Espécies anônicas de Si e seus diméros com Al para polimerização e formação de fases
3 zeolíticas (ERMOSHIN *et al.*, 1997)

4 A cristalização envolve a assimilação das espécies da solução pelo processo de
5 polimerização iniciando a partir das espécies aniônicas de Al e Si formando os
6 primeiros dímeros e eliminando água. Os dímeros reagem entre si progressivamente
7 aumentando a cadeia polimérica originando o germe cristalino e progredindo com o
8 crescimento do cristal (reação 14).



9

10 Contudo esse processo não é uniforme no próprio meio reacional e pode variar
11 localmente, dependendo da distribuição do tamanho de partícula, existência de
12 partículas de metacaulinita não atacadas pelo NaOH, ambiente químico (pH e
13 concentração das espécies). O resultado final é a existência de diferentes morfologias
14 durante o processo de cristalização.

5.5.Substituição Isomórfica

A metodologia descrita por Ríos e colaboradores (2009), por ter tido o melhor resultado de síntese, foi escolhida para conduzir o processo de substituição isomórfica.

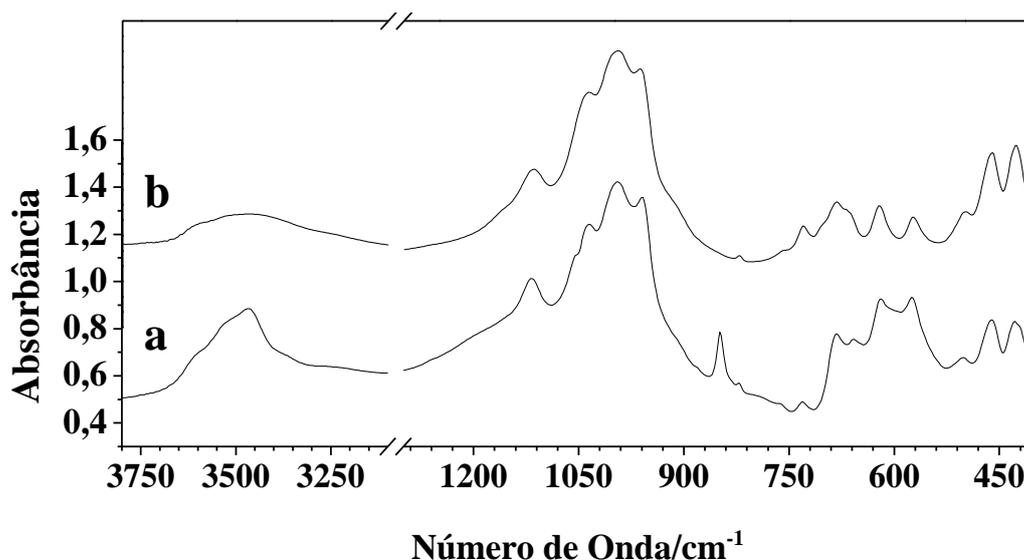
A diferença nesse novo processo é a adição de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Visando um produto final com 3 % de ferro, e partindo, teoricamente, de 1 g de caulinita, foi solubilizado 0,2169 g de $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 10,5 g de água adicionados ao produto da fusão alcalina. O mesmo procedimento foi repetido para um teor de 5 % de ferro aumento a massa de nitrato de ferro para 0,3637 g.

Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV-FT)

Nas amostras Zeo3Fe e Zeo5Fe (Figura 28) observou-se em 622 e 574 cm^{-1} , considerando a composição do sistema reacional, pode-se atribuir essas vibrações a deformação da ligação Fe-O e as vibrações em torno de 3400 cm^{-1} provenientes do estiramento das ligações Fe-OH da hematita (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

Nesses perfis espectrais não é possível atribuir a vibração nas proximidades de 555 cm^{-1} a unidade D4R da zeólita A porque as vibrações das ligações Fe-O são ativas no infravermelho e sobrepõem as vibrações de outras fases cristalinas na mesma região (MUSIC *et al.*, 2012).



1

2 Figura 28 Espectro IV-FT das zeólitas sintetizadas com 3 % (mol/mol) de Fe (a) e 5% (mol/mol) de Fe
3 (b) em relação ao alumínio.

4 *Difratometria de raios X*

5 A adição de ferro desestabilizar o sistema reacional. Apesar dos parâmetros
6 reacionais de tempo e temperatura terem sido mantidos constantes houve mudança
7 significativa no perfil de difração dos produtos obtidos.

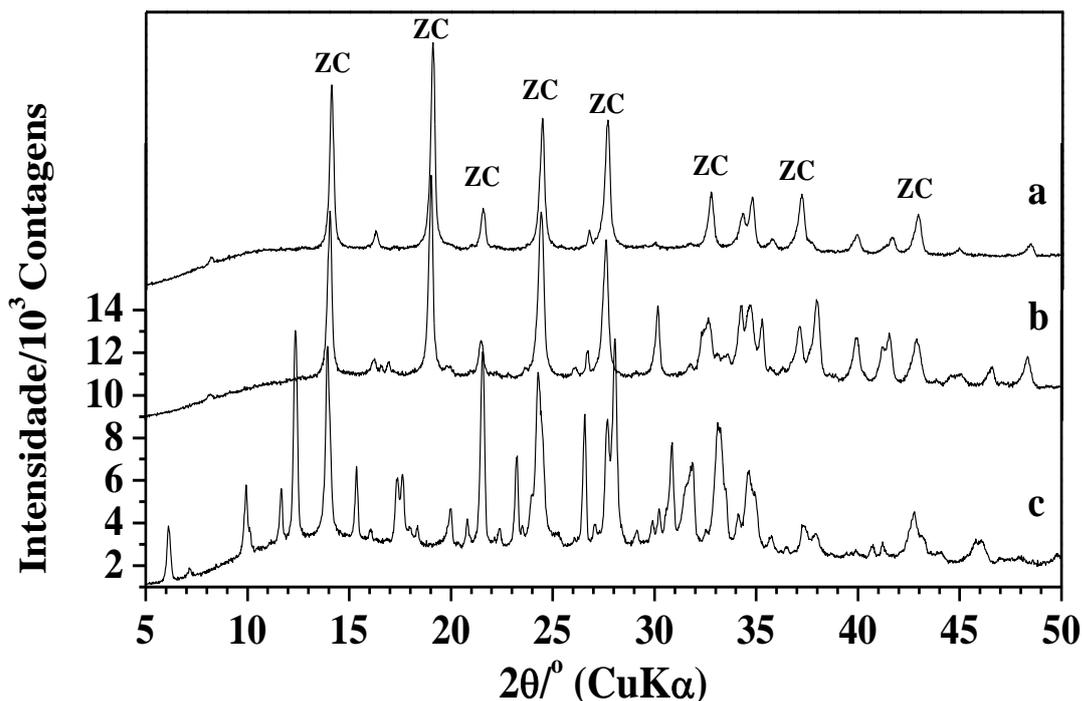
8 A Figura 29 apresenta o perfil de difração das amostras sintéticas. É possível
9 constatar a formação de uma mistura policristalina no produto obtido antes da etapa de
10 lavagem (Figura 27.c). É possível diagnosticar além das fases zeolíticas FAU, LTA e
11 SOD uma nova fase, a zeólita P1 (GIS) pelas reflexões em 12,45, 17,64, 21,65, 28,07,
12 33,35 e 37,98°

13 Em todas as amostras pode-se verificar a existência de hematita e goethita.
14 Entretanto as reflexões da hematita estão deslocadas para a direita quando comparadas
15 com os valores de referência. Essa observação é um forte indício de que houve
16 substituição isomórfica na hematita. Considerando a composição química da mistura

1 reacional, pode-se inferir que a espécie Al^{3+} substituiu alguns átomos de Fe^{3+} nos sítios
 2 octaédricos da hematita.

3 As reflexões características das fases LTA e GIS desapareceram após lavagem e
 4 secagem dos produtos Zeo3Fe (Figura 29.a) e Zeo5Fe (Figura 29.b). As únicas fases
 5 zeolíticas observadas após a lavagem foram a SOD e uma nova fase zeolítica cancrinita
 6 (ZC). Ainda foi possível diagnosticar hematita e goethita no produto final de todas as
 7 amostras.

8 O deslocamento da maioria das reflexões é um forte indicativo que está havendo
 9 a substituição isomórfica de Fe^{3+} na rede cristalina. Contudo não se pôde mensurar o
 10 grau de substituição somente pela técnica de DRX com a metodologia empregada.



11

12 Figura 29 Perfil de difração das amostras (a) Zeo3Fe, (b) Zeo5Fe e (c) Zeo3Fe antes da lavagem. ZC -
 13 Cancrinita

14

15 Barnes e colaboradores (1999) estudaram detalhadamente a transformação de
 16 fases em aluminossilicatos. A formação desses aluminossilicatos é indesejável no

1 processo de Bayer para beneficiamento da bauxita. O processo Bayer consiste da
 2 digestão do minério em NaOH e em gradiente de temperatura, ou seja, pode-se fazer
 3 analogia ao processo de fusão hidrotérmica utilizada neste trabalho (BARNES *et al.*,
 4 1999).

5 Foi observado que ocorre a formação de quatro fases cristalinas: Zeólita A,
 6 Zeólita P, Hidroxissodalita e Cancrinita. Também se observou que há uma correlação de
 7 conversão entre as quatro fases (Figura 30).

8 A zeólita tipo A é a fase mais instável dentre as outras fases zeolíticas. Quando
 9 em meio aquoso e alcalino, ocorre sua solubilização e transformação nas fases zeólita P
 10 (a baixas concentrações de NaOH), hidroxissodalita (meio alcalino sob aquecimento >
 11 100 °C) e cancrinita (meio alcalino sob aquecimento em atmosfera aberta ou presença
 12 de impurezas como carbonatos, nitratos e cloretos) (BARNES *et al.*, 1999).

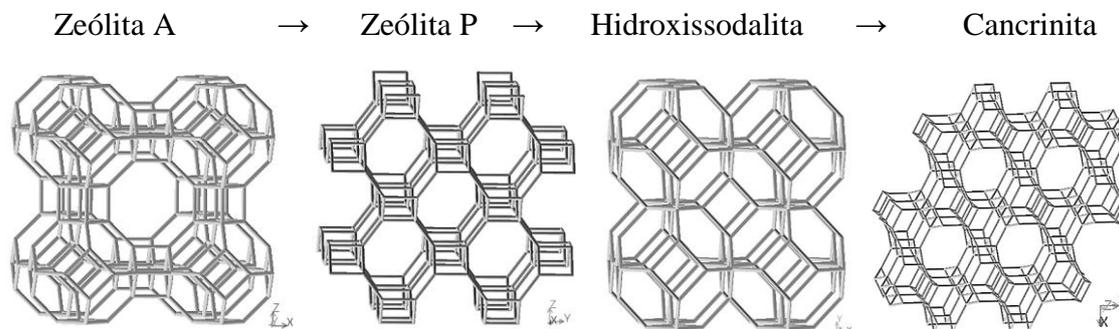


Figura 30. Evolução da estrutura da célula unitária das fases zeolíticas a partir da zeólita A.

