UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO EM SISTEMAS ABERTOS PARA ADSORÇÃO DE MANGANÊS

Tese de Doutorado

PATRÍCIA FERREIRA PRADO

RIO DE JANEIRO
2018

SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO EM SISTEMAS ABERTOS PARA ADSORÇÃO DE MANGANÊS

PATRÍCIA FERREIRA PRADO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dra. Lídia Yokoyama

Prof. Dr. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha

Dra. Marisa Nascimento

RIO DE JANEIRO

2018

Ferreira Prado, Patricia
F896s Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão em sistemas abertos para adsorção de manganês / Patricia Ferreira Prado. -- Rio de Janeiro, 2018.
201 f.

Orientadora: Lídia Yokoyama;
Coorientadora: Marisa Nascimento.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos,2018.

1. Cinzas de carvão. 2. Zeólitas. 3.Adsorção. 4. Manganês. I. Yokoyama, Lídia, orient. II. Nascimento, Marisa, coorient. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese à Deus por ter permitido que eu chegasse até aqui, a minha filha Mariana Prado e meus familiares que sempre me apoiaram e principalmente a minha amiga Bianca M. Valverde, que estiveram sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

- À Deus que sempre esteve ao meu lado e me permitiu chegar até aqui.
- Aos meus pais que sempre investiram em uma educação de qualidade para minha formação.
- Ao meu irmão por estar sempre me ajudando.
- Ao corpo técnico do CETEM e do IFRJ pelo apoio incondicional.
- A minha filha Mariana que ilumina todos os meus dias com um simples sorriso e que me fez voltar a viver.
- Aos familiares e amigos pela torcida
- Ao amigo Clenilson Sousa Jr. que está sempre ao meu lado me apoiando incondicionalmente. Muito obrigada pela amizade de vocês!!!
- A amiga Rosely Romualdo que foram incansáveis em me apoiar neste caminho que não foi fácil. Muito obrigada pela amizade de vocês!!!
- Uma amiga para todas as horas alegres e difíceis, que é uma irmã para mim e que foi a minha inspiração nessa reta final Bianca M. Valverde. Muito obrigada pela amizade de vocês!!!
- Aos meus orientadores, D.Sc. Lídia Yokoyama e D.Sc. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, pela orientação e pela disponibilidade em me ajudar.
- Também gostaria de agradecer a minha orientadora D.Sc. Marisa Nascimento do CETEM, que foi incansável em me ajudar e esteve me apoiando mesmo nos momentos mais difíceis não me deixando desistir. “Minha mãe científica”.
- À Escola de Química pela excelência dos professores.
- A todos os funcionários da secretaria de pós-graduação da EQ.
- Ao CETEM que no âmbito do projeto PROJCARVÃO ofereceu infraestrutura e suporte analítico para a realização dos meus experimentos.

Lute, persista, insista, passe algumas noites sem dormir direito, mas nunca desista de seus sonhos, acredite que você é capaz. Para Deus nada é impossível.

Prado, Patricia Ferreira**. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão em sistemas abertos para adsorção de manganês.** Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

RESUMO

Cinzas oriundas da combustão de carvão são resíduos produzidos no processo de geração de energia em termoelétricas. Esses resíduos industriais podem ser aproveitados como matéria prima para síntese de zeólitas, as quais são materiais aluminossilicatos porosos com importantes aplicações, como adsorventes no tratamento de efluentes líquidos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão e utilizá-las na remoção de íons manganês (+2) em soluções aquosas via processo de adsorção. A síntese foi feita em temperatura e pressão ambientes, utilizando diferentes concentrações de NaOH (0,1, 0,5, 3,0 e 6,0 mol.L^{-1}), diferentes relação sólido/líquido (1:1,1:2, 1:3 e 1:0,5) e tempo de reação de 30, 90, 150 e 300 dias. Os materiais obtidos foram submetidos à caracterização física, química e morfológica, nas quais foi observada a formação de duas diferentes fases zeolíticas (zeólitas X ou faujasita e philipsita). Uma análise estatística foi processada e através dos gráficos de Pareto foi possível avaliar a significância dos parâmetros de síntese para cada material de partida, onde para ambos os casos a concentração de NaOH foi o efeito com maior importância. Posteriormente foram realizados ensaios de adsorção do manganês e foram construídas isotermas de adsorção para esses sistemas e os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR sendo ajustados aos dados experimentais. Os resultados mostraram que a maior eficiência foi obtida pela zeólita obtida nas seguintes condições de síntese: NaOH 6,0 mol.L^{-1}, relação sólido / líquido 1:1 e 300 dias de contato, alcançando *qmáx* de 15,69 mg/g. A síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão mostrou potencial na produção de um adsorvente alternativo para remoção de manganês em soluções aquosas, contribuindo também para a diminuição do impacto ambiental.

Palavras-chave: Cinzas de carvão, Zeólitas, Adsorção, Manganês.

ABSTRACT

Ashes from coal combustion are waste produced in the process of power generation in thermoelectric. These industrial wastes can be used as raw material for zeolite synthesis, which are porous aluminosilicate with important applications, such as adsorbents in the treatment of liquid effluents. The objective of this study was to synthesize zeolites from coal ash and apply it in manganese (+2) adsorption processes in aqueous solution. The synthesis was done at ambient temperature and pressure, using different concentrations of NaOH (0.1, 0.5, 3.0 and 6.0 $mol.L^{-1}$), different solid / liquid ratio (1: 1.1: 2, 1: 3 and 1: 0.5) and reaction time of 30, 90, 150 and 300 days. The materials were subjected to physical, chemical and morphological characterization and it was observed the formation of two different zeolite phases (zeolites X or faujasite and philipsite). A statistical analysis was performed, and through the Pareto graphs, it was possible to evaluate the significance of the synthesis parameters for each starting material, where for both cases the NaOH concentration was the most important effect. Subsequently, adsorption tests of manganese carried out and adsorption isotherms were built for these systems and isotherm models of Langmuir, Freundlich and DKR were fitted to experimental data. The results showed that the highest efficiency was obtained by the zeolite obtained in the following synthesis conditions: NaOH 6.0 $mol.L^{-1}$, solid / liquid ratio 1:1 and 300 days of contact, reaching *qmax* of 15.69 mg / g . The synthesis of zeolite from coal ash showed potential in the production of an alternative adsorbent for the removal of manganese in aqueous solutions, also contributing to the reduction of environmental impact.

Keywords: Coal fly ash, zeolites, Adsorption, Manganese

LISTA DE SIGLAS

DAM- Drenagem ácida de mina

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil–5

ZSM-11 - Zeolite Socony Mobil–11

CO_2 - Dióxido de carbono

IEA- *International Energy Agency*

Mn - Manganês

SO_2 – Dióxido de enxofre

NO_x – Òxido de nitrogênio

SiO_2 - Quartzo

$3Al_2O_3.2SiO_2$ - Mulita

Al_2O_5Si - Aluminossilicato

Al_2O_3 – Òxido de alumínio

Fe_2O_3 – Òxido de ferro

MgO – Òxido de manganês

CaO – Òxido de cálcio

ETR – Extração de Terras Raras

V- Vanádio

B- Boro

Al- Aluminio

Ti- Titânio

Si - Silício

Si/Al – Relação silício / alumínio

DNPM- Departamento Nacional de Produção Mineral

ANEEL- Agência Nacional de Energia Elétrica

ACAA- *American Coal Ash Association*

CEC – Capacidade de troca iônica

S/L- Relação sólido / líquido

mg/g- miligrama por grama

mg/L – miligrama por litro

BET- Brunauer, Emmett e Teller

DKR- Dubinin-Radushkevich

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

CETEM- Centro de Tecnologia Mineral

M- Molar

CF- Cinza fina

CG- Cinza grossa

Qmax- Capacidade máxima de adsorção

Eh- Potencial de redução ou potencial eletroquímico

pH- Potencial hidrogeniônico

LISTA DE FIGURAS

Figura1: Distribuição do consumo de carvão em 2012 24

Figura 2: Estrutura tetraédrica de uma zeólita 32

Figura 3: Estrutura da Zeólita A (a) e Estrutura da Zeólita X ou Y (b) 36

Figura 4: Unidade formadora de zeólitas. Tetraedro Si-Al.....37

Figura 5: Esquema do mecanismo de zeolitização das cinzas de carvão.....41

Figura 6: Comportamentos típicos das isotermas de adsorção.....48

Figura 7: MEV da amostra de cinza fina 65

Figura 8: MEV da amostra de cinza grossa.....66

Figura 9a: Difratograma da amostra de cinzas de carvão fina.....67

Figura 9b: Difratograma da amostra de cinzas de carvão grossa.....68

Figura 10: Diagrama de Pourbaix para Manganês.....72

Figura 11: MEV do produto obtido nas condições de síntese: Cinza Fina, S/L 1:1, 150 dias, NaOH 0,5M.....78

Figura 12: Difratogramas de Raios- X das amostras de cinzas no período de 30, 90, 150 e 300 dias com NaOH 6 M e R/S 1:1.....79

Figura 13: MEV das fases zeolíticas obtidas em algumas condições de síntese testadas.....83

Figura 14: Gráfico de Pareto para as variáveis influenciadoras no processo de zeolitização da cinza fina.....85

Figura 15: Gráfico de Pareto para as variáveis influenciadoras no processo de zeolitização da cinza grossa.....85

Figura 16: Superfície de resposta referente à zeólita sintetizada obtida a partir da cinza fina.....86

Figura 17: Superfície de resposta referente à zeólita sintetizada obtida a partir da cinza grossa.....87

Figura 18: Gráfico dos parâmetros (área superficial, tamanho de poro e % adsorção de Mn) em função da concentração de NaOH.....91

Figura 19: Resultado de adsorção de manganês em função da concentração de NaOH para zeólitas produzidas a partir das cinzas de carvão fina e grossa.....94

Figura 20: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 7.1 (Condições de síntese: Cinza Fina; NaOH 3M; Razão S/L 1:1; 300 dias) 97

Figura 21: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 7.2 (Condições de síntese: Cinza Grossa; NaOH 3M; Razão S/L 1:1; 300 dias) 98

Figura 22: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 8.1 (Condições de síntese: Cinza Fina; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 300 dias) 100

Figura 23: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 8.2 (Condições de síntese: Cinza Grossa; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 300 dias) 101

Figura 24: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 24.1 (Condições de síntese: Cinza Fina; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 90 dias) 103

Figura 25: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 24.2 (Condições de síntese: Cinza Grossa; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 90 dias) 104

Figura 26: Isotermas obtidas para a amostra de Cinza Fina 106

Figura 27: Isotermas obtidas para a amostra de Cinza Grossa 107

Figura 28: Formas de isotermas de adsorção 109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de projeção da geração de cinzas de carvão no Brasil.....27
Tabela 2: Classificação das Zeólitas.....33
Tabela 3:Tipos de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão por processos alcalinos e hidrotérmicos.....44
Tabela 4: Revisão das relações molares de SiO_2/Al_2O_3das cinzas volantes de carvão e os tipos de zeólitas sintetizadas de acordo com diferentes pesquisadores.....45
Tabela 5: Capacidade adsortiva máxima de manganês 51
Tabela 6: Detalhamento dos testes realizados com as cinzas para os experimentos de zeolitização....61
Tabela 7: Caracterização das amostras de cinzas de carvão.....70
Tabela 8: Relação Si/Al das cinzas e os tipos de zeolitas obtidas na literatura.....71
Tabela 9: % de remoção de Mn (ppm) após adsorção nas amostras de cinzas.....72
Tabela 10: Condições de síntese e as fases cristalinas obtidas.....75
Tabela 11: Valores de área superficial e volume de poro das cinzas e de algumas zeólitas sintetizadas neste trabalho.....88
Tabela 12: Dados da literatura para área superficial de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.....92
Tabela 13: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR para a adsorção de manganês em zeólitas sintéticas.....108

Sumário

1-INTRODUÇÃO 16
2-OBJETIVOS 20
3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....21
3.1-Carvão Mineral 21
3.2-Cinzas de Carvão.....24
3.3 - Zeólitas 30
3.3.1- Histórico 34
3.3.2- Propriedades e aplicações.....35
3.4- Síntese de Zeólitas 39
3.5-Adsorção.....44
3.6- Isotermas de Adsorção.....46
3.6.1- Isotermas de Langmuir.....49
3.6.2- Isoterma de Freundlich 50
3.6.3- Isotermas de BET 51
3.6.4- Isotermas de Dubinin-Radushkevich (DKR) 52
3.7- Manganês 54
4- MATERIAIS E MÉTODOS 56
4.1-Caracterização das amostras de cinzas de carvão e das zeólitas sintéticas. 56
4.1.1- Determinação do pH 56
4.1.2- Avaliação do teor de umidade.....57
4.1.3- Microscopia Eletrônica de Varredura.....57
4.1.4- Composição Mineralógica (Difração de Raios – X).....57
4.1.5- Composição Química (Absorção Atômica) 58
4.1.6- Área específica.....58
4.2-Metodologia da síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão.....58
4.3- Experimentos de adsorção de manganês com a utilização de cinzas e de zeólitas sintéticas 60
4.4- Efeito do pH de adsorção 60
4.5- Isotermas de Adsorção.....61
5- RESULTADOS.....62

5.1- Caracterização das amostras de cinzas de carvão 62
5.1.1- Determinação do pH das cinzas de carvão 62
5.1.2- Avaliação do teor de umidade das cinzas de carvão.....62
5.1.3- Morfologia das cinzas de carvão por MEV 63
5.1.4- Composição Mineralógica das cinzas de carvão 65
5.1.5- Composição Química das cinzas de carvão 67
5.2- Ensaios Preliminares de adsorção de Mn^{+2} nas cinzas.....69
5.2.1- Efeito do pH na adsorção 69
5.2.2- Tempo de equilíbrio no processo de adsorção.....72
5.3- Experimentos de zeolitização e de adsorção do Mn+2 nas zeólitas sintéticas 72
5.4- Isotermas de adsorção nas zeólitas 92
6- CONCLUSÕES 111
7- BIBLIOGRAFIA 114
ANEXO I 130

1-INTRODUÇÃO

Espécies tóxicas de metais causam sérios danos ao ecossistema. O manganês, por exemplo, presente em águas superficiais, pode ser originário principalmente da drenagem ácida de mina (DAM) que é gerada por processos de oxidação química e bacteriana de minerais sulfetados. Por isso, é comum a presença de elevada concentração desse íon além de sulfato, ferro e outros metais dissolvidos nessas águas. Em decorrência deste fato, observa-se um aumento no número de pesquisas na área de processos para tratamento de águas e efluentes. Muitos destes processos são baseados nas propriedades adsortivas ou de troca iônica de alguns materiais que imobilizam estas espécies de metais tóxicos (CARDOSO et al., 2015).

Recentemente, vários materiais de origem natural ou sintética, tais como: bagaço de cana, cinzas de carvão, xisto, carbonatos, fosfatos e zeólitas, têm sido testados para avaliar a sua capacidade adsortiva (FUNGARO et al., 2014).

Uma alternativa é a utilização de cinzas de carvão como material de baixo custo para obtenção de zeólitas, as quais são fonte de sílicio e alumínio e possuem em sua composição características semelhantes a alguns materiais vulcânicos, que são os precursores das zeólitas naturais (YAO et al.,2015). Diferentes tipos de zeólitas podem ser obtidos, tais como: zeólita X, zeólita A, ZSM-5 e hidroxisodalita, utilizando o tratamento alcalino hidrotérmico (MUSYOKA et al., 2013)

A síntese de zeólitas tem ganhado notoriedade como uma das utilizações mais promissoras para as cinzas de carvão, pois agrega valor ao produto e reduz a disposição deste resíduo no meio ambiente (FERRARINI et al, 2018).

As zeólitas são comumente utilizadas para adsorção de metais pesados devido às suas propriedades físicas e químicas (estabilidade térmica, estrutura molecular definida e capacidade de troca iônica). Sendo utilizados amplamente no meio industrial, como: material sorvente para remoção de íons em efluentes líquidos e gasosos, remoção de mercúrio em efluentes gasosos, e como material capturador de dióxido de carbono (CO_2) (WDOWIN et al., 2014). Estas aplicações tornam a zeólita sintética um produto de alto valor agregado em relação às cinzas de carvão.

O carvão mineral é um recurso energético não renovável sendo responsável por um terço de toda a energia utilizada no mundo. De acordo com a *International*

Energy Agency (IEA) é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica e foi responsável por 40% da produção mundial de eletricidade no ano de 2017 (IEA, 2017).

O carvão é um dos combustíveis fósseis mais abundantes no mundo e suas reservas estão distribuídas por todo o continente. Por essa razão, o carvão é considerado uma fonte energética estratégica de larga importância no contexto mundial (IZIDORO et al., 2013).

As grandes reservas brasileiras de carvão mineral se encontram na região Sul, sendo que as maiores reservas se situam nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. No Brasil, aproximadamente 85% do carvão mineral é utilizado para geração de energia em centrais termelétricas (WEC, 2013).

Plantas de usinas termelétricas que usam carvão como matérias-primas para geração de eletricidade são consideradas uma das maiores responsáveis pela geração de poluição, incluindo a poluição por resíduos sólidos como as cinzas de carvão, por exemplo, sendo este um dos mais significativos em termos de volume no Brasil. A produção mundial de cinzas de carvão gira em torno de 750 milhões de toneladas por ano. No Brasil, sete plantas de usinas termelétricas da região Sul foram responsáveis pela produção de 3 milhões de toneladas de cinzas por ano, dos quais 65-85% são compostas de cinzas leves e 15-35% de cinzas de fundo (CARDOSO et al., 2015).

Neste sentido, uma maior atenção tem sido dada aos métodos de disposição e utilização das cinzas, que representam em torno de 80% dos subprodutos gerados na conversão térmica do carvão, e neste sentido, a reutilização tem-se tornado foco mundial (WANG et al., 2015).

A necessidade de retirar as cinzas das usinas a baixo custo faz com que se adotem práticas de disposição em áreas impróprias e sem medidas de proteção adequadas. Apenas 30% das cinzas pesadas são depositadas em aterros (*landfills)* e/ou em lagoas de decantação (LORGOUILLOX et al., 2009). A maioria das cinzas volantes é usada na produção de cimento e concreto, devido as suas propriedades pozolônicas (BLISSET e ROWSON, 2012), e na manufatura de materiais cerâmicos (VARGA et al., 2012) e em pequena escala como fertilizantes. As cinzas quando descartadas inadequadamente promove a lixiviação natural causando a

contaminação de solos, das águas subterrâneas e superficiais por substâncias tóxicas (RAVAZZOLI, 2013).

Uma das maneiras de reduzir o volume de cinzas e os custos decorrentes da disposição de resíduos no meio ambiente seria ampliar as potencialidades de sua utilização. Uma alternativa de aproveitamento é a transformação das cinzas de carvão em adsorventes de baixo custo, capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas.

O carvão mineral originário da região Sul do Brasil possui alto teor de matéria mineral inorgânica, se comparado aos outros tipos de carvão utilizados com fins energéticos, produzidos em outras usinas termoelétricas ao redor do mundo. Além disso, possui naturezas minerais diferentes, o que faz com que as cinzas geradas após sua queima possuam características específicas (IZIDORO et al., 2012).

Para tentar reduzir o impacto gerado pelas cinzas, outras possibilidades de aplicação vêm sendo estudadas. O uso de cinzas de carvão na síntese de produtos com maior valor agregado como as zeólitas, por exemplo, se torna eficaz à medida que a quantidade desse resíduo tende a aumentar com a operação de novas usinas termoelétricas. Estima-se que nos próximos anos com o aumento do uso de carvão como matéria-prima para geração de energia no Brasil a produção de cinzas aumente duas vezes mais chegando a 6 milhões de toneladas por ano (CARDOSO et al., 2015).

A utilização de materiais alternativos e de baixo custo na síntese de zeólitas teve grande desenvolvimento nas últimas décadas devido ao fato dos processos que utilizam soluções convencionais de alumínio e silício apresentarem custos extremamente elevados (PEDROLO et al., 2017).

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão têm a sua capacidade adsortiva dependente tanto de algumas condições de síntese, como por exemplo, da concentração da solução alcalina e o tempo de reação, como também nas operações de adsorção, como a temperatura e a concentração do cátion metálico na solução, onde ocorre o processo de sorção (NASCIMENTO et al., 2009).

Atualmente a literatura apresenta alguns trabalhos sobre conversão de cinzas em zeólitas por tratamento hidrotérmico alcalino e, a sua utilização na remoção de metais em água. Mas, há poucos estudos empregando cinzas geradas no Brasil e utilizando sistemas abertos, ou seja, com temperatura e pressão ambientes. O carvão

brasileiro apresenta características próprias que irão influenciar nas propriedades das cinzas e nas suas respectivas zeólitas sintetizadas e, consequentemente, na capacidade de troca iônica desse adsorvedor (IZIDORO et al., 2013).

Procurando uma maneira de reduzir os custos e, simplificar significativamente o processo de produção de zeólita a partir de cinzas volantes, oriundas de termelétricas situadas no Sul do Brasil, foi desenvolvido nesse trabalho estudos visando à síntese de zeólitas à temperatura e pressão ambiente (sistema aberto) sendo considerado potencialmente mais rentável que os demais processos. Diante disso foi proposto como objetivo desse trabalho a síntese de zeólitas em sistema aberto a partir das cinzas de carvão produzidas no Brasil e a avaliação do seu potencial adsortivo para o manganês que é um metal pesado originário da cadeia produtiva do carvão.

A proposta do trabalho, incluindo os objetivos gerais e específicos são apresentados no capítulo 2.

No capítulo 3 foi realizada uma revisão de literatura, onde é apresentado o estado da arte do tema, desde os fundamentos sobre o fenômeno da síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e seu comportamento como material adsortivo.

No capítulo 4 aborda a metodologia utilizada nos ensaios empregados ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

O capítulo 5 apresenta os resultados encontrados para a pesquisa como um todo e, por fim, o capítulo 6 com as considerações finais acerca deste trabalho.

2-OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral estudar a síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão geradas nos processos de combustão do carvão mineral das indústrias termelétricas. Após os estudos de síntese das zeólitas, avaliaram-se os materiais sintetizados para a remoção de íons manganês (Mn^{2+}) a partir de soluções aquosas por processos de adsorção.

Objetivos Específicos:

1- Sintetizar zeólitas em sistemas abertos a partir de amostras de cinzas de carvão, geradas em usinas termelétricas, por tratamento alcalino.

2- Caracterizar quimicamente os materiais zeolíticos e as respectivas cinzas de carvão usadas como matéria prima.

3- Avaliar a remoção de manganês de soluções aquosas por adsorção com a zeólita sintetizada.

4- Levantar isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR para avaliar o comportamento adsortivo de manganês pelas zeólitas sintetizadas neste trabalho.

3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1-Carvão mineral

A importância do carvão mineral no contexto energético se deve ao fato deste ser um combustível fóssil muito abundante mundialmente. O carvão mineral, de origem fóssil, foi uma das primeiras fontes energéticas utilizadas em larga escala pelo homem (ANEEL, 2013).

Atualmente, o carvão mineral é a segunda maior fonte de energia não renovável mais utilizada mundialmente, com uma contribuição global na geração de energia próximo a 40%, embora essa utilização seja suscetível a diminuir para 27% até 2021, devido a menor disponibilidade do mesmo (IEA, 2017). Sua alta disponibilidade, segurança e custos relativamente baixos, fazem com que este combustível desempenhe papel importante na matriz energética mundial (PEDROLO et al., 2017).

O setor de carvão é responsável por 45% de todas as emissões de carbono relacionadas ao setor energético, contribuindo significantemente para degradação da qualidade do ar devido a emissão de substâncias tóxicas como por exemplo, SO_2 e NO_x (IEA, 2017).

As grandes reservas brasileiras de carvão mineral se encontram na região Sul, sendo que as maiores reservas se situam nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. No Brasil, aproximadamente 85% do carvão mineral é utilizado para geração de energia em centrais termelétricas (WEC, 2013).

O carvão mineral, originário da região Sul do Brasil, possui alto teor de matéria mineral inorgânica, se comparado aos outros tipos de carvão utilizados com fins energéticos em outras usinas termoelétricas ao redor do mundo. O carvão mineral é uma rocha sedimentar, combustível, constituída a partir da decomposição de vegetais que sofreram soterramento e se compactaram em bacias pouco profundas (DNPM, 2013).

Existem dois tipos básicos de carvão na natureza: o vegetal e o mineral. O vegetal é obtido pela carbonização da madeira, e o mineral, é formado pela decomposição da matéria orgânica (resto de plantas e árvores) durante milhões de anos.

Na formação do carvão mineral, a massa orgânica vegetal acumulada e soterrada sofre transformações graduais por meio de processos bioquímicos e geoquímicos ao longo dos anos. O poder calorífico e a porcentagem de impurezas podem variar classificando assim o carvão em: linhito ou carvão sub-betuminoso, considerado de baixa qualidade, hulha, carvão betuminoso além de antracito, esses últimos considerados de alta qualidade. O tipo de carvão predominante no Brasil é o linhito ou sub-betuminoso (ANEEL, 2013).

O carbono é o principal elemento presente no carvão mineral, embora sejam encontradas em sua composição outras substâncias como o enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. A quantidade de carbono presente no carvão é importante por que determina a maturidade geológica deste mineral (DNPM, 2013).

O carvão mineral brasileiro, depois de lavrado e beneficiado pode gerar dois tipos de produtos comerciais: o carvão metalúrgico e o carvão energético. O carvão metalúrgico é o carvão coqueificável, ou seja, que pode ser submetido a temperaturas elevadas na ausência de oxigênio. A sua principal aplicação é na produção de coque, que por sua vez, pode ser utilizado na produção de ferro gusa. Este tipo de carvão deve atender valores máximos de 10% de umidade, 17% de teor de cinzas, 1,7% de enxofre e determinada granulometria. O carvão energético é todo aquele que não atende às propriedades coqueificantes e, portanto, não tem utilidade para a indústria siderúrgica, sendo utilizado nas usinas termelétricas na produção de vapor para geração de energia elétrica (DNPM, 2013).

As reservas de carvão mineral no mundo possuem um volume de aproximadamente 860 bilhões de toneladas, com vida útil de 109 anos e as suas jazidas estão localizadas em 75 países. Das reservas existentes 75% concentram-se em cinco países: China, Rússia, Estados Unidos, Austrália e Índia (DNPM, 2015).

Em 2015, a Ásia representava quase 3/4 do consumo total de carvão, enquanto o consumo de carvão na Europa e América do Norte diminuiu acentuadamente para menos de 1/4. A Figura 1 mostra o consumo global de carvão (BUKHARI et al., 2015).

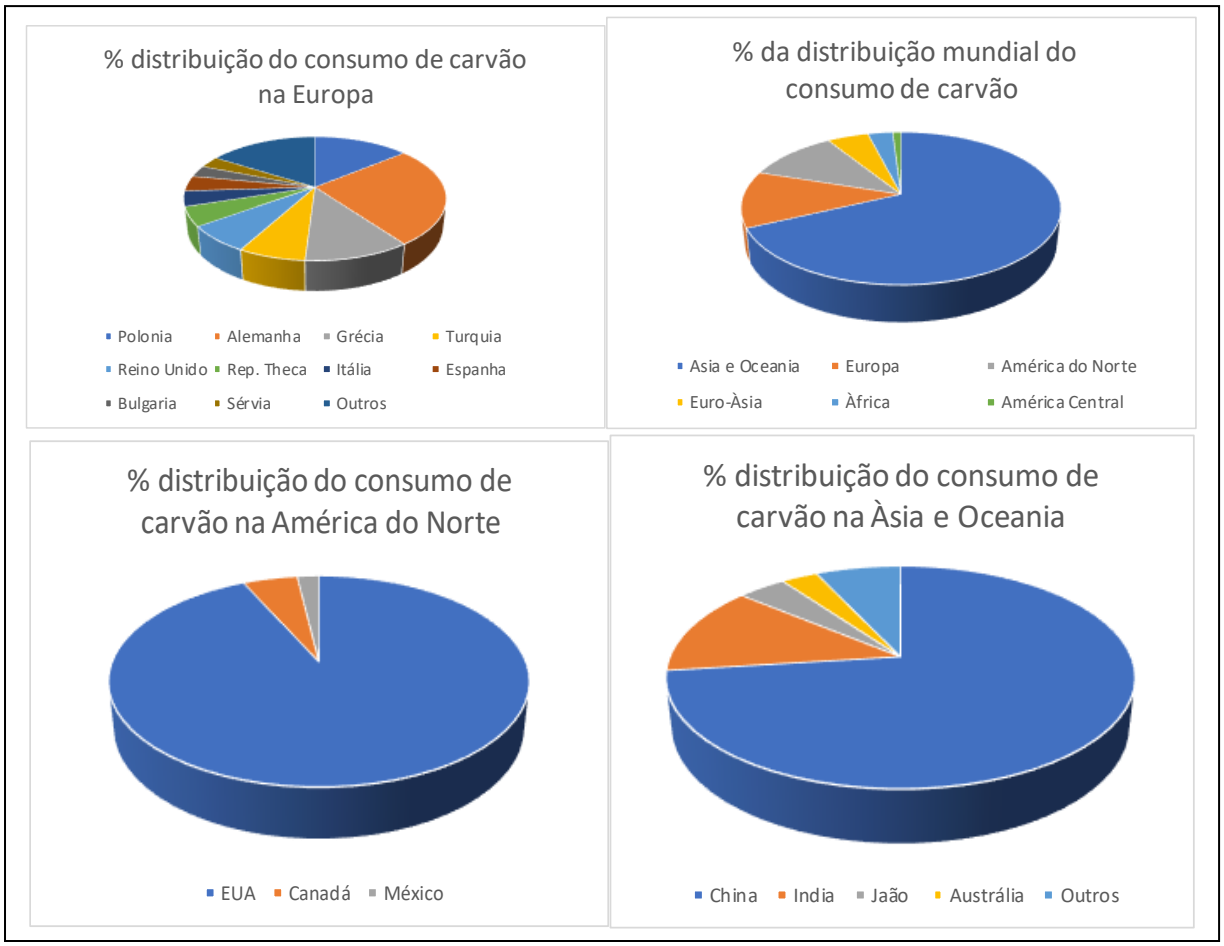


Figura 1:Distribuição do consumo de carvão. Fonte: BUKHARI et al.,2015

No ranking dos países produtores de carvão mineral o Brasil é responsável por 0,1% da produção mundial, onde 80,3% da produção nacional é utilizada para geração de energia elétrica, e a maioria de suas reservas está localizada no Sul do país (DNPM, 2015).

