



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

LUIZ THIAGO VASCONCELOS DA SILVA

**ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO ZEÓLITA 4A SINTÉTICA:
EFEITO DAS CINZAS VOLANTES DO CARVÃO COMO FONTE DE ALUMÍNIO E
SILÍCIO.**

FORTALEZA-CE

2019

LUIZ THIAGO VASCONCELOS DA SILVA

ADSORÇÃO DE IONS METÁLICOS UTILIZANDO ZEÓLITA 4A SINTÉTICA: EFEITO
DAS CINZAS VOLANTES DO CARVÃO COMO FONTE DE ALUMÍNIO E SILÍCIO.

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientador: Ms. Antônia Mayza de Morais França

Fortaleza-CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S581a Silva, Luiz Thiago Vasconcelos da Silva.
ADSORÇÃO DE IONS METALICOS UTILIZANDO ZEÓLITA 4A SINTÉTICA: EFEITO DAS CINZAS VOLANTES DO CARVÃO COMO FONTE DE ALUMINIO E SILICIO. / Luiz Thiago Vasconcelos da Silva Silva. – 2019.
53 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento..
Coorientação: Prof. Me. Ms. Antônia Mayza de Moraes França.
1. Adsorção de metais. 2. Cinzas volantes do carvão. 3. Zeólita.. I. Título.

CDD 540

LUIZ THIAGO VASCONCELOS DA SILVA

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS UTILIZANDO ZEÓLITA 4A SINTÉTICA: EFEITO
DAS CINZAS VOLANTES DO CARVÃO COMO FONTE DE ALUMÍNIO E SILÍCIO.

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Antônia Mayza, de Moraes França
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Gadelha de Oliveira
Universidade de Fortaleza (Unifor)

À Deus, por me permitir lutar todo dia.

Aos meus pais, Leonildes Joaquim e Maria
Girlane, por sempre me apoiarem nos meus
objetivos.

Aos meus irmãos, Thiego, Tamires e Leornado,
ao meu primo, Rodney e a minha família, por
todo o companheirismo e apoio.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e pela força para batalhar cada dia e a coragem para nunca desistir dos desafios.

À minha família, por todo apoio e toda confiança disposta em mim, em especial, aos meus avós, Maria Geralda, Antônio Cirilo, Severina e Luiz, por tudo, aos meus pais, Leonildes Joaquim e Maria Gírlane, a quem eu devo tudo, aos meus irmãos, Tamires, Thiego e Leornado, pelo companheirismo, ao meu primo Rodney, por todo apoio e amizade e ao meu grande amigo Lucas, por anos de amizade.

Ao meus companheiros e amigos do PET e da UFC, especialmente, Herllan, Pablllo, Gabriele, Clara, Tairone, Dalton, Gabriel, Iago, Tiago, Leticia, Nandressa, Eduardo, Victor Hugo e Tulio. A todos os meus amigos, por compartilharem comigo na vida acadêmica e fora dela, momentos felizes e difíceis, Álvaro, Clinton e Jair. Aos colegas do Grupo LAT, Hélio, Daniel, Rouse, Jhonysson, Joaquim, Mayza, Carla, Breno e Lucas. Aos companheiros de laboratório (LabPOA), Juliene, Jefferson, Eliezer, Larissa, Liana, Mikaely, Nayara e Ribeiro.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela excelente orientação e por todos os anos de confiança e companheirismo e por todas as oportunidades.

À Ms. Antônia Mayza, de Moraes França, pelos ensinamentos e contribuições oferecidas na minha formação e nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. André Gadelha de Oliveira, a quem eu devo muito, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões e por acreditar em mim para trabalhar ao lado nos meus primeiros passos dentro laboratório de pesquisa.

Ao Ms. Armando Diego Lima de Freitas, por toda sua contribuição na síntese e caracterização dos materiais.

Aos professores que contribuíram para a realização desse trabalho. Ao professor Adonay Loiola, por fornecer os reatores e os reagentes utilizados no processo de síntese do adsorvente e pelas contribuições em geral, principalmente, na parte de caracterização do material.

Aos laboratórios parceiros que contribuíram com a síntese dos materiais, Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) e com algumas medidas de caracterização, Laboratório de Raios-X (LRX) e Central Analítica.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e CAPES e Funcap pelo fomento nos projetos que fizeram com que esse projeto tenha se concretizado.

“You can’t connect the dots looking forward;
you can only connect them looking backwards.
So you have to trust that the dots will connect
somehow in your future.”

Steve Jobs

RESUMO

A poluição nos corpos hídricos resultante do descarte inadequado de efluentes contaminados com metais tóxicos geram diversos problemas para o meio ambiente. Várias técnicas podem ser utilizadas para remoção desses íons metálicos do meio aquático, sendo o processo de adsorção a técnica tida como a mais eficiente. Nesse processo, faz-se uso de uma diversidade de materiais adsorvente, no qual nesse estudo será dada ênfase a utilização da zeólita 4A. Assim, o presente trabalho visa avaliar a eficiência da zeólita 4A na remoção de íons metálicos, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , em meio aquoso. Para isso, a zeólita 4A foi sintetizada pela rota hidrotérmica partindo duas fontes de precursores, a primeira foi utilizando reagentes padrões (ZA-P) e a outra a cinzas volantes do carvão (ZA), resíduo de uma indústria termelétrica do Estado do Ceará. Ambos os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV, IV e CTC. As duas zeólitas foram conduzidas a testes de adsorção em batelada com solução sintética multielementar dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . Os parâmetros investigados nos experimentos de adsorção, foram o efeito da dosagem, tempo de contato e o equilíbrio de adsorção. A quantificação inicial e final dos íons metálicos nos experimentos de adsorção foram realizados utilizando o equipamento de Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama. Os resultados revelaram na caracterização que ambos os materiais sintetizados apresentaram como fase cristalina majoritária a zeólita 4A. No estudo de dosagem, a massa de 0,10 g apresentou os melhores resultados para ZA-P e ZA, sendo ZA obtentora de melhores resultados de remoção do que ZA-P e o Pb^{2+} detentor da melhor porcentagem de remoção em ambos os materiais, 95% para ZA e 93% para ZA-P. Além disso, observou-se que ZA apresentou menos tempo de contato (10 minutos) quando comparada com ZA-P (50 minutos). No teste de equilíbrio de adsorção o modelo de Langmuir conseguiu modelar quase todos resultados, somente o cátion Zn^{2+} para ZA foi modelado através da expressão de Freundlich. A afinidade dos íons estudados pelos os materiais seguiram a ordem de ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$) para ZA-P e ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) para ZA. Por fim, foi identificado que os materiais estudados possuem o potencial para aplicação como adsorventes de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas e além disso a cinza volante do carvão, pode ser reciclada para obtenção de zeólita.

Palavras-chave: Adsorção de metais, cinzas volantes do carvão, Zeólita.

ABSTRACT

Pollution on water bodies resulting from improper disposal of toxic metal contaminated effluents cause several problems for the environment. Several techniques can be used to remove these metal ions from the aquatic media, the adsorption process being the most efficient technique. In this process, a diversity of adsorbent materials is used, in which the use of zeolite 4A will be emphasized in this study. Thus, the present work aims to evaluate the efficiency of zeolite 4A as adsorbent material for the removal of metallic ions, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , in aqueous media. For this, zeolite 4A was synthesized by the hydrothermal route starting from two sources of precursors, one from standard reagents (ZA-P) and the other from coal fly ash (ZA), a residue from a thermoelectric industry from state of Ceara. Both materials obtained were characterized by XRD, SEM, IV and CTC techniques. The materials were conducted to batch adsorption tests with multi-element synthetic solution of the metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}). The parameters investigated in the adsorption experiments were the effect of dosage, contact time and adsorption equilibrium. It was used Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) for initial and final metal ions quantification. The results revealed in the characterization that both materials presented mainly the crystalline phase corresponding to zeolite 4A. In the dosage test, the weight 0.10 g showed better results for both ZA-P and ZA, however ZA obtained better results than ZA-P for this test, and Pb^{2+} had the best removal percentage in both materials, 95% for ZA and 93% for ZA-P. In addition, at the time of contact, it was observed that ZA entered equilibrium faster (10 minutes) than ZA-P (50 minutes). In the adsorption equilibrium test the Langmuir model was able to model almost all results, only the Zn^{2+} cation for ZA was modeled by Freundlich expression. The affinity of metals for materials followed the order ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$) for ZA-P and ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) for ZA. Finally, it was identified for the studied materials have the potential for application as metal adsorbents Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} in aqueous solutions and the coal fly ash can be recycled to obtain zeolite.

Keywords: Metals Adsorption, Coal Fly Ash, Zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- a) Tetraedro TO ₄ e b) interligação entre os tetraedros através do oxigênio.....	19
Figura 2 - a) Unidade Primária de Construção (PBUs), b) Unidade Secundária de Construção (SUBs) e c) Estrutura porosa.	20
Figura 3 - Representação das unidades constituintes da estrutura da zeólita A.	21
Figura 4 - Exemplos de perfil de Isoterma de adsorção	22
Figura 5 - Resumo do procedimento experimental para a síntese da zeólita ZA-P	28
Figura 6 – Resumo do procedimento experimental para a síntese da zeólita ZA.	28
Figura 7 - Procedimento experimental para o teste de dosagem para ZA-P e ZA.	31
Figura 8 - Procedimento experimental para o teste de tempo de contato para ZA-P e ZA.	32
Figura 9 - Procedimento experimental para as isotermas de adsorção para ZA-P e ZA.	32
Figura 10 - Difratoograma de raios-X para a) ZA-P, b) ZA e c) padrão da zeólita 4A.	34
Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura para a) ZA-P e b) ZA.	35
Figura 12 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr de ZA-P e ZA.	37
Figura 13 - Efeito da dosagem de zeólita ZA e ZA-P na capacidade de adsorção e na remoção do cátion a) Cd ²⁺ , b) Cu ²⁺ , c) Pb ²⁺ e d) Zn ²⁺ (T, ± 28°C; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; solução dos metais, 100 mg L ⁻¹ ; tempo, 120 min.).....	40
Figura 14 - Efeito do tempo de contato na remoção dos íons metálicos a) ZA b) ZA-P (T, ± 28°C; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; solução dos metais, 100 mg L ⁻¹ ; dosagem, 4 g L ⁻¹).	43
Figura 15 - Isoterma de adsorção multielementar para ZA-P dos metais a) Cu ²⁺ b) Cd ²⁺ c) Pb ²⁺ d) Zn ²⁺ (pH=5,0; T, 28 ± 2°C; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; dosagem, 4 g L ⁻¹).	44
Figura 16 - Isoterma de adsorção multielementar para ZA dos metais a) Cd ²⁺ b) Cu ²⁺ c) Zn ²⁺ d) Pb ²⁺ (pH=5,0; T, 28 ± 2°C; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; dosagem, 4 g L ⁻¹).	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).....	18
Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados na síntese do material e nos testes de adsorção. 26	
Tabela 3 - Porcentagem elementar para Si e Al na ZA-P e ZA adquiridos a partir do EDX. ..	36
Tabela 4 - Comparação entre as bandas de absorção no infravermelho para os materiais estudados.	38
Tabela 5 - Principais parâmetros físico-químicos dos cátions metálicos que influenciam no processo de adsorção.	42
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção dos íons (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) na ZA-P, sistema multielementar.	45
Tabela 7- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção dos íons (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) na ZA, sistema multielementar.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBEJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Poluição Ambiental	17
3.2 Cinzas Volantes do Carvão	18
3.3 Zeólita	19
3.4 Adsorção	21
3.4.1 <i>Isoterma de adsorção</i>	22
3.4.1.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	23
3.4.1.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	23
3.5 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Reagentes e Soluções	26
4.2 Síntese da zeólita	27
4.3 Caracterização dos materiais	29
4.3.1 <i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	29
4.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	29
4.3.3 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	29
4.3.4 <i>Capacidade de Troca Catiônica (CTC)</i>	30
4.4 Estudo de Adsorção em Batelada	30
4.4.1 <i>Estudo de dosagem</i>	30
4.4.2 <i>Estudo do Tempo de Contato</i>	31
4.4.3 <i>Isoterma de Adsorção</i>	32
4.5 Determinação de Íons Metálicos	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Caracterização dos materiais	34
5.1.1 <i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	34
5.1.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	35
5.1.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	37
5.1.4 <i>Capacidade de Troca Catiônica (CTC)</i>	38
5.2 Estudo de Adsorção em batelada	39
5.2.1 <i>Estudo de dosagem</i>	39
5.2.2 <i>Estudo do Tempo de Contato</i>	41

5.2.3 Isoterma de adsorção	44
4 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de efluentes contendo metais e outros poluentes pode levar a serias consequências para vários ecossistemas. Indústrias, tais como a de construção de baterias, galvanoplastia, papel, curtumes, têxteis, pesticidas e tingimento, descarregam efluentes que contêm metais pesados nos ecossistemas aquáticos (UPADHYAY; PANDEY; PARDEEP, 2017).

Nesse sentido, a preocupação com a contaminação de corpos aquáticos com metais tem aumentado, devido sua alta toxicidade e seus efeitos negativos no meio ambiente e na saúde pública (FANG *et al.*, 2018). Esses metais em meio aquoso possuem comportamento não-biodegradável, bio-acumulativo e recalcitrante, ocasionando doenças graves (VISA, 2016; WEN *et al.*, 2019). Além disso, a ingestão de metais tóxicos gera problemas eminentes à saúde dos seres humanos, como vômitos, náuseas, anemia, distúrbios no sistema nervoso central, cólicas estomacais, irritações na pele, convulsões, câncer e etc. (SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008; UPADHYAY; PANDEY; PARDEEP, 2017).