13

14 A adição de ferro na forma de nitrato $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3$ possibilitou a formação e
 15 estabilização da cancrinita. Observa-se que em todas as outras reações conduzidas até
 16 aqui não houve o surgimento dessa fase cristalina, mesmo em tempos prolongados de
 17 reação (120 h). Nesse sentido a obtenção de zeólita A dopada com Fe utilizando
 18 caulinita como material precursor em condições hidrotermais utilizando fontes de ferro
 19 como $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ e FeCl_3 se torna uma tarefa extremamente árdua e morosa.

1 *Espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe*

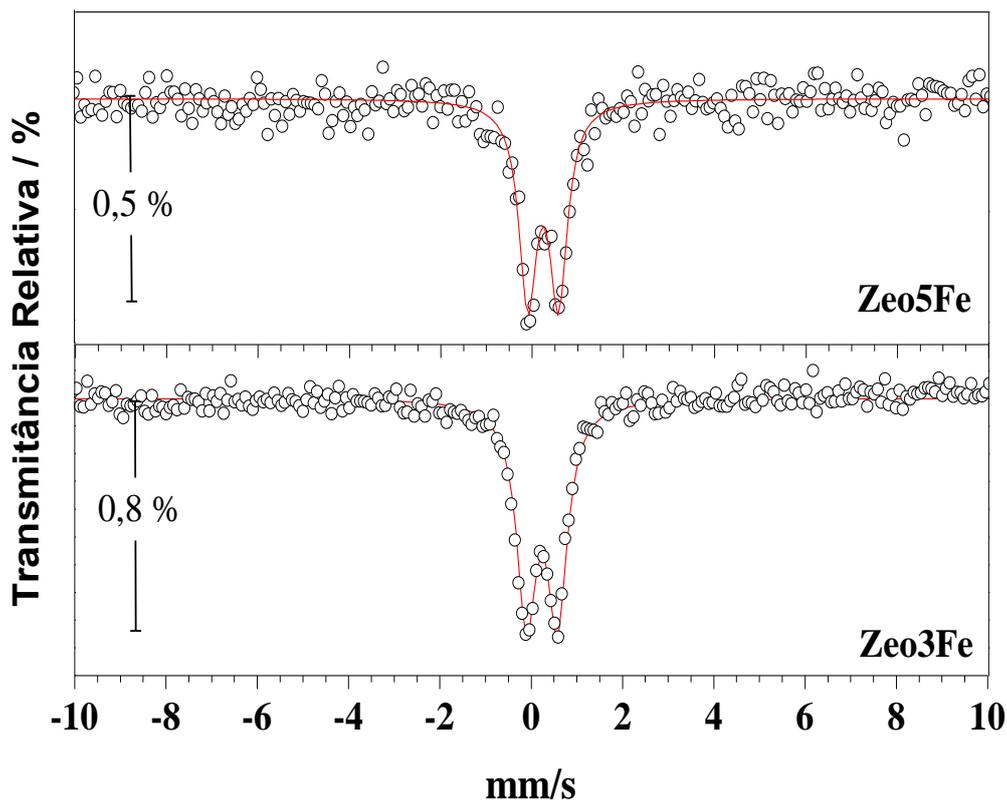
2 A Figura 31 apresenta os espectros Mössbauer a 298 K ajustados, das amostras
3 Zeo3Fe e Zeo5Fe e a Tabela 7 os seus respectivos valores de parâmetros hiperfinos
4 resultantes dos ajustes.

5 O perfil espectral consiste somente de dubleto central, com valores de
6 deslocamento isomérico (relativo ao α -Fe) de 0,32 e 0,38 mms^{-1} para as amostras
7 Zeo3Fe e Zeo5Fe, respectivamente, e de desdobramento quadrupolar de 0,67 para as
8 amostras. Esses valores são típicos de Fe^{3+} de alto spin, paramagnéticos e de
9 coordenação octaédrica (COEY, 1980).

10 Esses dados de parâmetros hiperfinos sugerem que o Fe^{3+} coordenado
11 octaetricamente pode ser proveniente de fase cristalina com pequeno tamanho de
12 partículas, inferiores a 10 nm e/ou de baixa cristalinidade em que não apresenta
13 ordenamento magnético suficiente para indicar a natureza da fase de Fe^{3+} , se esta é
14 proveniente de óxidos de ferro ou de ferro substituindo alumínio na estrutura das fases
15 zeolíticas.

16 Nesse caso, faz-se necessário a análise Mössbauer das amostras a baixas
17 temperaturas, por exemplo a temperatura do nitrogênio líquido a 77 K.

18



1

2 Figura 31 Espectros Mössbauer obtidos a 298 K das amostras sintéticas Zeo5Fe e Zeo3Fe

3

Tabela 7 Parâmetros Mössbauer das amostras Zeo3Fe e Zeo5Fe.

Amostra	Parâmetros hiperfinos	
	Deslocamento isomérico (δ)	Desdobramento quadrupolar (Δ)
Zeo3Fe	0,3248	0,6791
Ze5Fe	0,3828	0,6791

4

5 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

6 As imagens de MEV da amostra A2PQ (Figura 32.a) mostraram estruturas
7 organizadas de forma lamelar e em placas pseudo-hexagonais. Uma caulinita bem
8 cristalizada assume a forma de placas hexagonais, quanto maior o desvio de um
9 hexágono perfeito, maior o defeito cristalino da caulinita estudada. Todas as técnicas
10 utilizadas IV-FT, TGA/DTA e DRX juntamente com o MEV asseguram que a amostra
11 A2PQ possui maior desordem estrutural em relação a amostra A1PQ.

1 O produto de síntese após as modificações da metodologia proposta por Ríos e
2 colaboradores (2009) mostrou cristais cúbicos característicos da zeólita tipo A (Figura
3 29-b, seta 3). O tamanho médio de partícula foi de $\sim 1 \mu\text{m}$.

4 Na Figura 32.c observa-se a formação de estruturas finas em forma de agulhas
5 cristalizadas em torno de outra estrutura semelhante a cubos de arestas truncadas. Esse
6 tipo de formação é característico de óxidos de ferro (hematita e goethita). Ao aumentar
7 a concentração de ferro no gel de síntese observa-se um grande aumento dessas
8 estruturas (Figura 32.d).

9 O resultado das técnicas analíticas análises (IV, DRX e MEV) apontam que o
10 processo de dopagem não foi satisfatório. As reações levaram a formação de um
11 composto entre zeólitas e óxidos de ferro. Através do DRX foi possível calcular os
12 parâmetros cristalinos (Tabela 8) das zeólitas sintetizadas. Percebe-se que praticamente
13 não há variação nos parâmetros da célula unitária das zeólitas sintéticas quando
14 comparados aos dados da literatura (IZA, 2012).

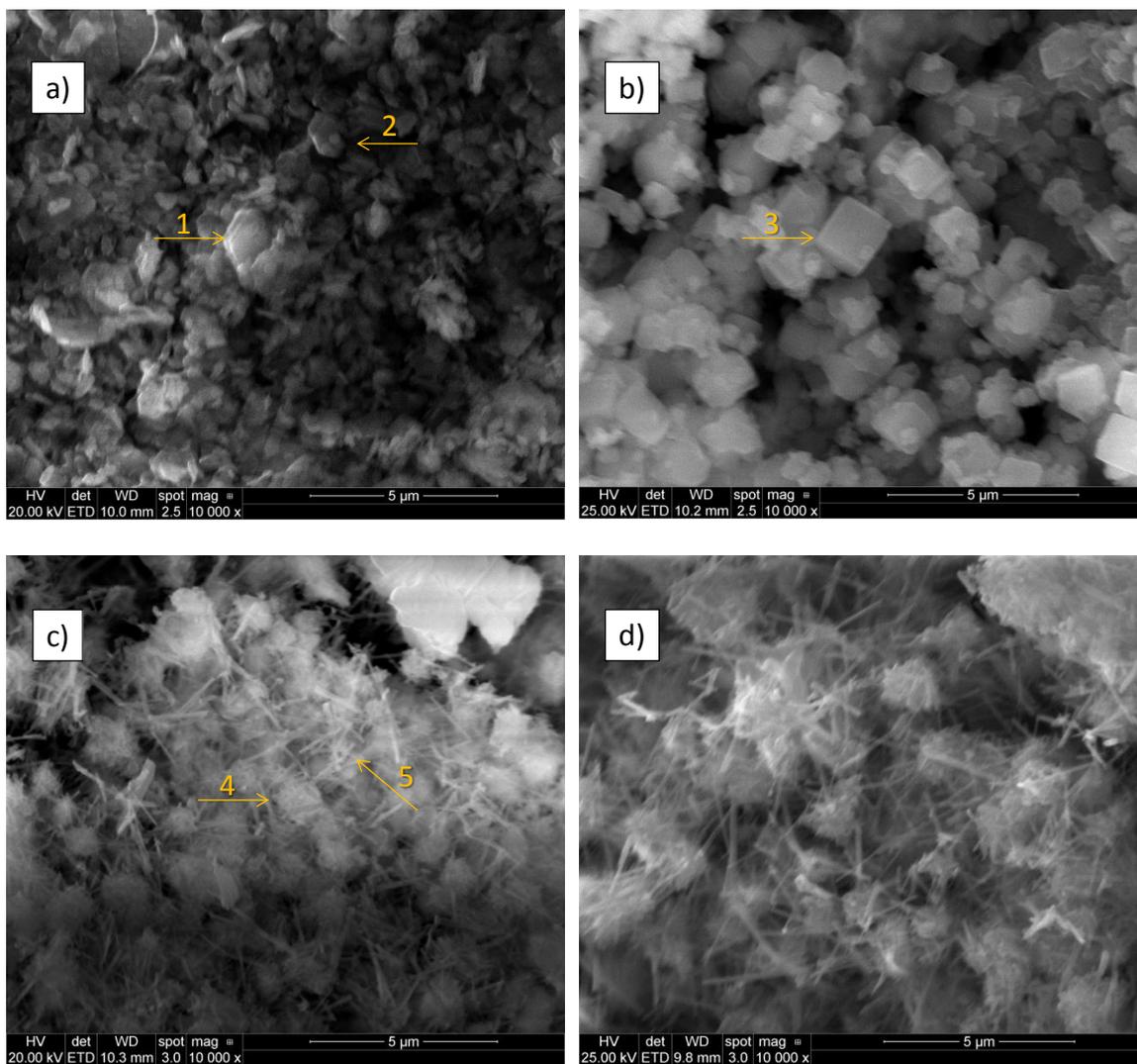


Figura 32. Microscopia Eletrônica de Varredura da (a) A2PQ , (b) zeólita LTA, (c) Zeo3Fe e (d) Zeo5Fe