A produção de carvão mineral no Brasil é insuficiente frente à demanda, ou seja, o País depende de importações (DNPM, 2015). A principal preocupação à utilização do carvão é o impacto sócio ambiental provocado em todas as etapas do processo de produção e consumo. Por exemplo, a extração provoca a degradação das áreas de mineração e a combustão gera a emissão de gás carbônico entre outras substâncias. Para reduzir estes impactos, projetos de mitigação e investimentos em tecnologias limpas estão sendo desenvolvidos.

Com o progresso da humanidade e seus novos desafios, passou-se a pesquisar os diversos tipos de produção de energia aliados à preservação ambiental como ferramenta para o desenvolvimento sustentável. Atualmente, buscam-se cada

vez mais novos processos utilizando fontes de energia renováveis, porém as fontes de energia não- renováveis ocupam grande parcela no amplo mercado de produção (BELVISO, 2018).

Atualmente, a principal aplicação do carvão mineral no mundo é geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas. Em segundo lugar temos a aplicação industrial para geração de calor (energia térmica) (BELVISO, 2018).

Os principais problemas ambientais ligados à utilização de carvão mineral na geração de energia elétrica são: alteração da vegetação e da geomorfologia das atividades de mineração, formação de águas ácidas no manuseio do carvão devido à presença de pirita, grande quantidade de rejeitos no processo de beneficiamento, emissões gasosas após a combustão e a geração de resíduos sólidos potencialmente tóxicos (AHMARUZZAMAN, 2010).

O alto consumo de carvão gera uma grande quantidade de cinzas, que é um dos principais produtos sólidos da combustão de carvão em usinas termelétricas.

Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais, decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente, consiste na ampliação das potencialidades da sua utilização. Uma alternativa de aproveitamento destes resíduos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico, após tratamento hidrotérmico em meio alcalino. O material zeolítico é caracterizado por alta capacidade de troca catiônica, possibilitando inúmeras aplicações. A síntese de zeólitas a partir das cinzas leves de carvão é uma tecnologia que oferece consideráveis vantagens econômicas (FUKASAWA et al., 2017).

3.2-Cinzas de carvão

As cinzas de carvão são produzidas em grandes quantidades nas usinas termelétricas em todo o mundo. Sendo assim, a sua utilização ganhou forte impulso nas últimas décadas (KOSHY e SINGH, 2016).

As cinzas de carvão são consideradas um dos resíduos sólidos inorgânicos mais significativos em termos de volume no mundo. Aproximadamente 600 milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas anualmente, das quais 80 %

aproximadamente são cinzas volantes. Apenas 20% das cinzas volantes são usadas como aditivo para aplicações relacionadas com cimento e concreto. O restante é descartado em aterros e lagoas (LEE et al., 2017).

A reutilização das cinzas de carvão volantes foi de 50% para os EUA,mais de 90% para a União Européia e 60% para a Índia e China. No entanto, a média mundial aumentou de 16% para apenas 25% do total de cinzas produzidas (YAO et al*.,* 2015). Esses dados indicam que, uma grande quantidade de cinzas de carvão é descartada em *landfills* ou dispostas ao meio ambiente sendo que este tratamento para as cinzas em muitas partes do mundo pode contribuir para inúmeros problemas ambientais no futuro (BELVISO, 2018).

A disposição das cinzas em aterros não apropriados oferece risco de contaminação aos mananciais hídricos, contaminando águas subterrâneas, superficiais e o solo, pela lixiviação das substâncias tóxicas presente em suas partículas. É importante que ocorra a remoção desses contaminantes anteriormente ao processo de descarte (LEE et al., 2017).

Estima-se que no Brasil, cerca de 4-5 milhões de toneladas de cinzas de carvão sejam produzidas anualmente nas termelétricas e no setor industrial, onde 20 % da geração de cinzas constituem-se cinzas pesadas (ou de fundo) e 80 % cinza leves (ou volantes). Menos de 30 % das cinzas leves são reutilizadas e, sua principal utilização está na produção de cimento do tipo pozolânico. É importante ressaltar que esta utilização diminui sensivelmente a geração de gás carbônico por tonelada de cimento produzido, possibilitando uma redução em 23 % das emissões de CO_2 para a termelétrica, diminuindo assim, a sua responsabilidade quanto à contribuição para o efeito estufa (ROCHA JR et al., 2012).

Os resíduos da queima de carvão fóssil são consequência preocupante da utilização deste recurso natural como combustível. A produção de toneladas de cinzas de carvão geradas na produção de energia elétrica é um dos principais problemas ambientais desse setor, caracterizando as usinas termoelétricas como as maiores geradoras de resíduos sólidos no mundo. (BUKHARI et al*.,* 2015).

De acordo com Rohde e Machado (2016), a produção atual de cinzas de carvão no estado do Rio Grande do Sul está na ordem de 1,5 milhões de toneladas/ano para cinzas volantes e 700 mil toneladas/ano para cinzas de fundo. As previsões são de

que até o final da década, com a implantação de novas usinas termelétricas, a geração de cinzas ultrapassará os 5 milhões de toneladas/ano. Ressalta-se, ainda, que a cinza de fundo é atualmente descartada, retornando para as cavas de mineração. Na Tabela 1 são mostrados os dados e de projeção da geração de cinzas de carvão no Brasil.

Tabela 1:Dados de projeção da geração de cinzas de carvão no Brasil.

Período	(t/ano)
Até a década de 1960	200.00
Década 1970	1.500.000
Década 1980	2.000.000
Década 1990	4.000.000
Ano de 2015	5.000.000
Projeção até 2020	10.000.000

Fonte: Secretaria de Minas e Energia, 2016.

As cinzas de carvão são potencialmente prejudiciais se dispostas de modo inadequado, uma vez que são partículas muito finas (diâmetro < 10 µm) que se inaladas podem penetrar nos pulmões, além de afetar negativamente os ecossistemas aquáticos, devido à possível presença de componentes tóxicos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sílica e metais pesados (BUKHARI et al., 2015).

A cinza leve é derivada de minerais contidos no carvão. No processo de combustão do carvão, esses minerais são parcialmente fundidos e formam partículas de cinzas leves nas quais as fases cristalinas, como quartzo (SiO_2) e mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), permanecem no núcleo, enquanto o aluminosilicato (Al_2O_5Si), em fase vítrea, permanece na superfície (JHA et al., 2008).

Pela ação do calor, a fração orgânica gera voláteis e coque, enquanto a fração mineral se transforma em cinza com uma mineralogia modificada, tendo em vista, a perda de água das argilas, decomposição dos carbonatos e oxidação dos sulfetos. As principais fases minerais encontradas nas cinzas de carvão, relatadas em literatura e identificadas por difratometria de raios X, são quartzo, hematita, magnetita, mulita, anidrita, entre outros (NASCIMENTO et al., 2009).

Após a combustão do carvão, diferentes tipos de cinzas são gerados. A combustão do carvão pulverizado ocorre em altas temperaturas, entre 1200 e 1600ºC, em um ambiente gasoso e oxidante, para fusão total ou parcial da matéria. São gerados 3 resíduos principais oriundos da combustão do carvão em termelétricas, sendo eles (KREUZ, 2002).:

- Cinza leve ou volante: fração contendo partículas extremamente finas com dimensões inferiores a 0,15mm, as quais são arrastadas junto com os gases de combustão nas usinas termelétricas e geralmente coletadas nos ciclones mecânicos ou lançadas na atmosfera.

- Cinza de fundo ou pesada: fração contendo partículas de granulometria mais grossa; possui um teor de 5 a 10% de carbono não queimado e, geralmente, fica aglomerada no fundo da fornalha sendo retirada por um fluxo de água.

- Escória: fração contendo partículas de granulometria grosseira e alto teor de carbono não queimado, entre 10 e 20 %.

As cinzas são compostas principalmente pela fração mineral do carvão precursor, porém como a composição do carvão é bastante variável, por se tratar de um material extraído de diferentes regiões e sob diferentes condições, as cinzas de carvão também apresentam características variáveis, devido não somente à composição do carvão que a gerou, mas também às diferentes condições de queima nas usinas. Por esses motivos, pode haver grande variação na composição das cinzas (RODELLA et al., 2017).

As cinzas volantes são compostas geralmente de 30-60% de SiO_2, 10-30% de Al_2O_3, 5-10% de Fe_2O_3, 1-5% MgO e 2-4% de CaO, entre outros compostos. De modo geral, cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica, alumina, e fases cristalinas e amorfas além de fases reativas como aluminossilicatos, que são essenciais para a síntese de zeólitas, após tratamento hidrotérmico em meio alcalino (LEE et al., 2003).

A forma de acumulação destas cinzas envolve apenas aspectos econômicos, sem considerar as relações com o meio ambiente, sendo dispostas de forma inadequada em perímetro urbano e zona rural.

A eliminação do restante desse resíduo tem se tornado cada vez mais preocupante do ponto de vista ambiental, visto que muitas vezes é feita uma disposição irregular em minas abandonadas, lagoas, aterros ou descarte a céu aberto. Esse material sofre lixiviação ao longo do tempo, contaminando águas subterrâneas e solos. Desta forma, investigações de potenciais aplicações deste resíduo têm se tornado cada vez mais necessária. Em resposta à preocupação crescente com o meio ambiente, se torna necessário o desenvolvimento de novas aplicações para esse resíduo, buscando minimizar os impactos negativos desse material, quando descartado irregularmente no solo e/ou na água (WANG et al., 2015).

As alternativas mais utilizadas no Brasil incluem o descarte a céu aberto, aterros, lagoas de estabilização e bacias de decantação. Tais práticas normalmente resultam em diversos problemas ambientais como a contaminação da vegetação e rios em seu entorno e o uso não produtivo da terra contaminada, entre outros. Dessa forma, reutilizar as cinzas de carvão ao invés de sua simples disposição é uma alternativa vantajosa, sob o ponto de vista ambiental (IZIDORO, 2013)

Do ponto de vista de geração de energia elétrica, as cinzas de carvão são consideradas como resíduos, porém, ao avaliar suas características e possibilidades de uso, estas podem ser consideradas como um recurso que pode ser amplamente utilizado e explorado (XIE et al., 2014).

No Brasil, a principal aplicação industrial para as cinzas volantes é na produção de cimento e concreto e uso como material fertilizante, mas ocorre ainda em pequena escala. Porém, a taxa de produção desses resíduos ultrapassa a taxa utilizada, fazendo com que a maior parte seja disposta de formas impróprias, gerando problemas de ordem econômica e ambiental. A pequena porcentagem de utilização da cinza de carvão é devido à combinação do alto custo do transporte e do baixo valor comercial das cinzas (CARVALHO et al., 2010). O fato é grave, pois o carvão brasileiro contém alto teor de cinzas em relação ao estrangeiro. Isto ocorre devido ao fato do carvão brasileiro possuir alto teor de matéria mineral inorgânica, quando comparado aos outros tipos de carvão utilizados com fins energéticos em outras usinas térmicas ao redor do mundo, gerando então uma quantidade maior de cinzas do que a

esperada. Além disso, por possuir natureza e propriedade diferentes, as cinzas geradas após sua queima possuem características específicas (IZIDORO et al., 2012).

Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais, decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente, consiste na ampliação das potencialidades de sua utilização, tais como, o uso de cinzas de carvão na síntese de produtos com maior valor agregado como as zeólitas.

A conversão de cinzas volantes de carvão em zeólitas tem se mostrado uma alternativa promissora por agregar valor a este material, bem como proporcionar aplicações mais nobres (QUEROL et al*.,* 1997,2002; LEE et al., 2003, FUKASAWA et al*.,* 2017).

As cinzas volantes são fontes de alumínio e silício, os quais são os principais elementos na composição das zeólitas. Devido a isso e ao alto conteúdo de fases reativas das cinzas e da granulometria fina das mesmas, são consideradas matéria-prima excelente para a síntese de zeólitas (FUKASAWA et al., 2017).

O trabalho de Holler e Wirsching (1985) pode ser considerado o pioneiro no uso de cinzas volantes de carvão como fontes de Al e Si para a síntese de zeólitas. Vários outros autores estudaram a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão utilizando a síntese hidrotérmica (BELVISO, 2018).

Diversas aplicações potenciais das cinzas de carvão têm sido desenvolvidas ou estão em processo de desenvolvimento em centros de pesquisas. Essas aplicações são voltadas principalmente para a remoção de metais tóxicos presentes em efluentes industriais como adsorvente de baixo custo para purificação de águas (BELVISO et al., 2014), nas indústrias de materiais de construção como aditivos para cimento e concreto, (KOSHY E SINGH, 2016), para recuperação de alguns elementos químicos como, por exemplo, V, B, Al e Ti (NEUPANE et al., 2012), para produção de mulita (JUNG et al., 2001), reações petroquímicas (BABAJIDE et al., 2012), purificação de gases (CHEUNG et al., 2014) e assim, por seus usos promissores, a cinza têm sido foco de pesquisa tanto nas áreas científica quanto tecnológica.

Resumidamente,a aplicação direta de cinzas volantes é ampla e inclui a utilização de cinzas na modificação do solo agrícola, construção de estradas e pavimentos, produção de cimento e concreto, materiais cerâmicos, tratamento de solo e água e, aplicações catalíticas (KALEMBKIEWICZ et al*.,* 2012). Nos últimos anos,

estudos sobre cinzas volantes como fonte de elementos de Terras-Raras (ETR) também foram realizados (FRANUS et al., 2015 , BLISSET et al., 2014).

De acordo com as estatísticas fornecidas pela *American Coal Ash Association* (ACAA) de 2000 à 2012, a reutilização de cinzas volantes de carvão, que tem uma produção anual média de 67,6Mt, variou de 32% à 45%, onde aproximadamente de 70% à 84% desse valor foi utilizado em setores de construção enquanto que, menos de 1% foi utilizado na agricultura para estabilização do solo.

3.3- Zeólitas

Zeólitas são minerais naturais ou sintéticos com características estruturais em comum, possuindo estruturas cristalinas bem definidas. São consideradas aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4^-, ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Os átomos centrais são ligados tridimensionalmente aos átomos de oxigênio, onde cada oxigênio pertence à dois tetraedros. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4^- são compensadas por cátions intersticiais (como por exemplo, Na^+, K^+, Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (DANA, 1981).

As zeólitas compreendem um grande grupo de materiais microporosos, sólidos cristalinos com estruturas bem definidas que contém principalmente alumínio, silício e oxigênio em sua estrutura, e em seus poros estão presentes cátions e água (MOLINA e POOLE, 2004).

As zeólitas apresentam em sua estrutura um desequilíbrio elétrico, conforme mostra a Figura 2, pois possui uma carga negativa em excesso para cada átomo de alumínio presente. Devido ao fato do alumínio apresentar valência (+3) menor do que a do átomo de silício (+4), a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions dos metais alcalinos e dos alcalinos terrosos que são livres para se moverem nos canais da rede e, fazer o balanceamento dessa carga, sendo facilmente trocados por outros íons em solução, caracterizando assim a zeólita como um trocador de íons. Essa transferência de

matéria entre os espaços intracristalinos é limitada pelo diâmetro dos poros, que varia de uma zeólita para outra (AGUIAR et al.,2002).

Devido à esta estrutura, as zeólitas possuem uma série de propriedades físico-químicas que as tornam muito úteis em uma variedade de aplicações. Especificamente, as zeólitas são caracterizadas pela correlação das suas propriedades físicas e químicas, com a capacidade de troca iônica (CEC), capacidade de adsorção, e propriedades térmicas (BEHIN et al., 2014).

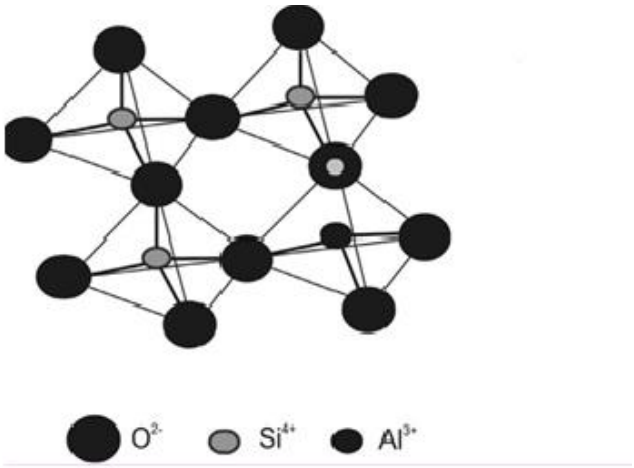


Figura 2: Estrutura tetraédrica de uma zeólita. Fonte: QUEROL et al.,2002.

A fórmula geral da composição da zeólita é dada pela equação (1): (JIMENEZ et al.,2004):

$$M_{x/n}\,[(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y\,].mH_2O \qquad (1)$$

onde:

M= cátion de valência que neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato

m= número de moléculas de água

x+y=número de tetraedros por célula unitária.

A estrutura da zeólita pode apresentar uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, com aberturas dos poros variando de 3 a 10 Å (LUZ, 1995), dependendo do tipo de cátion de compensação. De acordo com o

tamanho de suas cavidades, as zeólitas podem ser classificadas como: cavidade extragrande (θ>9Å), cavidade grande (6Å<θ<9Å), de cavidade média (5Å<θ<6Å) e de cavidade pequena (3Å<θ<5Å).

Na zeólita a troca iônica ocorre em função das cargas negativas geradas na substituição do átomo de Si^{+4} pelo Al^{+3}, a qual é compensada por um cátion. Assim sendo, quanto maior o número de substituições por Al^{+3}, maior seria a necessidade de manter a neutralidade elétrica, levando então a um aumento da capacidade de troca iônica (SHINZATO et al., 2012).

Zeólitas são minerais porosos cujos tamanhos dos poros podem ser determinados pela forma como os tetraedros que o compõem estejam dispostos. Em torno de 170 tipos de zeólitas (naturais e sintéticas) são conhecidas e apresentam diferentes tamanhos de poros e dimensões de abertura do canal (OREM et al., 2006). Na natureza, são geralmente encontradas em depósitos associados com a ativação alcalina de rochas vulcânicas. Existem aproximadamente 40 tipos de zeólitas naturais, como por exemplo, analcima, chabazita, faujasita, phillipsita, entre outras. Por ser de ocorrência natural possuem normalmente um teor elevado de impurezas, e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso. Por esta razão há um crescimento pronunciado pela sintetização das zeólitas (WAJIMA et al., 2006). Na Tabela 2 são apresentadas as fórmulas das zeólitas naturais mais comuns.

Tabela 2: Classificação das Zeólitas

ZEÓLITAS	FÓRMULA QUÍMICA
Laumontita	$CaAl_2Si_4O_{12}.4H2O$
Clinoptilolita	$(Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}.12H_2O$
Stilbita	$NaCa_2Al_5Si_{13}O_{36}.14H2O$
Philipsita	$(K, Na, Ca)_{1-2}(Al, Si)_8O_{16}.6H_2O$
Erionita	$(K_2, Ca, Na_2)_2Al_4Si_{14}O_{36}.15H_2O$
Offretita	$(K_2, Ca)_5Al_{10}Si_{26}O_{72}.30H_2O$
Faujasita	$(Na_2, Ca)\ Al_2Si_4O_{12}.8H_2O$
Chabasita	$CaAl_2Si_4O_{12}.6H_2O$
Natrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$
Thomsonita	$NaCa_2Al_5Si_5O_{20}.6H_2O$

Mordenita	$(Ca, Na_2, K_2)\ Al_2Si_{10}O_{24}.\ 7H_2O$
Epistilbita	$CaAl_2Si_6O_{16}.5H_2O$
Analcima	$NaAlSi_2O_6.H_2O$
Heulandita	$(Ca, Na)_{2\text{-}3}Al_3(Al, Si)2Si_{13}O_{36}.\ 12H_2O$

Fonte: KOSHY E SINGH,2016.

As zeólitas naturais apresentam como características principais a propriedade de troca iônica e seu uso em tratamento de efluentes industriais (SHINZATO et al., 2012). Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores, enquanto que as zeólitas naturais são usadas no tratamento de efluentes (AGUIAR et al.,2002).

Existem cerca de 200 tipos de zeólitas sintéticas e podemos citar como exemplo as zeólitas A, X, Y, ZSM-5, ZSM-11, entre outras (Izidoro, 2013). De acordo com Molina e Poole (2004), em muitos casos, as zeólitas sintéticas são geradas a partir das cinzas de carvão via tratamento hidrotérmico. Geralmente a temperatura destes procedimentos varia de 80 à 200ºC.

Uma visão geral sobre a síntese de zeólitas de cinzas de carvão foi publicada por Querol et al.,*(*2002) no desenvolvimento de um processo de redução de custos para o zeolitização de cinzas volantes, através da transformação hidrotérmica com o objetivo específico para formação de faujasita como uma única fase zeolítica.

As zeólitas A e X possuem poros e cavidades com tamanhos considerados grandes se comparados aos outros tipos de zeólitas, o que confere a elas uma grande diversificação em suas aplicações. Zeólitas A e X são usadas como trocadores de íons para reduzir a dureza das águas domésticas e industriais. Apenas as zeólitas do tipo X (Faujasita) possuem grande aplicação como catalisador em plantas de FCC (craqueamento catalítico) nas refinarias de petróleo (GROSS et al., 2007).

A zeólita A é geralmente sintetizada na forma sódica e apresenta relação Si/Al entre 1,0 e 1,2, enquanto que a zeólita X apresenta uma relação Si/Al entre 1,0 e 1,5 (WANG et al., 2009).

Uma das vantagens das zeólitas sintéticas é apresentar uniformidade no tamanho e na forma dos canais; a outra é sua composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, as zeólitas sintéticas são reservadas às aplicações que exigem características mais

uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes. As zeólitas dos tipos A, X, e Y são as predominantes para uso comercial como adsorventes e trocadores iônicos (YANG et al., 2006).

Entre diferentes usos, as zeólitas podem ser aplicadas no tratamento de efluentes para remoção de metais tóxicos (FRANUS et al., 2015), na remoção de odores, na purificação de ar (WDOWIN et al, 2015) e no condicionamento de solos (KUNECKI et al., 2017).

3.3.1- Histórico

As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueca Barão Axel Fredrik Cronstedt. O termo zeólita (zeo e lithos) vem do grego e significa “pedra que ferve”. No ano de 1845, foi descoberto que determinados tipos de zeólitas (solos) tinham a propriedade de reter sais de amônio, sendo constatados, que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica (LUZ, 1995). Em 1925 foi constatado que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Já em 1932 denominou-se esse fenômeno de *“peneiramento molecular”.* Somente nas décadas de 40 e 50 as pesquisas sobre zeólitas ganharam mais espaço, e a partir deste momento observou-se a utilização das zeólitas em processos industriais (LUZ, 1995).

No início dos anos 50 foram descobertas as zeólitas de maior importância comercial: A, X e Y. As zeólitas X e Y possuem a mesma estrutura (Figura 3) e sua diferença está na relação Si/Al. Enquanto a zeólita X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5, a zeólita Y tem relação Si/Al maiordo que 1,5 (WANG et al., 2009).

No final dos anos 50, mais de 2000 ocorrências de diferentes tipos de zeólitas naturais foram descobertas em mais de 40 países, e muitas aplicações industriais foram desenvolvidas, baseadas em suas propriedades físico-químicas, sendo então utilizadas como catalisadores (SHINZATO et al., 2012).

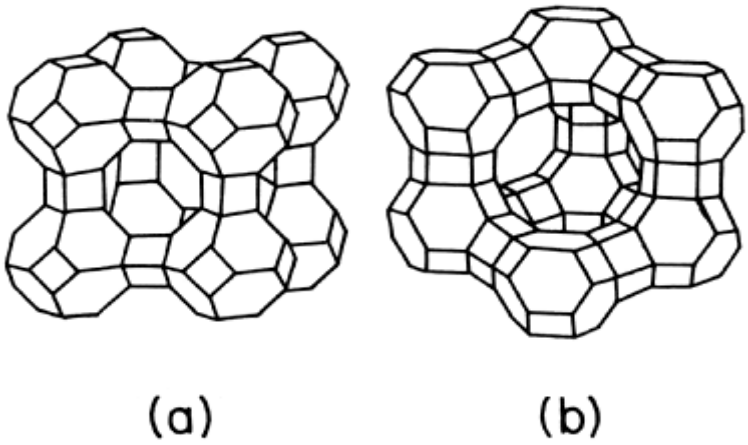


Figura 3 – Estrutura da ZeólitaA (a) e Estrutura da ZeólitaX ou Y (b).
Fonte: (MELO E RIELLA, 2010)

As zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química a partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo (HAAS et al.,1999 *apud* GROSS et al., 2007).

Nos anos 70, a zeólita Y passou a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitas (MELO, 2009). Atualmente, as zeólitas também são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica.

3.3.2- Propriedades e aplicações

No processo de troca iônica o adsorvato fica retido por uma reação química com um sólido trocador de íons. A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de suas características químicas e estruturais, e é conhecida como capacidade de troca catiônica (LIU et al., 2012). Na Figura 4 temos uma representação esquemática do desequilíbrio de cargas descrito acima.

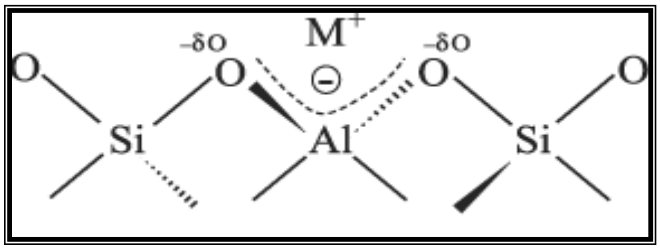


Figura 4: Unidade formadora de zeólitas. Tetraedro Si-Al. (Fonte: QUEROL et al., 2002)

Essa propriedade de troca iônica da zeólita é uma função da relação Si/Al; quanto menor o valor deste paramêtro, maior quantidade de cátions estarão disponíveis para troca. O diâmetro dos poros e o tamanho do cátion a ser trocado podem influenciar neste processo (SHINZATO et al., 2009).

A localização e a incorporação das moléculas de água dependem da estrutura molecular da zeólita, ou seja, do tamanho e forma das cavidades e dos cátions presentes. Zeólitas com aberturas pequenas de poros não trocam cátions maiores que os mesmos. A troca de cátions também é dificultada à medida que aumenta o grau de hidratação dos cátions. A velocidade de troca é função da energia de interação entre o solvente e o cátion.

De uma maneira geral, a troca de cátions nas zeólitas pode ser influenciada pela natureza, tamanho e carga do cátion; pela estrutura cristalina da zeólita e relação Si/Al; pela temperatura e concentração de cátions em solução; pelos ânions associados a esses mesmos cátions e pelo pH da solução (WANG et al*.,* 2006).

As aplicações de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão são diversas e bem conhecidas. Numerosas publicações relatam uma ampla variedade de usos para esses minerais em diferentes contextos, desde mitigação ambiental até catálise para produção de cimento. Devido às uniformes dimensões de poros e grandes áreas de superfície, as zeólitas são materiais muito úteis em um amplo espectro de aplicações, tais como:trocadores de íons, peneiras moleculares, adsorventes de gases e catalisadores. (BELVISO et al., 2015).