Desse modo, dentre as várias tecnologias desenvolvidas para a remoção de poluentes metálicos, os métodos mais eficientes para tratamento de água residual são baseados em processos de adsorção (CHOI; YU; KIM, 2016; FANG *et al.*, 2018). Sendo, a adsorção definida como uma operação de transferência de massa, a qual certos sólidos possuem a habilidade de concentrar na sua superfície certas quantidades de substâncias (íons ou moléculas) existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação desses componentes dos fluidos (KAST, 1985). Tais sólidos são conhecidos como adsorventes, e possuem uma área superficial alta para favorecer o processo de adsorção. Nesse sentido, geralmente os materiais utilizados como adsorventes são sólidos com cavidades ou poros (RUTHVEN, 1984).

Dentre os principais adsorventes aplicados no processo de adsorção, destacam-se as zeólitas, pois essas possuem propriedades interessantes para aplicações em adsorção (BANDURA *et al.*, 2016).

Zeólitas são estruturas microporosas de aluminossilicatos cristalinos hidratados com redes tridimensionais de compartilhamento de cantos tetraedro $[TO_4]$, no qual T, geralmente, representa silício (Si) ou alumínio (Al) que estão interligados entre uns aos outros através dos átomos de oxigênio (YUNA, 2016). A estrutura composta de puramente de unidades de $[SiO_4]$ é neutra. No entanto, quando Al com carga $3+$ é um substituto isomorfo do Si com carga $4+$, a estrutura torna-se negativamente carregada, que é compensada eletronicamente por cátions

extraestruturais (Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}), conduzindo à sua capacidade de troca de cátions (YUNA, 2016).

As zeólitas podem ser sintetizadas por diferentes métodos, dentre os quais destaca-se a síntese hidrotérmica que consiste da adição de precursores à base de Si e Al a um agente mineralizante, usualmente hidróxidos de metais alcalinos (FEIJEN; MARTENS; JACOBS, 1994). Desse modo, dentre as fontes de Si e Al para a síntese da zeólita, a cinzas volantes do carvão mostra-se como uma ótima alternativa, pois essa apresenta teores altos de sílica e alumina (AHMARUZZAMAN, 2010; ALQADAMI *et al.*, 2017).

A reciclagem das cinzas volantes é bastante importante já que grandes quantidades desse resíduo é descartado em lagoas e aterros sanitários, tornando esse subproduto um agente de poluição da água e do solo, além de perturbar os ciclos ecológicos e provocar riscos ambientais (AHMARUZZAMAN, 2010; TEMUJIN *et al.*, 2019).

Desse modo, esse trabalho tem como objetivo o estudo da aplicação de zeólita 4A como adsorvente para o processo de adsorção de cátions metálicos em solução aquosa (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}). Além disso, verificar o emprego da zeólita 4A advinda das cinzas volantes de indústrias termelétricas como fonte de precursores para a síntese desse material, visando a reciclagem desse resíduo, e comparar com a eficiência da zeólita padrão, essa a partir de reagentes padrões.

2 OBEJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar e comparar a adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em meio aquoso usando zeólita 4A produzida por distintos materiais de partida.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar zeólita 4A por via hidrotérmica utilizando diferentes materiais de partida e verificar o efeito da utilização de cinzas volantes do carvão como fonte de sílica e alumina;
- Caracterizar as zeólitas obtidas utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC);
- Estudar o efeito da dosagem na adsorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em ambos os materiais;
- Determinar o tempo de equilíbrio em sistema multielementar dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , em batelada, para ambos os materiais;
- Avaliar o equilíbrio de adsorção aplicando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para ambos os materiais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poluição Ambiental

Com o advento da revolução industrial o assunto poluição ambiental e a remediação da água, do solo e do ar tornaram-se importantes quando trata-se do desenvolvimento dos países e de suas industrializações (LU; ASTRUC, 2018).

A industrialização nos países em desenvolvimento causou degradação ambiental devido à liberação de metais pesados e outros poluentes no ecossistema. Indústrias, tais como a de construção de baterias, galvanoplastia, papel, curtumes, têxteis, pesticidas e tingimento, descarregam efluentes que contêm metais pesados nos ecossistemas aquáticos (UPADHYAY; PANDEY; PARDEEP, 2017).

Nesse sentido, a preocupação com a contaminação de corpos aquáticos com metais tem aumentado, devido sua alta toxicidade e seus efeitos negativos no meio ambiente e na saúde pública (FANG et al., 2018). Estes metais pesados, não biodegradáveis e de natureza tóxica, consistem de cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e cádmio (Cd) e causam muitos problemas relacionados com a saúde humana (UPADHYAY; PANDEY; PARDEEP, 2017).

Os metais quando lançados em sistema hídricos, podem gerar alto risco de toxicidade, já que esses uma vez em meio aquoso, adquirem forma iônica hidratada altamente reativa, em relação à sua forma elementar, que pode ser rapidamente absorvido pelos organismos vivos e gerar desregulações em processos enzimáticos. Além disso, mesmo em baixas concentrações em meio aquoso possuem comportamento não-biodegradável, bioacumulativo e recalcitrante, ocasionando doenças graves (VISA, 2016; WEN *et al.*, 2019)

A ingestão de metais tóxicos gera problemas eminentes à saúde dos seres humanos, como vômitos, náuseas, anemia, distúrbios no sistema nervoso central, cólicas estomacais, irritações na pele, convulsões, câncer e etc. (SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008; UPADHYAY; PANDEY; PARDEEP, 2017).

Os padrões de lançamentos de efluentes, inclusive aqueles contendo metais, foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011). Os valores de concentração máxima permitida para descarte foram despostos na Tabela 1.

Tabela 1- Valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total (As)	0,5 mg L ⁻¹
Cádmio total (Cd)	0,2 mg L ⁻¹
Chumbo total (Pb)	0,5 mg L ⁻¹
Cobre dissolvido (Cu)	1,0 mg L ⁻¹
Cromo hexavalente (Cr ⁶⁺)	0,1 mg L ⁻¹
Cromo trivalente (Cr ³⁺)	1,0 mg L ⁻¹
Estanho total (Sn)	4,0 mg L ⁻¹
Ferro dissolvido (Fe)	15,0 mg L ⁻¹
Mercúrio total (Hg)	0,01 mg L ⁻¹
Níquel total (Ni)	2,0 mg L ⁻¹
Zinco total (Zn)	5,0 mg L ⁻¹

Fonte: (CONAMA, 2011)

3.2 Cinzas Volantes do Carvão

Devido à crescente demanda por energia em todo o mundo, grandes quantidades de cinzas volantes são descarregadas diariamente como um subproduto da combustão do carvão das usinas termelétricas (YAO *et al.*, 2015). A produção anual atual de cinzas volantes do carvão em todo o mundo é estimada em cerca de 780 milhões de toneladas (TRIPATHY *et al.*, 2019).

No entanto, cerca de apenas 20% das cinzas volantes produzidas são utilizadas para outros fins como para a aplicação no setor de construção civil, sendo a outra fração descartada em lagoas e aterros sanitários, tornando esse subproduto um agente de poluição da água e do solo, além de perturbar os ciclos ecológicos e provocar riscos ambientais (AHMARUZZAMAN, 2010; TEMUJIN *et al.*, 2019).

Visando a reciclagem ou o descarte adequado das cinzas volantes e outros resíduos industriais e assim a diminuição da poluição desses no meio ambiente, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas em todo mundo (YAO *et al.*, 2015).

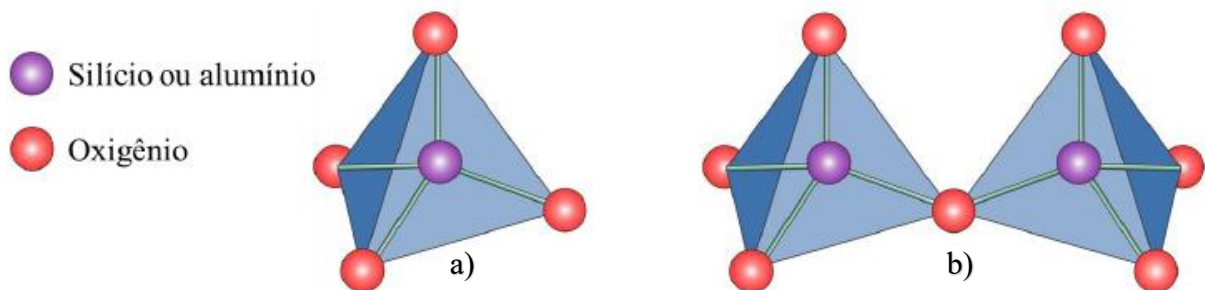
Nesse sentido, dentre as inúmeras aplicações das cinzas volantes, destaca-se a aplicação desse resíduo na indústria do cimento (CHO; JUNG; CHOI, 2019), concreto (SOSOI *et al.*, 2018), tratamento de asfalto (SARIDE *et al.*, 2015) e síntese de zeólitas (KOSHY; SINGH, 2016). Desse modo, a conversão das cinzas volantes em zeólitas é uma possível

alternativa para a reciclagem desse resíduo, uma vez que esse apresenta teores altos de sílica e alumina, componentes base para a formação de materiais porosos como a zeólita (AHMARUZZAMAN, 2010; ALQADAMI *et al.*, 2017).

3.3 Zeólita

Zeólitas são estruturas microporosas de aluminossilicatos cristalinos hidratados com redes tridimensionais de compartilhamento de cantos tetraedro $[TO_4]$, no qual T, geralmente, representa silício (Si) ou alumínio (Al) que estão interligados entre uns aos outros através dos átomos de oxigênio (YUNA, 2016). Essas estruturas são conhecidas como unidades primárias de construção, do inglês *Primary Behaviour Units* (PBUs) (BRECK, 1984), conforme é mostrado na Figura 1.

Figura 1- a) Tetraedro TO_4 e b) interligação entre os tetraedros através do oxigênio.



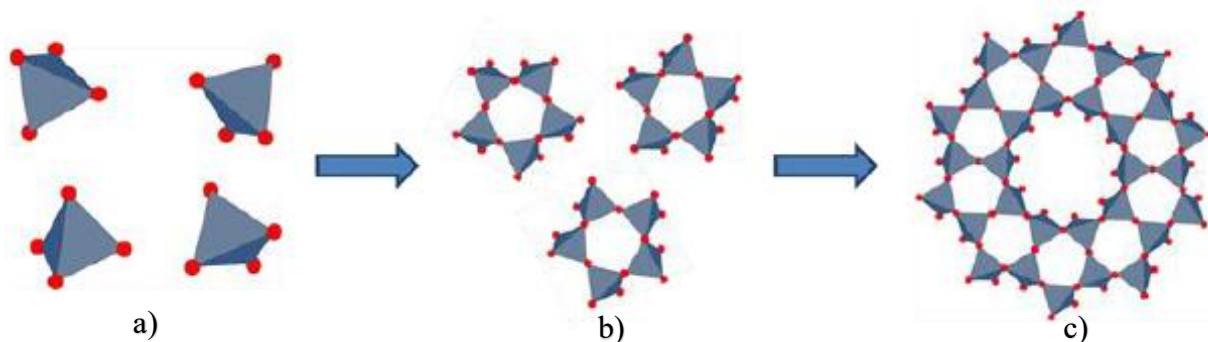
Fonte: (SANTOS, 2019).

A estrutura composta de puramente de unidades de $[SiO_4]$ é neutra. Quando Al com carga $3+$ é um substituto isomorfo do Si com carga $4+$, a estrutura torna-se negativamente carregada, que é compensada eletronicamente por cátions extraestruturais (Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}), conduzindo à sua capacidade de troca de cátions (YUNA, 2016). Desse modo, uma maior proporção de Al^{3+} na estrutura da zeólita resulta em maior capacidade de troca de cátions (BUKHARI *et al.*, 2015).

Os sistemas de canais e gaiolas da zeólita resultam da interação de estruturas secundárias, do inglês *Secondary Behaviour Units* (SBUs), que podem interagir de forma complexa e variável. Tais estruturas se apresentam, por sua vez, em uma variedade de formas, como anéis únicos, anéis duplos, poliedros ou unidades ainda mais complexas (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017).

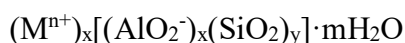
A construção dessa estrutura complexa confere, a zeólita, propriedades interessantes para aplicações diversas, como catálise, peneira molecular e adsorção (BANDURA *et al.*, 2016).

Figura 2 - a) Unidade Primária de Construção (PBUs), b) Unidade Secundária de Construção (SUBs) e c) Estrutura porosa.



Fonte: (SANTOS, 2019).