1

2 Tabela 8. Parâmetros cristalinos calculados para as amostras LTA, Zeo3Fe e Zeo5Fe.

Parâmetro	Amostra				
	LTA	Zeo3Fe	Zeo5Fe	Zeólita A*	Cancrinita*
Sistema Cristalino	Cúbico	Hexagonal	Hexagonal	Cúbico	Hexagonal
a (Å)	24,60	12,66	12,64	24,61	12,63
c (Å)	24,60	5,10	5,05	24,61	5,15
Tamanho de cristalino (nm)	40,06	35,42	35,05	-	-

3

*Padrão obtido da Associação Internacional de Zeólitas

4

1 *Redução a temperatura programada (TPR-H₂)*

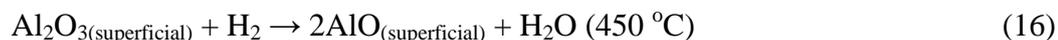
2 A Figura 33 apresenta os perfis de redução a temperatura programa em
3 atmosfera de hidrogênio (TPR-H₂). A caulinita (Figura 33.a) se mantém estável até uma
4 temperatura de 565 °C, onde apresenta um pico negativo devido a liberação de água
5 pela desidroxilação, e mais duas inflexões em 706 e 780 °C. A metacaulinita
6 (Figura 33.b) não apresenta nenhum pico de desidroxilação, mas apresenta duas
7 inflexões em 625 e 927 °C. A zeólita LTA (Figura 33.c) se manteve estável até 460 °C
8 quando iniciou o consumo de H₂, apresentando três regiões de máximo consumo em
9 629, 752 e 922 °C. Por fim, uma amostra de alumina padrão foi analisada para efeito de
10 comparação dos mecanismos de redução por H₂ (Figura 33-d) apresentando máximos
11 em 700 e 928 °C.

12 Braaten e colaboradores (2000) (BRAATEN *et al.*, 2000) mostram que não se
13 deve ignorar a formação de alumínio metálico a partir da alumina. Apesar de
14 considerações teóricas baseadas em dados termodinâmicos afirmarem que alumínio
15 metálico não deve ser formado a partir de reação direta entre hidrogênio e alumina,
16 dados experimentais evidenciam a formação de alumínio metálico a partir da redução da
17 alumina com hidrogênio em altas temperaturas (700 – 1700 °C).

18 A análise TPR-H₂ da alumina (Figura 33.d) mostra, qualitativamente, a
19 formação de alumínio metálico pela mudança de cor da amostra, antes branca e após o
20 experimento cinza-claro. O primeiro fenômeno pode ser observado em 441 °C que de
21 acordo com Braaten e colaboradores (2000) é a transformação de Al₂O₃ em AlO de
22 acordo com a reação 15

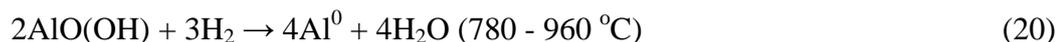
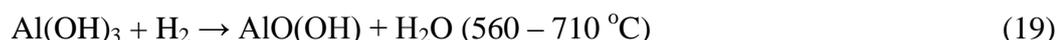


1 O evento de redução em 700 °C antecedendo outro evento de redução com um
 2 máximo em 931 °C sugere a formação de AlO(OH) – boemita como um intermediário
 3 entre Al₂O₃ e Al⁰. Assim sendo, sugere-se a seguinte sequência de redução da alumina
 4 a alumínio metálico.



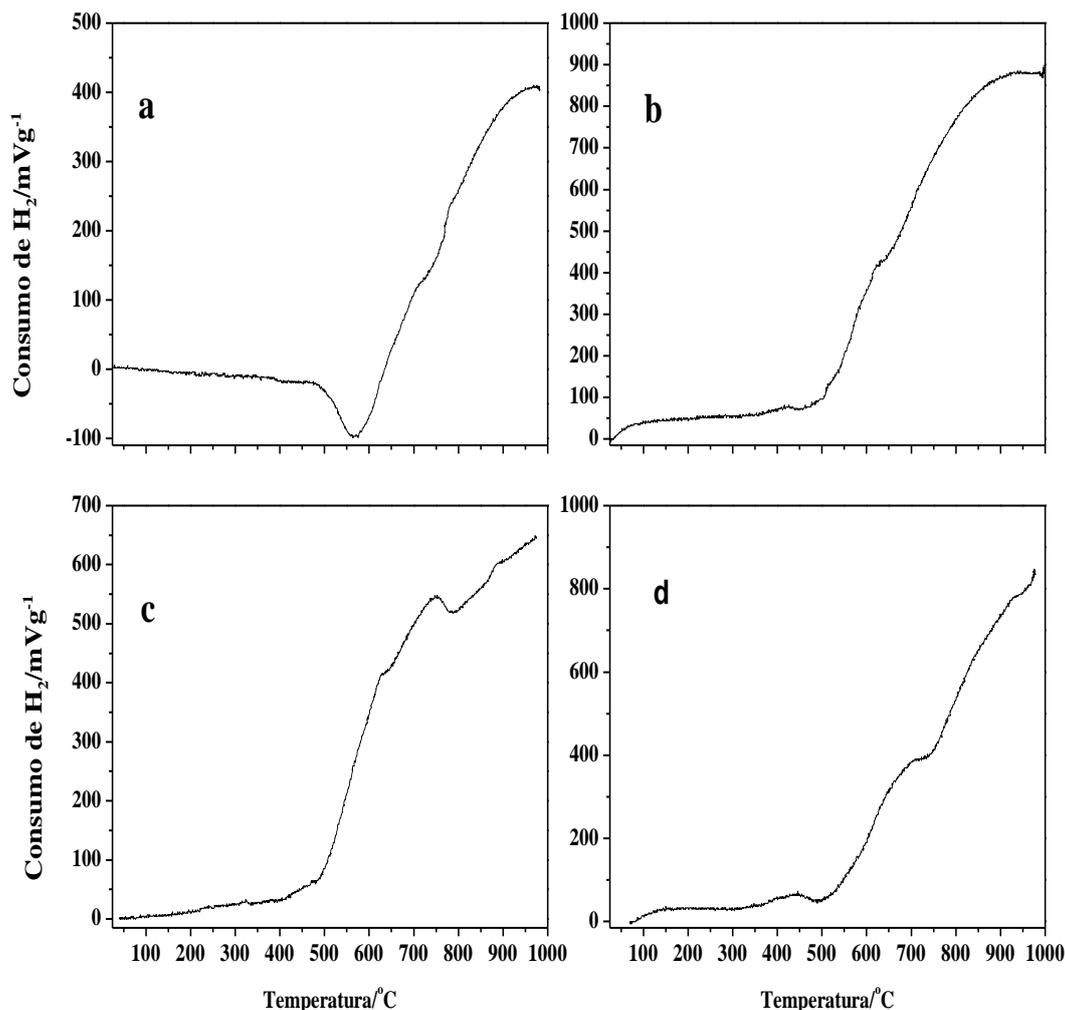
5

6 Com base na sequência de redução descrita para a alumina e considerando a
 7 composição da caulinita como composta de uma camada de sílica e gibsitita [Al(OH)₃]
 8 pode-se inferir que o consumo de hidrogênio é proveniente dos sítios de alumínio
 9 (Figura 33.a). Após a desidroxilação os sítios ficam mais acessíveis e susceptíveis a
 10 transformações de redução. Assim sendo, sugere-se a seguinte sequência de redução
 11 para Al(OH)₃. A metacaulinita se comporta de maneira análoga à caulinita, exceto pela
 12 ausência do pico de desidroxilação (Figura 33.b).



13

14 A zeólita tipo A mostra a mesma tendência de redução com fenômenos
 15 ocorrendo em 625, 752 e 886 °C. A aparente diferença entre os perfis TPR-H₂ da zeólita
 16 para caulinita e metacaulinita pode ser atribuído a tamanho de cristalitos e
 17 acessibilidade a sítio de alumínio.



1

2 Figura 33 Perfis de Redução a Temperatura Programa em atmosfera de hidrogênio (TPR-H₂) de (a)
 3 A2PQ, (b) A2PQT, (c) Zeólita LTA e padrão de alumina (d)

4 *Dessorção a temperatura programa de amônia (TPD- NH₃)*

5 A dessorção a temperatura programa de amônia é uma técnica relativamente
 6 simples para caracterização dos sítios ácidos globais em sólidos, em especial as zeólitas.
 7 A quantidade de amônia dessorvida a uma dada faixa de temperatura é considerado
 8 como uma medida da concentração do sítio ácido presente. Se considerar uma
 9 temperatura específica pode-se inferir sobre a distribuição da força dos ácidos
 10 (BENALIOUCHE; BOUCHEFFA, 2008).

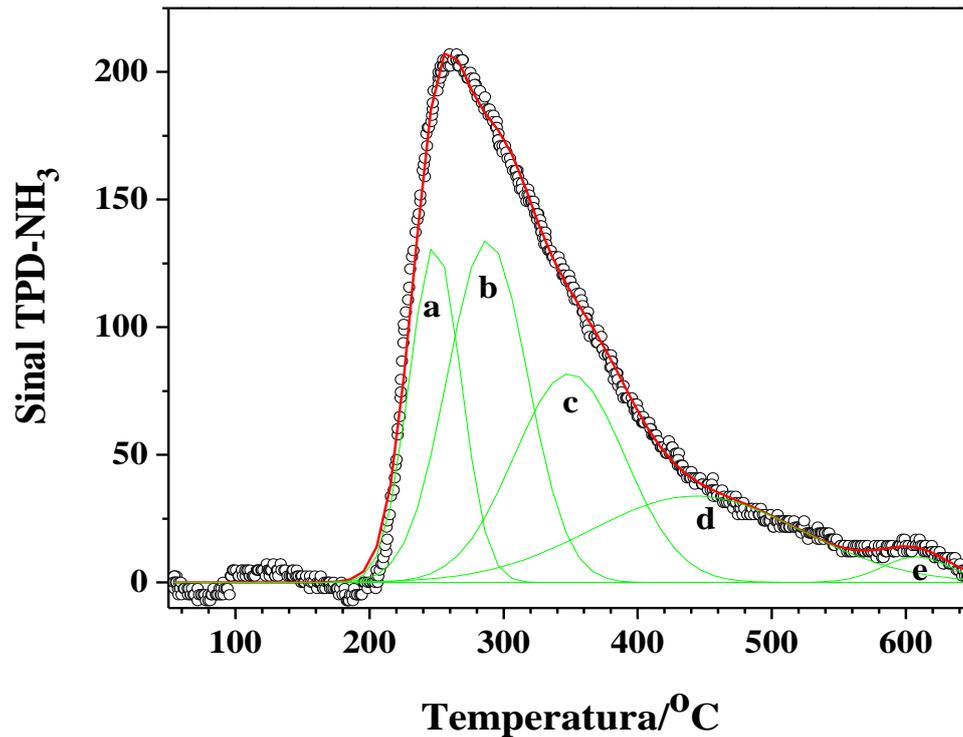
1 O grupo hidroxil [Si(OH)Al] que liga Si ao Al, ambos coordenados
2 tetraedricamente, é o sítio ácido de Bronsted, em sólidos ácidos, mais estudado. Suas
3 propriedades ácidas dependem de fatores como estrutura zeolítica, quantidade e
4 distribuição de alumínio, acessibilidade aos canais e à geometria dos poros (PINTO, R.
5 R. *et al.*, 2005).