Dependendo da aplicação, a zeólita obtida a partir de cinzas de carvão deve apresentar maior grau de pureza e uma única fase zeolítica, pois as indústrias requerem produtos padronizados com objetivos comerciais. Deve-se, portanto, ter maior controle sobre as condições de síntese objetivando-se a obtenção de um produto específico (IZIDORO et al., 2012).

As zeólitas possuem diversas aplicações, dentre as quais destacam-se:

Uso em construção civil: Em torno de 95% das zeólitas naturais podem ser usadas como matéria-prima na produção de cimento e como aditivos para fabricação de concreto, como também na fabricação de cerâmicas e vidros. As zeólitas conferem propriedades pozolânicas importantes para o cimento hidráulico, no qual o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo (YAO et al., 2015).

Os dados da literatura indicam que o cimento e o concreto industrializado são os maiores consumidores dos resíduos de cinzas volantes devido à composição química e mineralógica desses materiais (YAO et al., 2015; WANG et al., 2016). As propriedades pozolônicas das cinzas volantes permitem seu uso como substituição parcial do clínquer, o principal componente no cimento Portland comum Devido à morfologia finas e esféricas das partículas, o uso de cinzas volantes no concreto produz menor permeabilidade e, em alguns casos, menor calor de hidratação (LO et al., 2016).

Agricultura: Várias tecnologias foram desenvolvidas utilizando zeólitas sintéticas a partir de cinzas de carvão para remediação de solos contaminados obtendo bons resultados.

As zeólitas são muito utilizadas para tratamento de efluentes agrícolas e para tratamento do solo atuando como estabilizadores. O material zeolítico é caracterizado por uma alta capacidade de troca iônica que contribui para reduzir as concentrações de metal. Esta eficiência foi mostrada ao se utilizar zeólitas sintéticas para remediação de solos contaminados por altas concentrações de metais tóxicos (BELVISO et al., 2010; BELVISO et al., 2012).

Tratamento de água e efluentes: As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão foram utilizadas para a remediação de água de mina e o tratamento da drenagem ácida de mina (RAYALU et al., 2000; RIOS et al., 2008; VADAPALLI et al., 2010), bem como na remoção de íon amônio em soluções contaminadas (ZHANG et al., 2011; FRANUS et al., 2010) e metais pesados de águas poluídas (BELVISO et

al., 2010; MEDINA et al., 2010; VISA et al.,2012; CHALUPNIK et al., 2013; GOLBAD et al., 2017).

Chalupnik et al. (2013) apresentaram resultados sobre o tratamento de águas de mina por aplicação de zeólita sintética, que constitui um método barato para remover radioisótopos e outros poluentes estáveis, como bário, ferro e manganês. Zhang et al. (2011) examinou a capacidade da zeólita sintética a partir de cinzas volantes de carvão para remoção de íon amônio de soluções aquosas, concluindo que a faujasita sintética é altamente eficiente como um trocador de íons. No tratamento de efluentes domésticos, Cardoso et al. (2015) utlizaram zeólitas sintéticas do tipo 4A, atuando como substituto do tripolifosfato de sódio, utilizado na fabricação de detergentes, diminuindo assim a concentração deste poluente no meio ambiente.

Catalisadores: As zeólitas se mostram úteis como catalisadores e, essa eficiência se deve a algumas características desses materiais. Zeólitas, geralmente possuem: alta área superficial e capacidade de adsorção; propriedades que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas à altamente hidrofílicas; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; além de uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, de reagente, de produto e de estado de transição (BELVISO et al., 2015).

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (BELVISO et al., 2015). Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas: craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química inorgânica.

Yamamoto et al. (2007), que, em uma revisão sobre a catálise de zeólitas, descreveram a troca de íons de zeólita como um dos métodos mais úteis para a preparação de catalisadores heterogêneos, uma vez que as zeólitas podem facilmente trocar cátions estruturais com cátions dissolvidos. Pesquisadores enfatizam que os

metais de transição, e suas formas iônicas, estabilizados em redes cristalinas de zeólita foram utilizadas para catalisar uma série de reações orgânicas.

Vichaphund et al. (2014) usaram cinzas volantes coletadas de indústrias de celulose e papel na Tailândia como matéria-prima para sintetizar ZSM-5 e investigaram as zeólitas derivadas para aplicações de pirólise rápida catalítica.

Aplicações inovadoras e recentes: Nos últimos anos, foi dada grande atenção ao uso de cinzas volantes na produção de zeólitas com propriedades particulares como as magnéticas e / ou tamanhos de nanopartículas (BELVISO et al., 2015; DURAIRAJ et al., 2017) e seus usos em aplicações inovadoras.

Yamaura e Fungaro (2013) obtiveram zeólitas com propriedades magnéticas singulares, combinando magnetita com zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão. Este novo produto sintético foi utilizado com sucesso como adsorvente no tratamento de águas poluídas e o seu uso é muito prático, pois o material já carregado é facilmente atraído e separado de soluções aquosas usando um ímã.

A sintése de zeólitas do tipo Na-P e Na-X por adição de compostos orgânicos tais como: monoetanolamina, trietanolamina e dietanolamina durante o processamento hidrotérmico de cinzas de carvão, foi estudado mostrando que a adição de aditivos orgânicos geram partículas menores de zeólita, melhorando o desempenho do produto sintético em reações catalíticas e adsortivas (CHEN et al., 2016).

3.4- Síntese de zeólitas

Desde o trabalho pioneiro de Holler e Wirsching, em 1985, muitos estudos têm se dedicado à conversão de cinzas volantes em vários tipos de zeólitas, incluindo, por exemplo, hidroxisodalita, zeólita A, gismondita ou analcima. Dois métodos principais foram realizados,sendo um tratamento hidrotérmico direto em meio alcalino, e outro utilizando uma fusão alcalina preliminar a reação hidrotérmica. Foram utilizados também outros processos, como por exemplo, a síntese assistida por microondas. (GROSS et al.,2007).

Singer e Berkgaut (1995) analisaram o comportamento de duas diferentes amostras de cinzas volantes de carvão e concluíram que estas, após tratamento hidrotérmico, apresentavam um comportamento diferenciado, onde era observado um

aumento da sua capacidada de troca iônica, de onde concluiram que havia a formação de zeólitas.

A revisão da literatura mostra que as zeólitas podem ser produzidas por métodos hidrotérmicos utilizando cinzas volantes de carvão. No entanto,sabe-se que os materiais zeolíticos sintetizados a partir de cinzas volantes têm a sua eficiência como adsorventes para metais pesados influenciados pelas condições de síntese (BELVISO, 2018).

A síntese de zeólitas é geralmente realizada em sistemas de reação fechados em que as soluções de aluminato e silicato são misturadas e submetidas à temperaturas elevadas por períodos de tempo que podem variar de minutos à dias, produzindo uma solução super saturada que sofre processos de nucleação e cristalização espontânea. A Figura 5 mostra uma representação esquemática simplificada do mecanismo de zeolitização de cinzas volantes de carvão, com base na dissolução de Al e Si, formação de geopolímeros, nucleação de estrutura cristalina e, finalmente, crescimento de cristal de zeólita.

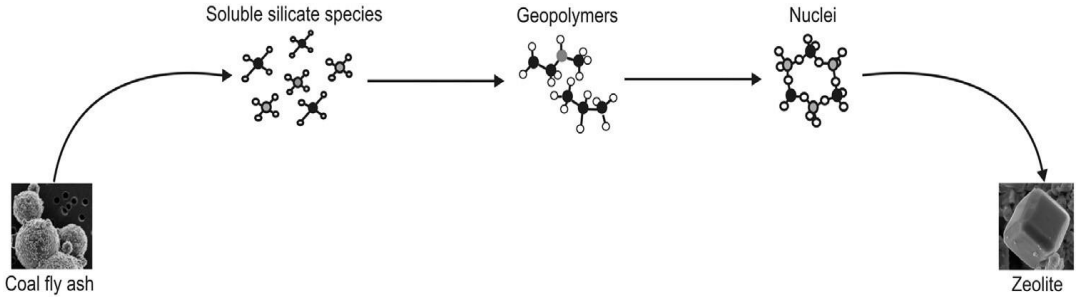


Figura 5 – Esquema do mecanismo de zeolitização das cinzas de carvão. Fonte: BUKHARI et al.,2015

Os principais processos de síntese de zeólitas incluem: (1) o processo hidrotérmico convencional; (2) o processo de fusão alcalina (3) tratamento *multi-step* e (4) aquecimento por microondas.

Na maioria dos casos, as influências dos seguintes parâmetros de síntese são estudadas: a concentração e natureza da base além do tempo e a temperatura de reação. A temperatura de síntese relatada em muitos artigos geralmente varia entre 80 e 200ºC, para as sínteses de zeólitas. Os resultados indicam que o material amorfo presente na cinza é transformado principalmente em fases cristalinas sob a forma de

zeólita X, embora também se formem zeólita P e hidroxissodalita (MAINGANYE et al., 2013).

A literatura documenta muitos outros estudos sobre a otimização de condições para a formação de zeólitas usando cinzas volantes de carvão, e a maioria mostra que faujasita, sodalitan hidroxissodalita, zeólita P e zeólita tipo A dominam os tipos de zeólitas inicialmente formadas (FRANUS et al.,2014).

A síntese de zeólitas a partir de materiais alternativos e de baixo custo teve grande desenvolvimento nas últimas décadas devido ao fato dos processos que utilizam soluções convencionais de alumínio e sílicio apresentarem custos elevados. Sendo assim, a síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de qualquer matéria prima que contenha sílica e alumina. No entanto, o uso de cinza de carvão é o mais explorado devido à quantidade significativa desse resíduo (IZIDORO,2013).

A metodologia de síntese é focada na chamada “ativação” da cinza, ou como ficou mais popularmente conhecida “síntese hidrotérmica” em sistemas fechados, por soluções de NaOH ou KOH. O uso do NaOH como agente de ativação na síntese de zeólitas é preferível, pois o sódio normalmente faz ligações fracas com a zeólita formada, favorecendo posteriores trocas com outros cátions, resultando na formação de produtos com maiores capacidades de trocas catiônicas (QUEROL et al.,2002).

Diversos artigos têm proposto diferentes métodos para a ativação hidrotérmica de cinzas de carvão na síntese de zeólitas, utilizando para isso a variação de diversos parâmetros que envolvem essa síntese (BANDURA et al., 2016; LIN et al., 2016; WANG et al., 2016; JI et al., 2015; VISA, 2016)

As principais limitações do processo de síntese de zeólitas a partir de cinzas são: a elevada velocidade requerida da reação e,temperaturas relativamente altas, que devem ser aplicadas para dissolução do silício e do alumínio. Os estudos mais inovadores sobre a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão foram inicialmente realizados a partir da década de 2000. Durante esses anos, pesquisadores publicaram os primeiros resultados comparativos do tratamento alcalino de cinzas de carvão.(BELVISO, 2018). Podemos citar alguns estudos pioneiros dos diversos tipos de processo de síntese estudados:

- ✓ **Conversão alcalina clássica**: Baseia-se na combinação de diferentes proporções de cinza volantes, de concentrações de solução alcalina, de temperatura,

de pressão e de tempo de reação para se obter os diferentes tipos de zeólitas. Soluções de hidróxido de sódio ou potássio, contendo diferentes concentrações, temperaturas variando entre 80-200ºC além de tempos reacionais entre 3-48h foram combinados para sintetizar até 13 diferentes tipos de zeólitas a partir da mesma amostra de cinza (QUEROL et al.,2001).

- ✓ Shigemoto et al. (1995) *apud* Querol et al., 2002, modificaram o processo através da introdução de uma fase de fusão alcalina antes da síntese clássica de zeólitas, resultando em zeólitas muito importantes, tais como zeólita A e faujasita.

- ✓ Hollman et al.,1999 *apud* Querol et al., 2002, desenvolveram um procedimento de síntese em duas fases obtendo um resultado de conversão de 99% em zeólita pura a partir de um ataque alcalino utilizando cinzas volantes. Além disso, o resíduo sólido a partir deste ataque pode ser convertido em produtos zeolíticos clássicos, utilizando o método convencional de conversão. Este processo tem a vantagem de produzir materiais zeolíticos puros, em vez da mistura de zeólita/cinzas residuais como as obtidas em outros métodos. Além disso, as zeólitas sintetizadas neste método possuem alto volume de poros, assim como as zeólitas X e A. Todos estes diferentes procedimentos, resultaram na síntese de zeólitas.

Alguns tipos de zeólitas que já foram obtidas por tratamento alcalino e hidrotérmico das cinzas de carvão são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Tipos de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão por processos alcalinos e hidrotérmicos.

Autores	Tipos de zeólitas
Bandura et al.,2016; Lin et al.,2016; Wang et al.,2016.	NaP1
Vieira et al.,2014; Ji et al., 2015	A
Fungaro e Isidoro, 2008; Visa, 2016	Faujasita e hidroxisodalita
Visa, 2016	NaP1, Hidroxisodalita, Analcima
Ji et al.,2015	X, A, P

O principal fator que limita a conversão de zeólitas de alta pureza e alta capacidade de troca iônica, a partir de cinzas de carvão, pelo método convencional hidrotérmico, é o conteúdo de fases não reativas presentes nas cinzas (QUEROL et al.,2002).

Cada material zeolítico obtido possui aplicação de acordo com as suas características e propriedades. Pelo menos 15 diferentes tipos de zeólitas poderão ser produzidos a partir de uma cinza pela variação dos parâmetros de ativação. As condições de ativação poderão ser otimizadas para maximizar a capacidade de adsorção dos produtos zeolíticos obtidos, tendo em vista também aspectos econômicos (QUEROL et al., 2002).

A formação de um tipo particular de zeólita depende de forma significativa da relação SiO_2/Al_2O_3 do material de partida (VISA, 2016). Na Tabela 4 temos uma visão das diferentes relações SiO_2/Al_2O_3 de cinzas volantes de carvão e os tipos de zeólitas sintetizadas a partir das mesmas, com enfoque nas zeólitas de maior aplicação.

Tabela 4: Revisão das relações molares de SiO_2/Al_2O_3das cinzas volantes de carvão e os tipos de zeólitas sintetizadas de acordo com diferentes pesquisadores.

Tipo de zeólita	**Relação Molar SiO_2/Al_2O_3** do material de partida	**Referência**
Na-X e CAN	2,06	Ríos et al.,2009
X	3,19	Itskos et al.,2015
Philipsita	2,47	Visa et al.,2012
Na-A	2,53	Wang et al.,2008
Na-P1	2,15	Cardoso et al.,2015
ZSM-18	2,14	Koukouzas et al.,2010

A síntese de zeólitas de alta pureza a partir de cinzas de carvão torna-se um desafio ainda maior pelo fato de cada tipo de cinza ser único e, possuir diferentes composições químicas, natureza e propriedades.

3.5-Adsorção

O termo “sorção” e seus derivados têm origem latina no verbo “sorbere”, cuja tradução é absorver. Isso levou ao significado científico atual de “sorção”, um termo coletivo para a captação de substância gasosa ou dissolvida (sorvato) normalmente por um sólido (sorvente), sem o conhecimento exato dos mecanismos envolvidos (NASCIMENTO et al., 2014).

Sendo assim, a sorção é um processo no qual as substâncias solúveis presentes em solução são adsorvidas em uma interface apropriada, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida. Em geral, a sorção inclui a acumulação de moléculas de soluto em uma interface, neste caso, líquido-sólido (VOLESKY e KRATOCHOVIL,1998).

O processo de adsorção depende de alguns fatores, tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais presentes na superfície. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende da polaridade e solubilidade. Para as condições operacionais influem a temperatura, pH, e a vazão utilizada (processo contínuo). Um fator importante é a presença de outras espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição pelo sítio de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014)

As propriedades das partículas adsorvidas (tamanho/peso molecular e polaridade) e a superfície adsorvente (polaridade, tamanho e espaçamento de poro) determinam a capacidade e a qualidade de adsorção. À medida que a adsorção é um processo exotérmico, a regeneração dos adsorventes por meio de dessorção pode ser realizada por um aumento da temperatura (PIRES et al, 2011).

O processo de adsorção também pode ser visto como a separação dos componentes de uma mistura através do fenômeno de transferência de massa. Na mistura há um componente diluído na fase líquida, que pode estar na fase gasosa ou líquida denominada adsorvato e um sólido denominado adsorvente. Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura se difunde, transferindo-se da fase líquida para a superfície do adsorvente (FUNGARO et al., 2010).

Os fenômenos de adsorção são classificados em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física ocorrem interações fracas do tipo Van der

Waals, caracterizando um processo reversível. Por não apresentar nenhum tipo de alteração na natureza das espécies envolvidas, a adsorção física tem caráter não específico, e pode ocorrer para diferentes adsorvatos (NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção química ou quimissorção, as espécies envolvidas sofrem alterações químicas, pois ocorre a efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de uma monocamada sobre a superfície sólida (NASCIMENTO et al., 2014).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha capacidade adsortiva significante, este deve apresentar grande área superficial, o que implica em uma estrutura altamente porosa (DABROWSKI, 2001).

Os efeitos negativos da geração de resíduos e seu lançamento indiscriminado no meio ambiente, sem tratamento prévio adequado, têm intensificado os estudos relativos ao tratamento destes agentes poluidores e ao desenvolvimento de tecnologias “limpas”. O processo de sorção, utilizando diferentes materiais sorventes como as zeólita, se apresenta como uma das alternativas atuais para o tratamento destes efluentes industriais contendo metais pesados. Com isso, objetiva-se minimizar os efeitos nocivos da disposição inadequada destes elementos no meio ambiente.

A seleção do material também deve levar em consideração critérios econômicos, não só no que diz respeito aos custos de síntese e escolha do material adsorvente, mas também, o volume de adsorvente necessário e a demanda de energia de regeneração.

A captação do metal por um material pode ser creditada à principalmente dois mecanismos, de troca iônica ou de adsorção. Durante o processo de troca de íons, os íons do metal têm que passar através dos poros das zeólitas, e através dos canais da estrutura, onde ocorre a substituição dos cátions permutáveis (sódio e cálcio). A difusão é mais rápida através dos poros, porém se torna lento nos casos onde os íons são maiores do que o diâmetro dos canais. Neste caso, a adsorção de íons metálicos pode ocorrer, principalmente, via troca iônica nas zeólitas (NASCIMENTO et al., 2009).

As aplicações dos processos de adsorção são amplas, podendo-se mencionar a catálise heterogênea, a separação de misturas, a purificação de ar e água, eletroquímica, cromatografia, entre outras. Tratando-se de técnicas para reuso de

água, a adsorção é considerada superior a outras técnicas no que se refere a custo, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação (CARVALHO et al., 2010).

As isotermas de adsorção são a principal forma de estudar a capacidade de remoção de metais tóxicos por diferentes sólidos adsorventes.

3.6- Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio são geralmente classificadas em equações empíricas e modelos mecanísticos, baseados no processo de sorção do íon metálico. Modelos de mecanismos podem ser usados não somente para representação, mas também para explicar e predizer o comportamento experimental.

Uma isoterma de adsorção é a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de espécie adsorvida pelo material e a concentração de equilíbrio da mesma na solução. As isotermas podem ser obtidas experimentalmente e representadas de forma gráfica para um determinado componente (HO et al., 2006)

Durante os testes de adsorção, uma das questões levantadas é quanto do material em questão pode ser removido por certa quantidade de material adsorvente, ou seja, a sua capacidade de adsorção. A resposta a essa questão vem da determinação dos parâmetros de equilíbrio. Esses são os mais críticos parâmetros encontrados, uma vez que determinam se o processo é viável ou não. Esse conceito fundamental na avaliação dos processos de adsorção consiste na isoterma de adsorção, uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvida (q (mg/g)) e a pressão ou concentração em massa na fase fluida (C_f (mg /L)), a uma temperatura constante. Os estudos de equilíbrio são simples e baratos, e levam a uma clara relação entre as concentrações de adsorvato no sólido e na fase fluida (ZANELLA et al., 2013).

Assim, os modelos de isotermas propõem não somente a representação do comportamento experimental como também explica e ilustra o comportamento de sorção em outros sistemas, baseado no entendimento do mecanismo (WANG et al., 2007). Os comportamentos típicos das isotermas estão representados na Figura 6.

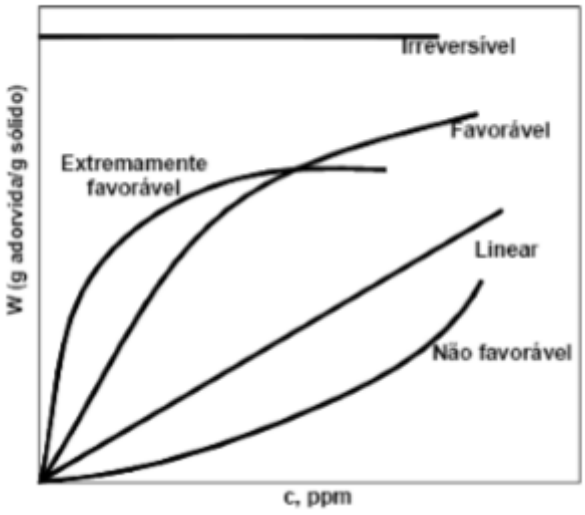


Figura 6: Comportamentos típicos das isotermas de adsorção. Fonte: NASCIMENTO et al., 2014)

As isotermas de sorção refletem processos em equilíbrio, nos quais as espécies metálicas dissolvidas em solução se ligam ao material sorvente. O valor máximo da sorção é uma propriedade importante para a caracterização do sorvente. Valores elevados de captação indicam certa afinidade do sorvente por uma dada espécie sorvida.

A captação do metal é calculada segundo a Equação (2) a seguir:

$$q = \frac{(Ci - Cf)xV}{m} \quad \textbf{(2)}$$

q: Captação do metal (mg metal/ g sorvente)

Ci: Concentração inicial do metal na solução (mg/L)

Cf: Concentração final do metal na solução (mg/L)

V: Volume de solução do metal (L)

m: Massa de sorvente (g)

O gráfico de isotermas representa a quantidade de metal captada pelo material sorvente (mg/g) em função da concentração residual de solução metálica no equilíbrio (mg/L).

A obtenção das isotermas de adsorção é o primeiro passo para avaliação quantitativa dos mecanismos de adsorção. Os dados obtidos pelas isotermas podem ser utilizados para projetar e definir condições de operação de equipamentos industriais que se baseiam no princípio da adsorção (HARO et al., 2014).

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas na Figura 6, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Comecemos pela isoterma linear, que nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e as isotermas irreversível e desfavorável nos revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, e respectivamente que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas relacionam a concentração de adsorvato na fase fluida (no equilíbrio) e na fase sólida em uma determinada temperatura e são representadas na forma de gráficos, apresentando-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção. As formas mais complexas podem estar associadas com adsorção em multicamada ou com as variações do tamanho dos poros do material adsorvente (DE LIMA et al., 2012).

Podemos citar como exemplos, as isotermas de Langmuir, Freundlich e BET e DKR. As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para demonstrar o equilíbrio de remoção de íons metálicos por um adsorvedor, e são os modelos mais usados para descrever os mecanismos de adsorção por zeólitas (FUNGARO et al., 2010). Para nos fornecer dados sobre os mecanismos de adsorção, as isotermas podem ser linearizadas e aplicadas a modelos matemáticos.

3.6.1- Isotermas de Langmuir

As isotermas de Langmuir são extensamente aceitas como um método prático de integração dos dados experimentais do processo de adsorção (HANSEN et al., 2006). Este modelo representa a sorção química em sítios de adsorção. O modelo de Langmuir supõe, basicamente, que:

- ✓ A superfície consiste de sítios de adsorção onde cada espécie interage em apenas um único sítio.
- ✓ A adsorção é limitada a uma monocamada.
- ✓ Não existe interação entre as espécies adsorvidas em sítios vizinhos.
- ✓ A taxa de adsorção depende somente da quantidade de moléculas adsorvidas.
- ✓ A energia de adsorção é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas nas vizinhanças.
- ✓ Considera a superfície homogênea e composta por um único tipo de sítio.

A Equação (3) do modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918 *apud* NASCIMENTO et al., 2009) é representada por:

$$\frac{1}{We} = \frac{1}{b} + \frac{1}{(K'Ce)} \quad \textbf{(3)}$$

Onde:

b: Constante relacionada com a capacidade máxima de adsorção/dessorção (mg/g)

$W_{e:}$ quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g).

C_e: Concentração final do metal em solução no equilíbrio (mg/L)

K`: Constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção (L/mg)

A Tabela 5 abaixo apresenta alguns valores de capacidade de adsorção máxima (mg/g) obtidos para o Mn^{+2} à temperatura ambiente por diferentes tipos de zeólitas.

Tabela 5: Capacidade adsortiva máxima de manganês

Material	**Capacidade Adsortiva (mg/g)**	**Referências**
Clinoptilolita -Fe	27,12	Doula, 2006
Clinoptilolita (Turquia)	4,22	Erdem et al,2004
Na-Montmorillonita	3,22	Abollino et al,2003
Carvão ativo	2,54	Jusoh et al,2005
Zeólita natural	2,42	Motsi et al,*2009*
Zeólita Na-P1	28,1	Koshy et al,2016

Esses valores devem ser utilizados com ressalvas, pois cada estudo foi desenvolvido com parâmetros próprios.

Esse modelo é usado para estimar a capacidade máxima de captação do metal pelo material sorvente, através de um mecanismo simples do processo de sorção resultando em uma expressão matemática simples.

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, em muitos sistemas a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.2- Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich se baseia na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes.

A isoterma de Freundlich é obtida, a partir da seguinte Equação (4) (Freundlich, 1906 *apud* NASCIMENTO et al., 2009):

$$\log(we) = \log(K_F) + \frac{1}{n}\log(Ce) \qquad \textbf{(4)}$$

Leia-se:

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich

W_e= quantidade de metal adsorvido (mg/g)

C_e = concentração do metal em solução no equilíbrio (mg/L)

1/n= constante relacionada à heterogeneidade da superfície

Os parâmetros k e n são constantes, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção de líquidos. Valores de n>1 indicam que o processo de adsorção é favorável (WANG et al.,2007).

As constantes são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente. Esse modelo de isoterma considera a adsorção em multisítios e tem sido utilizada para descrever a adsorção de metais em solução aquosa.

3.6.3- Isotermas de BET

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra.

A teoria de BET é expressa pela seguinte Equação (5) (BRUNAUER, 1969 *apud* TEIXEIRA et al., 2001):

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{C\left(\frac{P}{P_o}\right)}{\left(1-\left(\frac{P}{P_o}\right)\right)\left(1+(C-1)\left(\frac{P}{P_O}\right)\right)} \qquad \textbf{(5)}$$

Onde:

V_a: quantidade de gás adsorvida

V_m: quantidade de gás adsorvida na monocamada

C: constante relacionada com a energia de interação adsorvato/adsorvente

P: pressão de equilíbrio

P_0: pressão de saturação

R: constante dos gases

T: temperatura absoluta

O modelo de BET é um importante modelo utilizado para determinação da área superficial de sólidos, através de medidas de adsorção de nitrogênio. Com as isotermas de adsorção de nitrogênio é possível determinar o valor do parâmetro v_m do modelo, e conhecendo a área ocupada pela molécula adsorvida (para o nitrogênio o valor é de 0,162 nm^2 por molécula), pode-se calcular a área superficial do sólido adsorvente (SANTANA et al., 2012).

3.6.4- Isotermas de Dubinin-Radushkevich (DKR)

Esta equação descreve de maneira bastante satisfatória equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos em fase gasosa sobre adsorventes sólidos. A equação de Dubinin-Radushkevich (DKR) é pouco aplicada a sistemas em fase líquida em razão de não considerar aspectos que compõem a complexidade dos equilíbrios neste meio, como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente. A equação de Dubinin-Radushkevich foi originalmente desenvolvida para processos de adsorção baseados no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores subcríticos e, em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (FEBRIANTO et al., 2009).

A sua Equação (6) é dada por (HELFFERICH, 1960 *apud* NASCIMENTO et al., 2009):

$$\ln(We) = \ln(Wm) - \beta\epsilon^2 \qquad \textbf{(6)}$$

Onde:

ϵ: potencial de Polanyi;

W_e: capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

W_m: capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mg/g)

β: constante associada à energia de adsorção

O potencial ϵ é representado pela Equação (7):

$$\epsilon = RT \ln\left(\frac{1}{Ce}\right) \quad \textbf{(7)}$$

Onde: R: constante dos gases reais (8,314 J mol^{-1});

T: temperatura na escala termodinâmica (K);

C_e: concentração no equilíbrio da espécie química (mol/L).