A zeólita apresenta uma composição química, expressa pela célula unitária (Equação 1), que pode ser representada de seguinte forma (HASHIMOTO, 2003):



1

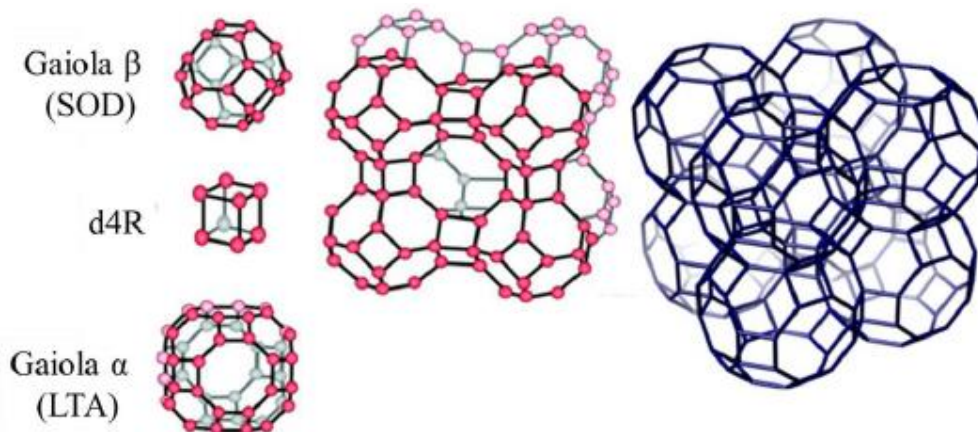
Onde, M um cátion da valência n, x+y é o número total de tetraedros na célula unitária e m é o número de moléculas de água por célula unitária.

Dentre as classificações dos materiais zeolíticos, o diâmetro dos poros é utilizado para diferenciar esses materiais, por exemplo para a zeólita A, esse diâmetro pode variar de 3 Å a 5 Å, sendo o cátion de compensação o agente que define esse tamanho. Quando o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro será 3 Å, sendo a zeólita correspondente nomeada como zeólita 3A. Para o cátion sódio (Na^+), a zeólita é conhecida como zeólita 4A, já que o diâmetro do poro para esse cátion é 4 Å, da mesma forma, quando o cátion é o cálcio Ca^{2+} , o diâmetro de poro é 5 Å e a zeólita é nomeada zeólita 5A (LOIOLA *et al.*, 2008).

A zeólita 4A é sintetizada, geralmente, em solução alcalina sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. A fórmula química de sua célula unitária é representada como $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} \cdot 27H_2O$. A zeólita A de razão Si/Al igual a 1, é um dos sistemas modelo mais amplamente utilizados para estudos de mecanismos de cristalização de zeólitas e cristaliza por auto montagem de gaiolas d4r, gaiolas α (LTA) e gaiolas β (SOD) (BOUAZIZ *et al.*, 2019), conforme mostrado na Figura 3. As cavidades grandes, gaiolas α (LTA), possuem diâmetro de

aproximadamente 24,6 Å e as cavidades menores, gaiolas β (SOD), apresentam diâmetro de cerca de 13,2 Å (BRECK, 1964).

Figura 3 - Representação das unidades constituintes da estrutura da zeólita A.



Fonte: (SANTOS, 2019).

3.4 Adsorção

A adsorção é definida como uma operação de transferência de massa, a qual certos sólidos possuem a habilidade de concentrar na sua superfície certas quantidades de substâncias (íons ou moléculas) existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação desses componentes dos fluidos (KAST, 1985). Nesse sentido, essas espécies que acumulam na superfície do sólido são conhecidas como adsorvato ou adsorbato, e o material sólido conhecido como adsorvente ou adsorbente, sendo a área superficial uma das características principais dessa superfície sólida, já que quanto maior for esta superfície externa, tanto mais favorável será o processo de adsorção. Por isso, geralmente os materiais utilizados como adsorventes são sólidos com cavidades ou poros (RUTHVEN, 1984).

No processo de adsorção, dependendo das naturezas envolvidas, a intensidade pode ser classificada como adsorção física ou química. No primeiro caso, a interação do adsorbato com o adsorvente acontece por forças relativamente fracas que podem ser relacionadas às forças de Van der Waals. No segundo caso, a adsorção acontece da formação de ligações químicas, isto é, envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície do material, resultando em uma interação mais forte que a primeira (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No estudo da aplicação do processo de adsorção vários fatores devem ser levados em consideração, tais como as condições de operação e a natureza do adsorvente e adsorbato. Dentre as principais características do adsorvente podem ser citadas a densidade,

hidrofobicidade/hidrofilicidade, tamanho de poro, a área superficial do material. Por outro lado, os fatores que afetam o adsorbato são a solubilidade, pH, polaridade e tamanho da substância (íon ou molécula). As condições de operação envolvem, principalmente, concentração inicial, tempo de contato, temperatura, pH, dosagem do adsorvente, velocidade de agitação e natureza do solvente (RUTHVEN, 1984; BURAKOV *et al.*, 2018).

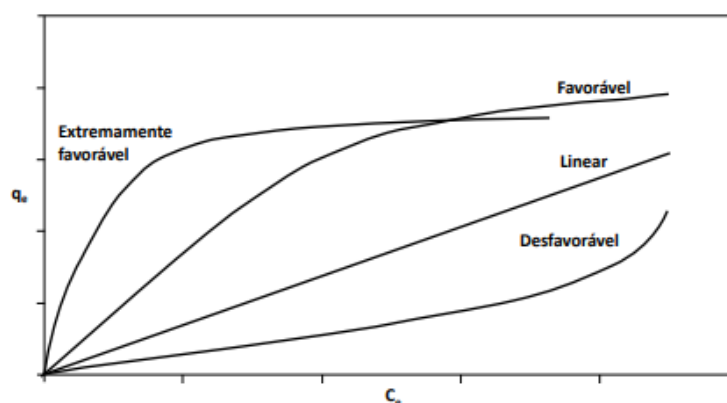
A adsorção é um processo versátil e bastante difundido no estudo para aplicação de remediação de corpos hídricos, sendo esses, por muitas vezes, contaminados com uma ampla gama de poluentes de origem orgânica e inorgânica, tais como metais tóxicos e fármacos. Essas substâncias, geralmente, encontram-se em quantidades traço e possuem resistência a tratamentos convencionais, tais como os biológicos e físico-químicos (CHOI; YU; KIM, 2016; FANG *et al.*, 2018).

3.4.1 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são expressões que correlacionam a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de soluto na fase fluida, em uma dada temperatura constante (COONEY, 1999). As isotermas são formadas através de um estudo de equilíbrio de adsorção, o qual é um requisito essencial para obtenção de informações sobre o processo de adsorção. Quando o equilíbrio de adsorção é alcançado, temos a concentração final da substância (adsorbato) na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), que é calculada segundo a Equação 2, e assim podendo ser obtido o gráfico q_e versus C_e , que revela informações extremamente importantes sobre a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad 2$$

Figura 4 - Exemplos de perfil de Isoterma de adsorção



Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

A isoterma linear nos diz que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e a isoterma desfavorável nos revelam que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente, sendo essa baixa mesmo para uma alta concentração do adsorbato na fase líquida, independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Vários modelos de isoterma são utilizados para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e , dentre os mais comumente utilizados, destacam-se os modelos de Langmuir e Freundlich (KUL; KOYUNCU, 2010).

3.4.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo isotérmico de Langmuir, para ser aplicado, apresenta os seguintes pressupostos dentro do sistema utilizado (LANGMUIR, 1918).

- 1 O adsorbato são adsorvidos em número definido de sítios
- 2 Os sítios possuem energias fixas e equivalentes
- 3 Cada sítio pode comportar apenas um adsorbato
- 4 A adsorção ocorre em monocamada
- 5 Não existe interação dos adsorbatos entre os sítios

Dessa forma, o modelo de Langmuir é representado segundo a Equação 3:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 3$$

Onde, q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L : constante de interação adsorbato/adsorvente (L mg^{-1}); C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.4.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade da espécie adsorvida com a concentração dessa ainda na fase líquida em um modelo com características

empíricas, o que torna esse modelo aplicável a sistemas não ideais, ou seja sistemas com superfície heterogênea do material adsorvente e adsorção em multicamada (MCKAY, 1984).

Segundo a aplicação do modelo, a distribuição de energia para o sítios de adsorção é do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerado no modelo Langmuir, isso implica na característica energética diferente para cada sitio (H.M.F. FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Freundlich pode ser expresso utilizando a Equação 4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4$$

Onde, q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L mg^{-1}); $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície; C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio [$(\text{mg}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$].

O parâmetro $1/n$ pode inferir sobre o perfil de adsorção, sendo uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n, isto é menor valor $1/n$, mais favorável é o processo, o que significa que a interação entre o adsorvente e o adsorbato é forte. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior que a unidade, isso significa que o processo de adsorção é desfavorável, ou seja, o adsorvente ou o adsorbato tem maior interação com o solvente por uma forte atração intermolecular, aos invés da interação entre esses (DELLE SITE, 2001).

3.5 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês Atomic Absorption Spectrometry) é uma técnica fundamentada na medida da intensidade da absorção da radiação eletromagnética, fornecida a partir de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental em comprimento de onda específico para produzir um sinal mensurável, sendo esse sinal proporcional a concentração dos átomos gasosos. A conversão da espécie em átomos gasosos é feita, geralmente a partir de fonte de calor, conhecidas como atomizadores. A fonte de luz é tipicamente uma lâmpada de cátodo oco que contém o elemento a ser medido. O detector geralmente é um tubo fotomultiplicador. Um monocromador é usado para separar o comprimento de onda do elemento e modular a fonte de luz para reduzir a quantidade de radiação indesejada atingindo o detector. Instrumentos AA convencionais usam um sistema de atomização por chama, conhecido como FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) para vaporização de amostras líquidas. Uma chama de ar-acetileno (2300°C) é usado para a maioria

dos elementos. Óxido nitroso-acetileno de temperatura mais alta chama (2900 ° C) é usada mais para a análise de elementos formadores de óxidos refratários (FERNÁNDEZ; LOBO; PEREIRO, 2018).

Trabalhos recentes mostraram a capacidade da utilização dessa técnica para a análise de metais em solução (CAMPBELL; INGRAM, 2014). Nesse sentido, a técnica de FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) pode ser utilizada para determinação de metais em concentrações de mg L^{-1} (ppm), uma vez que a chama t (FERNÁNDEZ; LOBO; PEREIRO, 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de pesquisa e síntese do material foram conduzidas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN), localizado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI). Sendo as etapas de preparação de soluções e de testes de adsorção conduzidas no Laboratório de Análise de Traços (LAT), situado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ), ambos os laboratórios pertencentes a Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.1 Reagentes e Soluções

A cinza volante do carvão utilizada para a síntese da zeólita 4A foram cedidas pelo grupo ENEVA (Energia Pécem, Ceará, Brasil). Os reagentes utilizados na síntese da zeólita 4A e para os testes de adsorção são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados na síntese do material e nos testes de adsorção.

Nome	Formula Molecular	Grau de Pureza	Marca
Acetato de Sódio	CH ₃ COONa	≥ 99%	Vetec
Ácido Acético	CH ₃ COOH	≥ 99,7%	Dinâmica
Ácido Nítrico	HNO ₃	≥ 65%	Dinâmica
Hidróxido de Sódio	NaOH	≥ 97%	Vetec
Silicato de Sódio	Na ₂ SiO ₃	97%	Vetec
Aluminato de Sódio	NaAlO ₂	40-45 %	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cobre Trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	≥ 99%	Vetec
Nitrato de Cádmio Tetrahidratado	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	≥ 99%	Vetec
Nitrato de Chumbo	Pb(NO ₃) ₂	≥ 99%	Vetec
Nitrato de Zinco Hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	≥ 98%	Vetec

Fonte: Autor (2019).

As soluções sintéticas contendo íons, Cu(II), Cd(II), Pb(II) e Zn(II), foram preparadas utilizando os sais Cu(NO₃)₂.3H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, Pb(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂.6H₂O, respectivamente, em tampão CH₃COOH/CH₃COONa (pH=5,0), preparado com água deionizada (Milli-Q).

4.2 Síntese da zeólita

As zeólitas podem ser sintetizadas por diferentes métodos, dentre os quais destaca-se a síntese hidrotérmica que consiste da adição de precursores à base de Si e Al a um agente mineralizante, usualmente hidróxidos de metais alcalinos. Após a mistura dos precursores com o hidróxido, forma-se um gel de síntese que ao submetido a condições apropriadas, promove a cristalização da zeólita na estrutura desejada (FEIJEN; MARTENS; JACOBS, 1994).

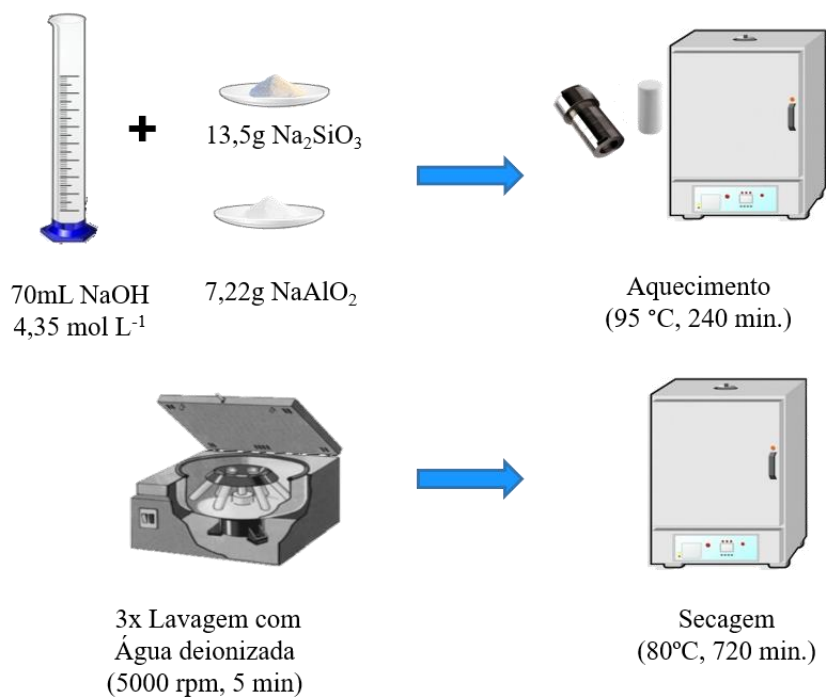
A zeólita 4A foi sintetizada utilizando duas fontes distintas de precursores, para fins de comparação, uma a partir dos reagentes padrões (ZA-P) e a outra a partir de cinzas volantes do carvão (ZA).