6 A obtenção da distribuição gaussiana dos sítios ácidos pela técnica TPD-NH₃
7 passa pela deconvolução da curva de dessorção gerado. Assumindo que não ocorra
8 interação entre moléculas adsorvidas, a dessorção é irreversível e apresenta uma cinética
9 de primeira-ordem(COSTA *et al.*, 1999a).

10 As amostras de A1PQ e A2PQT não apresentaram adsorção-dessorção de
11 amônia, ou seja, não possuem sítios ácidos em quantidade apreciáveis, uma vez que
12 suas estruturas se encontram balanceadas eletricamente.

13 A zeólita sintética sem dopagem apresentou um bom perfil de adsorção-
14 dessorção de amônia (Figura 34). Por deconvolução foi obtido 5 curvas de dessorção.
15 As curvas com temperaturas inferiores a 400 °C são consideradas como pertencentes aos
16 sítios ácidos de Lewis, enquanto as curvas superiores a 400 °C são pertencentes aos
17 sítios ácidos de Bronsted.

18 As curvas *a*, *b* e *c* da Figura 34 apresentam máximo de taxa de dessorção em
19 246, 288 e 351 °C, respectivamente. A soma dessas três áreas dá um valor de $2,49 \times 10^4$.
20 As outras duas curvas *d* e *e* (Figura 34) com máximo de taxa de dessorção em 458 °C e
21 610 °C, respectivamente, resultam em uma área com valor $7,28 \times 10^3$, ou seja, o
22 material possui 77 % de sítios de Lewis enquanto que 23 % são de Bronsted.



1

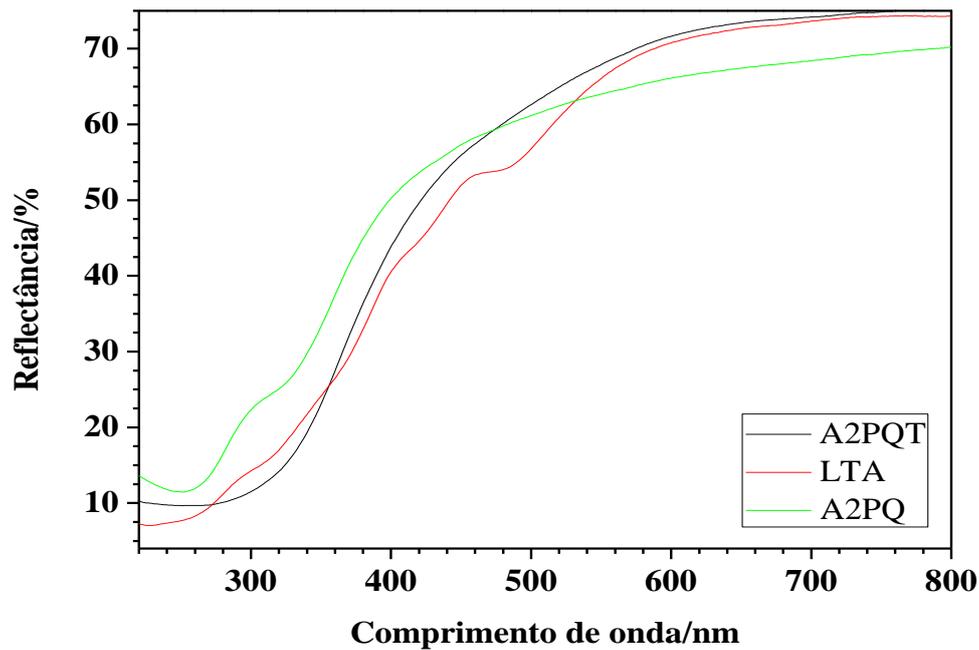
2 Figura 34 Perfil de TPD-NH₃ da zeólita sem dopagem (linha preta) e sua deconvolução para caracterização
3 dos sítios ácidos (linhas verdes e vermelha)

4 *Ultravioleta por Reflectância Difusa (UV-DRS)*

5 A análise espectroscópica de ultravioleta por reflectância difusa é uma ótima
6 técnica para estudar as transições de materiais sólidos em pó. A Figura 35 mostra o perfil
7 spectral para as amostras de A2PQ, A2PQT e zeólita LTA sintética.

8 A caulinita (Figura 35 - linha vermelha) possui basicamente dois eventos de
9 absorção em 362 nm e outro em 278 nm. Essas transições são provenientes da transição
10 $2pO \rightarrow 2pSi$ e $2pO \rightarrow 2pAl$, respectivamente. Essas transições não possuem efeito e
11 aplicações significativas. A amostra A2PQT (Figura 35 - linha verde) segue o mesmo
12 comportamento.

13 A zeólita sem dopagem (Figura 35 linha preta) apresenta absorção em 512, 437,
14 387, 337 e 281 nm.



1

2 Figura 35. Espectro UV-Vis-DRS obtido por reflectância difusa das amostras de caulinita (linha
3 vermelha), metacaulinita (linha verde) e zeólita sem dopagem (linha preta).

4 A excitação eletrônica, que corresponde à promoção de elétrons da camada de
5 valência para a de condução, pode ser utilizada para determinar a natureza e o valor do
6 espaçamento entre as bandas (*band gap* - E_g). A relação entre coeficiente de absorção
7 (α) e a energia do fóton incidente ($h\nu$) pode ser expresso pela expressão (MURPHY,
8 2007; WANG *et al.*, 2010):

$$9 \quad (\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

10 onde A é uma constante que depende da probabilidade de transição e n é o fator
11 que caracteriza o processo de absorção óptica e pode assumir os valores 1/2, 2, 1/3 ou
12 2/3 para transição indireta permitida, direta permitida, indireta proibida e direta
13 proibida, respectivamente(WANG *et al.*, 2010).

14 Portanto, através de um gráfico do $(\alpha h\nu)^n$ *versus*. Energia do fóton ($h\nu$) pode-se
15 calcular o espaçamento entre as bandas e encontrar um valor de n que resulte na melhor
16 relação linear (MURPHY, 2007; WANG *et al.*, 2010).

1 Para materiais em pó coeficiente de absorção pode ser substituído pelo
 2 coeficiente de absorção difusa $F(R)$, pelo tratamento matemático Kubelka-Munk em
 3 termos de reflectância (R) (OHTANI, 2010).

$$4 \quad F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

5 onde R é a reflectância difusa do material. Combinando a equação 1 e 2, tem-se:

$$6 \quad (F(R).hv)^n = A(hv - E_g) \quad (3)$$

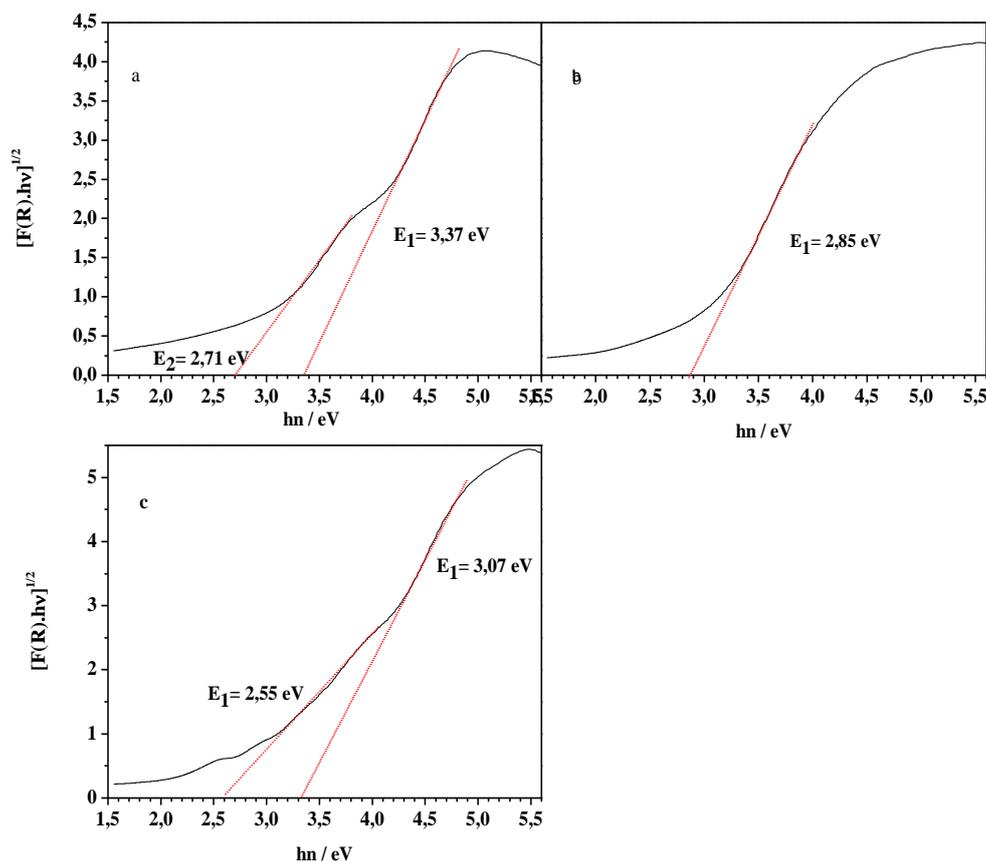
7 O gráfico $[F(R).hv]^n$ versus hv ou função Kubelka-Muck versus hv fornece
 8 uma excelente aproximação da magnitude do espaçamento entre as bandas obtida por
 9 extrapolação gráfica.