O β presente na Equação 6 representa uma constante que está associada à energia média de adsorção E (kJ mol^{-1}) através da equação 8:

$$E = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad \textbf{(8)}$$

O valor da energia média de adsorção que o modelo de Dubinin-Radushkevich permite a obtenção de valiosas informações sobre a natureza da adsorção, sendo utilizado para a diferenciação da adsorção de metais como física ou química (NASCIMENTO et al., 2014).

3.7- Manganês

O manganês é um metal de transição de massa atômica 54,9 e número atômico 25. O manganês (Mn) ocorre na crosta terrestre com a concentração média de 950 mg / kg. Na água seu teor é bastante variável da ordem de 0,002 a 4 mg/L. O manganês geralmente se encontra na forma de Mn^{+2} nas águas subterrâneas e é instável na presença de ar, mudando para o estado MnO_2 quando a água que o contém é exposta ao ar, este se oxida facilmente (WARD et al., 2004).

Dependendo de suas concentrações nas águas, metais como zinco, cádmio, cobre, manganês entre outros, podem ser considerados tóxicos, devido principalmente aos seus potenciais mutagênicos e carcinogênicos e à sua não degradabilidade no ambiente.

O manganês pode ser considerado um dos principais poluentes devido as suas propriedades organolépticas. Íons de manganês estão presentes nas águas residuais de muitas indústrias,principalmente nas águas de tratamento de pirolusita, liga de aço baterias células secas, vidro e cerâmica, tinta e verniz, tinta e corantes e nos efluentes de plantas de galvanização (ZHANG et al., 2010).

A presença de altas concentrações de Mn na água e nos alimentos pode induzir sérios problemas de saúde em seres humanos e animais o que faz da poluição de rios por manganês uma preocupação crescente (BELVISO et al., 2014).

No Brasil, o nível máximo recomendado para águas doces de classe 1 o valor máximo de manganês permitido é de 0,1 mg/L, sendo este o limite máximo permitido também para águas doces de classe 2. Para águas doces de classe 3 o limite passa a ser de 0,5 mg/L. Em águas salinas de classe 1 a concentração máxima é de 0,1 mg/L, sendo este o mesmo limite para águas salinas de classe 2, sendo este o mesmo limite também para a concentração de manganês em águas salobras de classe 1 e classe 2 (CONAMA, 357/2005) e nos Estados Unidos a *Environmental Protection Agency* (EPA) recomenda uma concentração inferior a 0,05 mg/L. O tratamento convencional para a remoção de manganês geralmente requer o uso de agentes oxidantes fortes, tais como permanganato de potássio, cloro, hipoclorito, dióxido de cloro ou ozônio. A geração de outros poluentes ou toxinas é a principal desvantagem destes oxidantes (RUBIO et al.,2009) .

O manganês é uma impureza que está presente em muitos processos hidrometalúrgicos e precisa ser removido para um nível aceitável para cumprir as diretrizes ambientais de descarte de efluentes, sendo geralmente em uma concentração menor do que 1 mg/L de acordo com a resolução 430/2011 do CONAMA. O uso de manganês cresceu nos últimos anos, impulsionada pelo aumento no crescimento da indústria siderúrgica mundial fazendo com que a recuperação de manganês a partir de fontes secundárias, como os resíduos industriais, seja economicamente viável (ZHANG et al.,2010).

A predominância de cada uma das espécies de Mn depende do pH, Eh, da concentração do metal, da temperatura da água e da presença de outros íons no sistema. O manganês bivalente, oxida-se rapidamente em águas aeradas e de alto valor de pH. Os principais fatores que afetam o comportamento químico do manganês na água podem ser observados nos diagramas Eh – pH que apresentam as espécies predominantemente solúveis e as formas sólidas estáveis do metal. O manganês é amplamente solúvel, na forma bivalente, até pH próximo de 9, já em pH acima desse valor, encontra-se na forma de óxidos e hidróxidos de baixa solubilidade (RUBIO et al., 2009).

Os males associados ao excesso de manganês no ser humano foram constatados em indivíduos expostos a inalação de grandes quantidades desse metal, resultando em necroses pulmonares localizadas e distúrbios mentais e emocionais. Em relação à ingestão de água, humanos expostos à água potável contaminada desenvolveram sintomas similares aos descritos (Zhang et al., 2010).

Em relação à capacidade adsortiva de íons Mn^{+2} pelas zeólitas alguns estudos relatam a adsorção de manganês utilizando diferentes materiais zeolíticos. Embora estas capacidades de adsorção correspondam a diferentes condições experimentais, elas representam uma tendência do comportamento das zeólitas neste caso (RUBIO et al.,2009).

A utilização de materiais adsorventes não convencionais de baixo custo poderia viabilizar o uso de sistemas de adsorção para o tratamento de efluentes rico em metais tóxicos.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta deste trabalho foi realizar ensaios de síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão tendo como objetivo final a remoção de manganês em soluções aquosas.

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, a descrição da metodologia empregada, técnicas e equipamentos utilizados e os procedimentos experimentais empregados para o desenvolvimento deste estudo.

A matéria-prima para o trabalho foi constituída de duas amostras, sendo uma de cinza fina volante e outra de cinza grossa de fundo, que foram preparadas por quarteamento. Na divisão do quarteamento, duas partes foram utilizadas para as análises e as outras foram acondicionadas em sacos de polietileno e identificadas, caso houvesse necessidade de repetir a análise. Ambas as amostras foram fornecidas pela termoelétrica Tractbel Energia localizada no estado de Santa Catarina.

4.1-Caracterização das amostras de cinzas de carvão e das zeólitas sintéticas.

Foram realizadas caracterizações físicas, químicas e mineralógicas nas cinzas utilizadas neste estudo e nos materiais sintetizados.

4.1.1- Determinação do pH

Para os ensaios de pH, 0,20 g das amostras de cinzas leve e pesada foram colocadas separadamente em contato com 30 ml de água deionizada (Mili-Q/ Millipore).

A mistura foi agitada com auxílio de um agitador mecânico e o pH foi medido utilizando papel indicador de faixa de pH de 0-14 (Merck,). O uso do papel de pH se explica devido as propriedades magnéticas da amostra de cinzas o que inviabilizou a utilização do eletrodo de pH.

A mesma metodologia foi utilizada para determinação do pH das amostras de zeólitas sintetizadas.

4.1.2- Avaliação do teor de umidade

Os conteúdos de umidade das cinzas de carvão foram calculados de acordo com a perda de massa das amostras submetidas ao aquecimento na temperatura de 110ºC durante 24 h em estufa, e expressas em porcentagem. A massa após a secagem foi determinada até a obtenção de peso constante. A massa utilizada para esta determinação foi de 100g.

4.1.3- Microscopia eletrônica de varredura

Para analisar a morfologia das amostras de cinzas estudadas e das zeólitas, as amostras foram colocadas em suporte metálico e submetidas ao processo de metalização à vácuo com alvo ouro, por 150 s, em metalizador da marca SCD005 modelo *Sputter Coater* da BALTEC. Nesta câmara à vácuo, a amostra metálica foi bombardeada por átomos de gás inerte, o argônio ultrapuro, e recoberta por íons metálicos (Au). Este processo é chamado de *sputtering* e tem o objetivo de melhorar a definição da imagem captada pelo MEV, melhorando o nível de emissão de elétrons.

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo FEI QUANTA 400 da marca Bruker com aumento de 250 até 1000 vezes a 20 KV. Essas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

4.1.4- Composição mineralógica (Difração de Raios – X)

Amostras representativas de cinzas de carvão e das zeólitas sintéticas obtidas, foram colocadas em um porta amostra de vidro e analisadas em difratômetro de Raios-X, modelo Bruker- AXS D4 com detector linear sensível a posição lynxEye com radiação Co Kα 40 KV e 40 mA com ângulo de 2θ variando de 5 a 80 graus, para a identificação das fases minerais.

Esta identificação de fases se fez com auxílio de Software específico e do banco de dados de padrões de difração. Essas análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

4.1.5- Composição química (Absorção Atômica)

Amostras representativas de cinzas de carvão e de zeólitas sintéticas foram caracterizadas pelo método da gravimetria para quantificação do elemento Si, absorção atômica com chama com C_2H_2/ar para quantificar o Fe e absorção atômica com chama com C_2H_2/N_2O/ar modelo 55B da Agilent para quantificar os elementos Al e Ca. Essas análises foram feitas no laboratório de análise de metais no CETEM.

4.1.6- Área específica

Para análise da área específica, inicialmente as amostras foram submetidas a pré-tratamento no equipamento VacPrep061 da Micromeritics por 12 h sob vácuo a 120 °C para remoção da umidade. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas no equipamento Tristar II 3020, também da Micromeritics, na temperatura de ebulição de nitrogênio (- 196 °C). Os valores de área superficial específica foram obtidos pelo método BET no laboratório da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.2- Síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão

Dentre as metodologias de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, buscou-se uma metodologia simplificada e menos onerosa para a produção de zeólitas a partir das cinzas de carvão mineral, utilizando processo químico com solução de NaOH a temperatura ambiente.

Na tabela 6 são apresentadas as variáveis e condições avaliadas nos experimentos de zeolitização.

Amostras de 100 g das cinzas de carvão grossa e fina foram tratadas com soluções de NaOH nas concentrações, razões S/L (g/mL) e tempo indicados na tabela 6. As suspensões foram estocadas em frascos de polietileno e agitadas com a utilização de uma mesa agitadora (marca IKA) com velocidade de 300 rpm por 10 minutos ocasionalmente. Após o tempo pré-determinado, variando de 30 a 300 dias,

os sólidos foram separados em papel de filtro previamente pesados, lavados continuamente com água destilada e deionizada até o filtrado atingir pH aproximadamente 6,0. Em seguida todas as amostras foram secas em estufa, a 60°C por 24 horas. As amostras foram reservadas e preservadas para análise da estrutura química, por difração de raios–X para avaliar se houve a formação de zeólita do tipo faujasita.

Tabela 6: Detalhamento dos testes realizados com as cinzas para os experimentos de zeolitização

Amostra	Razão S/L	Conc. NaOH (M)	Tempo (dias)	Temperatura e Pressão
Cinza Fina	1:1	0,1 0,5 3,0 6,0	30 90 150 300	25 ^{0}C e 1atm
	1:2	0,1 0,5 3,0 6,0	150 300	
	1:3	0,1 0,5 3,0 6,0	150 300	
	1:0,5	0,1 0,5 3,0	150 300	
Cinza Grossa	1:1	0,1 0,5 3,0 6,0	30 90 150 300	25 ^{0}C e 1atm
	1:2	0,1 0,5 3,0 6,0	150 300	
	1:3	0,1 0,5 3,0 6,0	150 300	
	1:0,5	0,1 0,5 3,0	150 300	

4.3- Experimentos de adsorção de manganês com a utilização de cinzas e de zeólitas sintéticas

Os experimentos de remoção de manganês por adsorção em zeólitas foram conduzidos adicionando-se um volume de 50 mL de solução sintética de sulfato de Mn (+2) com a concentração de 100 mg/L em erlenmeyers contendo cerca de 5 g de cinza bruta e com as zeólitas obtidas pós síntese. Estas misturas foram submetidas à agitação com a utilização de um agitador mecânico do tipo shaker com velocidade de 300 rpm durante o período de 3 horas, em temperatura ambiente. Os valores de pH das soluções foram ajustados em pH 7,0 com a utilização de soluções de H_2SO_4 0,05 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L. Após o término do procedimento as misturas reacionais foram filtradas em funil de vidro e papel de filtro quantitativo e as soluções finais e as soluções de alimentação foram levadas para análise por espectroscopia de absorção atômica para determinação da concentração de Mn em cada amostra. Os testes de adsorção foram realizados em escala de bancada e em duplicatas com todas as amostras de zeólitas sintetizadas.

4.4- Efeito do pH de adsorção

Inicialmente, o efeito do pH na adsorção do manganês foi avaliado utilizando as amostras de cinza fina e grossa variando o pH no intervalo de pH 4,0 até 9,0. Os pH das soluções foram ajustados usando as soluções de H_2SO_4 0,05 mol/L e NaOH 0,1 mol/L. As demais variáveis tais como: volumes de solução sintética de Mn, concentração de Mn, tempo de contato e quantidade de amostra, foram mantidas constantes, respectivamente em 50 mL, 100 mg/L, 3 h e 5 g.

Após o término do procedimento o método utilizado para determinar a concentração de Mn para cada amostra foi o mesmo citado no item 4.3.

4.5- Isotermas de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em escala de bancada com solução sintética contendo manganês em temperatura ambiente (25°C). As amostras das zeólitas sintetizadas que foram selecionadas para o levantamento das isotermas foram aquelas que apresentaram maiores valores de sorção de Mn, de acordo com o intervalo de cada variável estudada e, das caracterizações obtidas.

Os ensaios para a construção das isotermas de adsorção foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 300 mL, em duplicata, contendo 50 mL da solução sintética de manganês em diferentes concentrações (100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, 600 mg/L e 1000 mg/L). Posteriormente, a estes frascos adicionou-se 5,0g do material adsorvente. Os frascos foram agitados em agitador rotatório a 300 rpm, 25ºC, durante 3 horas. Após 3 horas de contato, a solução foi separada do material adsorvente por filtração em papel de filtro quantitativo e armazenada para a análise da concentração residual do metal em questão, por espectrometria de absorção atômica. As amostras contendo o metal foram aciduladas com solução de ácido sulfúrico 0,05 mol/L para a sua preservação e posterior análise. Para fins de comparação, testes de adsorção também foram realizados com as cinzas precursoras

A capacidade de captação do metal pelo material adsorvente pôde ser avaliada a partir de experimentos a uma dada temperatura sob condições de equilíbrio, onde o adsorvato (metal) sequestrado pelo adsorvente está em equilíbrio com o metal livre em solução. Os resultados obtidos na captação de manganês pelos materiais adsorventes citados anteriormente foram apresentados em gráficos que relacionam a quantidade de metal removido pelas cinzas e zeólitas sintética (q) versus a concentração final do metal em solução (Cf), obtendo assim, as relações de equilíbrio do manganês com o material adsorvente. As isotermas de equilíbrio de sorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase líquida) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir, Freundlich e DKR.

Utilizando o programa computacional *statistica 12 for windows*, os dados experimentais puderam ser ajustados para as equações mostradas na revisão bibliográfica (item 3.6). O método escolhido foi o *Quasi–Newton* para o modelo de estimação de parâmetros. Esse método de regressão não linear é bastante utilizado

por apresentar boa performance na estimativa de parâmetros para esse tipo de modelo matemático a ser levantado (TBICO Software Inc, 2018). Essas constantes devem ser calculadas para que se possa comparar a eficiência da captação do manganês pelas zeólitas sintéticas obtidas. Um ponto importante a ser avaliado é o parâmetro W_e (ou q_{max}) das isotermas aqui estudadas que representa a captação máxima de metal para uma dada quantidade de adsorvente.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos estudos de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e a suas aplicações como adsorventes de manganês. São apresentados os resultados da caracterização dos materiais adsorventes, a seleção das melhores condições de síntese além dos resultados dos ensaios de adsorção.

5.1- Caracterização das amostras de cinzas de carvão

5.1.1- Determinação do pH das cinzas de carvão

Os ensaios de determinação de pH da água deionizada em contato com as amostras de cinza foram realizados e os valores encontrados para as diferentes soluções finais ficaram na faixa de 7,0 – 8,0, indicando valores próximos da neutralidade. Segundo Ferret (2004), os valores de pH das soluções aquosas contendo cinzas de carvão, obtidos de forma similar ao praticado nesse trabalho, variou entre 4,5 e 12,0 dependendo das características geoquímicas do material precursor. Esses valores de pH um pouco mais elevados, nas soluções aquosas contendo cinzas, são justificados pela presença dos ânions carbonato, hidrogenocarbonato, óxido ou hidróxido que formam compostos com os cátions K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Na^+ presentes nas cinzas. Tais compostos, quando dissolvidos, provocam a alcalinidade da suspensão.

5.1.2- Avaliação do teor de umidade das cinzas de carvão

A determinação dos parâmetros de umidade é frequentemente realizada para as cinzas de carvão, anteriormente ao processo de síntese de zeólitas (IZIDORO, 2013).

A amostra de cinza fina de carvão apresentou baixo valor de umidade, sendo menor do que 2% em massa. Este fato pode ser explicado pela natureza da amostra. Trata-se de cinza de topo, produzidas em elevadas temperaturas, e coletadas nos filtros e ciclones das emissões gasosas durante o processo de queima do carvão.

Para a amostra de cinza de carvão grossa foi determinado um teor de umidade em torno de 30 % em massa, não apresentando o mesmo comportamento descrito anteriormente.

Mediante esses resultados de porcentagem de umidade de todas as amostras de cinzas de carvão foram secas em estufa para eliminação da umidade residual para utilização de amostra em base seca para os testes realizados.

5.1.3- Morfologia das cinzas de carvão por MEV

A técnica de MEV foi utilizada neste trabalho para complementar as outras técnicas de caracterização e para a avaliação da forma das partículas presentes nas amostras de cinzas de carvão.

As Figuras 7 e 8 mostram as micrografias das amostras de cinzas fina e grossa respectivamente, para avaliação de sua morfologia antes e depois do processo de zeolitização.

A amostra de cinza fina se apresenta morfologicamente em sua maioria na forma de esferas de superfícies lisas enquanto que a amostra de cinza grossa possui formato e tamanho mais heterogêneos, com superfícies rugosas.

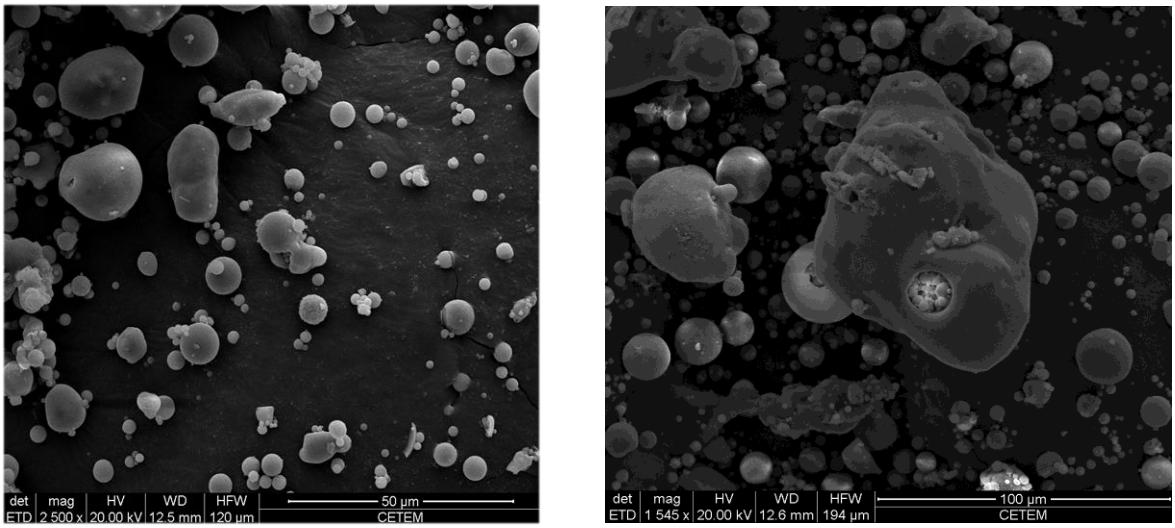


Figura 7: MEV da amostra de cinza fina

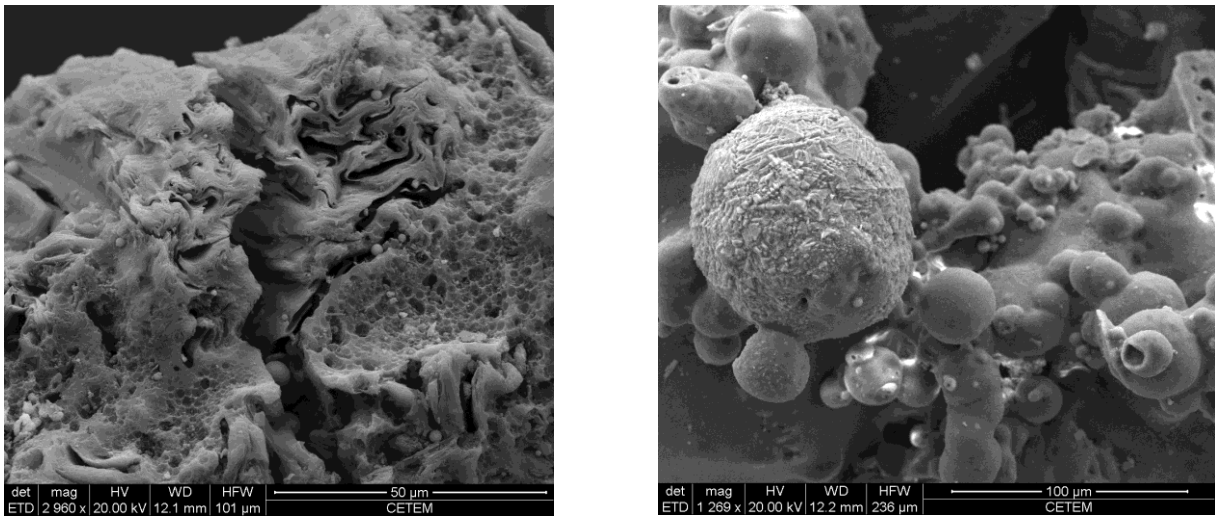


Figura 8: MEV da amostra de cinza grossa

Os resultados apresentados corroboram com os da literatura. Sarbak et al. (2004), por exemplo, relatam que cinzas de carvão possuem um aspecto típico caracterizado pela presença de formas esféricas de diferentes diâmetros e partículas irregulares de tamanho variados. Diferentes estados físicos da sílica presente em amostras de cinzas de carvão são responsáveis pela forma das partículas de tamanhos irregulares.

De modo geral, as cinzas volantes brasileiras são consideradas heterogêneas por possuírem partículas de tamanhos variados sendo tanto de forma esféricas como irregulares (CARDOSO et al., 2015).

As partículas esféricas podem ser compactas e ocas podendo ser chamadas de cenosferas, como mostrado a Figura 8, ou ainda podem ser partículas que possuem no seu interior outras partículas menores, sendo chamadas de pleurosferas (Figura 7). As partículas ocas são provavelmente formadas devido à expansão de gases como o CO_2 e/ou vapor de água dentro do carvão quando este está sendo queimado (GROSS et al., 2007).

De acordo com as pesquisas de Acar & Atalay, (2016) e Blissett & Rowson, (2012), as cenosferas, fazem parte da composição das cinzas e, devido às suas características morfológicas são consideradas partículas favorecedoras para a síntese de zeólitas ou de outros materiais que possuem aluminossilicatos na sua composição.

Segundo Izidoro et al., (2012) o aspecto esponjoso mostrado na morfologia da amostra de cinza grossa (Figura 8) é característico de amostras de cinzas com elevado teor de carvão não queimado, devido ao tipo de sistema de combustão utilizado.

5.1.4- Composição mineralógica das cinzas de carvão

Dados na literatura evideciam a influência da composição mineralógica das cinzas de carvão sobre o resultado do processo de zeolitização (GROSS *et al*.,2007). Por esta razão, análises de difração de Raios –X foram realizadas a fim de estimar a presença das principais fases minerais nas cinzas utilizadas. As fases cristalinas que apresentaram picos com maior intensidade foram quartzo (Q) e mulita (M). As fases magnetita, silamanita (S), hematita (H) e calcita também estão presentes, conforme observado nas Figuras 9a e 9b.

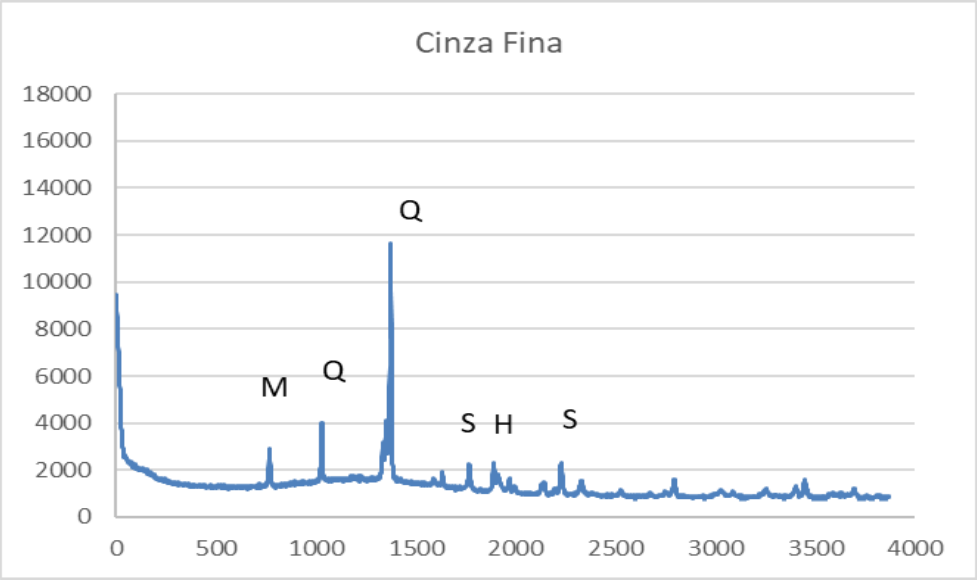


Figura 9a: Difratograma da amostra de cinzas de carvão fina.

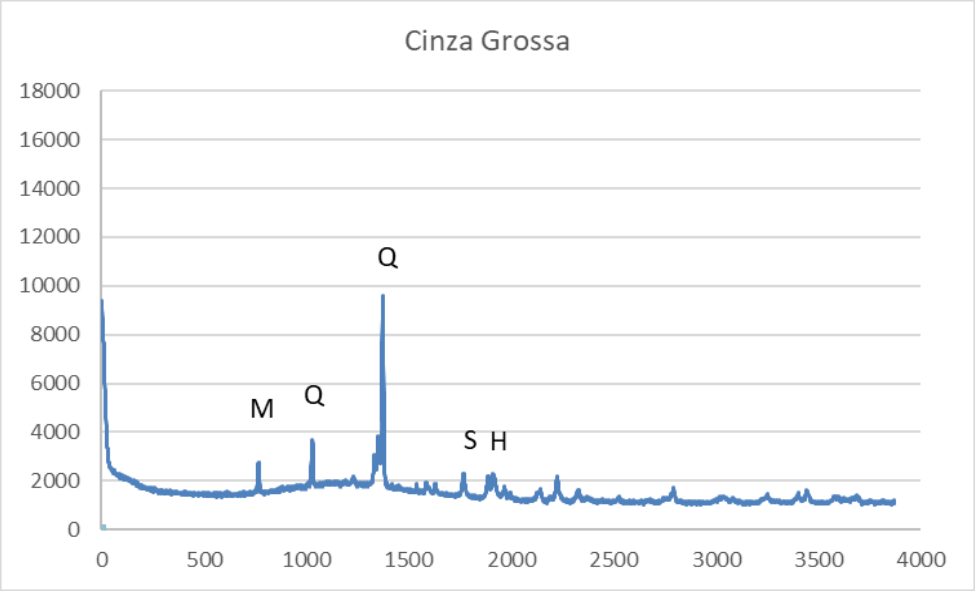


Figura 9b: Difratograma da amostra de cinzas de carvão grossa.

A análise dos difratogramas mostra que as cinzas, fina e grossa, são formadas pelas fases cristalinas quartzo (SiO_2), mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). Resultados semelhantes foram encontrados por Izidoro (2013) que trabalhou com cinzas de carvão região de Santa Catarina. A mulita é um produto de transformação de aluminossilicatos e sua presença é devido à alta temperatura de combustão do carvão, e tanto a mulita como a hematita são os produtos de transformação térmica de alguns minerais presentes no carvão durante a combustão (MATSINHE et al., 2016). Nascimento et al., 2009 e Gross et al., 2007, também

identificaram mulita, quartzo e magnetita como principais fases minerais presentes nas amostras de cinza de carvão, características necessárias para o material de partida na síntese de zeólitas.

As diferenças entre as quantidades das fases minerais entre os dois tipos de amostra de cinzas de carvão podem ser atribuídas às diferentes condições de combustão do carvão na usina termelétrica, uma vez que a formação deste material (cinza) é dependente da temperatura e da taxa de resfriamento (FERRET, 2004).

A presença de hematita e magnetita nas cinzas é decorrente da oxidação de sulfetos de ferro na forma de pirita, normalmente presente no carvão queimado (ROHDE et al., 2006). A eficiência da conversão de cinzas em zeólitas por tratamento hidrotérmico alcalino também são dependentes dessas fases não reativas, principalmente hematita e magnetita, pois estas reduzem a formação de zeólitas. A presença de aluminossilicatos como o quartzo e a mulita nas cinzas favorece, por outro lado, a formação de zeólitas, necessitando de menores períodos para a ativação e de soluções alcalinas mais diluídas (QUEROL et al., 2002).