No primeiro caso, a síntese da ZA-P foi baseada no procedimento descrito na IZA (*Internatianaonal Zeolite Association*) (“LTA Linde Type A Si(50), Al(50)”, 2001). Primeiramente, dissolvendo-se 13,5 g de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) em 35 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $4,35 \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, 7,22 g de aluminato de sódio (NaAlO_2) foram dissolvidos em 35 mL de NaOH $4,35 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a solução de metassilicato de sódio foi adicionada a solução de aluminato de sódio, levando a formação de uma mistura de coloração branca. Logo após, essa mistura foi colocada em uma autoclave de aço inox com revestimento interno de teflon e aquecido em uma estufa a 95°C por 4h, com o objetivo de obter a cristalização da zeólita 4A. Em seguida, o sistema foi resfriado e o material resultante da síntese foi lavado sucessivas vezes com água deionizada através do processo de centrifugação. Por fim, o material foi levado novamente a estufa a 80°C por 12h para sua secagem.

No segundo caso, para a síntese da ZA, as cinzas volantes passaram por um processo de imantação como um pré-tratamento, com intuito de retirar metais e sais que pudessem vir a interferir no processo de extração de sílica e alumina, no qual foi realizada a separação das porções que compõem as cinzas volantes (VASSILEV et al., 2003). A porção NMF (Fração Não Magnética) do resultante do processo de imantação foi utilizada na síntese. A síntese da ZA baseou-se na metodologia empregada por Izidoro *et al* (2012), onde uma porção de, aproximadamente, 10 g de cinza (NMF) passou por um processo de extração com 65,5 mL de hidróxido de sódio (NaOH) $4,35 \text{ mol L}^{-1}$, para solubilizar os componentes requeridos, Si e Al, durante uma hora a 90°C e sob agitação em banho de glicerina. Após esse procedimento, a solução resultante foi centrifugada para separar o sobrenadante do precipitado. Ao sobrenadante adicionou-se 1,34 g de aluminato de sódio (NaAlO_2) para o ajuste da composição molar da mistura reacional, para a zeólita 4A com razão molar conhecida ($3.165 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 1.926$

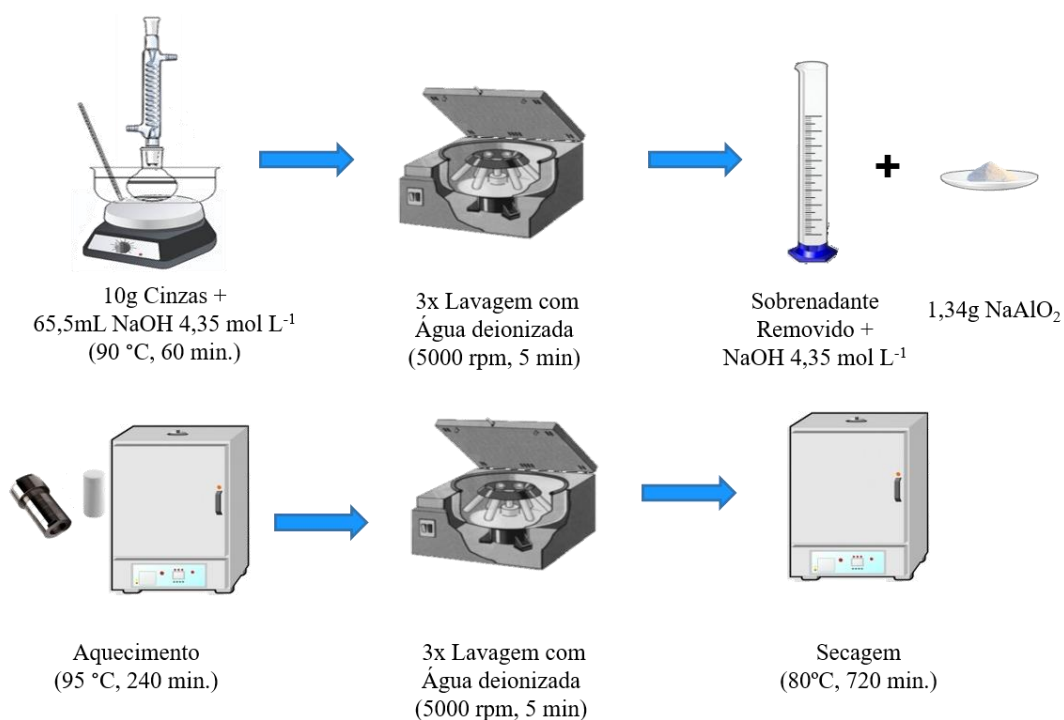
$\text{SiO}_2: 128 \text{ H}_2\text{O}$) (THOMPSON; DYER, 1985) e $\text{NaOH } 4,35 \text{ mol L}^{-1}$ para ajuste do volume de 65,5 mL. Após essa etapa a via rota hidrotérmica aplicada a ZA-P foi utilizada novamente para a obtenção da ZA (IZIDORO et al., 2012; SANTOS, 2019).

Figura 5 - Resumo do procedimento experimental para a síntese da zeólita ZA-P



Fonte: Autor (2019).

Figura 6 – Resumo do procedimento experimental para a síntese da zeólita ZA.



Fonte: Autor (2019).

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os materiais obtidos foram analisados no Laboratório de Raios-X (LRX) do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) com um difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert PRO MPD-Panalytical com geometria Bragg-Bretano em modo contínuo. Os difratogramas de raios-X foram obtidos no intervalo 2θ de 5 a 50° e passo de 0,013, usando tubo de Co, $\lambda = 0,1789$ nm a 40 kV e 40 mA para ZA e tudo de Cu-K α , $\lambda = 1,54$ nm a 40kV e 45 mA para ZA-P. A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o software X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas catalográficas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos materiais foram obtidas na central analítica da UFC, utilizando o equipamento FEG, modelo Quanta 450-FEI, com tensão de 20kV. As amostras com granulometria de 200 mesh foram previamente preparadas em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio, metalizadas com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão utilizando o equipamento Quorum, modelo Q15DT ES. O mesmo equipamento com a técnica de EDX foi utilizada para determinar a razão Si/Al dos materiais.

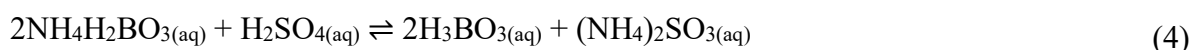
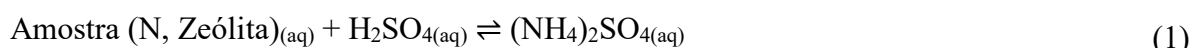
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada a fim de determinar as vibrações características das ligações presentes em cada amostra, onde as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (3% m/m) e analisadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando equipamento Shimadzu modelo IRTracer-100, fornecido pela central analítica do Programa de Pós-graduação em Química.

4.3.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Para a determinação da CTC dos materiais foi utilizada a metodologia descrita por Vidal (2011), primeiramente, para cada material tomou-se 1g destes e adicionou-se 10 mL de cloreto de amônio (NH_4Cl) 10%, formando uma mistura que foi mantida sob agitação por 8h. Logo após, a suspensão foi mantida em repouso por 16h, sendo centrifugada posteriormente sucessivas vezes por 5 min a 5000 rpm para a separação da fase sólida e remoção do cloreto de amônio. A fase sólida contendo o material, ao qual espécies de nitrogênio estaria interagindo, foi suspensa em água destilada e submetida ao processo de Kjeldahl para a determinação de nitrogênio total na amostra (VIDAL, 2011).

Este processo é dividido em três etapas principais, sendo a primeira a digestão, na qual o nitrogênio é reduzido a sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) com a adição de ácido sulfúrico (1). A etapa seguinte, a destilação, o nitrogênio presente em solução na forma de sulfato de amônio é transformado em gás amônia com a adição de hidróxido de sódio (2), que conforme é formado reage com o ácido bórico, formado o borato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$) (3). Na terceira etapa, a titulação, o borato de amônio foi titulado com uma solução padronizada de ácido sulfúrico (4) para a determinação dos teores de íons retidos na estrutura do material e assim ser feito o cálculo da capacidade de troca catiônica dos materiais.



4.4 Estudo de Adsorção em Batelada

4.4.1 Estudo de dosagem

Esse estudo teve como objetivo verificar o efeito da concentração de material adsorvente na remoção dos íons metálicos (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) e assim encontrar a dosagem ótima de material para a remoção dos metais. Nesse sentido, O efeito da dosagem foi verificando utilizando uma solução multielementar de 100 mg L^{-1} dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} em pH 5,0. Nesse estudo, 25 mL dessa solução foi adicionado em cada Erlenmeyer

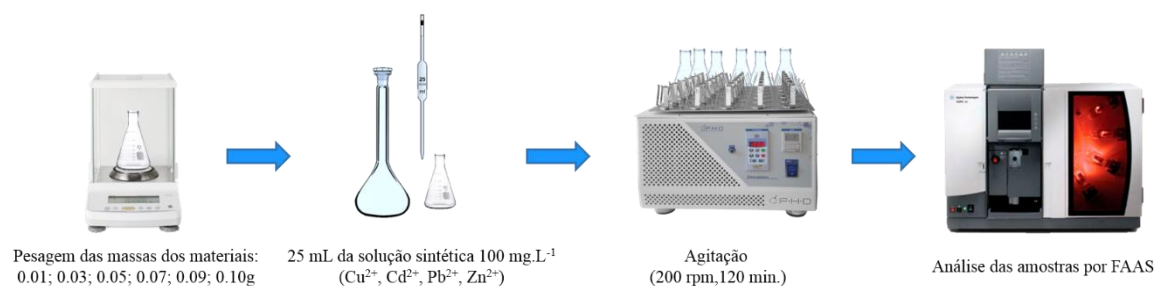
contendo diferentes massas dos materiais adsorventes (0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09 e 0,1 g), obtendo as seguintes dosagens 0,04; 1,2; 2,0; 2,8; 3,6; 4,0 g L⁻¹ respectivamente, no qual foram mantidos sob agitação a 200 rpm por 120 min. Em seguida, o material foi filtrado e as soluções residuais foram analisadas para a determinação do percentual de remoção dos íons metálicos utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). A capacidade de adsorção, a quantidade de íons adsorvidas pela massa de adsorvente e o percentual de remoção, esses parâmetros foram avaliados usando a Equação 5 e 6, respectivamente.

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad 5$$

$$\% R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad 6$$

Onde Q_e é a capacidade de adsorção (mg g⁻¹), m é a massa de adsorvente utilizada (g), V é o volume da solução (L) e C_o e C_e são as concentrações de íons metálicos (mg L⁻¹) na solução inicial e no equilíbrio, respectivamente e $\%R$ é o percentual de remoção.

Figura 7 - Procedimento experimental para o teste de dosagem para ZA-P e ZA.



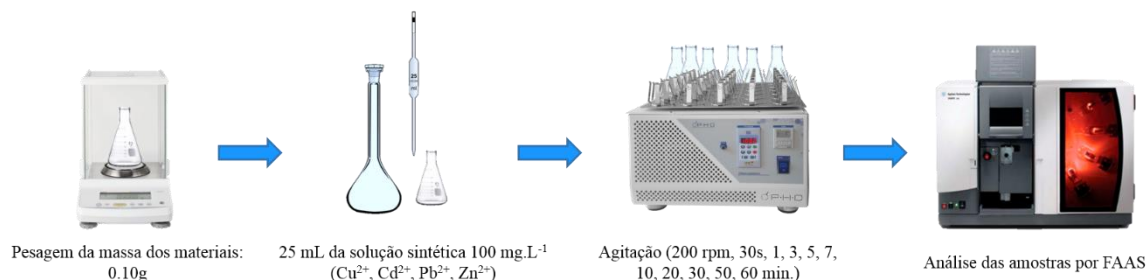
Fonte: Autor (2019).

4.4.2 Estudo do Tempo de Contato

Os tempos de contato dos materiais adsorventes com a solução multielementar e seu efeito na remoção dos íons metálicos, isto é, o tempo de contato para atingir os melhores resultados de remoção dos metais, foram estudados utilizando uma massa fixa de 0,1g de ZA-P e de ZA em método de batelada e duplicata. O material foi colocado em contato com 25 mL de solução multielementar (Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺) de 100 mg L⁻¹ em pH 5,0 sob agitação de 200 rpm. Em intervalos pré-determinados (0,5, 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 50, 60 min) retirou-se alíquotas que foram filtradas e analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama

(FAAS) e utilizando a Equação 6 foi calculado o percentual de remoção dos cátions metálicos pelos materiais adsorventes.