10 A melhor aproximação utilizando a função Kubelka-Muck foi estimada
 11 considerando o modelo de transição indireta permitida ($n = 1/2$). Esse modelo atende as
 12 condições reais, uma vez que, a existência de defeitos cristalinos e impurezas são
 13 capazes de produzir níveis energéticos de transição permitidos com energias localizadas
 14 no espaçamento entre bandas (centros de recombinação). No modelo de transição
 15 indireta, a energia liberada nos eventos de recombinação é transferida à estrutura do
 16 material em forma de fônons (WANG *et al.*, 2010).

17 Com base no que foi descrito anteriormente, pode-se observar duas transições no
 18 gráfico $[F(R).hv]^n$ versus hv da amostra A2PQ (Figura 36.a). A primeira ocorre com
 19 um *band gap* de 2,71 eV e a segunda com 3,37 eV. A amostra A2PQT (Figura 36.b)
 20 apresenta uma transição única com *band gap* de 2,85 eV., enquanto a zeólita LTA sem
 21 dopagem (Figura 36.c) apresenta duas transições distintas com energias de transição
 22 3,07 eV e 2,55 eV.

1 A essa altura pode-se apontar a zeólita sintetizada como um potencial
 2 fotocatalisador, considerando os resultados dos ensaios anteriores (TPR-H₂, TPD-NH₃,
 3 TG/DTA) juntamente com o valor de espaçamento entre as bandas (Figura 36.c). Na
 4 estrutura zeolítica, o acúmulo de carga negativa sobre o alumínio desloca o nível de
 5 Fermi de maneira a facilitar as transições eletrônicas para os estados de condução.

6 Entretanto, deve-se levar em consideração centros de recombinação como a
 7 presença dos cátions de compensação. Então, não necessariamente um material que tem
 8 um valor de *band gap* baixo (na faixa de materiais semicondutores) será um
 9 fotocatalisador eficiente, como no caso da caulinita e metacaulinita.

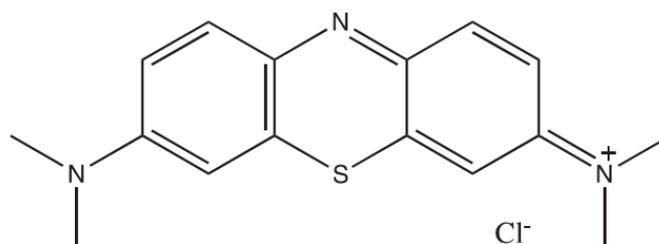


10

11 Figura 36. Curva UV-Vis-DRS após o tratamento matemático de Kubelka-Much para as amostras de
 12 caulinita (a), metacaulinita (b) e zeólita sem dopagem (c)

13 *Aplicação das zeólitas em processos oxidativos avançados (POA)*

1 Os estudos dos POA foram conduzidos utilizando o corante catiônico azul de
2 metileno (AM) (Figura 37). A estrutura do AM (nome IUPAC: 3,7-
3 bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride) contem uma fenotiazina com uma
4 dimetil amina em cada lado com massa molar igual a $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



5

6

Figura 37 Estrutura molecular do azul de metileno

7 **5.6. Aplicação na Fotocatálise**

8 Os dados apresentados foram considerando a característica bifuncional do
9 catalisador, ou seja, a remoção total é a contribuição tanto da adsorção quanto da
10 degradação do azul de metileno.

11 A eficiência de remoção do corante azul de metileno foi estudada nas
12 concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 ppm para os três materiais sintetizados. O melhor
13 desempenho em todas as concentrações de corante foi alcançado para a amostra Zeo5Fe
14 (Figura 38.c), seguido da amostra Zeo3Fe (Figura 38.b) e por último a zeólita sem
15 dopagem (Figura 38.a).

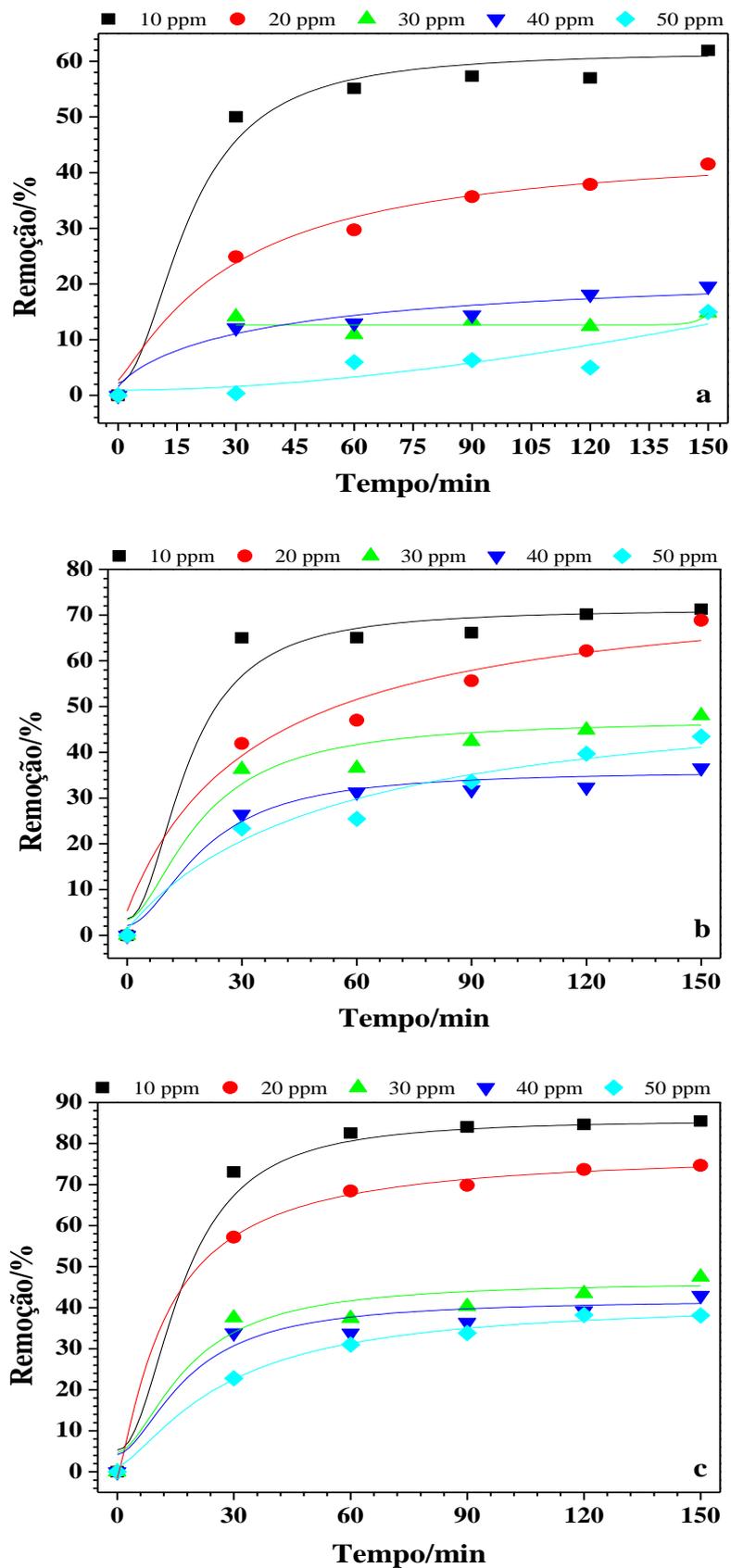


Figura 38. Desempenho dos catalisadores no processo de fotocatalise com diferentes concentrações de azul de metileno. (a) Zeólita sem dopagem, (b) Zeo3Fe e (c) Zeo5Fe

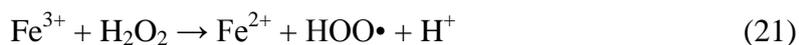
1

2 O desempenho obtido pela amostra Zeo5Fe é atribuído a maior quantidade de
 3 ferro no sistema. O ferro possui a habilidade de gerar os radicais, que oxidarão o
 4 composto orgânico, no sistema de fotocatalise por dois mecanismos: (i) o oxigênio
 5 dissolvido na água é reduzido a $O_2^{\bullet-}$, que reage com H^+ e forma HOO^{\bullet} seguida da
 6 rápida decomposição para HO^{\bullet} e (ii) envolve a oxidação do OH^- (CASBEER *et al.*,
 7 2012).

8 O fotocatalisador precisa ter um espaçamento entre bandas de até 3,1 eV para
 9 promover o elétron à banda de condução (elétron livre). Nesse valor, o material
 10 conseguirá utilizar tanto a energia na faixa do UV quanto do visível, melhorando assim
 11 seu desempenho (CASBEER *et al.*, 2012).

12 A maior eficiência de remoção alcançada pelo material com maior teor de ferro
 13 pode ser atribuída à provável diminuição do espaçamento entre bandas (*band gap*). Os
 14 óxidos de ferro exibem um valor de *band gap* médio de 2,2 eV. Sendo assim, a adição
 15 de ferro na zeólita, provavelmente, contribui para a diminuição o espaçamento entre as
 16 bandas de 3,07 eV.

17 As Figuras 39 e 40 mostram que a fase de ferro desempenha um importante
 18 papel no processo de degradação no sistema Fenton e Foto-Fenton. Pode-se dizer que a
 19 geração das espécies radicalares se deve a interação do H_2O_2 nos sítios de Fe^{3+}
 20 finamente dispersas na zeólita, descritas nas reações 21 e 22.



21

22 Radicais também são gerados nos elétrons livres e buracos nas bandas de
 23 condução e de valência, respectivamente, do catalisador.