5.1.5- Composição química das cinzas de carvão

A caracterização físico-química das cinzas é considerada condição necessária e suficiente tanto para as informações relativas à presença de Si-Al, quanto para os elementos traços de óxidos de metais presentes em sua composição, que podem de maneira positiva ou negativa, influenciar fortemente no seu potencial de aplicação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

O potencial de aplicação das cinzas de carvão é definido pela sua composição química. O principal constituinte das cinzas de carvão é o sílicio, seguido de alumínio e ferro, indicando que a cinza de carvão está composta principalmente de silicatos de alumínio e ferro ou uma pequena fração de óxidos de ferro (BELVISO et al.,2015).

Conforme observaram Belviso et al*.,* (2015) na síntese de zeólitas utilizando cinzas volantes, a relação Si/Al desempenha um importante papel na composição da zeólita que pode ser formada. No processo inicial de formação de zeólitas, as concentrações de Si e Al aumentam na solução. Esta dissolução decresce gradualmente com o aumento das concentrações de Si e Al em solução, até a sua

saturação e posterior início da cristalização das fases zeolíticas. Sendo assim, não apenas a relação Si/Al das cinzas influencia no processo de formação de zeólitas, mas também as taxas de dissolução das diversas fases cristalinas componentes que contêm Si e Al.

Tabela 7: Caracterização das amostras de cinzas de carvão

Tipo	Al	Si	Ca	Fe	Si/Al
Cinza fina	9,6%	29,3%	0,72%	2,9%	3,05
Cinza grossa	9,5%	26,5%	0,93%	5,6%	2,79

Verifica-se pela análise que os componentes majoritários das cinzas de carvão são os óxidos de silício e alumínio, o que justifica o seu uso como precursor para síntese de zeólitas. Cabe destacar que os teores de Si e Al são parâmetros importantes a serem avaliados nas cinzas de carvão, visto que a razão Si/Al é um fator determinante para o tipo de zeólita que será gerada.

Os principais compostos formadores de estruturas zeolíticas são: quartzo (SiO_2) e mulita ($Al_6Si_2O_{13}$). Os elementos químicos Si e Al são oriundos destes compostos e se apresentaram entre 26 e 29 % e, em torno de 9,5% respectivamente, nas amostras analisadas. Os conteúdos de Fe e Ca foram menores do que 6% e 1%, para ambas as amostras.

As fases que contém Fe e Ca são chamadas de não-reativas e são prejudiciais na formação das zeólitas, pois o átomo de Fe não é um elemento reativo durante o processo de síntese zeolítica e o Ca pode gerar a formação de fases de silicatos de cálcio hidratado (Querol et al., 2002). Os dois elementos também são considerados interferentes, pois se encontram na superfície das cinzas, impedindo a cristalização das zeólitas sobre a superfície das mesmas e, competindo com o alumínio na estrutura tetraédrica das zeólitas (SABEDOT et al., 2015)

Nascimento *et al*. (2009), utilizaram amostras de cinzas com uma média de 57% SiO_2 e 25% Al_2O_3, sendo estes os constituintes principais da amostra tratada, apresentando uma razão Si/Al de 2,32. Através do tratamento hidrotérmico destas cinzas, as fases zeolíticas foram observadas, tais como: zeólita A, analcima, philipsita e hidroxicancrinita.

A formação de um tipo particular de zeólita, depende de forma significativa da relação Si/Al do material de partida. A relação Si/Al apresentada pela cinza grossa foi de 2,79 e da cinza fina foi de 3,05. Na Tabela 8 são mostrados alguns valores, obtidos da literatura, da relação Si/Al e as zeólitas obtidas sob diferentes formas de síntese.

Tabela 8: Relação Si/Al das cinzas e os tipos de zeólitas obtidas na literatura.

Razão Si/Al	Zeólita obtida	Referência
2,53	Na-A	WANG et al., 2008
3,12	Na-X	OJHA et al., 2004
2,77	Faujasita; zeólita P	ZEN, 2016
2,01	Zeólita X e zeólita Y	ROCHA et al., 2012
2,42	Faujasita	MATSINHE et al., 2016
2,79-3,05	Faujasita e philipsita	Neste trabalho

Logo, os valores da relação Si/Al apresentados neste estudo indicaram boa possibilidade para síntese de zeólitas. Mais adiante será possível verificar que os resultados apresentados na Tabela 8 corroboram com os apresentados pelas análises de DRX e MEV, quanto a identificação das fases zeolíticas resultantes nesse trabalho.

5.2- Ensaios preliminares de adsorção de Mn^{+2} nas cinzas

Neste capítulo, são apresentados os resultados dos ensaios preliminares visando avaliar o efeito do pH e o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção. A avaliação destes parâmetros serviu para definir a condição favorável à remoção de manganês nos ensaios posteriores.

5.2.1- Efeito do pH na adsorção

Um dos principais fatores que influenciam o processo de adsorção é o pH da solução. Em parte, isto ocorre pois, os íons H^+ e os íons do adsorbato com carga +2 competem entre si pelos sítios ativos do adsorvente. Sendo assim, o pH da solução deve ser compatível com os valores necessários para a hidrólise do íon metálico na solução (LEE et al., 2003).

Diagramas de Poubaix podem ser utilizados para averiguar as estabilidades de espécies químicas em solução. As estabilidades em fase aquosa das espécies de manganês são mostradas ao longo de todo o diagrama de Pourbaix, como indicado na Figura 10. Observando o diagrama, pode-se observar que em valores de pH superiores a 7,0 a precipitação de Mn na forma de hidróxidos pode afetar a performance e mascarar o processo de adsorção o que provavelmente prejudicaria o efeito de adsorção.

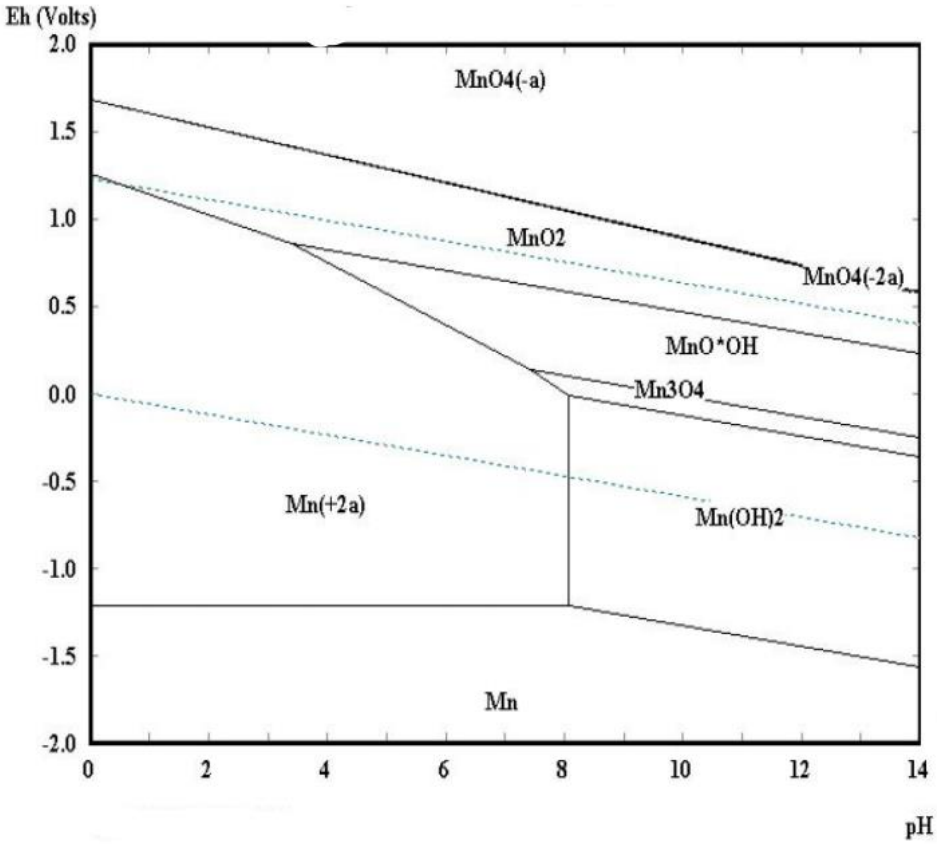


Figura 10: Diagrama de Pourbaix para Manganês (Temperatura : 25ºC e 0,1 mol/L de Mn^{+2} /H_2O) (QUEIROZ, 2012.)

Os resultados para os experimentos de adsorção de manganês utilizando as amostras de cinza fina e grossa, considerando os efeitos do pH, foram apresentados na Tabela 9. A alimentação inicial de manganês foi de 100 mg/L e tempo de contato de 3 horas, e todos os testes foram realizados em duplicatas.

Tabela 9: Remoção de Mn após adsorção nas amostras de cinzas.

pH	% Remoção	
	Cinza Fina	Cinza Grossa
4,0	34	13
5,0	20	10
6,0	30	15
7,0	34	12
8,0	99	99
9,0	99	99

Na faixa de pH de 4,0 a 6,0 tanto a cinza fina como a cinza grossa apresentaram baixos índices de remoção de manganês sendo em torno de 10 a 30%. E em pH 8,0 e 9,0 a remoção foi quase total, porém nesse intervalo, o manganês já tem a tendência de precipitar como hidróxido (Figura 10) e a sorção e a precipitação de manganês como hidróxido não podem ser diferenciadas neste tipo de ensaio. Sendo assim, o resultado de sorção para estes valores de pH pode ser considerado influenciado mais pela precipitação do que pelo processo de sorção. Esse fenômeno também foi observado por Rubio et al., (2009). Os autores relatam que em valores de pH mais baixos os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios ativos nas zeólitas, levando a uma baixa remoção do íon metálico. Além disso, a extensa repulsão dos íons metálicos, devido à protonação dos sítios ativos da superfície zeolítica com menor pH pode ser outra razão para diminuição da adsorção dos íons Mn^{+2}. O aumento na remoção de íons Mn^{+2} em pH>7,0 pode ter sido causado pela formação do $Mn(OH)_2$. (MOTSI et al., 2009).

Os resultados para adsorção de íons Mn^{+2} utilizando zeólitas naturais mostraram que o pH ideal para o processo de adsorção seria entre 6,0-7,0, pois não haveria precipitação de hidróxidos e nos casos de tratamento de efluentes contaminados por manganês o resíduo já apresentaria a neutralidade necessária para ser despejado nos corpos receptores de água ou para a reutilização da água (RUBIO *et al.*,2009). Em estudos de remoção de manganês por precipitação, Zhang *et al.*, (2010) mostrou que o manganês começa a precipitar em pH= 7,6, chegando a precipitação total em pH= 9,6 para concentrações iniciais de 2 mg/L de manganês.

Os experimentos de adsorção de Mn^{+2} utilizando as zeólitas sintéticas aqui obtidas foram conduzidos próximo ao pH 7,0 para se evitar a precipitação de hidróxidos.

5.2.2- Tempo de equilíbrio no processo de adsorção

Koshi & Singh, (2016) em suas pesquisas utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão observaram que a eficiência de remoção aumentava com a elevação do tempo de contato devido à maior interação entre contaminantes e sorventes. Nascimento et al. (2009), trabalhando com as mesmas cinzas de carvão utilizadas neste trabalho, estabeleceram que 3 horas seriam suficientes para que o processo de adsorção pela cinza atingisse o equilíbrio dinâmico. Lee et al., (2003), observaram um comportamento similar para a adsorção de Pb^{+2} e Cu^{+2} utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. O mesmo comportamento foi observado por Rubio et al., (2009), para a adsorção de Mn^{+2} utilizando zeólitas naturais. Sendo assim estipulou-se para este trabalho o tempo de 3 horas de contato entre a solução de manganês e o material adsorvente.

Em testes de adsorção de manganês em zeólitas naturais, Motsi et al., (2009) observaram que nos primeiros 40 minutos, os sítios de adsorção estão mais disponíveis e os cátions interagem facilmente, sendo assim, uma maior taxa de adsorção foi observada. Este estágio inicial de adsorção rápida corresponde às trocas iônicas nos microporos existentes na superfície dos grãos das zeólitas.

No entanto, após o período inicial, a adsorção começa a ocorrer de forma mais lenta. Esse fato pode ser devido a uma maior difusão dos catíons nos canais internos das zeólitas, ocorrendo então, a troca iônica dos íons metálicos com os catíons presentes na estrutura cristalina das zeólitas (MOTSI et al., 2009).

5.3- Experimentos de zeolitização e de adsorção do Mn^{+2} nas zeólitas sintéticas

Alguns autores descrevem a transformação de cinzas de carvão em zeólitas utilizando o método da fusão (Isidoro, 2013) ou a conversão hidrotérmica utilizando altas temperaturas (Nascimento et al, 2009). Neste trabalho foram apresentados os

resultados obtidos para a síntese de zeólitas utilizando cinzas brasileiras de carvão mineral e suas conversões empregando temperatura e pressão ambientes.

Os estudos para as sínteses zeolíticas foram compostos por 76 testes utilizando cinzas brasileiras, dos tipos fina e grossa, que foram realizados a 30ºC, em intervalos de tempo de 30, 90, 150 e 300 dias, na presença de diferentes concentrações de NaOH e razões sólido/ líquido. Na Tabela 10 é apresentado a taxa de extração de manganês pelo produto sintetizado, a partir de uma solução sintética de 100 mg/L e um resumo das principais condições de síntese e as espécies zeolíticas obtidas neste estudo quando se utiliza a cinza fina e grossa. Foram testadas diferentes concentrações de NaOH (0,1; 0,5; 3,0 e 6,0mol/L) e diferentes razões S/L (1:0,5, 1:1, 1:2, 1:3), pois sabe-se que estes parâmetros estão diretamente interligados. Os difratogramas de Raios–X para as amostras sólidas finais de todos os ensaios podem ser vistos no Anexo I.

Na Tabela 10 são apresentadas a eficiência de extração de Mn^{+2} realizadas, em duplicata, nos ensaios posteriores a zeolitização, usando solução sintética de Mn^{+2} de 100 mg/L, quantidade de cinza de 0,1 g/mL de solução, a temperatura de 25ºC, tempo de contato de 3 horas e velocidade de agitação de 300 rpm, conforme descritos no item 4.3.

Tabela 10: Condições de síntese e as fases cristalinas obtidas.

Conc. NaOH (M)	**Razão S/L (g/mL)**	**Tempo de zeolitização (dias)**	**Amostra (nº)**	**% extração de Manganês**	**Fase Cristalina**	**Tipo de Cinza**
0,1	1:1	30	1	1,0	Quartzo Mulita	Fina
		90	2	17,1		
		150	3	20,3		
		300	4	23,2		
0,1	1:1	30	5	10,1	Quartzo Mulita	Grossa
		90	6	13,6		
		150	7	4,3		
		300	8	15,5		
0,1	1:2	150	9	19,4	Quartzo Mulita	Fina
		300	10	27,1		
0,1	1:2	150	11	9,0	Quartzo Mulita	Grossa
		300	12	20,2		
0,1	1:3	150	13	1,3	Quartzo Mulita	Fina
		300	14	20,4		
0,1	1:3	150	15	20,2	Quartzo Mulita	Grossa
		300	16	13,3		
0,1	1: 0,5	150	17	15,7	Quartzo Mulita	Fina
		300	18	21,6		

0,1	1: 0,5	150	19	14,1	Quartzo Mulita	Grossa
		300	20	28,2		
0,5	1:1	30	21	19,1	Quartzo Mulita	Fina
		90	22	17,8		
		150	23	15,3		
		300	24	29,8		
0,5	1:1	30	25	19,2	Quartzo Mulita	Grossa
		90	26	23,6		
		150	27	5,4		
		300	28	6,0		
0,5	1:2	150	29	36,2	Quartzo Mulita	Fina
		300	30	39,3		
0,5	1:2	150	31	29,1	Quartzo Mulita	Grossa
		300	32	25,2		
0,5	1:3	150	33	37,3	Quartzo Mulita	Fina
		300	34	32,4		
0,5	1:3	150	35	32,2	Quartzo Mulita	Grossa
		300	36	36,2		
0,5	1: 0,5	150	37	13,8	Quartzo Mulita	Fina
		300	38	29,8		
0,5	1: 0,5	150	39	15,2	Quartzo Mulita	Grossa
		300	40	29,4		
3,0	1:1	30	41	99,3	Quartzo Mulita	Fina
		90	42	99,8		
		150	43	99,6		
		300	44	99,7		
3,0	1:1	30	45	95,1	Quartzo Mulita Philipsita	Grossa
		90	46	98,5		
		150	47	99,4	Quartzo Mulita Faujasita	
		300	48	99,5		
3,0	1:2	150	49	99,8	Faujasita Quartzo Mulita	Fina
		300	50	99,9		
3,0	1:2	150	51	99,5	Faujasita Philipsita Quartzo Mulita	Grossa
		300	52	99,9	Faujasita Quartzo Mulita	
3,0	1:3	150	53	99,8	Faujasita Quartzo Mulita	Fina
		300	54	99,9		
3,0	1:3	150	55	99,6	Faujasita Quartzo Mulita	Grossa
		300	56	99,8		
3,0	1: 0,5	150	57	99,2	Quartzo Mulita	Fina
		300	58	97,5		

3,0	1: 0,5	150	59	98,5	Quartzo Mulita	Grossa
		300	60	98,0		
6,0	1:1	30	61	99,8	Faujasita Quartzo Mulita	Fina
		90	62	99,8		
		150	63	99,7		
		300	64	99,8	Faujasita Philipsita Quartzo Mulita	
6,0	1:1	30	65	99,6	Faujasita Quartzo Mulita	Grossa
		90	66	99,1	Faujasita Philipsita Quartzo Mulita	
		150	67	99,6	Faujasita Quartzo Mulita	
		300	68	99,8	Faujasita Philipsita Quartzo Mulita	
6,0	1:2	150	69	99,9	Faujasita Quartzo Mulita	Fina
		300	70	99,9		
6,0	1:2	150	71	99,9	Faujasita Philipsita Quartzo Mulita	Grossa
		300	72	99,6	Faujasita Quartzo Mulita	
6,0	1:3	150	73	99,9	Faujasita Quartzo Mulita	Fina
		300	74	99,8		
6,0	1:3	150	75	99,7	Faujasita Quartzo Mulita	Grossa
		300	76	99,8		
Cinza Fina Bruta		*	77	34,0	Quartzo Mulita	*
Cinza Grossa Bruta		*	78	12,0	Quartzo Mulita	*

Em alguns testes, os difratogramas de Raios-X mostram que a fase zeolítica formada foi a do tipo X (ou faujasita), além de philipsita. A presença de resíduos de quartzo e mulita também foi observada nos difratogramas analisados para os produtos de síntese, caracterizando provavelmente conversão zeolítica incompleta (ROHDE e MACHADO, 2016).

A influência da concentração de NaOH foi avaliada e observou-se que para as concentrações de 0,1 e 0,5 mol/ L não houve a cristalização de zeólitas. A análise por MEV não revelou mudanças na morfologia original (Figura 11), assim como as análises de DRX não apresentaram nenhuma fase cristalina zeolítica formada para os testes utilizando tais concentrações de NaOH. Constatando-se que o poder de ativação destas soluções, não foi suficientemente elevado para uma efetiva ativação do silício e do alumínio presentes na cinza. Porém, quando a concentração da solução de NaOH foi elevada para 3,0 e 6,0 mols/L foi possível observar que o aumento da concentração da solução de NaOH favoreceu a formação de zeólitas. Cardoso et al., (2015), também observou através de testes de síntese utlizando cinzas de carvão, que a concentração alcalina exerce uma influência muito significativa na formação de zeólitas.

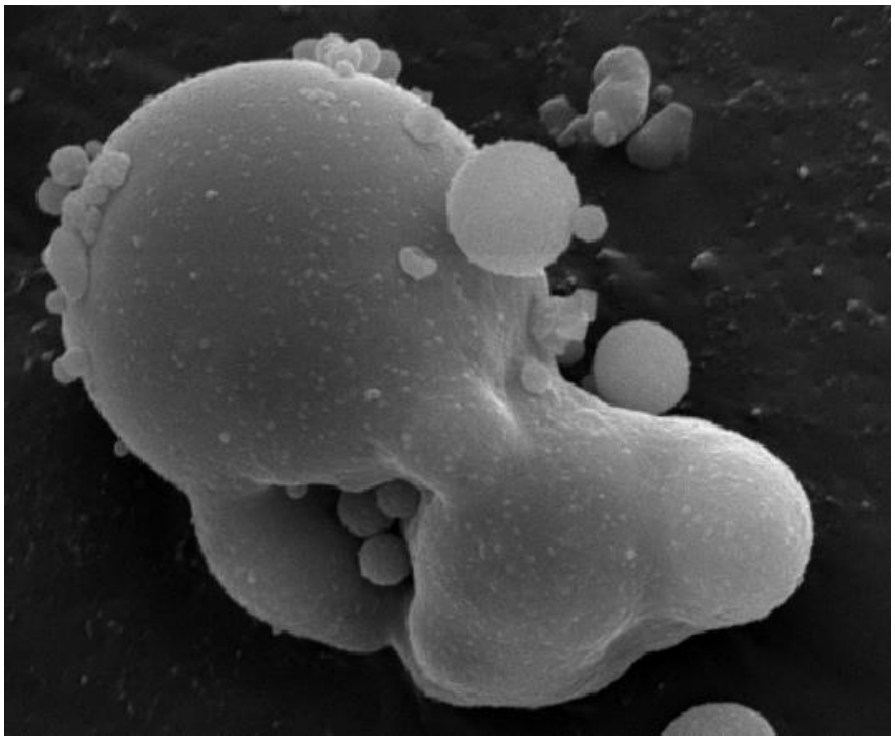


Figura 11: MEV do produto obtido nas condições de síntese: Cinza Fina, S/L 1:1, 150 dias, NaOH 0,5M/ amostra 23.

De acordo com a Tabela 10 e os difratrogramas de Raio-X apresentados no Anexo I e na Figura 12, pode-se observar que as fases minerais do tipo faujasita e philipsita foram inicialmente detectadas após 30 dias de contato das cinzas com solução concentrada de NaOH 6 M e 3M na razão S/L 1:1 (amostra 61, 65 e 45 respectivamente). Porém, os melhores resultados, de acordo com os difratrogramas de Raio-X, mostrados na Figura 12, para faujasita foram obtidos quando se utilizou concentração de NaOH e um maior tempo de contato, como 6M e 300 dias (amostra 68), por exemplo.

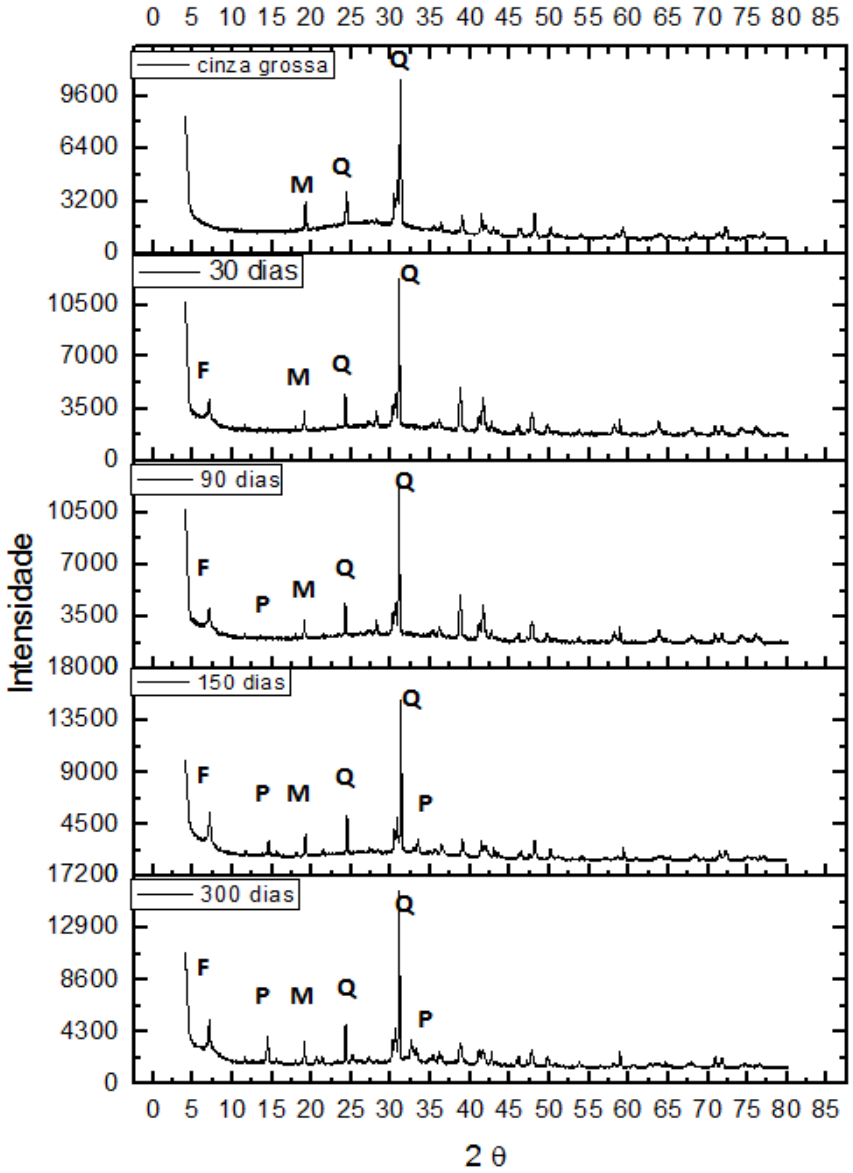


Figura 12: Difratogramas de Raios- X das amostras de cinza grossa no período de zeolitização 30, 90, 150 e 300 dias com NaOH 6 M e R/S 1:1/ amostra 65, 66, 67,68, respectivamente.

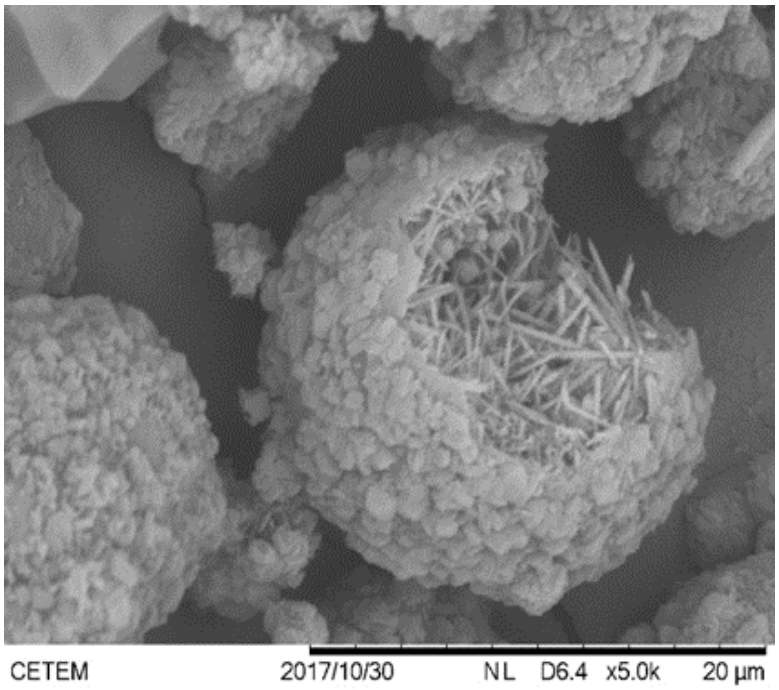
Para os ensaios utlizando NaOH 3M foi observada a formação da fase zeolitica do tipo faujasita nas amostras com as menores relações S/L (1:2 e 1:3), tanto para a síntese a partir da cinza fina como para cinza grossa. Nas condições de razão S/L 1:1, e tempo de síntese de 150 e 300 dias, apenas as amostras de cinza grossa, apresentaram formação da fase cristalina do tipo faujasita e, nos ensaios utilizando 30 e 90 dias, do tipo philipsita. Comparando estes resultados com os obtidos nos ensaios conduzidos para cinza fina, com as mesmas condições (NaOH 3M, razão S/L 1:1), foi possível observar que não houve formação de fases zeolíticas. Sendo assim, pode-se afirmar que a razão S/L exerce uma influência sobre o processo de síntese zeolítica ao se utilizar a cinza grossa como material de partida.

Verifica-se que nos difratogramas mostrados dos produtos obtidos, nas diferentes condições de síntese, que a variável tempo influenciou diretamente no processo de formação de zeólitas. Izidoro et al., (2013) em suas pesquisas observou que as zeólitas do tipo X foram formadas após a utilização de maiores tempos de cristalização. Esse comportamento já era esperado, pois a estrutura da zeólita X é maior e mais complexa e, portanto, requer mais tempo para sua formação.