Figura 8 - Procedimento experimental para o teste de tempo de contato para ZA-P e ZA.

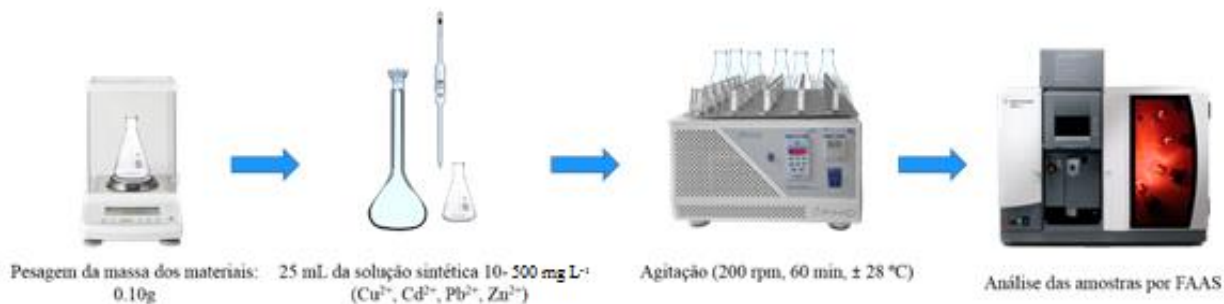


Fonte: Autor (2019).

4.4.3 Isoterma de Adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando soluções multielementares, de diferentes concentrações (10, 25, 30, 50, 100, 200, 500 mg L⁻¹) em pH 5,0 em método de batelada e duplicata. Os estudos foram conduzidos utilizando 25 mL das soluções metálicas e 0,1 g dos materiais adsorventes, nos quais foram mantidos sob agitação a 200 rpm por 60 min, em temperatura ambiente (± 28 °C). Logo após, as alíquotas foram filtradas e a concentração residual analisada por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Os resultados obtidos experimentalmente foram avaliados utilizando as equações não linearizadas do modelo de Langmuir e Freundlich.

Figura 9 - Procedimento experimental para as isotermas de adsorção para ZA-P e ZA.



Fonte: Autor (2019).

4.5 Determinação de Íons Metálicos

A determinação da concentração dos íons metálicos foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), sendo o equipamento o espectrofotômetro modelo VARIAN 24ZQFS.

A mistura gasosa utilizada foi Ar-Acetileno e os comprimentos de onda de ressonância foram para Cu^{2+} (324.7nm), Cd^{2+} (228,8nm), Pb^{2+} (217.0nm), Zn^{2+} (213.9nm), sendo a faixa linear de concentração para cada íon metálico, utilizada para a curva de calibração do equipamento, de 0,03 a 10 mg L⁻¹.

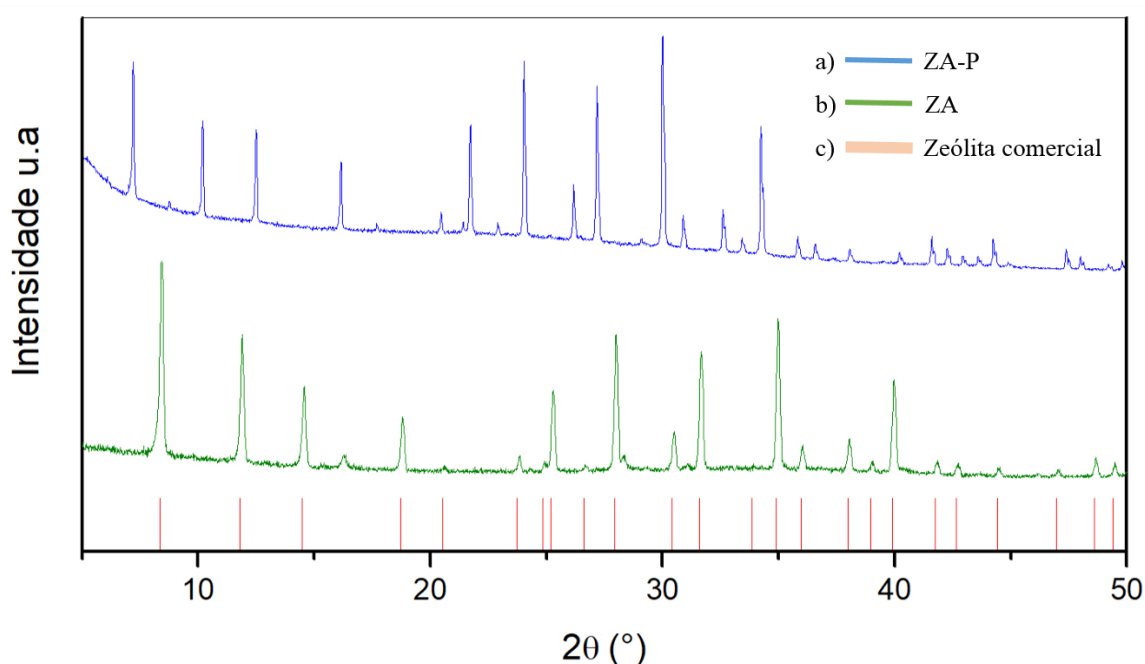
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X da ZA-P e ZA, juntamente com o padrão de zeólita 4A foram dispostos na Figura 10.

Figura 10 - Difratograma de raios-X para a) ZA-P, b) ZA e c) padrão da zeólita 4A.



Fonte: Autor (2019).

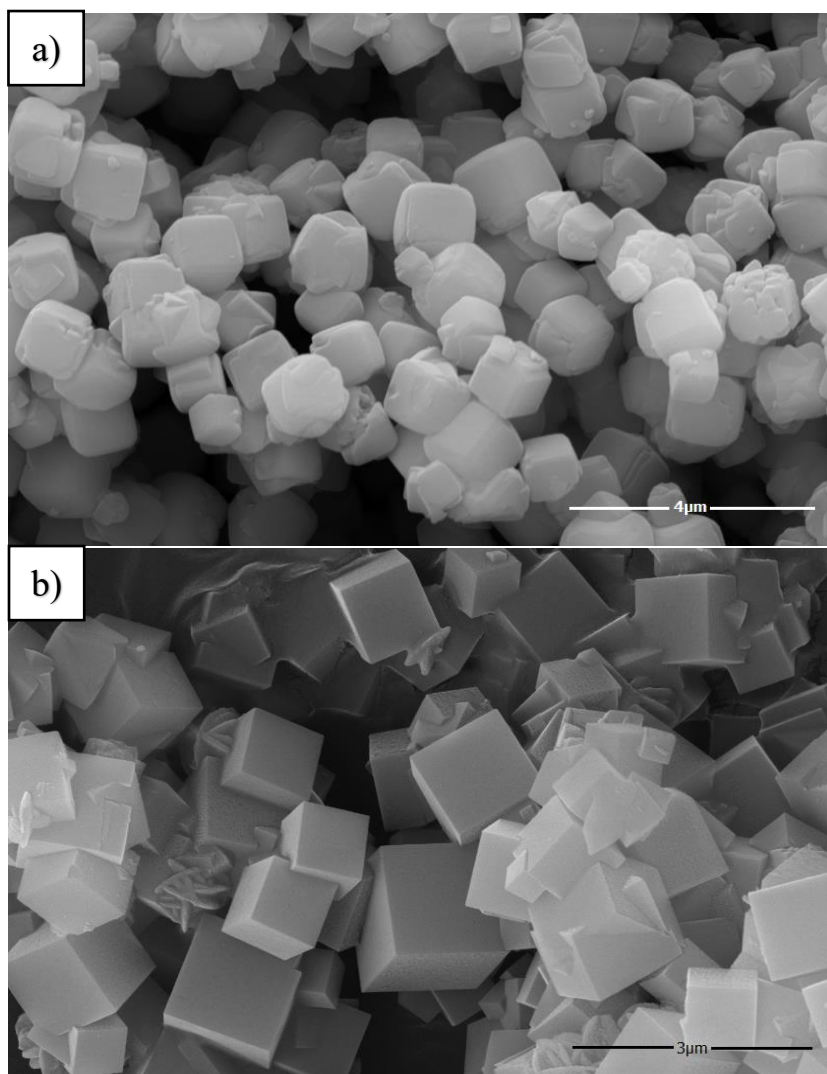
De acordo com os difratogramas (Figura 10) da ZA-P e ZA, observou-se que os picos apresentaram concordância com os picos do padrão de zeólita 4A. Além disso, verificou-se que as zeólitas sintetizadas foram identificadas como uma única fase cristalina, livre de impurezas, como mostra a identificação dos picos utilizando a base de dados ICDD 00-043-0142.

Além disso, verificou-se que os materiais apresentaram grande semelhança com a zeólita 4A comercial e picos de difração nos ângulos 2θ de $7,24^\circ$; $10,25^\circ$; $12,53^\circ$; $16,18^\circ$; $21,71^\circ$; $24,14^\circ$; $27,24^\circ$; $30,08^\circ$ e $34,30^\circ$ (HU *et al.*, 2015).

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 11 evidencia as micrografias eletrônicas de varredura da ZA-P e ZA.

Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura para a) ZA-P e b) ZA.



Fonte: Autor (2019).

As micrografias, Figura 11, mostra que as zeólitas são constituídas de aglomerados de pequenas partículas com tamanho uniforme na ordem de 1 μm , apresentando simetria de cristais cúbicos, assim como morfologia como arestas bem definidas característicos da fase da zeólita 4A (MAIA; ANGÉLICA; NEVES, 2011; ROUND *et al.*, 1997).

A Tabela 3 exhibe a porcentagem de Si e Al para cada zeólita sintetizada, bem como a razão Si/Al, obtido por meio da análise semiquantitativa de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).

Tabela 3 - Porcentagem elementar para Si e Al na ZA-P e ZA adquiridos a partir do EDX.

Amostras	%Si	%Al	Si/Al
ZA-P	19,9	17,9	1,069
ZA	18,66	18,89	0,947

Fonte: Autor (2019).

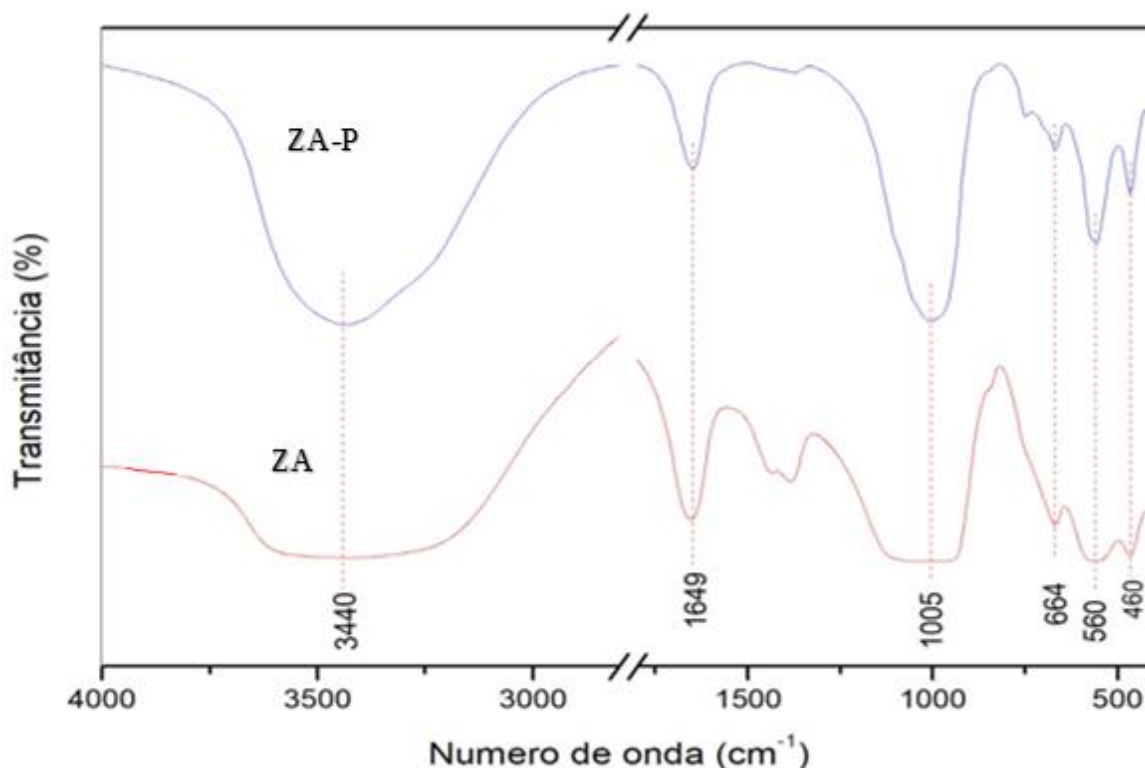
De acordo com os resultados, foi possível estabelecer uma razão Si/Al de 1,069 e 0,947 para ZA-P e ZA, respectivamente, indicando semelhança com a razão de Si/Al da zeólita 4A obtidas em outros estudos. (BOUAZIZ *et al.*, 2019).

Em geral, a razão Si/Al apresenta grande influência na capacidade de troca iônica das zeólitas. Nesse sentido, é relatado na literatura que a baixa relação de Si/Al intensifica o processo de troca catiônica, devido a maior porcentagem de Al o que favorece a estrutura possuir quantidades relativamente altas de cargas negativas (FOLETTTO; KUHNNEN; JOSÉ, 2000). Desse modo, sugere-se que a ZA deve apresentar uma maior Capacidade de Troca Catiônica (CTC) quando comparada com a ZA-P, uma vez que está apresenta maior relação Si/Al.