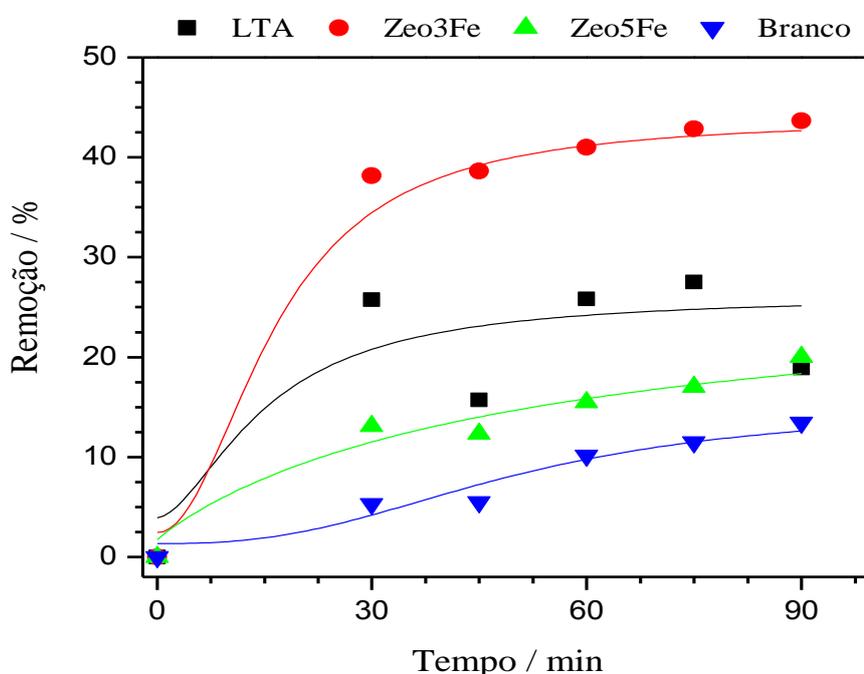


1

2 A contribui\u00e7\u00e3o global dos s\u00edti\u00f3s de ferro e a exist\u00eancia de el\u00e9trons livres e
3 buracos faz com que o catalisador com maior teor de ferro seja mais eficiente.

4 *Aplica\u00e7\u00e3o do processo Fenton*

5 Com base nos resultados do estudo de adsor\u00e7\u00e3o e fotoc\u00e1lise foi selecionada a
6 concentra\u00e7\u00e3o de 40 ppm de azul de metileno para a rea\u00e7\u00e3o tipo Fenton. O material sem
7 dopagem chegou em um m\u00e1ximo de remo\u00e7\u00e3o de aproximadamente 20 % (Figura 39). A
8 presen\u00e7a de ferro aumentou a efici\u00eancia de remo\u00e7\u00e3o chegando a um valor m\u00e1ximo de
9 40 % em cerca de 75 min. Entretanto, o aumento da quantidade de ferro no sistema
10 causou uma perturba\u00e7\u00e3o e influenciou desfavoravelmente o resultado, alcan\u00e7ando um
11 m\u00e1ximo de remo\u00e7\u00e3o de 28 % em cerca de 75 min.



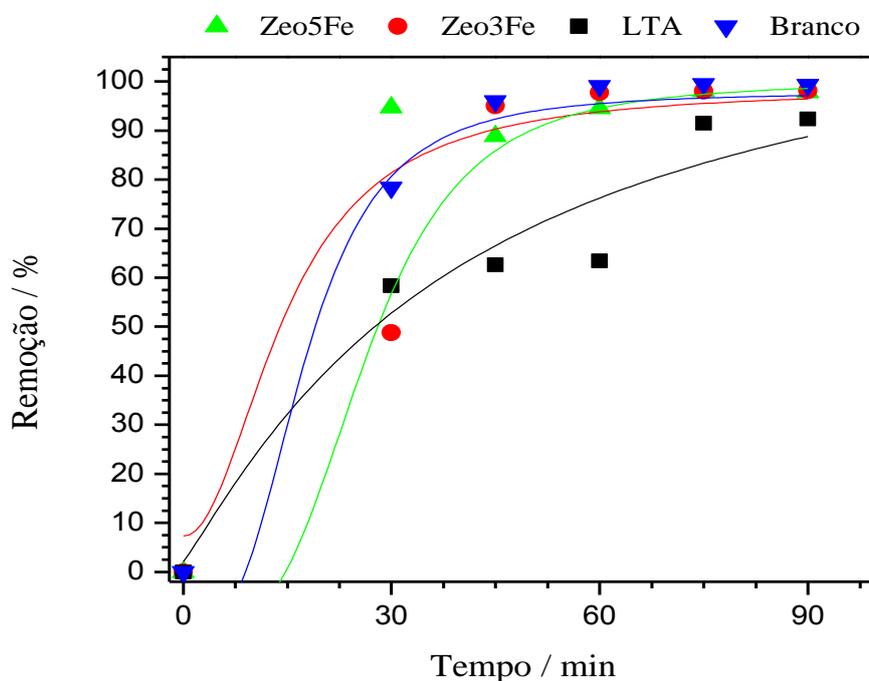
12

13 Figura 39. Percentual de remo\u00e7\u00e3o do processo fenton heterog\u00eaneo para os catalisadores LTA, Zeo3Fe e
14 Zeo5Fe. Os testes foram conduzidos frente a uma concentra\u00e7\u00e3o de 40 ppm de azul de metileno.

1 *Aplicação do processo Foto-Fenton*

2 Os testes foram conduzidos com a concentração de 40 ppm de solução de azul
3 de metileno.

4 Os materiais Zeo3Fe e Zeo5Fe apresentaram desempenhos semelhantes na
5 aplicação foto-Fenton, alcançando uma remoção de 98 % de azul de metileno após
6 60 min de reação (Figura 40), enquanto que no mesmo período de tempo o material sem
7 dopagem removeu 95 % do corante.



8

9 Figura 40 Percentual de remoção do processo foto-fenton heterogêneo para os catalisadores LTA, Zeo3Fe
10 e Zeo5Fe. Os testes foram conduzidos frente a uma concentração de 40 ppm de azul de metileno

11 Os resultados dos processos Fenton e Foto-Fenton mostram que a presença de
12 um metal condutor é muito importante para a eficiência do processo (Tabela 9).
13 Entretanto a eficiência não é um parâmetro diretamente proporcional a quantidade de
14 metal presente no meio. Deve-se levar em consideração fatores como dispersão e
15 acessibilidade dos sítios.

1 A capacidade e a força de adsorção também é um fator que deve ser levado em
 2 consideração como observado na condução do processo Fenton, onde o material Zeo5Fe
 3 apresentou resultados poucos reprodutíveis. Os resultados obtidos mostram que a
 4 mistura da fase de óxido de ferro prejudica o processo de adsorção. Entretanto, o
 5 material resultante é formado pela fase de óxido de ferro finamente dispersa em matriz
 6 zeolítica, aumentando assim a capacidade de geração de espécies radicalares para
 7 degradação de moléculas orgânicas como visto no processo foto-Fenton (Tabela 9).

8 Tabela 9 Eficiência de remoção de azul de metileno na concentração de 40 ppm em 150 minutos de
 9 reação

Amostra	Fotocatálise ⁽¹⁾	Fenton ⁽²⁾	Foto-Fenton ⁽²⁾
	----- Eficiência de Remoção/%m/m -----		
Controle	10,04	13,9	85,1
LTA	19,59	20,0	95,6
Zeo3Fe	36,59	41,0	98,1
Zeo5Fe	42,94	25,8	96,4

10 (1) 150 minutos de reação; (2) 60 minutos de reação

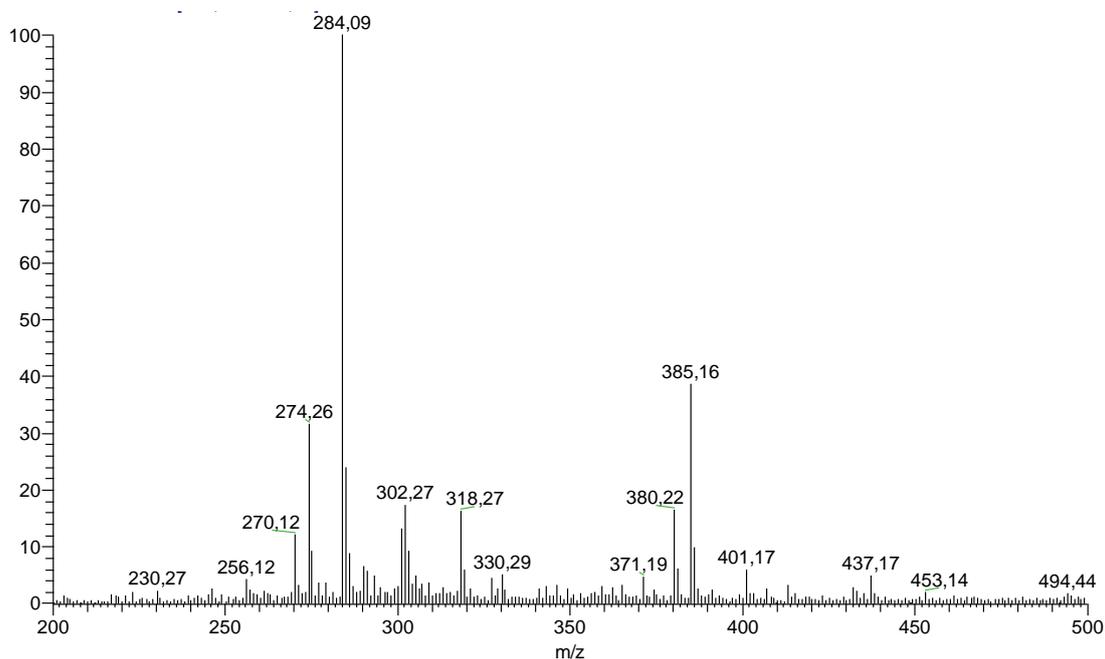
11

12 Espectroscopia de massas

13 A atividade catalítica da amostra Zeo3Fe foi comprovadamente superior as
 14 demais amostras. Por essa razão os produtos das suas reações nos processos de
 15 fotocatalise e foto-Fenton heterogêneo foram selecionados para investigação, por
 16 espectroscopia de massas, do mecanismo de degradação do corante azul de metileno.