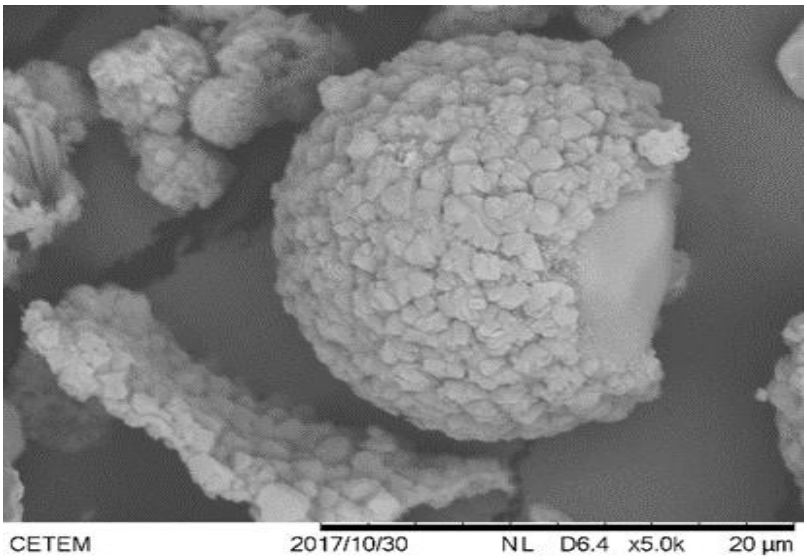
Matsinhe et al., (2016) observou o mesmo comportamento em relação à necessidade de maior período para ocorrer a cristalização da faujasita através do tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão utilizando temperatura de 100ºC e NaOH 15 M. Franus et al. *(*2014), também obteveram zeólita do tipo X na conversão hidrotérmica de cinzas de carvão polonesas, utilizando NaOH 3M e uma temperatura de 75ºC por 24 horas. Outros pesquisadores também obtiveram faujasita como fase zeolítica em outras diversas condições experimentais. (LORGOUILLOUX et al., 2009; MUSYOKA et al., 2013; BELVISO et al., 2015).

As fases zeolíticas identificadas nas análises de difração de raios-X (DRX), corroboram com as morfologias observadas nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 13 são mostradas as imagens de MEV das zeólitas sintetizadas nesse estudo, nas quais se observa as estruturas características das fases zeolíticas formadas, identificadas pelas análises de DRX. Pode-se observar as estruturas octaédricas referentes à presença de faujasita e em alguns casos a presença de agulhas referentes a philipsita. As estruturas reveladas pelas imagens foram amplamente reportadas por outros autores (BANDURA et al., 2015; BUKHARI et al., 2015; CARDOSO et al., 2015).

De acordo com Lorgouilloux *et al.*, (2009), os cristais de faujasita são formados sobre as partículas esferoidais das cinzas volantes como mostrado na Figura 13 (B). Em alguns casos temos uma parte em que os cristais de faujasita apresentam uma estrutura diferenciada podendo ser de cristais parcialmente convertidos como mostrado na Figura 13 (A).

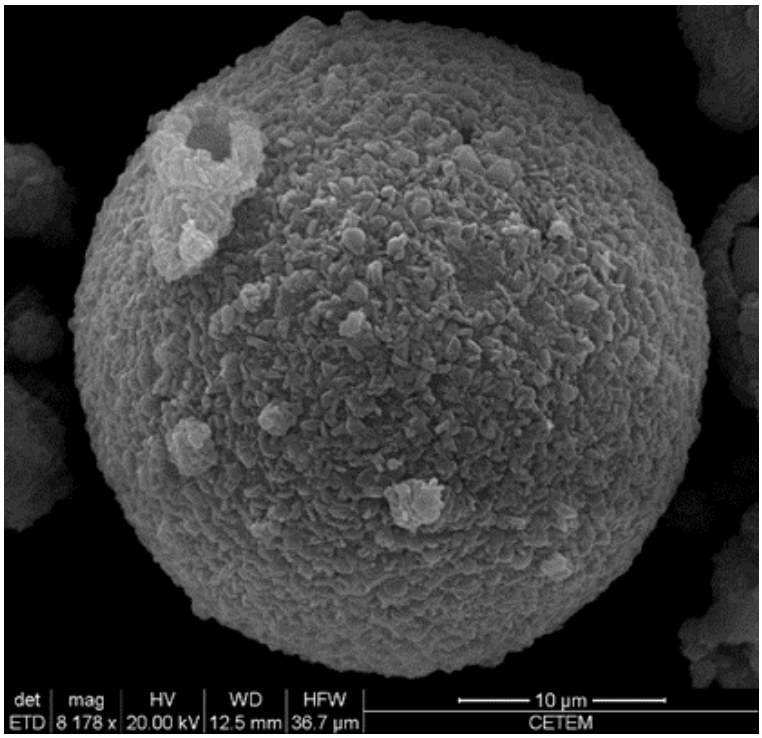


(A) Fases zeolíticas obtidas Faujasita e Philipsita
(condições de síntese:Cinza Grossa, S/L 1:1, 90 dias, NaOH 6M /amostra 66)



(B) Fases zeolíticas obtidas Faujasita

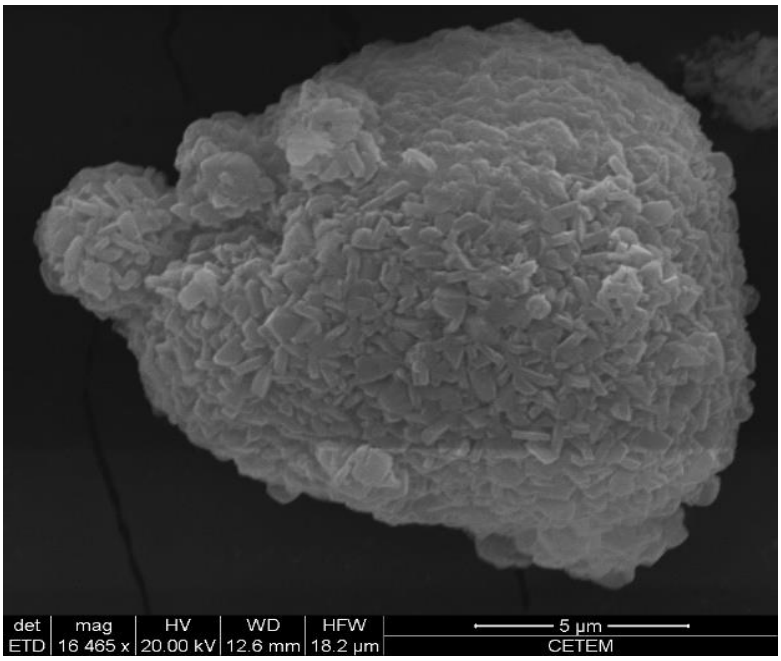
(condições de síntese: Cinza Fina, S/L 1:2, 300 dias, NaOH 6M/ amostra 70)



(C) Fases zeolíticas obtidas Faujasita

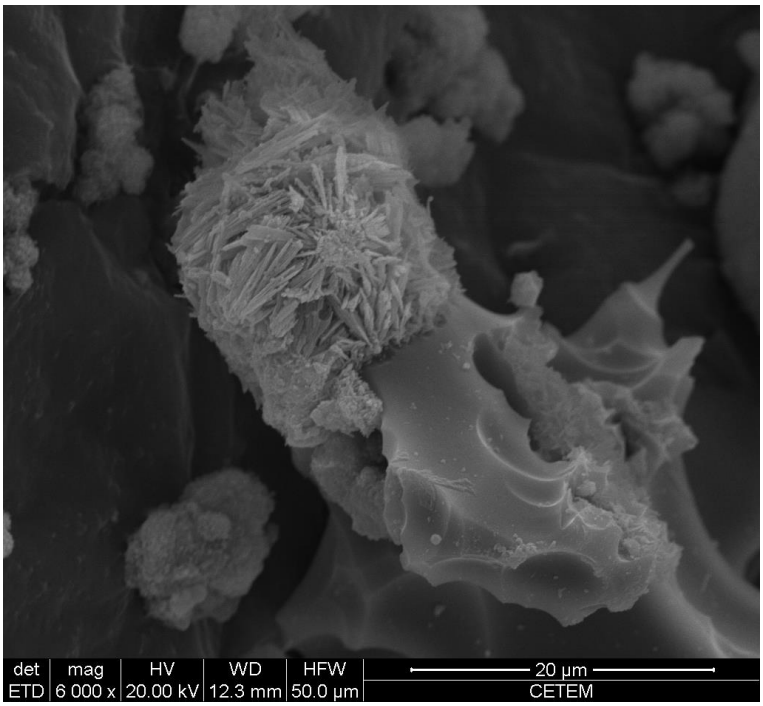
(condições de síntese: Cinza Fina, S/L 1:1, 300 dias, NaOH 6M/ amostra 64)

continuação



(D) Fases zeolítica obtida Faujasita

(condições de síntese: Cinza Grossa, S/L 1:1, 150 dias, NaOH 6M/ amostra 67)



(E) Fases zeolítica obtida Philipsita

(condições de síntese: Cinza Grossa, S/L 1:1, 30 dias, NaOH 3M/ amostra 45)

Figura 13: MEV das fases zeolíticas obtidas em algumas condições de síntese testadas.

Visando a uma melhor avaliação dos resultados uma análise estatística foi processada no *software Statistica 12* tendo como variável dependende a porcentagem de extração de manganês. A razão S/L, concentração de NaOH e o tempo foram considerados as variáveis independentes. Utilizou-se para os cálculos estatísticos os valores máximos, mínimos e intermediários observados para cada variável no plano de experimentos da Tabela 10.

Para melhor interpretação da influência das variáveis no processo de síntese zeolítica nas condições estudadas, o gráfico de Pareto mostra de forma ordenada a significância dos fatores e os respectivos efeitos, que estão representados nas Figuras 14 e 15. Na Figura 14, pode se observar que, a um nível de confiança de 95% tem-se a concentração de NaOH como variável mais importante do processo de síntese, tanto no seu efeito linear quanto quadrático para os experimentos de zeolitização a partir da cinza fina, apresentando maior importância frente ao tempo. Para a cinza grossa os resultados de efeito de variáveis são similares quanto o efeito da concentração de NaOH (Figura 15). Essa variável, para a síntese, foi a mais importante do processo, inclusive na sua forma quadrática. Por outro lado, aqui se tem a razão sólido/líquido apresentando alguma influência na zeolitização da cinza grossa. Isso devido ao fato de que nos experimentos utilizando cinza grossa e NaOH (3M) foi observado a formação de faujasita nas diferentes razões S/L, onde o mesmo não foi observada para a cinza fina.

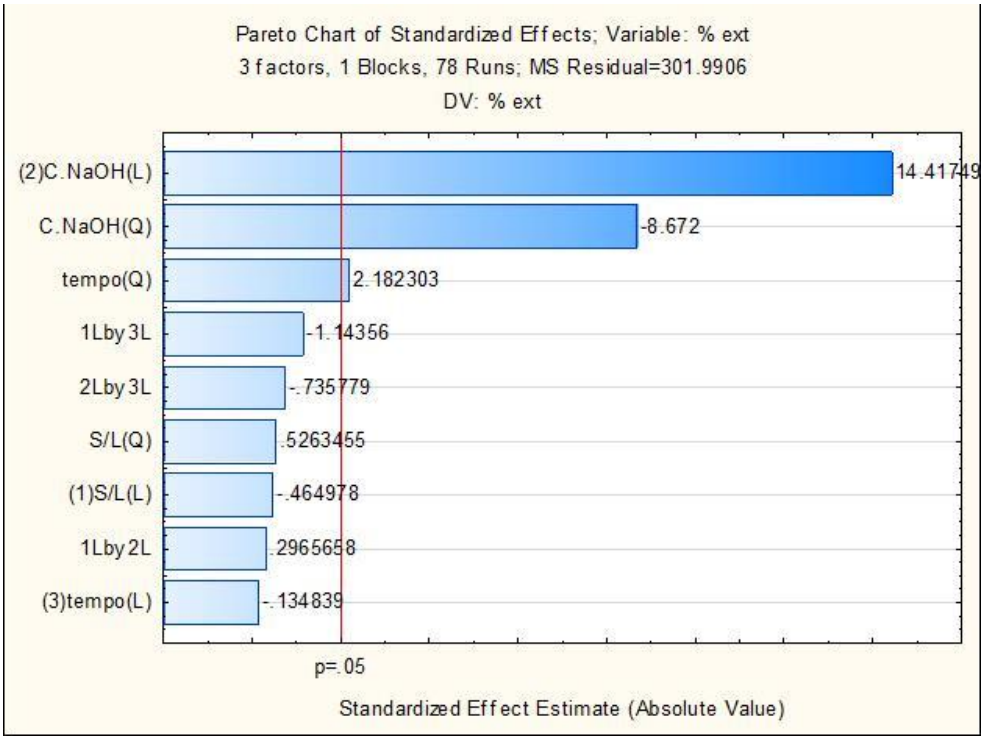


Figura 14: Gráfico de Pareto para as variáveis influenciadoras no processo de zeolitização da cinza fina.

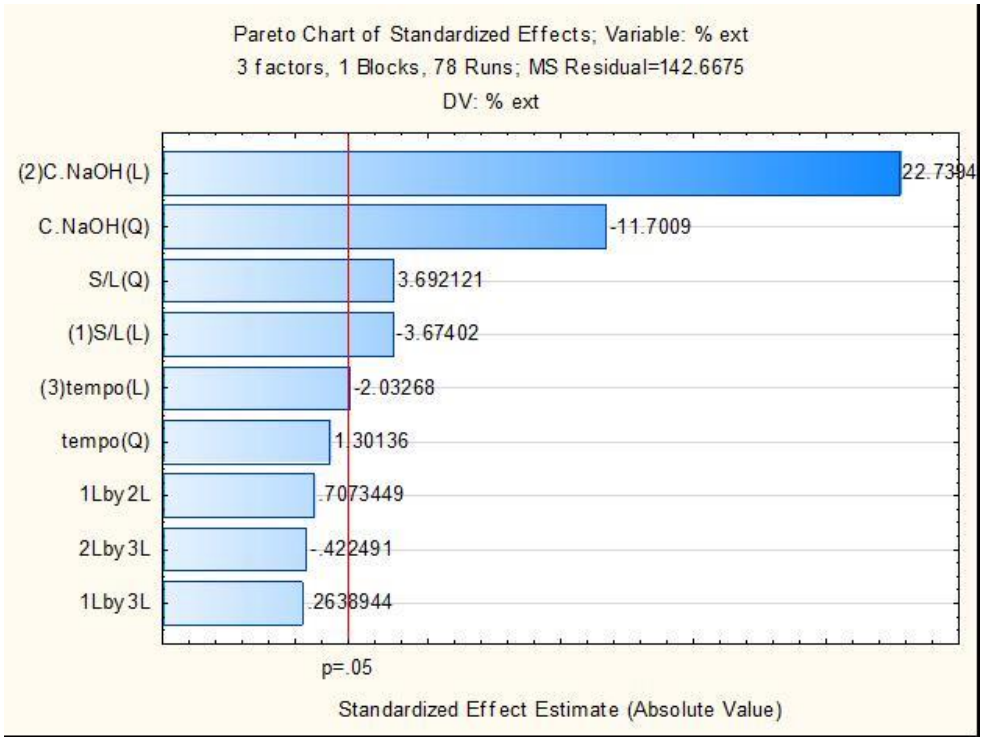


Figura 15: Gráfico de Pareto para as variáveis influenciadoras no processo de zeolitização da cinza grossa.

A influência dos fatores concentração de NaOH e tempo de cristalização, no caso da cinza fina, e concentração de NaOH e razão S/L, no caso da cinza grossa, são evidenciados nos gráficos de superfície de resposta (Figuras 16 e 17, respectivamente).

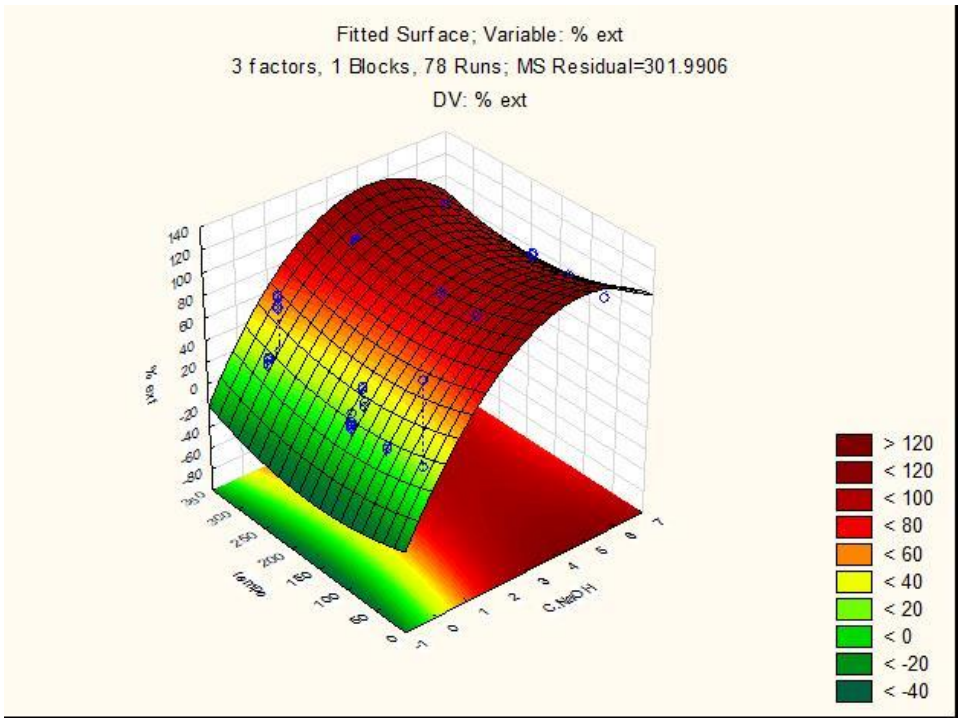


Figura 16: Superfície de resposta referente à zeólita sintetizada obtida a partir da cinza fina.

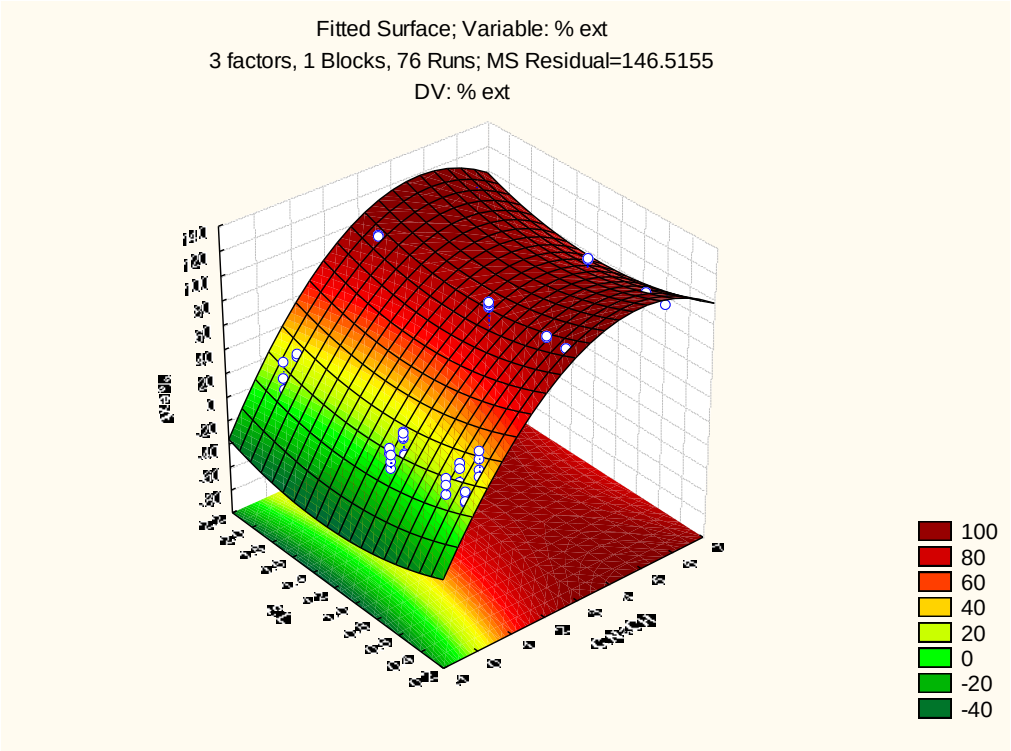


Figura 17: Superfície de resposta referente à zeólita sintetizada obtida a partir da cinza grossa.

Observa-se pelas Figuras 16 e 17 que a concentração de NaOH influencia diretamente na reação de zeolitização, obtendo-se um ponto máximo de eficiência de remoção de manganês, quando foi utilizado na síntese zeolítica o NaOH 6M. Molina e Poole (2004), mostram que a concentração de NaOH afeta não apenas o grau de zeolitização, mas também o tipo de zeólita que será obtida como produto. A diferença observada nos produtos formados está relacionada com o aumento da supersaturação alcançado devido a maior proporção de espécies solúveis com o aumento da concentração do NaOH. Os autores ainda citam que, de acordo com a regra de Ostwald da transformação sucessiva, quanto maior a supersaturação, melhor são as condições de nucleação das fases metaestáveis, tais como zeólita X ou faujasita, que mais tarde se redissolvem ou recristalizam e são transformadas em uma zeólita mais estável.

Neste trabalho foram utilizados os valores de adsorção de Mn, volume de poro e área superficial para verificar o comportamento dos produtos obtidos em determinadas condições de síntese.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados das análises de área superficial (método BET) e volume de poro (método BJH) das cinzas fina e grossa, e de algumas amostras de zeólitas sintéticas obtidas. A remoção de manganês, mostrada na Tabela 11, foi avaliada pelos mesmos procedimentos de adsorção indicados no item 4.3.

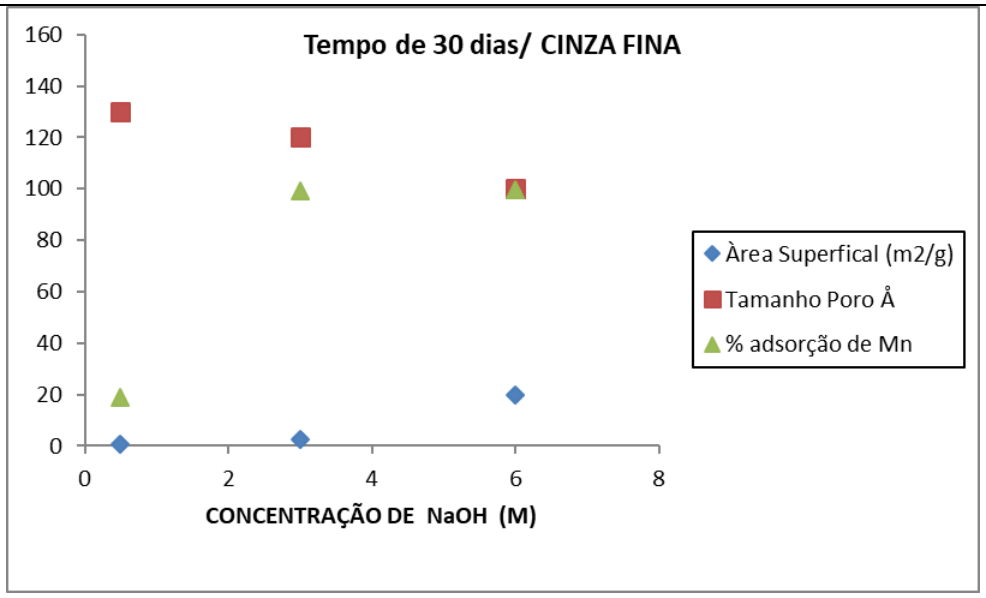
Tabela 11: Valores de área superficial e volume de poro das cinzas e de algumas zeólitas sintetizadas neste trabalho.

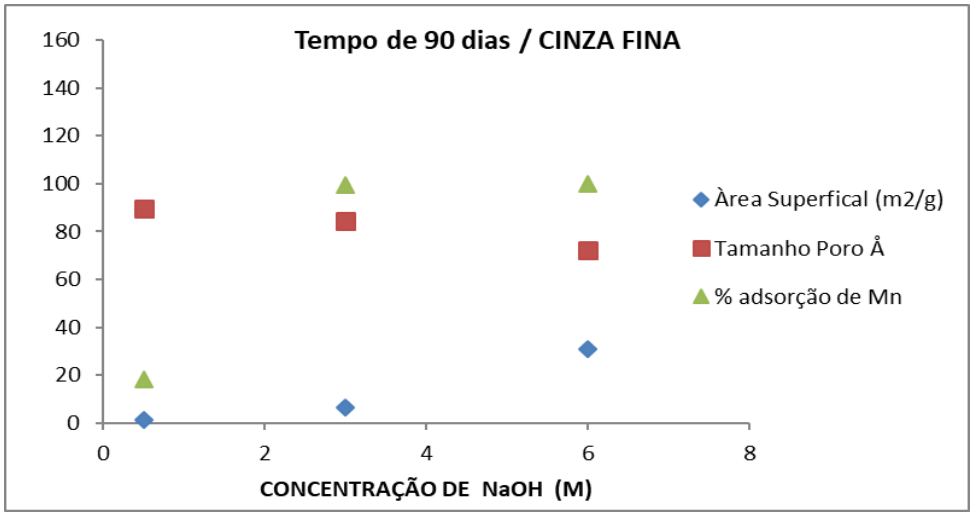
Amostra S/L (g/mL); NaOH (M); Tempo (Dias)	Fase zeolítica observada	Área superficial (m^2/g)	Volume do poro (± 0,01 cm^3/g)	Tamanho do Poro (Å)	% adsorção de Mn (ppm)
Cinza Fina Amostra 77	Quartzo Mulita	1,81	<0,0100	47,55	34,1
Amostra 24 (S/L 1:1; 0,5M; 300 Dias)	Quatzo Mulita	2,00	0,0030	66.72	22,0
Amostra 44 (S/L 1:1; 3,0M; 300 Dias)	Quartzo Mulita	5,00	0,0074	58.53	99,7
Amostra 64 (S/L 1:1; 6,0M;300 Dias)	Faujasita Philipsita	133,42	0,1527	45.78	99,8
Amostra 23 (S/L 1:1; 0,5M; 150 Dias)	Quartzo Mulita	0,99	0,0027	109.04	15,0
Amostra 43 (S/L 1:1; 3,0M; 150 Dias)	Quartzo Mulita	4,00	0,0091	85.80	99,6
AMOSTRA 63 (S/L 1:1; 6,0M; 150 DIAS)	Faujasita	140,07	0,1208	34.51	99,7
Amostra 22 (S/L 1:1; 0,5M; 90 Dias)	Quartzo Mulita	1,00	0,0027	89.69	18,3
Amostra 42 (S/L 1:1; 3,0M; 90 Dias)	Quartzo Mulita	7,00	0,0137	84.54	99,7
Amostra 62 (S/L 1:1; 6,0M; 90 Dias)	Faujasita	30,64	0,0551	71.99	99,8

Amostra 21 (S/L 1:1; 0,5M; 30 Dias)	Quartzo Mulita	0,60	0,0015	130.48	19,1
Amostra 41 (S/L 1:1; 3,0M; 30 Dias)	Quartzo Mulita	3,00	0,0081	120.40	99,2
Amostra 61 (S/L 1:1; 6,0M; 30 Dias)	Faujasita	20,00	0,0500	100.72	99,8
Cinza Grossa Amostra 78	-	1,91	0,0160	33,95	12,1
Amostra 28 (S/L 1:1; 0,5M; 300 Dias)	Quartzo Mulita	1,42	0,0017	86,06	6,3
Amostra 48 (S/L 1:1; 3,0M; 300 Dias)	Quartzo Mulita	5,55	0,0120	48,51	99,5
Amostra 68 (S/L 1:1; 6,0M; 300 Dias)	Faujasita Philipsita	29,00	0,0044	35,47	99,8
Amostra 27 (S/L 1:1; 0,5M; 150 Dias)	Quartzo Mulita	1,30	0,0012	82,39	5,4
AMOSTRA 67 (S/L 1:1; 6,0M; 150 Dias)	Faujasita	21,57	0,0444	34,88	99,7

Podemos observar na Tabela 11, a existência de uma correlação entre o aumento da área superficial com a capacidade de adsorção de Mn o que indiretamente pode ser relacionado com a formação de fases zeolíticas. Os gráficos representados na Figura 18 nos mostram essa correlação em relação aos produtos obtidos oriundos da cinza fina ao se utilizar razão S/L 1:1, nas condições de tempo de síntese e concentração de NaOH testadas.

As amostras em que se observou a formação de fases zeóliticas apresentaram valores de área superficial e taxa de remoção de Mn, maiores do que as cinzas de partidas (amostras de cinzas brutas), sendo essa mais uma confirmação de que houve formação de zeólitas e de que esses materiais possuem melhores propriedades adsortivas do que as cinzas.