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 12 ilustra os espectros do infravermelho da ZA e ZA-P, a qual verifica-se a presença de bandas característica da zeólita 4A.

Figura 12 - Espectro de infravermelho em pastilha de KBr de ZA-P e ZA.



Fonte: Autor (2019).

De acordo com os espectros, Figura 12, as bandas de absorção 3440 e 1649 cm^{-1} são referentes a estiramento simétrico $\nu_{(\text{O-H})}$ e deformação angular $\delta_{(\text{O-H})}$ da ligação $-\text{OH}$ da molécula de água aderidas na superfície dos materiais devido à umidade do meio (TOMBÁ CZ, 2009; XIE *et al.*, 2018). A banda presente em torno de 1000 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações internas do estiramento assimétrico das ligações $\text{T}-\text{O}$ ($\text{T}=\text{Si}$ ou Al), já as bandas presentes nas regiões entre $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ estão associadas a vibrações típicas das unidades de construção secundárias do material nanoestruturado, conhecidas como *finger print* (impressão digital) de cada zeólita (AMEH *et al.*, 2017). Sendo, as bandas 461 , 560 e 664 cm^{-1} estão relacionadas a vibração de deformação das ligações externas de $\text{T}-\text{O}$, vibrações de deformações nos anéis D4-R e vibrações simétricas de estiramento $\text{T}-\text{O}$ dos tetraedros internos da zeólita, respectivamente (AMEH *et al.*, 2017).

Tabela 4 - Comparação entre as bandas de absorção no infravermelho para os materiais estudados.

Atribuições	ZA-P (cm ⁻¹)	ZA (cm ⁻¹)	(ZHOU et al., 2014)(cm ⁻¹)
$\nu_{(\text{O-H})}$ água	3440	3440	3436
$\delta_{(\text{O-H})}$ água	1649	1649	1653
$\nu_a(\text{T—O})$	1005	1005	1002
$\nu_s(\text{T—O})$	664	664	662
$\nu_{\text{D4-R}}$	560	560	552
$\delta(\text{T—O})$	460	460	461

Fonte: Autor (2019).

5.1.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) é um parâmetro importante que deve ser avaliado para a escolha do material empregado no processo de adsorção de metais, uma vez que a eficiência de remoção está diretamente relacionada com quantidade de cátions de troca, isto é, o número de cargas negativas disponíveis do material (MINAMISAWA *et al.*, 2006)

Nesse sentido, observou-se que partes dos íons sódios (Na⁺) presentes na massa de 1g dos materiais foram substituídos por íons amônios (NH₄⁺). Sendo, essa incorporação de 23 mg para ZA-P e 39 mg para ZA de NH₄⁺, que são equivalentes 127 meq 100 g⁻¹ de ZA-P e 214 meq 100 g⁻¹ ZA. Os resultados de CTC da ZA-P e ZA correspondem, respectivamente, a 23% e 39% do valor teórico (547 meq 100 g⁻¹), calculado com base na fórmula molecular da zeólita 4A (Na₁₂Si₁₂Al₁₂O₄₈.27H₂O). Esses baixos valores de CTC para as zeólitas em estudo, podem estarem relacionados com a água adsorvida no material que geralmente é muito maior do que o apresentado na literatura, sugerindo que a CTC é maior do que encontrado experimentalmente (LOIOLA *et al.*, 2008).

Em geral, verificou-se que a ZA apresenta uma maior capacidade de troca iônica quando comparado a ZA-P, corroborando com os resultados obtidos pela análise de EDX, que mostrou que ZA possui um maior razão Si/Al, sugerindo uma estrutura com maior quantidade de cargas negativas.

5.2 Estudo de Adsorção em batelada

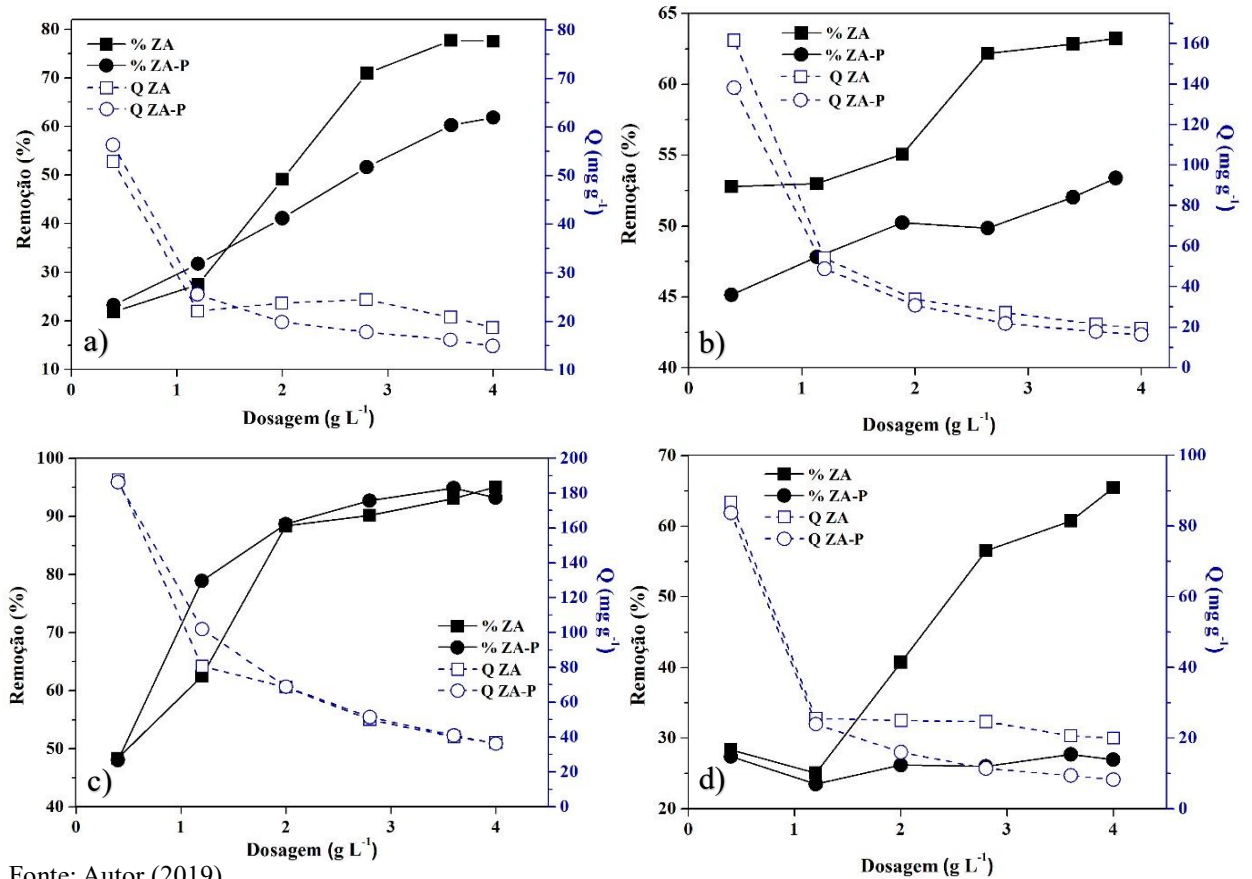
5.2.1 Estudo de dosagem

A quantidade de adsorvente é um fator importante, que determina a capacidade de adsorção para uma dada concentração de adsorbatos (CHEN; WANG, 2007; HAMIDPOUR *et al.*, 2010; HOJATI; KHADEMI, 2013).

Os resultados de adsorção dos íons estudados pelos materiais zeolíticos, ZA e ZA-P, com diferentes dosagens são mostrados na Figura 13. A concentração inicial de cada íon metálico na solução multielementar foi 100 mg L^{-1} . O comportamento para a capacidade de adsorção foi observado semelhante para os dois materiais, com o aumento da dosagem de material a capacidade de adsorção decresce, cujo comportamento pode ser explicado pela instauração dos sítios ativos do adsorvente, pois o aumento da dosagem promove maior disponibilidade de sítios ativos do adsorvente, assim maiores porcentagens de remoção podem ser estabelecidas (AHALI ABADEH; IRANNAJAD, 2017). Contudo, o aumento da remoção contribui com a diminuição da quantidade dos íons em solução com respeito ao elevado número de sítios ativos aptos para a adsorção (ZHANG *et al.*, 2018). Além disso, a diminuição da área superficial ocasionada pela aglomeração de partículas do adsorvente em elevadas dosagens, no qual alguns sítios ativos se sobrepõe, dificulta o acesso de alguns íons ao mesmo, contribuindo para diminuição da capacidade de adsorção (MAHDAVI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2018). A zeólita ZA apresentou melhores resultados para a remoção de todos os íons metálicos estudados quando comparada a ZA-P, corroborando com os resultados de CTC e EDX que mostraram uma estrutura mais favorável para a adsorção dos metais na ZA, sendo o Zn^{2+} , Figura 13 (d), o cátion como maior diferença de remoção entre os materiais, cerca de 38,5%. O comportamento seletivo pelo cátion chumbo (Pb^{2+}), Figura 13 (c), foi observado para ambos os materiais, com valores de remoção perto de 95% para ZA e 93% para ZA-P, quando a massa utilizada foi 0,1g (4 g L^{-1}). O cátion menos adsorvido pelos os materiais foi o cobre (Cu^{2+}), Figura 9 (b), para a ZA e o zinco (Zn^{2+}), Figura 13 (d), para ZA-P, obtendo os valores de remoção próximos de 63% e de 27%, respectivamente. O Cádmiio (Cd^{2+}), Figura 13 (a), foi o segundo cátion mais adsorvido para ambos os materiais, alcançando remoções para ZA e ZA-P de, aproximadamente, 77% e 62%, respectivamente. É possível inferir a partir dos resultados que a dosagem de 4 g L^{-1} (0,1g) foi à quantidade de material com os melhores resultados de

porcentagens de remoção dos íons metálicos para ambos os materiais. Portanto, essa dosagem foi a escolhida para prosseguir com os outros testes de adsorção.

Figura 13 - Efeito da dosagem de zeólita ZA e ZA-P na capacidade de adsorção e na remoção do cátion a) Cd^{2+} , b) Cu^{2+} , c) Pb^{2+} e d) Zn^{2+} ($T, \pm 28^\circ\text{C}$; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; solução dos metais, 100 mg L^{-1} ; tempo, 120 min.).



Fonte: Autor (2019).

5.2.2 Estudo do Tempo de Contato

Tempo de contato é um importante parâmetro a ser avaliado, pois ele pode refletir a cinética de adsorção de um adsorvente para uma dada concentração de adsorbato (WANG et al., 2007). Além disso, o estudo do tempo de contato auxilia na seleção de condições operacionais ótimas para processos em escala piloto envolvendo sistemas em batelada e coluna de leito fixo (KALAVATHY *et al.*, 2005). Nesse sentido, o estudo do tempo de contato foi realizado para determinar o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção.

A Figura 14 apresenta os perfis de remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} para uma solução multielementar de 100 mg L^{-1} , em função do tempo de contato com cada material.

De acordo com as Figuras 14 (a) e 14 (b), podemos perceber que adesão dos íons metálicos à ambos os materiais ocorrem muito rapidamente (entre 1 e 5 minutos), mesmo assim, o equilíbrio de adsorção ainda não é atingido nesse intervalo de tempo.

Analisando a Figura 14 (a) para a adsorção dos íons metálicos pela a zeólita ZA, é possível perceber que o íon Cd^{2+} alcançou valores de remoção de 90,1% com apenas 7 minutos de contato com o material, não variando muito com passar do tempo, atingindo valores de 91,74% e 90,66%, para os tempos de 20 e 60 minutos, respectivamente.

Para o íon Zn^{2+} foram atingidos valores altos de remoção (76,8%) com apenas 10 minutos de contato, chegando a atingir o valor máximo de 81,15% com 30 minutos.

Os íons metálicos Pb^{2+} e Cu^{2+} tiveram comportamento parecidos para a ZA, sendo atingidos nos primeiros 10 minutos valores de remoção de 61% e 59,4%, respectivamente e mantiveram uma faixa de remoção durante os restantes 50 minutos, chegando a atingir ao final de 60 minutos desse ensaio os valores de remoção de 57% e 54%, respectivamente.

De acordo com a Figura 14 (b) podemos entender o perfil de remoção dos íons metálicos em função do tempo para a zeólita ZA-P. Dessa forma, podemos perceber que os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} tiveram o comportamento particular, onde no início do processo o Pb^{2+} atinge maiores valores de remoção que do Cd^{2+} , alcançando 80% com apenas 1 minuto de contato. Entretanto, a remoção de Pb^{2+} diminui, ao passo que de Cd^{2+} aumenta, alcançando valores de remoção próximos a 57,12% e 55,4%, respectivamente, em 10 minutos

Por outro lado, a partir desse ponto ZA-P passa a ter preferência pelo Cd^{2+} , o qual começa a atingir valores maiores de remoção em relação ao Pb^{2+} , atingindo ao final de 60 minutos 72% e 61% para Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato do Cd^{2+} possui um raio iônico menor e um conseqüente raio iônico de hidratação maior do que aos relacionados ao íon Pb^{2+} , como mostrados pelos dados da Tabela 5. Estes

também sugerem que a cinética inicial de adsorção do Cd^{2+} seja lenta, já que o mesmo requer um gasto maior de energia para liberar as moléculas de água, proporcionando uma taxa de remoção menor no início e um aumento no decorrer do processo, provavelmente por conta da afinidade desse metal com a superfície do material (SAFINEJAD *et al.*, 2017; VISA, 2016).