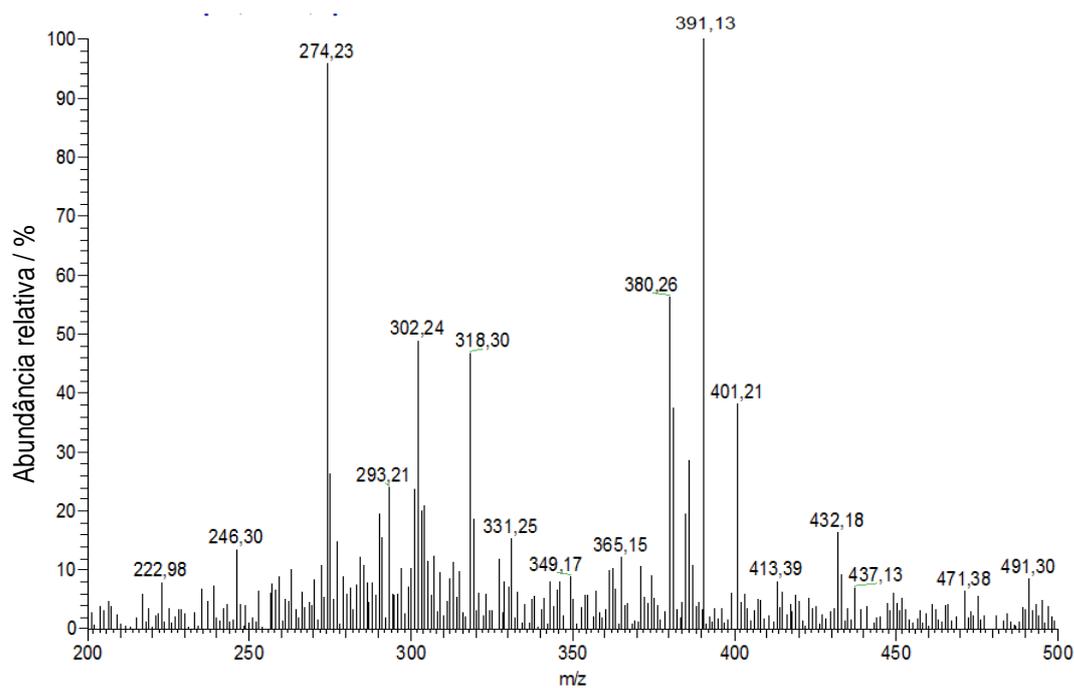
17 A Figura 41 mostra o espectro do produto da reação de fotocatalise após 90 min
 18 de reação. O cátion azul de metileno é responsável pelo pico em $m/Z = 284$. O pico em
 19 $m/Z = 385$ é devido à sucessivas hidroxilações nos anéis aromáticos da molécula azul
 20 de metileno. Essas hidroxilações devem-se à geração de radicais $HO\bullet$ pela ação do

- 1 óxido de ferro/zeólita + $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$. Entretanto mesmo após 150 min de reação o pico
- 2 $m/Z = 284$ ainda é intenso, evidenciando que ainda há muito corante no meio.



- 4 Figura 41 Espectro de massas-ESI modo positivo para o produto da reação de fotocatalise de azul de
- 5 metileno a uma concentração de 40 ppm utilizando Zeo5Fe como catalisador

- 6 A Figura 42 mostra o espectro do produto da reação do processo foto-Fenton
- 7 heterogêneo do catalisador Zeo3Fe após 60 min de reação. Nesse espectro não se
- 8 observa mais o pico $m/Z = 284$, característico do cátion azul de metileno. É possível
- 9 observar vários outros picos de $m/Z = 302, 318, 380$ e 385 . Isso sugere que o sistema
- 10 foto-Fenton heterogêneo tende à completa mineralização do corante.

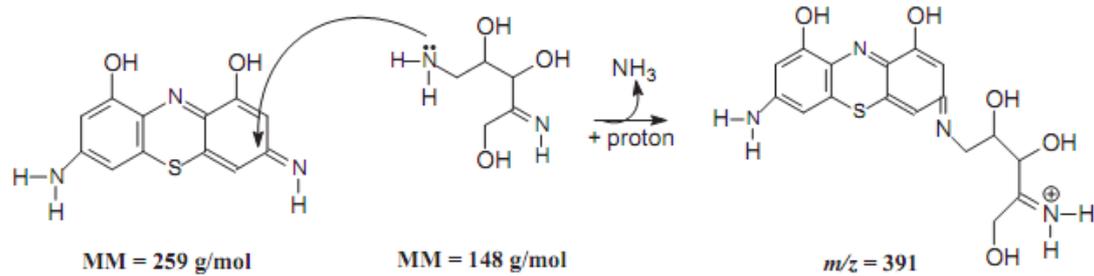


1

2 Figura 42 Espectro de massas-ESI modo positivo para o produto da reação de foto-Fenton heterogêneo de
 3 azul de metileno a uma concentração de 40 ppm utilizando Zeo5Fe como catalisador

4 A não detecção do pico $m/Z = 284$ após 60 min indica que o material Zeo3Fe
 5 possui uma boa atividade catalítica nessas condições de reação. De fato, o processo
 6 foto-Fenton tende a apresentar melhores resultados quando comparado aos outros
 7 processos estudados.

8 Segundo Pinto e colaboradores (2012), o pico de $m/Z = 391$ é resultado da
 9 reação entre dois subprodutos da reação de degradação da molécula de azul de metileno.
 10 Uma rota proposta é a reação entre o fragmento $m/Z = 259$ com fragmento $m/Z = 148$
 11 com liberação de amônia (Figura 43).



1

2 Figura 43 Mecanismo proposto para formação da espécie $m/z = 391$ a partir dos intermediários da reação
 3 de degradação Adaptado de (PINTO, I. S. X. *et al.*, 2012)

4

5

1 **6. Conclusão**

2 Foram utilizadas duas fontes distintas de caulinita (amostras A1P e A2P),
3 observando-se que a obtenção de fase zeolítica com um grau de cristalinidade apreciável
4 é possível somente com uma pureza ≥ 90 % de caulinita no caulim. Também deve ser
5 observado o grau de desordem estrutural do material de partida.

6 A síntese e dopagem zeolítica são processos complexos que necessitam do
7 controle minucioso de seus parâmetros reacionais (tempo, temperatura, pH, pressão e
8 razão molar). A mudança de um desses parâmetros é capaz de conduzir à obtenção de
9 diferentes fases cristalinas. A conversão de caulinita em zeólita foi alcançada
10 realizando-se a fusão alcalina previamente à fusão hidrotérmica. O tempo de
11 envelhecimento do gel de síntese (≥ 24 h) se mostrou um fator determinante para a
12 obtenção da zeólita tipo A. O processo de dopagem da zeólita tipo A apresentou
13 dificuldades na estabilização do produto final. A inserção do nitrato de ferro provocou
14 perturbação no sistema reacional levando a formação de outras fases zeolíticas. A
15 zeólita mais estável ao fim do processo de dopagem foi a cancrinita (CAN), que pode
16 ser compreendida como uma fase resultante de sucessivas transformações da zeólita A.

17 No geral, foram obtidas cinco fases zeolíticas (LTA, SOD, FAU, GIS e CAN)
18 partindo da caulinita como matéria-prima. O presente trabalho deixa evidente a
19 necessidade de se adquirir um sistema reacional mais preciso para o controle dos
20 parâmetros reacionais.

21 Os resultados de IV-FT, DRX e Mössbauer apontam a evidência de substituição
22 isomórfica de Fe^{3+} nos sítios octaédricos de Al na caulinita. Esse fato é apoiado pela
23 evolução pedogenética dos solos intensamente intemperizados da região amazônica.
24 Entretanto não foi possível quantificar com precisão o grau de substituição.

1 Os produtos finais do processo de dopagem resultaram em um compósito
2 Fe₂O₃/zeólita. A fase de ferro encontra-se finamente dispersa e em escala nanométrica.
3 Os compósitos com 3 e 5 % de ferro mostram boa atividade catalítica em POA's, em
4 especial o material com 3 % que removeu 99 % do corante azul de metileno em uma
5 concentração de 40 ppm em 60 minutos de reação no processo Foto-Fenton.

6 Os processos oxidativos avançados (POA) são uma opção eficiente para a
7 remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. O processo Foto-Fenton mostrou
8 maior poder oxidativo pela combinação da geração *in situ* de radicais HO• e HOO• por
9 via fotocatalítica e decomposição de H₂O₂.

10 Fotocatalisadores a base de zeólitas mostram grande potencial na aplicação nos
11 processos POA. A possibilidade de dopar esses materiais e gerar catalisadores eficientes
12 com a dupla função de adsorver e degradar a molécula alvo abre portas para o
13 desenvolvimento de novos materiais.

14

1 **7. Sugestão para trabalhos futuros**

- 2 • Estudar o efeito da cristalinidade da caulinita na obtenção de fases zeólitas
- 3 • Modificar o gel de síntese acrescentando fonte externa de sílicio e/ou alumínio
- 4 para obtenção de diferentes fases zeolíticas
- 5 • Estudar o efeito do pH, tempo, temperatura e pressão na obtenção de zeólitas
- 6 utilizando caulinita como material precursor.
- 7 • Utilizar agentes direcionadores e agentes complexantes durante a síntese
- 8 zeolítica.
- 9 • Dopar as zeólitas com outros cátions metálicos e estudar sua atividade catalítica
- 10 em processos de oxidação avançada
- 11 • Estudar a atividade catalítica dos materiais sintéticos frente a outras moléculas
- 12 orgânicas nos processos de oxidação avançada

13

14

1 8. Referências bibliográficas

- 2 ANTONIC, T.; BRONIC, J.; KRALJ, D.; SUBOTIC, B.; KOSANOVIC, C. Chemically
3 controlled particulate properties of zeolites : Towards the face-less particles of
4 zeolite A . Part 1 . Influence of the batch molar ratio $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$ on the size and
5 shape of zeolite A crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 137, p.
6 72-82, 2011.
- 7 APARICIO, P.; GALAN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index
8 Measurements. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 12-27, 1999.
- 9 BARNES, M. C.; ADDAI-MENSAH, J.; GERSON, A. R. The mechanism of the
10 sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor.
11 **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, p. 287-302, 1999.
- 12 BENALIOUCHE, F.; BOUCHEFFA, Y. NH_3 -TPD and FT-IR spectroscopy of
13 pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X
14 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 80-88, 2008.
- 15 BRAATEN, O.; KJEKSHUS, A.; KVANDE, H. The possible reduction of alumina to
16 aluminum using hydrogen. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials**
17 **Society**, p. 47-53, 2000.
- 18 CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X.-Z. Synthesis and photocatalytic activity of
19 ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**,
20 v. 87, p. 1-14, 2012.
- 21 CHENG, H.; YANG, J.; LIU, Q.; ZHANG, J.; FROST, R. L. A spectroscopic
22 comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite —
23 A mid-infrared and near-infrared study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular**
24 **and Biomolecular Spectroscopy**, v. 77, n. 4, p. 856-861, 2010.
- 25 COEY, J. M. D.; CUGAT, O.; McCAULEY, J. & FABRIS, J. D. A portable soil
26 magnetometer. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, p. 25-30, 1992.
- 27 COSTA, C.; LOPES, J. M.; LEMOS, F.; RAMOA, F. Activity – acidity relationship in
28 zeolite Y - Part 2. Determination of the acid strength distribution by temperature
29 programmed desorption of ammonia. **Journal of Molecular Catalysis A:**
30 **Chemical**, p. 221-231, 1999a.
- 31 COSTA, C.; LOPES, J. M.; LEMOS, F.; RAMOA, F. Activity – acidity relationship in
32 zeolite Y Part 3 -. Application of Bronsted type equations “. **Journal of**
33 **Molecular Catalysis A: Chemical**, p. 233-238, 1999b.
- 34 DE RICHTER, R.; CAILLOL, S. Fighting global warming: The potential of
35 photocatalysis against CO_2 , CH_4 , N_2O , CFCs, tropospheric O_3 , BC and other
36 major contributors to climate change. **Journal of Photochemistry and**
37 **Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 1, p. 1-19, 2011.