Tempo de 30 dias/ CINZA FINA
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
CONCENTRAÇÃO DE NaOH (M)
Àrea Superfical (m2/g)
Tamanho Poro Å
% adsorção de Mn


Tempo de 90 dias / CINZA FINA
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
CONCENTRAÇÃO DE NaOH (M)
Àrea Superfical (m2/g)
Tamanho Poro Å
% adsorção de Mn

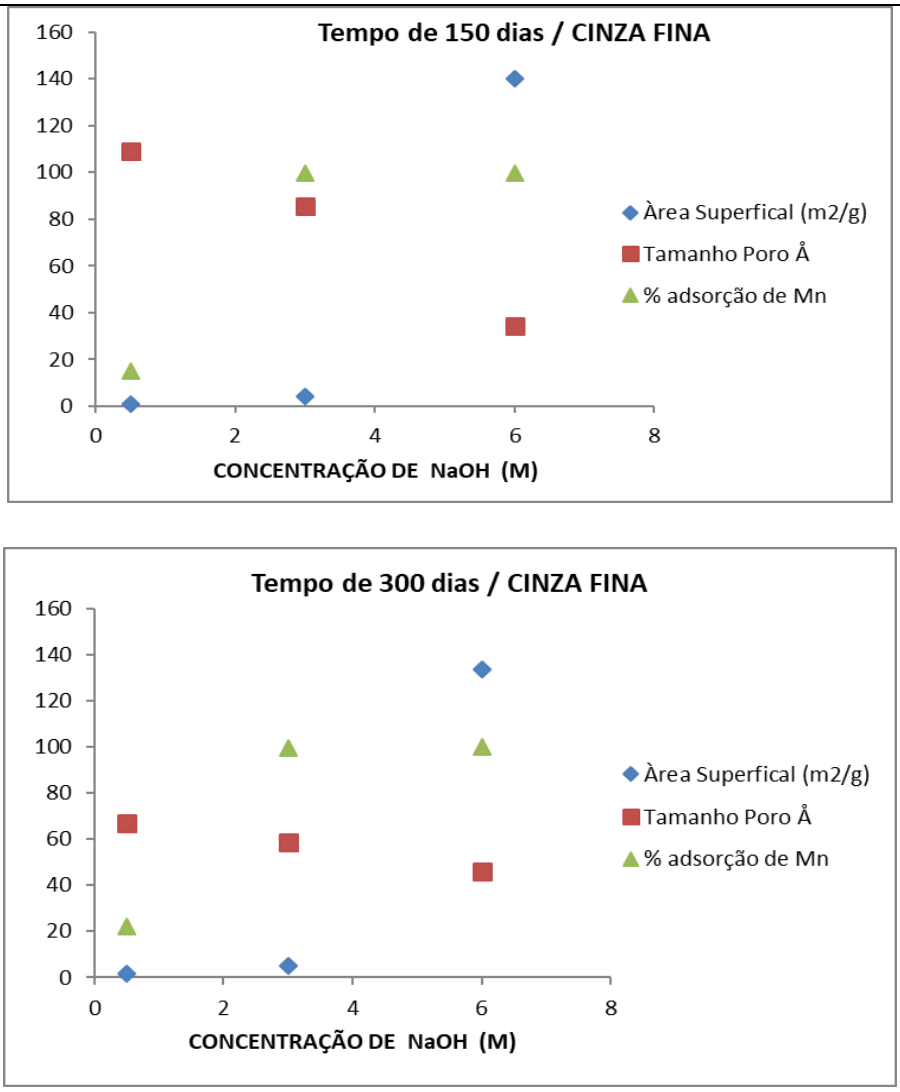


Figura 18: Gráfico dos parâmetros (área superficial, tamanho de poro e % adsorção de Mn) em função da concentração de NaOH.

Pelos valores apresentados na Tabela 11, observa-se uma tendência de maiores valores de área superficial para as amostras com condições de síntese favoráveis à formação de fase zeolíticas (faujasita e philipsita) que são as amostras 63, 64, 61, 62, 67 e 68. Este resultado era esperado, visto que estas foram submetidas às condições de síntese utilizando os maiores valores da concentração da solução alcalina. Essas fases zeolíticas foram confirmadas pela análise por difração de raios - X cujos resultados são apresentados no Anexo I. Os resultados referentes à área específica dos materiais sintetizados mostram um aumento com um fator variando de 15 a 70 vezes superior em relação às cinzas precursoras, o que pode ser indicativo da formação de zeólitas, podendo inferir a estes materiais uma maior capacidade de adsorção quando comparados à cinza precursora. Em relação ao tamanho do poro é

observado nos gráficos apresentados na Figura 18 que a área superficial específica é inversamente proporcional ao tamanho do poro. Isto é, uma grande superfície específica indica a presença de pequenos poros (SANTANA et al., 2012).

Na Tabela 12 observa-se que os valores de área superficial encontrados nesse trabalho estão de acordo com os valores apresentados na literatura para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

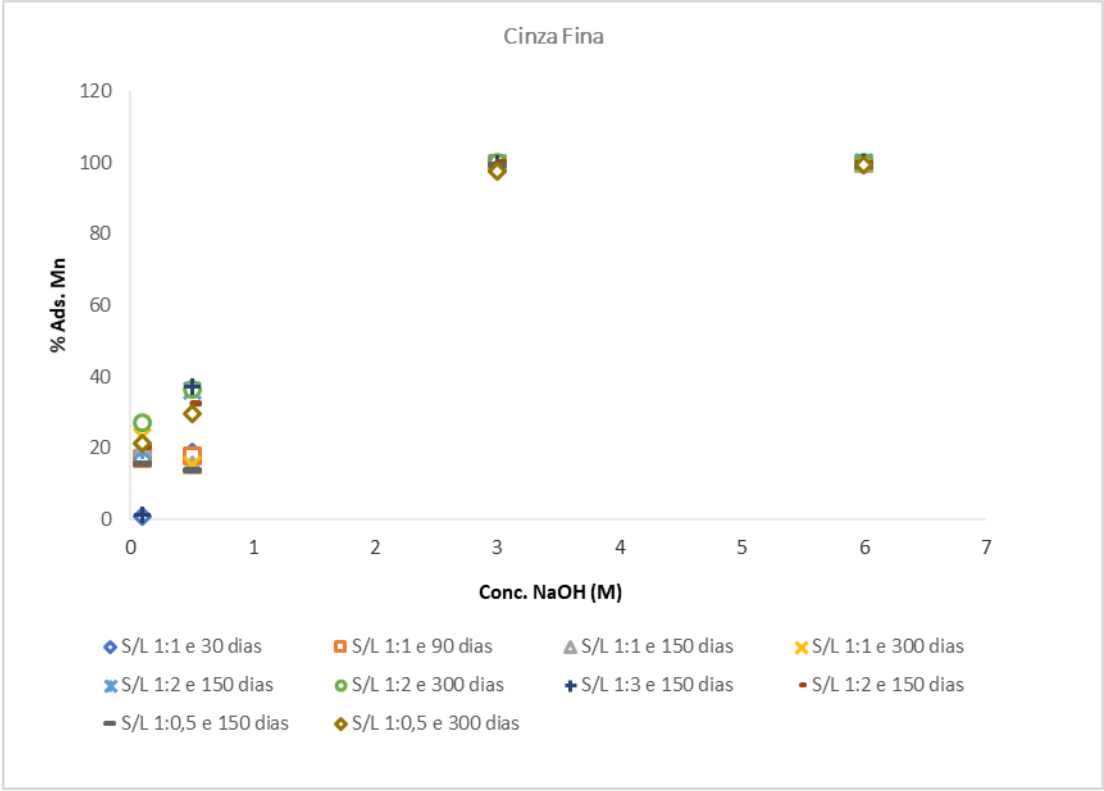
Tabela 12: Dados da literatura para área superficial de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Área Superficial / BET (m^2/g)	Referências
140,0- 20,0	Obtidas neste trabalho
37,3	VISA, 2016
36,0- 39,0	MAGDALENA, 2015
24,7	ALGOUFI e HAMMED, 2014
32,4- 42,6	BIESEK et al, 2013
30,0- 34,0	FUNGARO e ISIDORO, 2005
17,0- 40,0	ZEN, 2016

Considerando os valores de área superficial apresentados na Tabela 11 observa-se que os produtos zeoliticos obtidos nas melhores condições de síntese, ou seja, na concentração da solução de NaOH 6M, apresentaram melhores resultados nos ensaios de adsorção de manganês devido a sua maior área superficial. Este comportamento foi comprovado com os resultados obtidos nos experimentos de adsorção das amostras 44, 64, 43, 63, 42, 62, 41, 61, 48 e 68.

Os ensaios de adsorção utilizando solução sintética de manganês 100 mg/L foram realizados e os teores de remoção variaram entre 20 e 99% para as zeólitas sintetizadas a partir da cinza fina e 10 e 99% para zeólitas sintetizadas a partir da cinza grossa. Os resultados de extração de manganês são mostrados na forma gráfica na Figura 19. É possível observar, por exemplo, que, para as amostras sintetizadas a partir de cinza fina e grossa, os percentuais máximos de adsorção de manganês atingem

valores próximos a 40% quando se utiliza no processo de síntese concentrações menores de NaOH, tais como 0,1M e 0,5M. Nos ensaios de síntese em que se utilizou concentrações de NaOH de 3M e 6M, para quaisquer outras condições das demais variáveis testadas, foi observada uma taxa de remoção de manganês acima de 90%. Esse comportamento dos produtos obtidos quando se utilizou uma solução alcalina nesta faixa de concentração, frente à adsorção de manganês, corroboram com todos os outros resultados confrontados, reafirmando a formação de fases zeolíticas neste processo.



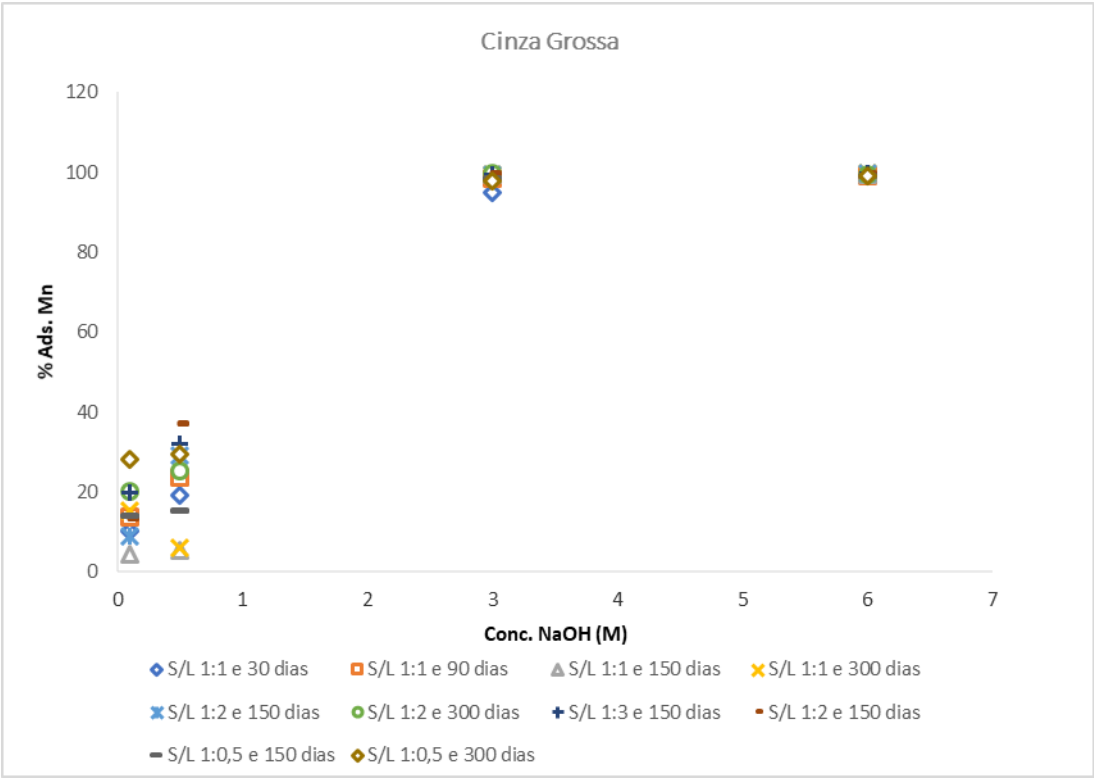


Figura 19: Resultado de adsorção de manganês em função da concentração de NaOH para zeólitas produzidas a partir das cinzas de carvão fina (a) e grossa (b).

5.4- Isotermas de adsorção nas zeólitas

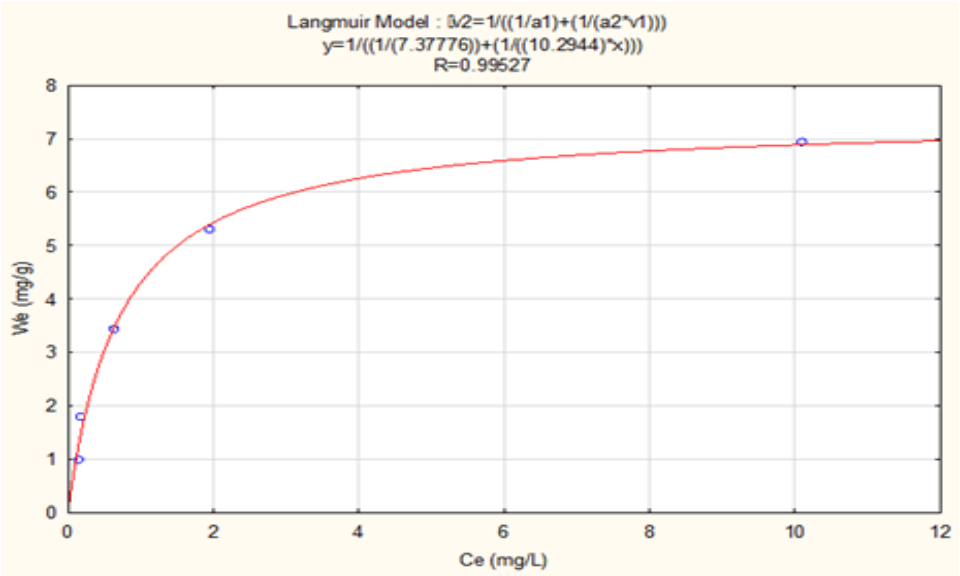
A seguir são apresentados e discutidos os resultados das isotermas de adsorção de manganês, realizados com as zeólitas sintetizadas.

Entre os diferentes sorventes, as zeólitas estão ganhando destaque nas pesquisas para remoção de metais pesados devido ao baixo custo e à viabilidade em massa da matéria-prima (cinzas de carvão) e devido as caracteristicas das zeólitas obtidas, tais como: porosidade, alta estabilidade térmica, seletividade iônica e alta capacidade de troca iônica. Sendo assim, a eficiência da remoção de metais pesados pelas cinzas volantes é aumentada e esse fato pode ser atribuído principalmente à alteração mineralógica (KOSHY e SINGH, 2016).

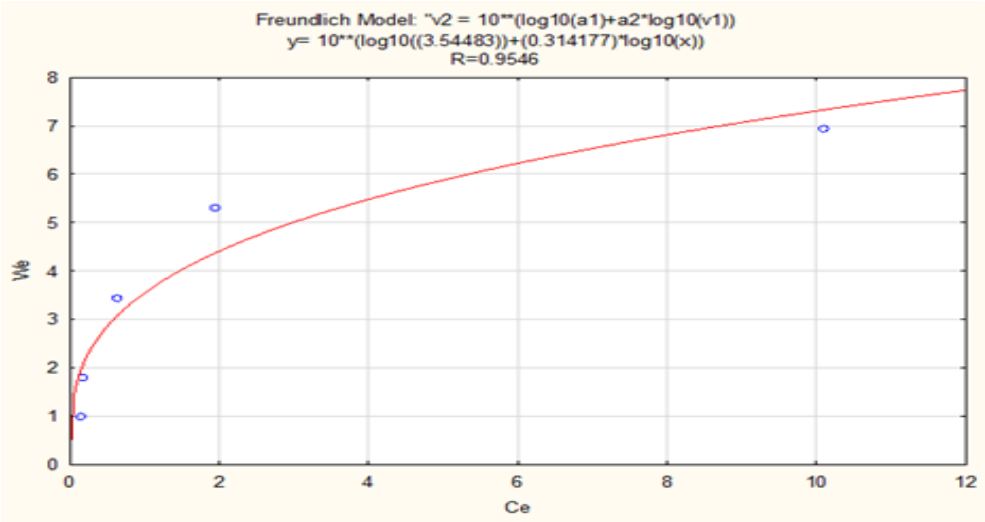
De acordo com as propriedades avaliadas através da caracterização dos materiais sintetizados, foram selecionadas para realização dos testes de adsorção de manganês, as amostras obtidas nos ensaios de síntese em que foram formadas fases zeolíticas, dos quais foram selecionados os ensaios 44 (Cinza fina; S/L 1:1; NaOH 3,0M; 300 dias), 48 (Cinza grossa; S/L 1:1; NaOH 3,0M; 300 dias), 64 (Cinza fina; S/L 1:1; NaOH 6,0M; 300 dias), 68 (Cinza grossa; S/L 1:1; NaOH 6,0M; 300 dias), 62 (Cinza fina; S/L 1:1; NaOH 6,0M; 90 dias), e 66 (Cinza grossa; S/L 1:1; NaOH 6,0M; 90 dias). Adicionalmente, as amostras de cinzas, fina e grossa, foram utilizadas nos ensaios de adsorção nas mesmas condições para efeito de comparação dos produtos.

Todos os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em temperatura ambiente. O equilíbrio de adsorção dos íons de Mn^{+2} sobre a superfície dos adsorventes forneceu informações sobre a capacidade de adsorção do material. Os tipos de isotermas testadas forneceram informações acerca das interações adsorvente-adsorvato e propriedades do adsorvente**.**

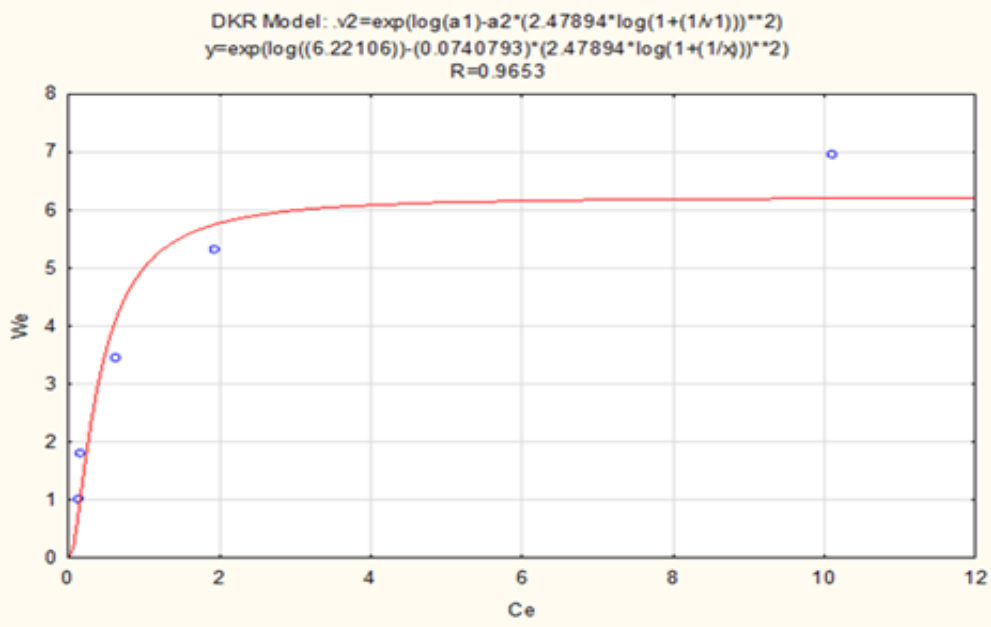
As Figuras 20 a 27 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de variação da concentração de manganês da solução inicial, através de gráficos de isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR, que relacionam a capacidade de adsorção (We) e a concentração da solução no equilíbrio (Ce) para cada ensaio testado.



Isoterma Langmuir obtida para a amostra do ensaio 44



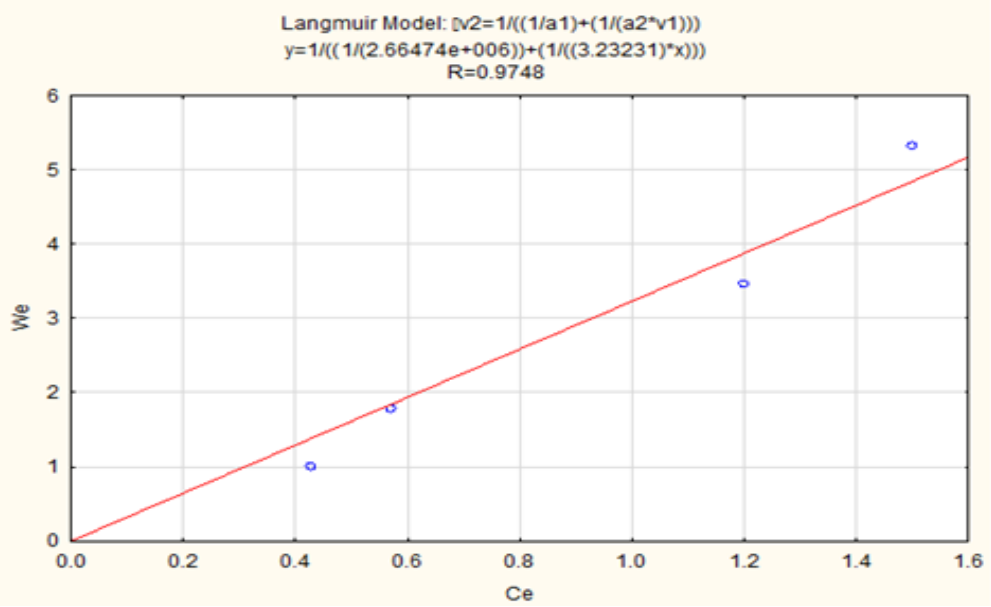
Isoterma Freundlich obtida para a amostra do ensaio 44



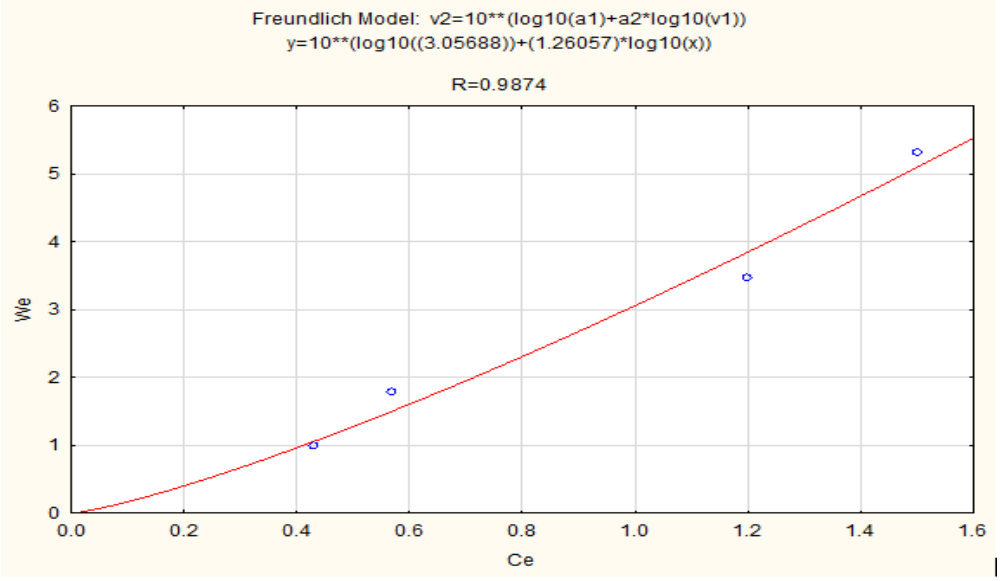
Isoterma DKR obtida para a amostra do ensaio 44

Figura 20: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 44

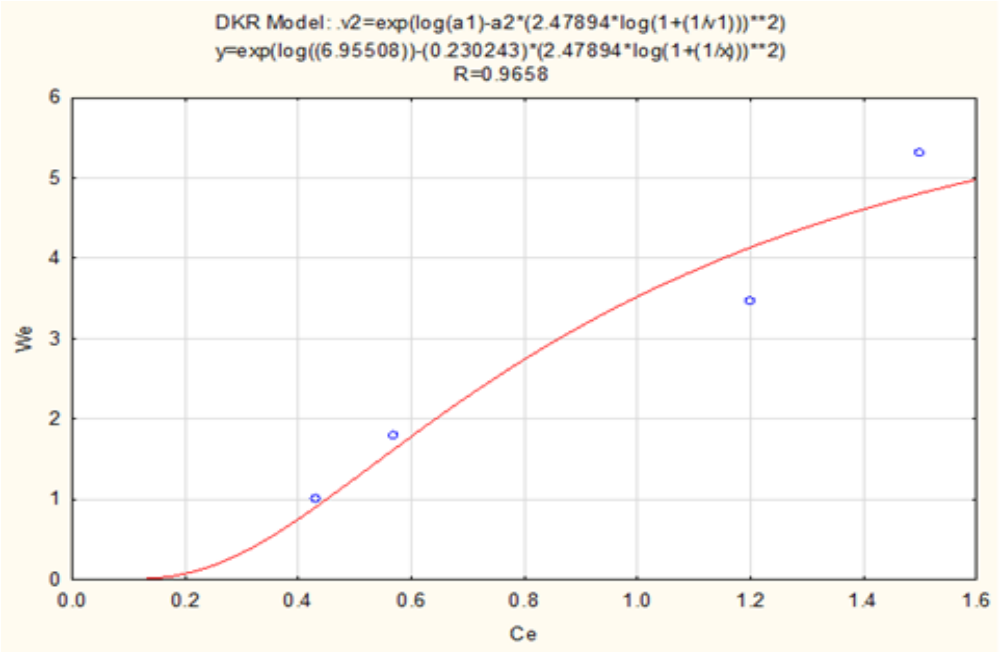
(Condições de síntese: Cinza Fina; NaOH 3M; Razão S/L 1:1; 300 dias)



Isoterma Langmuir obtida para a amostra do ensaio 48



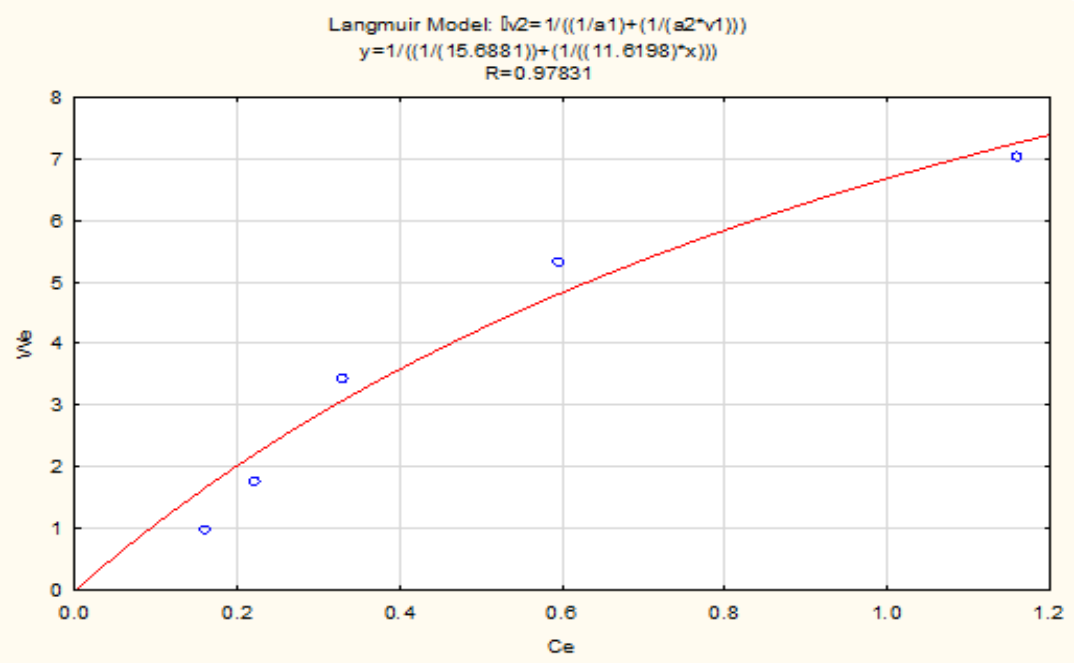
Isoterma Freundlich obtida para a amostra do ensaio 48