Tabela 5 - Principais parâmetros físico-químicos dos cátions metálicos que influenciam no processo de adsorção.

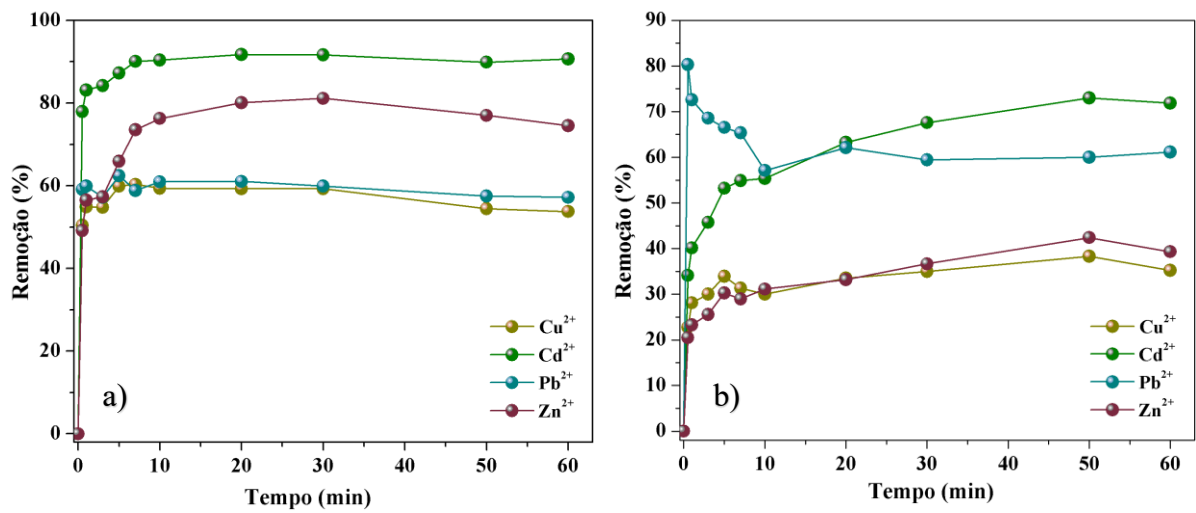
Cátions metálicos	Pb²⁺	Cd²⁺	Zn²⁺	Cu²⁺
Raio iônico de hidratação (Å)	2,61	4,26	4,30	2,95
Raio iônico (Å)	1,22	0,97	0,74	0,72
Energia de hidratação (kJ mol ⁻¹)	-1481	-1807	-2046	-2100

Fonte: (VISA, 2016).

O mesmo comportamento foi observado entre Zn^{2+} e Cu^{2+} , nos primeiros minutos Cu^{2+} possui valores de remoção maiores que de Zn^{2+} , atingindo 33% com 5 minutos de contato, enquanto Zn^{2+} alcançou o valor de 30% para o mesmo tempo. Esse comportamento se alterou depois de 20 minutos de tempo de contato, no qual Zn^{2+} e Cu^{2+} atingiram valores de remoção aproximadamente iguais, 33,2% e 33,5%, respectivamente. Após esse tempo o perfil de remoção de Zn^{2+} ficou maior que o de Cu^{2+} , alcançando valores finais de remoção com 60 minutos de contato de 39% e 35%, respectivamente. A mesma explicação reflete o comportamento entre Pb^{2+} e Cd^{2+} que pode ser utilizada para o caso entre Zn^{2+} e Cu^{2+} , sendo que apesar do Zn^{2+} possuir um raio iônico um pouco maior que do Cu^{2+} , este possui um raio de hidratação maior, o que faz com que a eficiência de remoção inicial seja menor. Além disso, foi observado que a ZA atinge o equilíbrio com 10 minutos, sendo mais rápido do que ZA-P que chegou a esse comportamento com 50 minutos.

Portanto, a partir dos resultados obtidos o tempo de 60 minutos foi escolhido como tempo utilizado para os testes posteriores. Nesse sentido, foi notado que os materiais possuem preferências diferentes para os íons estudados, sendo essa ordenada como $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ para ZA e ZA-P, respectivamente. Os íons $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ foram mais e menos removidos para ambos os materiais, sendo 90,66% / 54% e 72% / 35% para ZA e ZA-P, respectivamente.

Figura 14 - Efeito do tempo de contato na remoção dos íons metálicos a) ZA b) ZA-P ($T, \pm 28 \text{ }^\circ\text{C}$; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; solução dos metais, 100 mg L^{-1} ; dosagem, 4 g L^{-1}).



Fonte: Autor (2019).

5.2.3 Isoterma de adsorção

As Figuras 15 e 16 mostram as isotermas de adsorção experimentais e teóricas para o sistema estudados. Nestas é possível notar, para ambos os materiais, um aumento da capacidade de adsorção de todos cátions metálicos, com a concentração da solução inicial da solução multielementar. Tal comportamento é observado por causa do fenômeno da força motriz do sistema, uma vez que em baixas concentrações, os sítios de adsorção estão mais disponíveis, levando um aumento no gradiente de concentração e na velocidade de difusão do adsorvato para o adsorvente (BASERI; TIZRO, 2017).

De acordo com a Figura 15 e Tabela 6, nota-se que todos metais estudados para a adsorção à zeólita ZA-P, são melhor modelados pelo o modelo de Langmuir, tomando como base o valor de R^2 , que se mostraram satisfatórios para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , sendo esses resultados expressamente baseados nos valores da função de erro SQE. A adequação ao modelo de Langmuir sugere uma homogeneidade na energia dos sítios do adsorvente e um processo de adsorção em monocamada (SAXENA; KUMAR; MANDAL, 2019; TONG *et al.*, 2018).

Figura 15 - Isoterma de adsorção multielementar para ZA-P dos metais a) Cu^{2+} b) Cd^{2+} c) Pb^{2+} d) Zn^{2+} (pH=5,0; T, $28 \pm 2^\circ C$; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; dosagem, $4 g L^{-1}$).

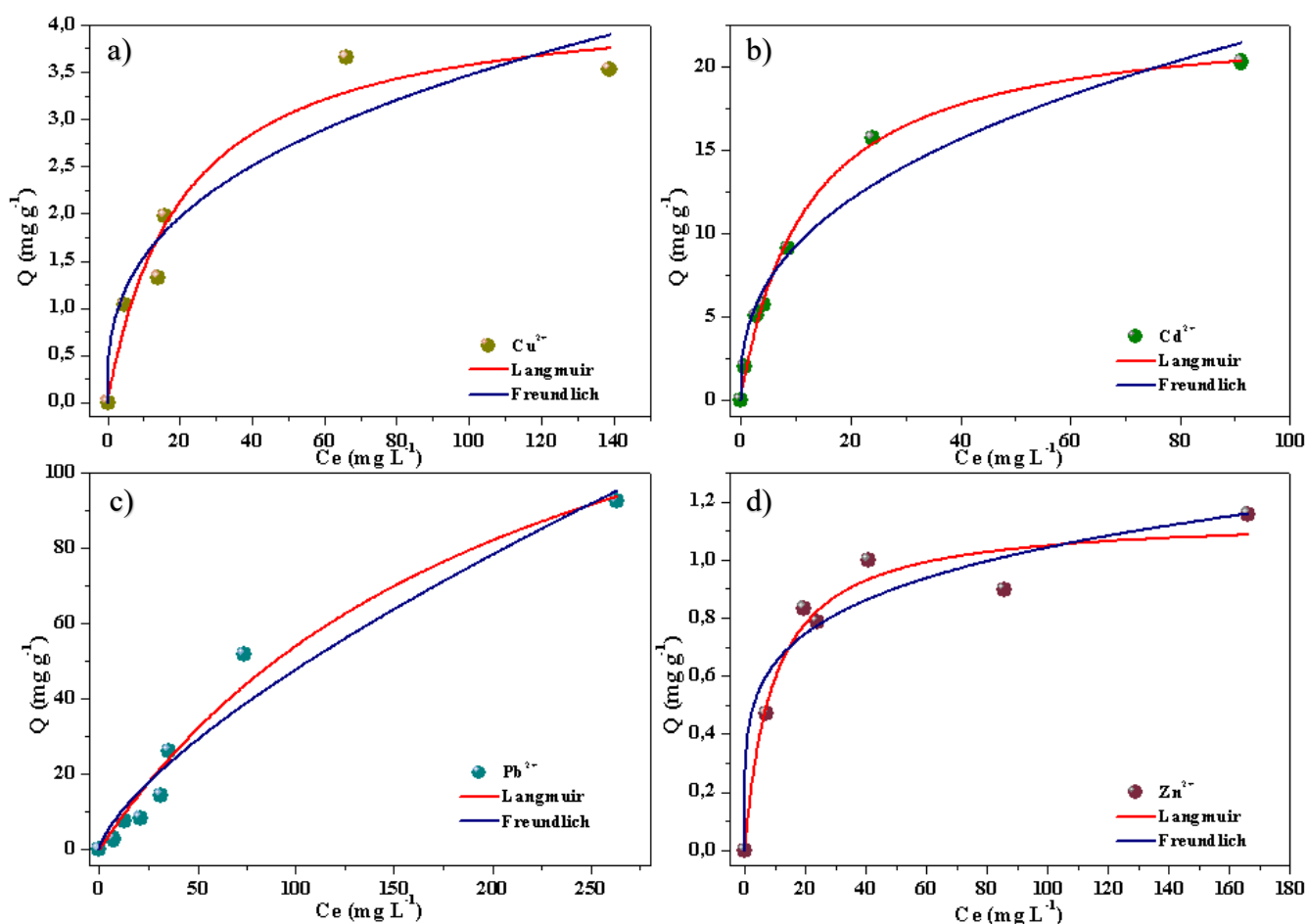


Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção dos íons (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) na ZA-P, sistema multielementar.

Modelos de	Paramêtros	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Isotermas	Q_{exp} (mg g^{-1})	92,35	20,28	1,16	3,65
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	$170 \pm 29,7$	$23 \pm 0,75$	$1,15 \pm 0,075$	$4,305 \pm 0,45$
Langmuir	K_L	$0,0047 \pm 0,0014$	$0,0841 \pm 0,008$	$0,10712 \pm 0,031$	$0,048 \pm 0,015$
	R^2	0,9703	0,9945	0,9548	0,9465
	SQE	29,89	0,2995	0,0068	0,1113
	n	$1,407 \pm 12,25$	$2,63 \pm 21,74$	$4,813 \pm 19,84$	$2,831 \pm 12,94$
Freundlich	K_f	$1,815 \pm 0,779$	$3,86 \pm 0,6804$	$0,40 \pm 0,083$	$0,6815 \pm 0,225$
	R^2	0,9472	0,9536	0,9244	0,9076
	SQE	53,23	2,510	0,0113	0,1924

Fonte: Autor (2019).