- 1 DEPLA, A.; VERHEYEN, E.; VEYFEYKEN, A; GOBECHIYA, E; HARTMANN, T;
2 SCHAEFER, R; MARTENS, J; KIRSCHHOCK, A. Zeolites X and A
3 crystallization compared by simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray diffraction.
4 **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, n. 30, p. 13730-7, 2011.
- 5 DZWIGAJ, S.; CHE, M. Toward redox framework single site zeolite catalysts.
6 **Catalysis Today**, v. 169, n. 1, p. 232-241, 2011.
- 7 ERMOSHIN, V. A.; SMIRNOV, K. S.; BOUGEARD, D. *Ab initio* study of the initial
8 steps of hydrothermal zeolite synthesis and of sol-gel processes. **Journal of**
9 **molecular structure (theochem)**, v. 1280, n. 96, 1997.
- 10 GARDOLINSKI, J. E.; PAIVA, H.; FILHO, M. Comportamento térmico da caulinita
11 hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.
- 12 GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste
13 Gulbenkian, 1988. p. 457.
- 14 GONZALEZ-OLMOS, R.; HOLZER, F.; KOPINKE, F.; GEORGI, A. Indications of
15 the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing
16 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1-2, p. 44-53, 2011.
- 17 HAN, S.; SCHMITT, K. D.; SCHRAMM, S. E; REISCHAMN, P. T; SHIHABI, D. S e
18 CHANG, C. D. Isomorphous Substitution of Boron into Zeolites ZSM-5 and Y
19 with aqueous NH_4BF_4 . **Journal of Physical Chemistry**, p. 4118-4124, 1994.
- 20 HASHIMOTO, S. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and
21 feedback from photochemistry to zeolite science. **Journal of Photochemistry**
22 **and Photochemistry Reviews**. v. 4, p. 19-49, 2003.
- 23 HELLER-KALLAI, L; LAPIDES, I. Reactions of Kaolinites and metakaolinites with
24 NaOH – comparison pf diferente samples (part 1). **Applied Clay Science**, v. 35,
25 p. 99 – 107, 2007.
- 26 HINCKLEY, D. N. Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of
27 Georgia and South Carolina. **Clays and Clay Minerals**, v. 2, p. 229-235, 1963.
- 28 HUGHES, J. C.; BROWN, G. A. Crystallinity index for soil kaolins and its relation to
29 parent roch, climate, and soil maturity. **Journal of Soil Science**, v. 30, p. 557-563,
30 1979.
- 31 IKEDA, T.; IZUMI, F.; KODAIRA, T.; KAMIYAMA, T. Structural study of sodium-
32 type zeolite LTA by combination of rietveld and maximum-entropy methods.
33 **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 12, p. 3996-4004, 1998.
- 34 IZA. Internacional Zeolite Association. Disponível em [http://www.iza-](http://www.iza-structure.org/databases/)
35 [structure.org/databases/](http://www.iza-structure.org/databases/). Último acesso, Fevereiro, 2013.
- 36 KO, Y. S.; AHN, W. S. Isomorphous substitution of Fe^{3+} in zeolite LTL. **Microporous**
37 **and Mesoporous Materials**, v. 2, n. 9, p. 131 -140, 1996.

- 1 KOPRIVANAC, N.; LOCKE, B. R.; PAPIÉ, S; LONCARIÉ, B. A; VUJEVIC, D;
2 LAZAREVIC, Z. Effect of zeolites in aops for dye wastewater treatment. **Studies**
3 **in surface science and catalysus**, v. 154, p. 2548-2554, 2004.
- 4 LOIOLA, A R.; ANDRADE, J. C. R. A; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. DA.
5 Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal
6 method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and**
7 **Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 34-9, 2012.
- 8 LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 5ª Ed. 527p. Editora Edgar Blücher.
9 2000.
- 10 LUNA, F.; SCHUCHARDT, U. MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM
11 CATÁLISE. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- 12 MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para**
13 **aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. [S.l.]: Universidade
14 Federal de Minas Gerais, Tese de doutorado, 2008.
- 15 MAIA, A. A. B; SALDANHA, E; ANGÉLICA, R. S; SOUZA, C. A. G; NEVES, R. F.
16 Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**.
17 V. 53, p. 319 – 324.
- 18 MELO, V.F; WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In.: ALLEONI, L.R.F.; e MELO, V.F.
19 (Eds) **Química e mineralogia do solo: Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade
20 Brasileira de Ciência do Solo, p. 126-164, 2009.
- 21 MINCRYST. Crystallographic and crystallochemical database for minerals and their
22 structural analogues. Disponível em <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>.
23 Acessado em Fevereiro, 2013.
- 24 MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of
25 semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting.
26 **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 1326-1337, 2007.
- 27 MUSIC, S.; ŠTAJDOHAR, J.; RISTIC, M. The effect of experimental conditions on the
28 microstructure of hematite particles precipitated by the forced hydrolysis of FeCl₃
29 solutions. **Journal of molecular structure**, p. *in press*, 2012.
- 30 NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal**
31 **of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3,
32 p. 169-189, 2012.
- 33 NEAL, M. & WORRAL, W. E. Mineralogy of fireclays, Part I, The crystallinity of
34 kaolinites in fireclays. **Transactions and Journal of the British Ceramic**
35 **Society**, v. 76, n. 3, p. 57-61, 1977.
- 36 NEUHOFF, P. S.; STEBBINS, J. F. A solid solution model for Si–Al substitution in
37 disordered FAU and LTA zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.
38 49, p. 139-148, 2002.

- 1 NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; BANAN, Z. A comparison between the efficiency of
2 CdS nanoparticles/zeolite A and CdO/zeolite A as catalysts in photodecolorization
3 of crystal violet. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p. 146-151, 2011.
- 4 NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; MOEINIRAD, S. Heterogeneous photocatalytic
5 degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. **Desalination**, v. 273, n. 2-
6 3, p. 248-257, 2011.
- 7 NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; RENATA, M.; SILVA, A. Fundamentos e
8 aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30,
9 n. 2, p. 400-408, 2007.
- 10 OHTANI, B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a
11 scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C:
12 Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157-178, 2010.
- 13 PAOLA, A. DI; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of
14 photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous
15 Materials**, v. 211-212, p. 3-29, 2012.
- 16 PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and
17 Fentonlike reactions – a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285-302, 2012.
- 18 PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e
19 alumínio: Aplicação em fotocatalise**. [S.l.]: Universidade Federal do Rio Grande
20 do Sul, Dissertação de Mestrado. 2009.
- 21 PINTO, I. S. X.; PACHECO, P. H. V. V.; COELHO, J. V.; LOREÇON, E.; ARDISSON,
22 J. D.; FABRIS, J. D.; SOUZA, P. P.; KRAMBROCK, K. W. H.; OLIEIRA, L. C. A.;
23 PEREIRA, M. C.. Nanostructured δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for
24 the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-
25 120, p. 175-182, 2012.
- 26 PINTO, R. R.; BORGES, P.; LEMOS, M. A. N. D. A.; LEMOS, F. Correlating NH₃ -
27 TPD and 1H MAS NMR measurements of zeolite acidity: proposal of an acidity
28 scale. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 39-46, 2005.
- 29 PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J.; SOUKAL, F;
30 OPRAVIL, T. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of
31 kaolinite: The thermogravimetric study. **Thermochimica Acta**, v. 501, n. 1-2, p.
32 24-29, 2010a.
- 33 PTÁČEK, P.; KUBÁTOVÁ, D.; HAVLICA, J.; BRANDSTETR, J.; SOUKAL, F;
34 OPRAVIL, T. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition
35 of kaolinite by thermogravimetric analysis. **Powder Technology**, v. 204, n. 2-3, p.
36 222-227, 2010b.
- 37 QTAITAT, M. A.; AL-TRAWNEH, I. N. Characterization of kaolinite of the Baten El-
38 Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta: Part
39 A**, v. 61, p. 1519-1523, 2005.

- 1 RÍOS, C. A; WILLIAMS, C. D; FULLEN, M. A. Nucleation and growth history of
2 zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay**
3 **Science**. v. 42, p. 446 – 454, 2009.
- 4 ROCHA, J.; KLINOWSKI, J.; ADAMS, J. M. Synthesis of Zeolite Na-A from
5 Metakaolinite Revisited. **Journal of the Chemical Society: Faraday**
6 **Transactions**, v. 87, n. 18, p. 3091-3097, 1991.
- 7 SATHUPUNYA, M.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Na-A (LTA) zeolite
8 synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques.
9 **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 8, p. 1293-1303, 2003.
- 10 SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. Nova York:
11 VCH, 1991. p. 137.
- 12 SHERMAN, J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves.
13 **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3471-3478, 1999.
- 14 UGAL, J. R.; HASSAN, K. H.; ALI, I. H. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi
15 kaolin: Characterization and properties measurements. **Journal of the**
16 **Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 9, n. 1, p.
17 2-5, 2010.
- 18 WANG, P. F.; LI, Z. H.; ZHU, Y. M. Research on the direct doping effect of silicon on
19 cubic boron nitride ceramics by UV–Vis diffuse reflectance. **Materials**
20 **Chemistry and Physics**, v. 123, p. 356-359, 2010.
- 21 YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S. Microwave-assisted versus
22 conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. **Microporous and**
23 **Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 527-534, 2008.
- 24 ZANARDI, S.; BELLETTATO, M.; GUIDETTI, S. *et al.* Incorporation of germanium
25 and boron in zeolite chabazite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168,
26 p. 164-170, 2013.
- 27 ZHANG, G.; CHOI, W.; KIM, S. H.; HONG, S. B. Selective photocatalytic degradation
28 of aquatic pollutants by titania encapsulated into FAU-type zeolites. **Journal of**
29 **Hazardous Materials**, v. 188, n. 1-3, p. 198-205, 2011.
- 30 ZHU, G.; QIU, S.; YU, J; SAKAMOTO, Y; XIAO, F; XU, R; TERASAKI, O.
31 Synthesis and Characterization of High-Quality Zeolite LTA and FAU Single
32 Nanocrystals Since Milton synthesized zeolites by means of hydro- thermal
33 treatment of alkaline aluminosilicate gels in the 1940s , 1 more than a hundred
34 different kinds of zeolites. **Communications**, v. 4756, n. 18, p. 1483-1486, 1998.
- 35