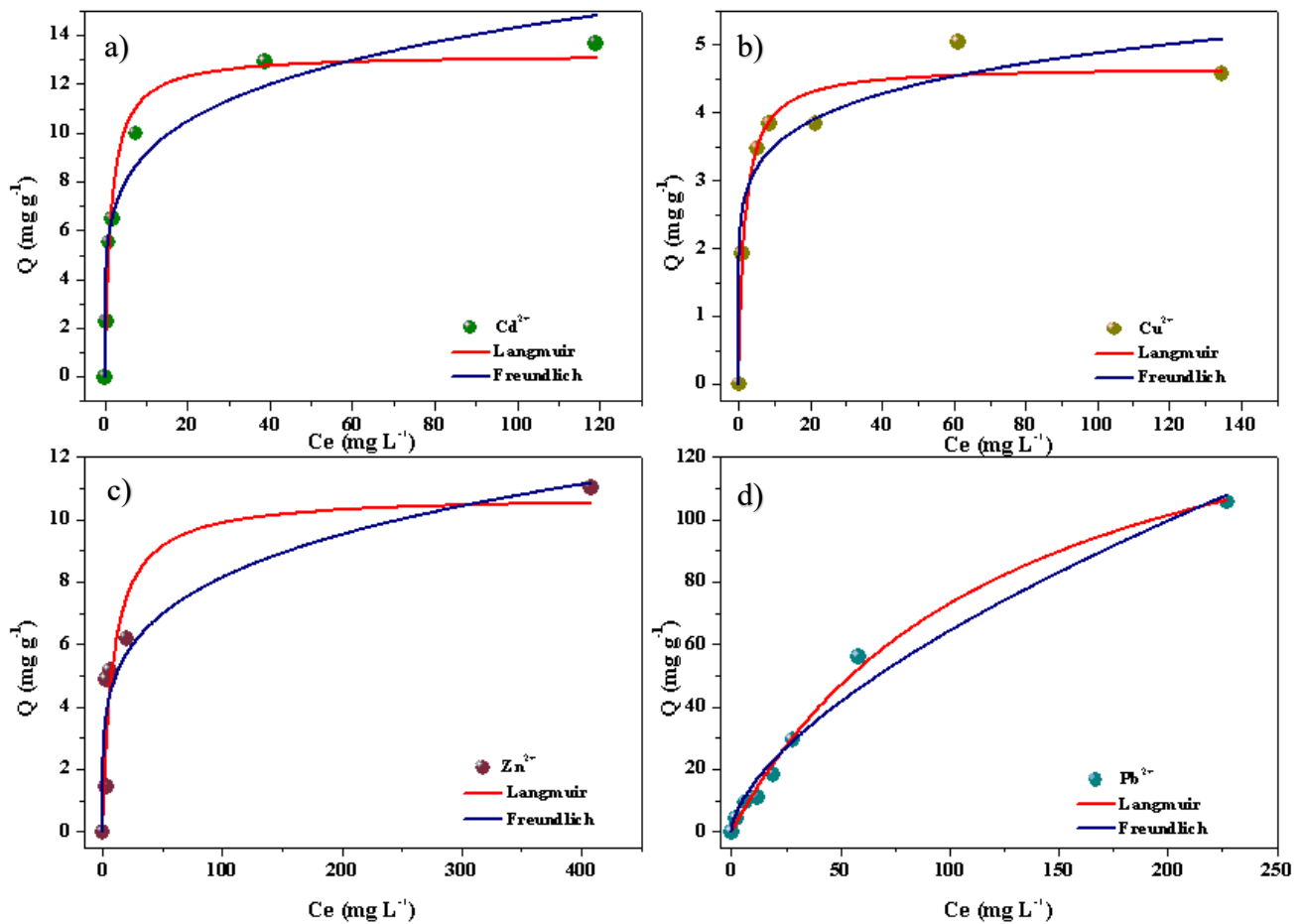
A constante de Langmuir (K_L) pode expressar a grandeza de afinidade no processo de adsorção, isto é o grau de interação entre o adsorbato e os sítios do adsorvente (DA SILVA GUILARDUCI *et al.*, 2006). Desse modo, de acordo com os valores de K_L , a ordem de afinidade com o material é $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Sendo, esta ordem, a mesma observada ao se analisar os valores da constante n, de Freundlich, que relaciona a interação entre adsorbato e adsorvente. Além disso, a constante n pode dizer sobre o perfil de adsorção, sendo um processo favorável, com valor de n entre 1 e 10 (SADEGHALVAD *et al.*, 2014). Desse modo, para todos os íons metálicos estudados o processo foi favorável, ou seja, a concentração de metais na fase líquida é consideravelmente menor que na superfície do adsorvente.

Em relação a capacidade máxima de adsorção do modelo Langmuir ($Q_{\text{máx}}$) foi observado que a afinidade do material segue a seguinte ordem $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, ao passo que a constante K_f de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção desse modelo, apresentou ordem diferente ($\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$), o mesmo comportamento foi observado no estudo feito por Santos (2019) que obteve resultados diferentes para $Q_{\text{máx}}$ e K_f , respectivamente de $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ utilizando como material adsorvente zeólita magnética.

De acordo com a Figura 16 e Tabela 7, os modelos isotérmicos de adsorção se ajustaram para alguns íons metálicos para a zeólita ZA, sendo os processos de adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} ajustáveis ao modelo de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamada e de igual energia entre os sítios do adsorvente para esses metais (SAXENA; KUMAR; MANDAL,

2019; TONG *et al.*, 2018). Por outro lado, o Zn^{2+} se adequa melhor ao modelo de Freundlich, sugerindo a presença de vários tipos de sítios de adsorção, os quais apresentam diferentes energias adsortivas (SHAVANDI *et al.*, 2012). Esses resultados foram baseados nos valores de R^2 e da função de erro SQE.

Figura 16 - Isoterma de adsorção multielementar para ZA dos metais a) Cd^{2+} b) Cu^{2+} c) Zn^{2+} d) Pb^{2+} (pH=5,0; T, $28 \pm 2^\circ C$; velocidade de agitação, 200 rpm; V, 25 mL; dosagem, $4 g L^{-1}$).



Fonte: Autor (2019).

Tabela 7- Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção dos íons (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) na ZA, sistema multielementar.

Modelos de	Parâmetros	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Isotermas	Q_{exp} (mg g^{-1})	105,51	13,687	11,04	4,578
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	$164,82 \pm 9,76$	$13,27 \pm 0,654$	$10,76 \pm 1,50$	$4,683 \pm 0,204$
	K_L	$0,00798 \pm 0,00095$	$0,68515 \pm 0,158$	$0,1139 \pm 0,05$	$0,5584 \pm 0,145$
	R^2	0,9943	0,9685	0,8518	0,9668
	SQE	7,2491	0,8494	2,2343	0,0998
Freundlich	n	$1,5901 \pm 20,747$	$5,1616 \pm 37,272$	$4,4621 \pm 20,45$	$7,004 \pm 28,736$
	K_f	$3,5573 \pm 0,0482$	$5,8688 \pm 0,5884$	$2,904 \pm 0,695$	$2,5269 \pm 0,3206$
	R^2	0,9772	0,9521	0,8710	0,9227
	SQE	28,87	1,2911	1,9446	0,2326

Fonte: Autor (2019).

Segundo a constante K_L de Langmuir o processo de adsorção seguiu a ordem $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ que assim como n no modelo de Freundlich indica a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, sendo a ordem de afinidade desse último diferente $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. O mesmo comportamento foi observado para $Q_{\text{máx}}$ e K_f , que representam a capacidade de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, no qual as ordens foram $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

A constante n pode indicar perfil de adsorção, sendo um processo favorável, um valor de n entre 1 e 10 (SADEGHALVAD et al., 2014). Desse modo, para todos os metais o processo foi favorável, ou seja, a concentração de metais na fase líquida é consideravelmente menor que na superfície do adsorvente.

4 CONCLUSÃO

De acordo com as análises de caracterização DRX, MEV/EDX, CTC e FTIR os materiais zeolíticos foram produzidos com sucesso para ambas fontes de Si e Al, tanto para a rota utilizando reagentes padrões como para a rota com as cinzas volantes do carvão, essas que se mostraram eficazes como precursora de sílica e alumina para a síntese.

Para o teste de dosagem foi possível concluir que a dosagem ótima para ambos os materiais foi $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ($0,1 \text{ g}$), sendo a zeólita ZA obtentora dos melhores resultados de remoção para todos os metais.

O teste de tempo de contato mostrou que a zeólita ZA obteve um tempo de equilíbrio de 10 minutos, sendo mais rápido do que ZA-P com 50 minutos

No estudo de equilíbrio, os materiais apresentaram seletividade igual para Pb^{2+} e Cd^{2+} , bem como diferente para Zn^{2+} e Cu^{2+} . A zeólita ZA apresentou a afinidade $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ e ZA-P $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

O modelo de Langmuir conseguiu modelar quase todos resultados, somente o Zn^{2+} para ZA foi modelado através da expressão de Freundlich.

Por fim, foi possível concluir que os materiais estudados podem ser aplicados para a adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em soluções aquosas e além disso a cinza volante do carvão, pode ser reciclada para obtenção de material com alto valor de aplicação em remediação ambiental.

REFERÊNCIAS

- AHALI ABADEH, Z.; IRANNAJAD, M. Removal of Ni and Cd ions from aqueous solution using iron dust-zeolite composite: Analysis by thermodynamic, kinetic and isotherm studies. **Chemical Research in Chinese Universities**, 2017.
- AHMARUZZAMAN, M. **A review on the utilization of fly ash** *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010.
- ALQADAMI, A. A. et al. Efficient removal of toxic metal ions from wastewater using a recyclable nanocomposite: A study of adsorption parameters and interaction mechanism. **Journal of Cleaner Production**, 2017.
- AMEH, A. E. et al. Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA. **Powder Technology**, 2017.
- BANDURA, L. et al. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016.
- BASERI, H.; TIZRO, S. Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms. **Process Safety and Environmental Protection**, 2017.
- BOUAZIZ, N. et al. Investigation of hydrogen adsorption on zeolites A, X and Y using statistical physics formalism. **Materials Chemistry and Physics**, 2019.
- BRECK, D. W. Crystalline molecular sieves. **Journal of Chemical Education**, 1964.
- BURAKOV, A. E. et al. **Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018.
- CAMPBELL, N. R.; INGRAM, J. C. Characterization of ²³⁴U/²³⁸U Activity Ratios and Potential Inorganic Uranium Complexation Species in Unregulated Water Sources in the Southwest Region of the Navajo Reservation. In: **Water Reclamation and Sustainability**. [s.l: s.n.].
- CHEN, H.; WANG, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2007.
- CHO, Y. K.; JUNG, S. H.; CHOI, Y. C. Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar. **Construction and Building Materials**, 2019.
- CHOI, H. J.; YU, S. W.; KIM, K. H. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2016.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011** *Diário Oficial da União*, 2011.

DA SILVA GUILARDUCI, V. V. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quimica Nova*, 2006.

DELLE SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2001.

FANG, L. et al. A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 617–624, 15 jan. 2018.

FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994.

FERNÁNDEZ, B.; LOBO, L.; PEREIRO, R. Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. [s.l: s.n.].

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, 2000.

H.M.F. FREUNDLICH. Uber die adsorption in losungen, Z. *Phys. Chem.*, 1906.

HAMIDPOUR, M. et al. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite. *International Agrophysics*, 2010.

HOJATI, S.; KHADEMI, H. Cadmium sorption from aqueous solutions onto Iranian sepiolite: Kinetics and isotherms. *Journal of Central South University*, 2013.

HU, X. et al. Silver-Based 4A Zeolite Composite Catalyst for Styrene Epoxidation by One-Pot Hydrothermal Synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015.

IZIDORO, J. D. C. et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*, 2012.

KALAVATHY, M. H. et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄ 4-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005.

KAST, W. Principles of adsorption and adsorption processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1985.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016.

KUL, A. R.; KOYUNCU, H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, 2010.

- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 1918.
- LOIOLA, A. R. et al. Synthesis and characterization of hierarchical porous materials incorporating a cubic mesoporous phase. **Journal of Materials Chemistry**, 2008.
- LTA Linde Type A Si(50), Al(50). In: **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. [s.l: s.n.].
- LU, F.; ASTRUC, D. **Nanomaterials for removal of toxic elements from water** **Coordination Chemistry Reviews**, 2018.
- MAHDAVI, M. et al. Fabrication and Characterization of SiO₂/(3-Aminopropyl)triethoxysilane-Coated Magnetite Nanoparticles for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 2013.
- MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. **Clay Minerals**, 2011.
- MCKAY, G. The Adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model. **Chemical Engineering Science**, 1984.
- MINAMISAWA, H. et al. Preconcentration and determination of cadmium by GFAAS after solid-phase extraction with synthetic zeolite. **Analytical Sciences**, 2006.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: **Imprensa Universitária**, 2014. 256 p.
- ROUND, C. I. et al. The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents. **Microporous Materials**, 1997.
- SADEGHALVAD, B. et al. A comparative study on the removal of lead from industrial wastewater by adsorption onto raw and modified Iranian Bentonite (from Isfahan area). **Desalination and Water Treatment**, 2014.
- SAFINEJAD, A. et al. Effective simultaneous removal of Pb(II) and Cd(II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep. **Materials Research Express**, 2017.
- SARIDE, S. et al. Evaluation of Fly ash Treated Reclaimed Asphalt Pavement for Base/Subbase Applications. **Indian Geotechnical Journal**, 2015.
- SANTOS, B. A. Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. 2019. 119 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- SAXENA, N.; KUMAR, A.; MANDAL, A. Adsorption analysis of natural anionic surfactant for enhanced oil recovery: The role of mineralogy, salinity, alkalinity and nanoparticles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2019.

- SHAVANDI, M. A. et al. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2012.
- SOSOI, G. et al. Wastes as aggregate substitution in polymer concrete. *Procedia Manufacturing. Anais...*2018
- SRIVASTAVA, N. K.; MAJUMDER, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, 2008.
- TEMUJIN, J. et al. **Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review)***Chemosphere*, 2019.
- THOMPSON, R. W.; DYER, A. Nucleation of zeolite NaA crystals in hydrothermal systems. **Zeolites**, 1985.
- TOMBÁČZ, E. Ph-dependent surface charging of metal oxides. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, 2009.
- TONG, D. S. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, 2018.
- TRIPATHY, A. K. et al. Sodium fluoride assisted acid leaching of coal fly ash for the extraction of alumina. **Minerals Engineering**, 2019.
- UPADHYAY, R.; PANDEY, P. K.; PARDEEP. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) by zeolite in batch and column mode. *Materials Today: Proceedings. Anais.* 2017
- VASSILEV, S. V. et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. **Fuel**, 2003.
- VIDAL, C. B. Remoção de BTEX em solução aquosa usando zeólita sintética modificada. 2011. 95 f. Dissertação (Mestre em engenharia civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, 2016.
- WANG, S. G. et al. Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, 2007.
- WEN, X. et al. Influence of coastal groundwater salinization on the distribution and risks of heavy metals. **Science of the Total Environment**, 2019.
- XIE, W. M. et al. Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.
- YAO, Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash*Earth-Science. Reviews*, 2015.
- YUNA, Z. Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal

from wastewater. **Environmental Engineering Science**, 2016.

ZHANG, Y. et al. Zeolite synthesized from coal fly ash produced by a gasification process for Ni²⁺ removal from water. **Minerals**, 2018.

ZHOU, C. et al. Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2014.