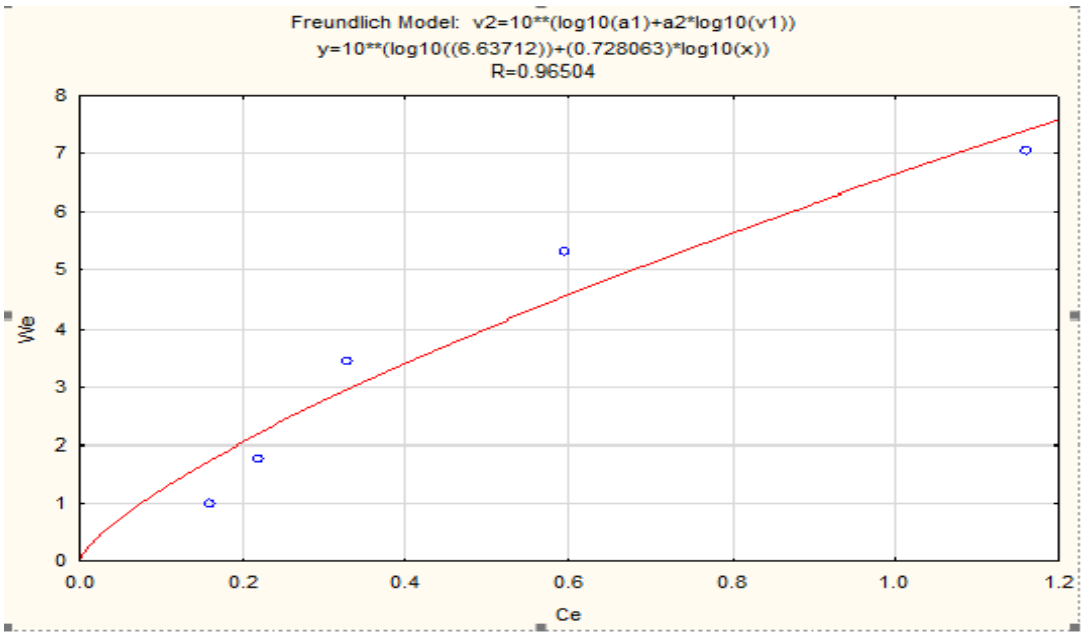
Isoterma DKR obtida para a amostra do ensaio 48

Figura 21: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 48

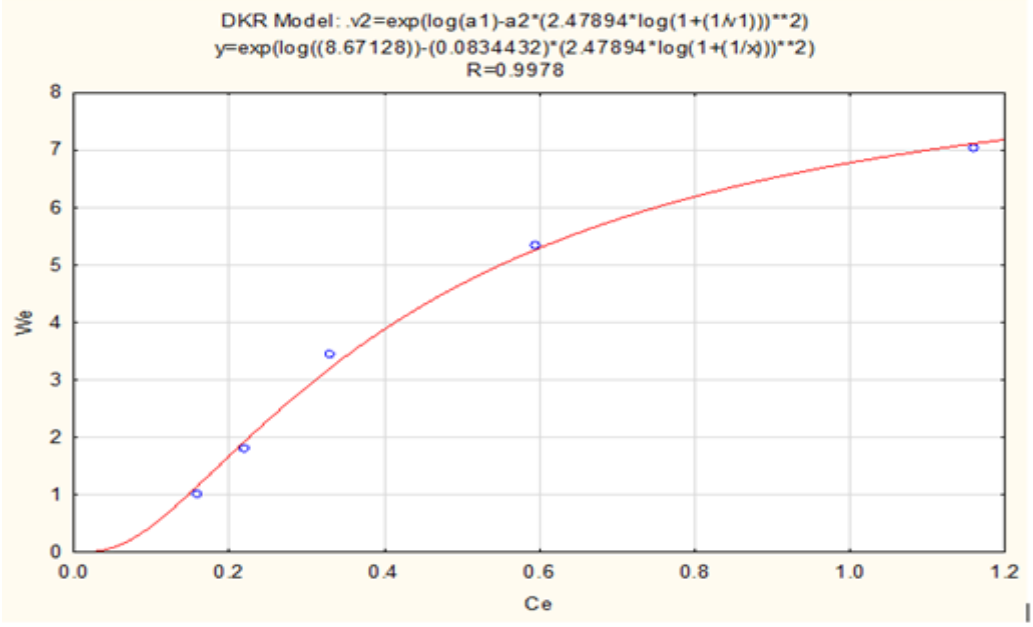
(Condições de síntese: Cinza Grossa; NaOH 3M; Razão S/L 1:1; 300 dias)



Isoterma Langmuir obtida para a amostra do ensaio 64



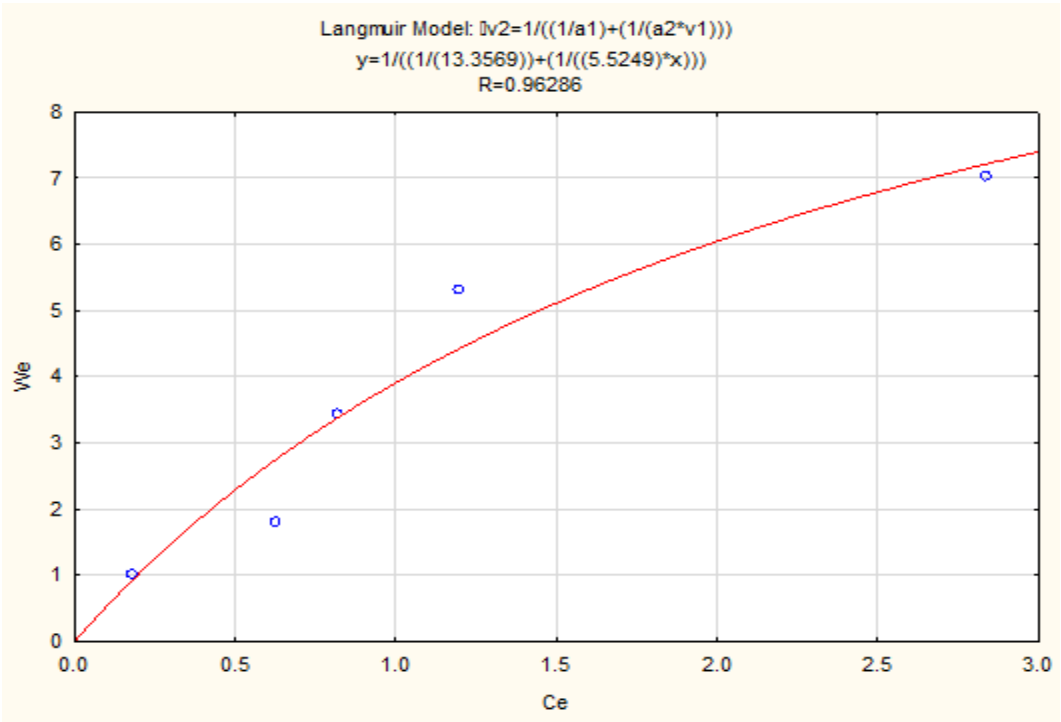
Isoterma Freundlich obtida para a amostra do ensaio 64



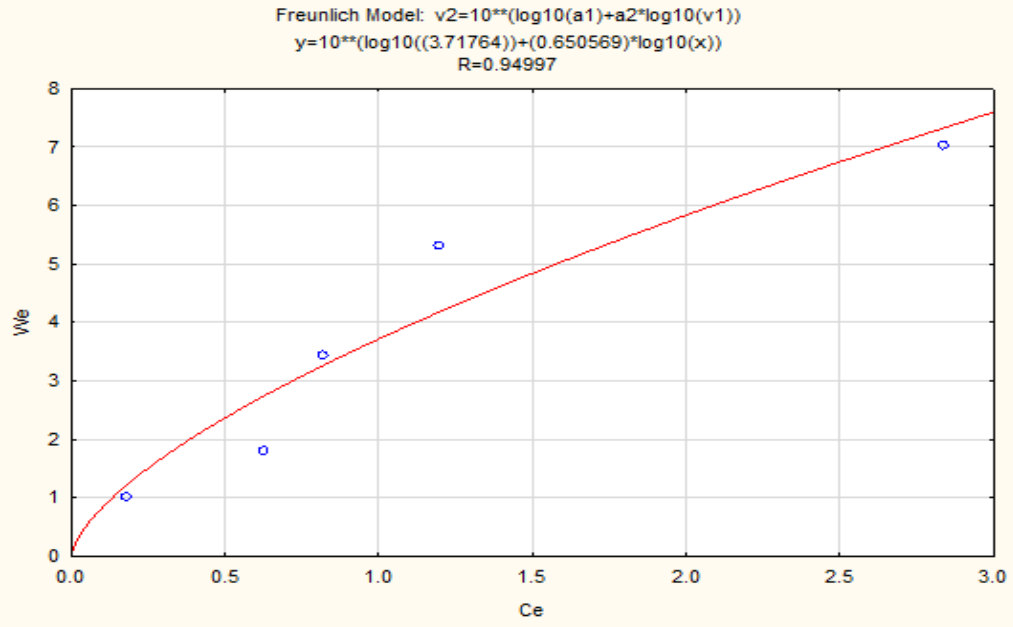
Isoterma DKR obtida para a amostra do ensaio 64

Figura 22: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 64

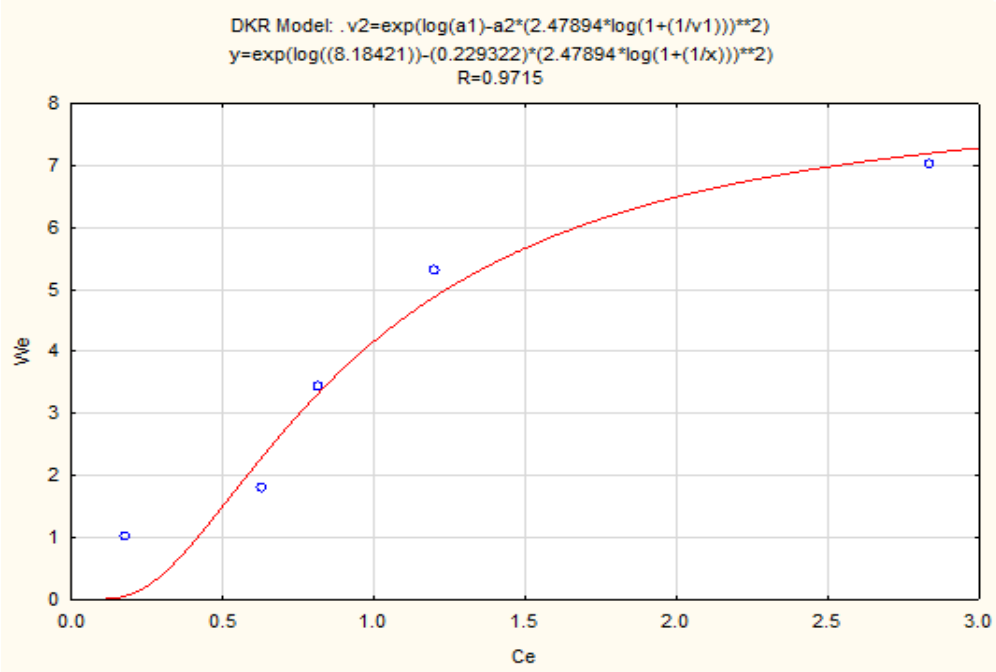
(Condições de síntese: Cinza Fina; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 300 dias)



Isoterma Langmuir obtida para a amostra do ensaio 68



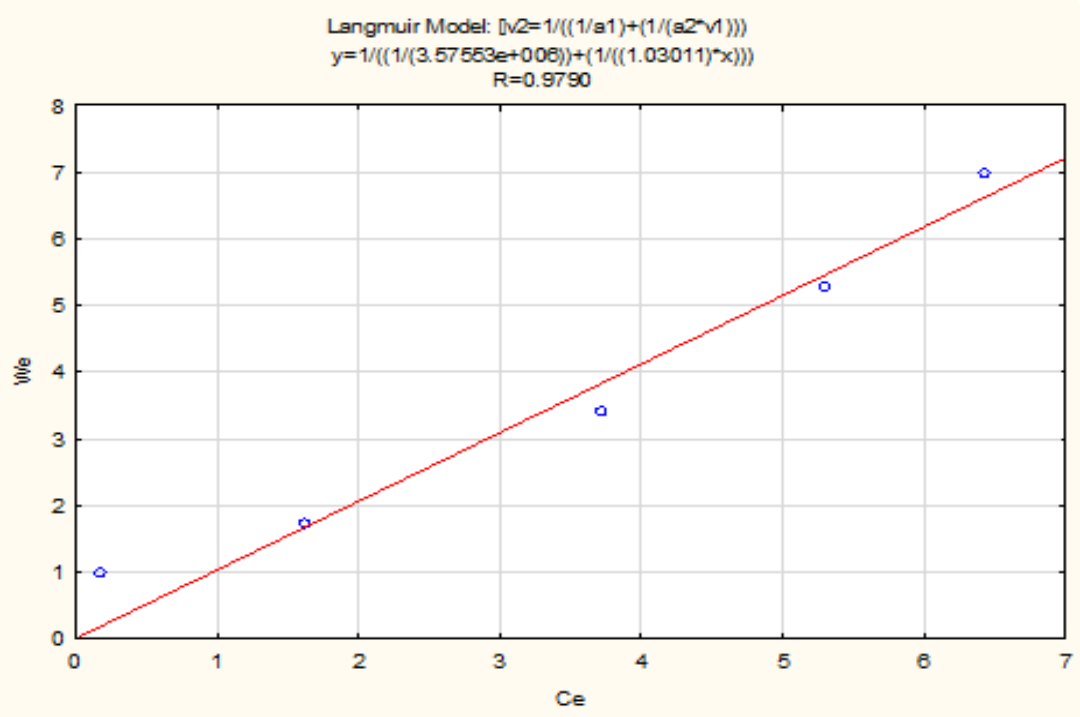
Isoterma Freundlich obtida para a amostra do ensaio 68



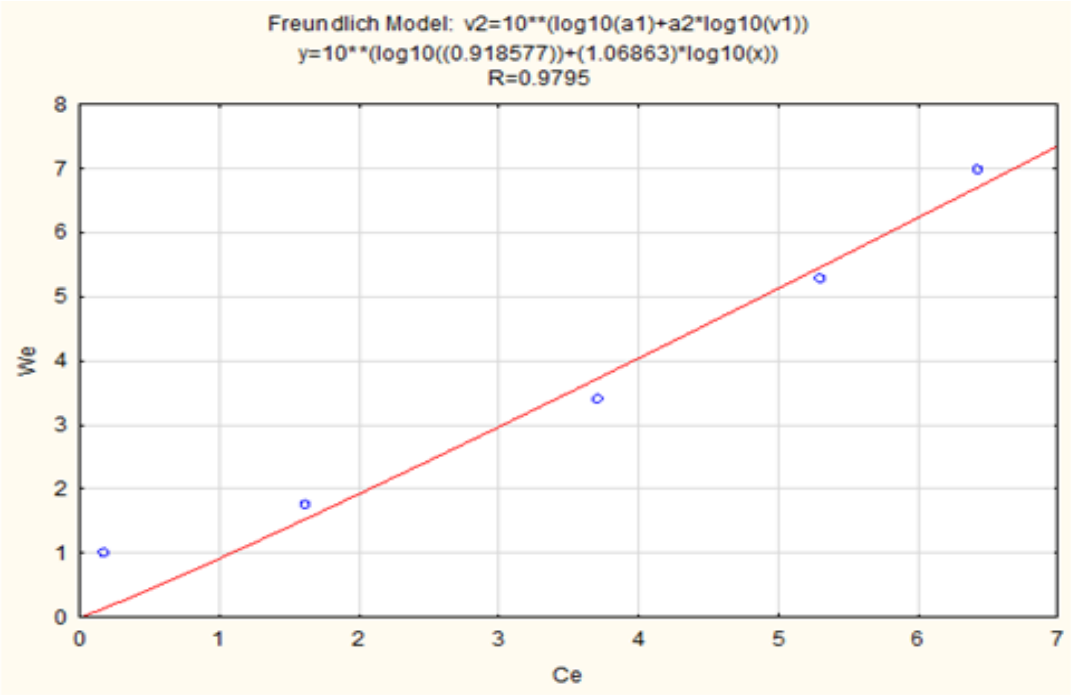
Isoterma DKR obtida para a amostra do ensaio 68

Figura 23: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 68

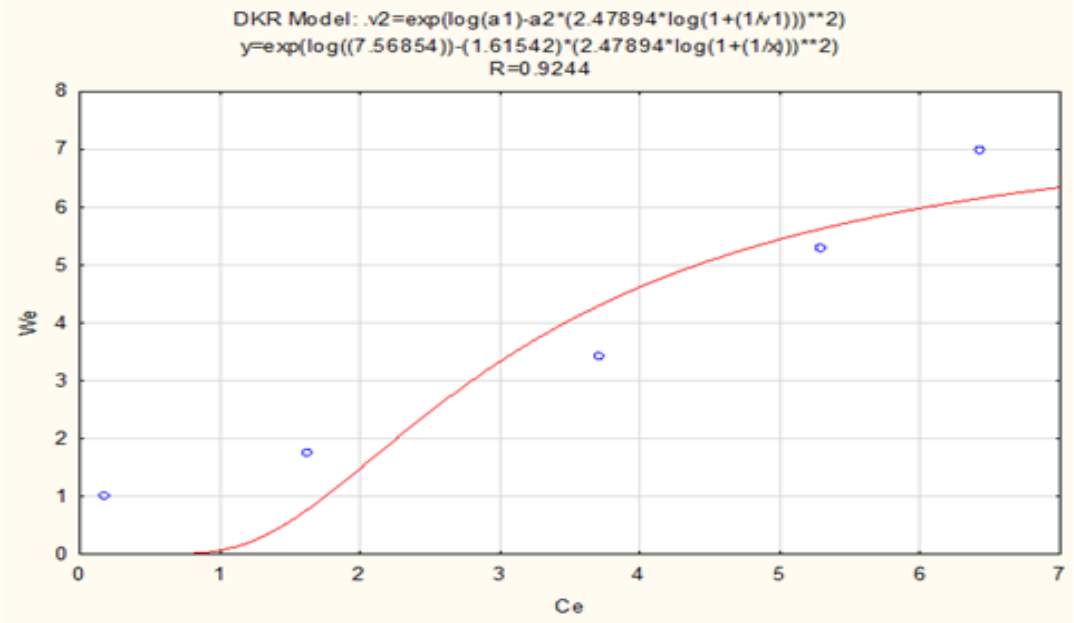
(Condições de síntese: Cinza Grossa; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 300 dias)



Isoterma Langmuir obtida para a amostra do ensaio 62



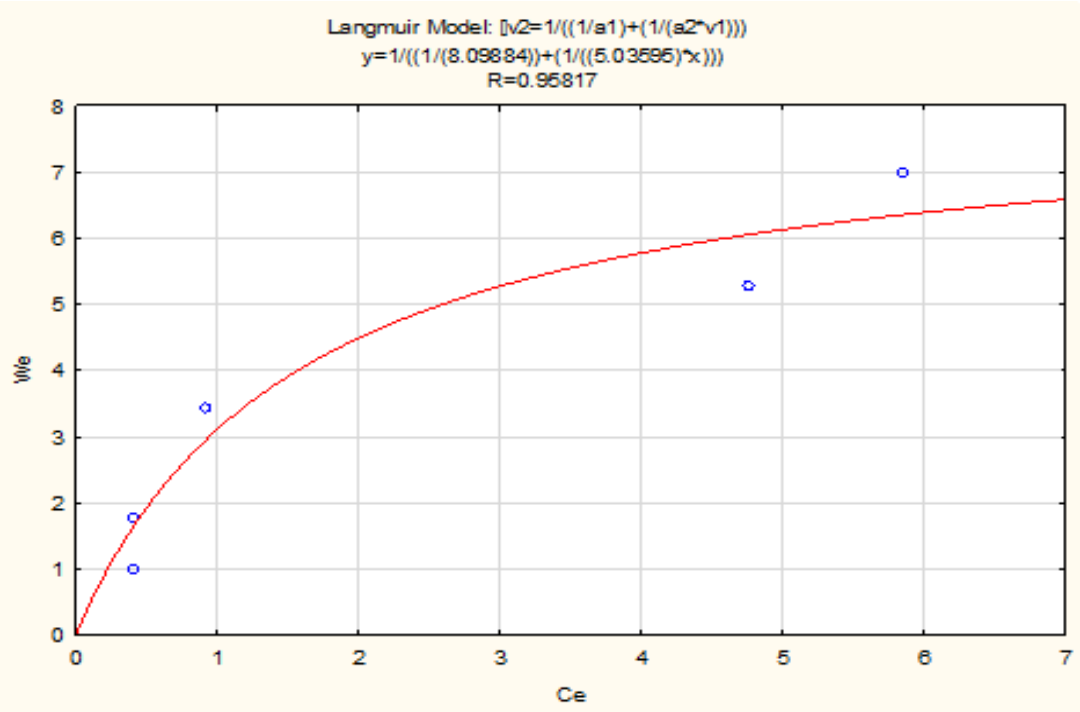
Isoterma Freundlich obtida para a amostra do ensaio 62



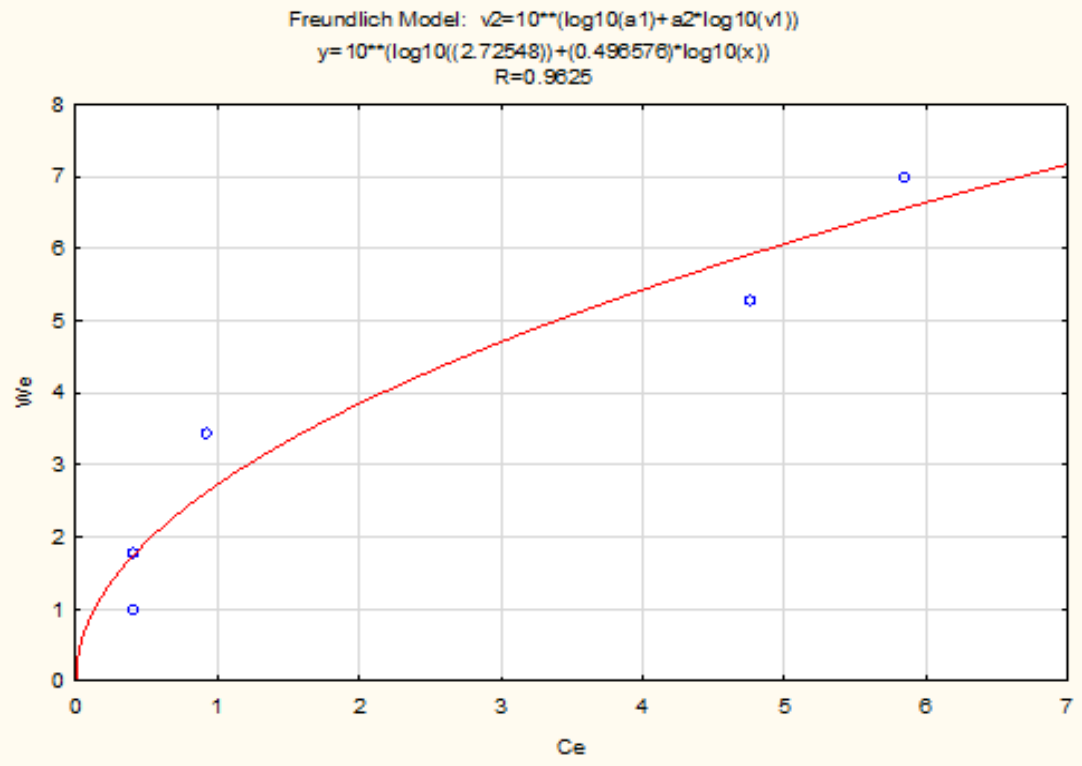
Isoterma DKR obtida para a amostra do ensaio 62

Figura 24: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 62

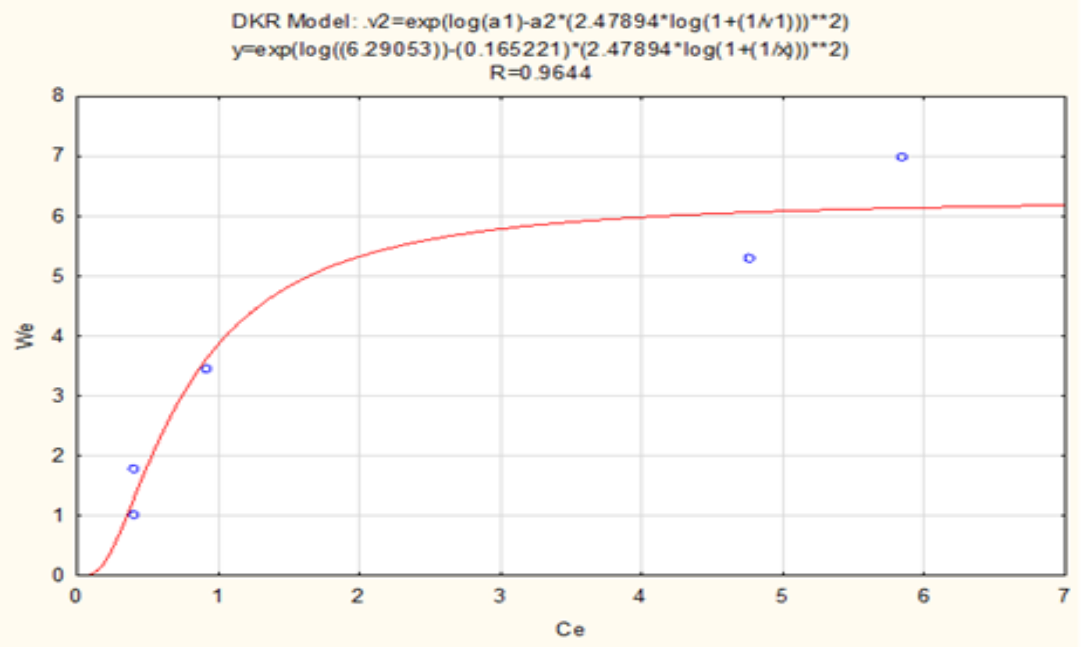
(Condições de síntese: Cinza Fina; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 90 dias)



Isoterma Langmuir obtida para a amostra do ensaio 66



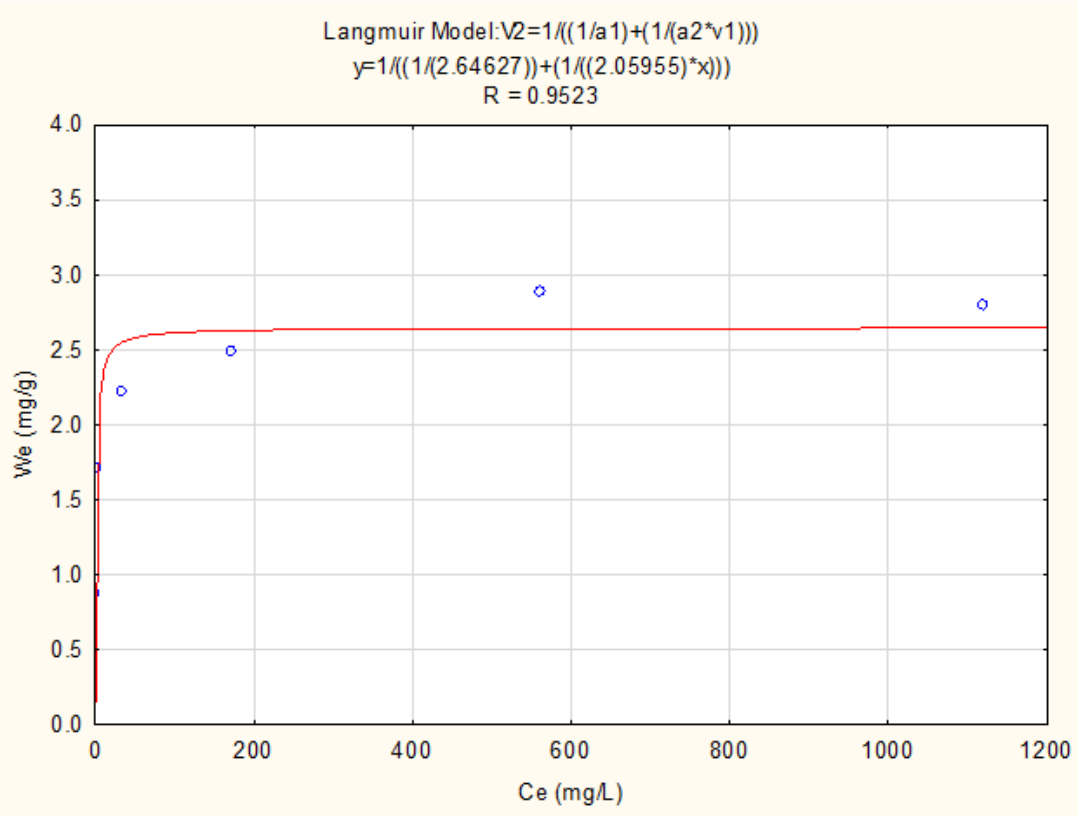
Isoterma Freundlich obtida para a amostra do ensaio 66



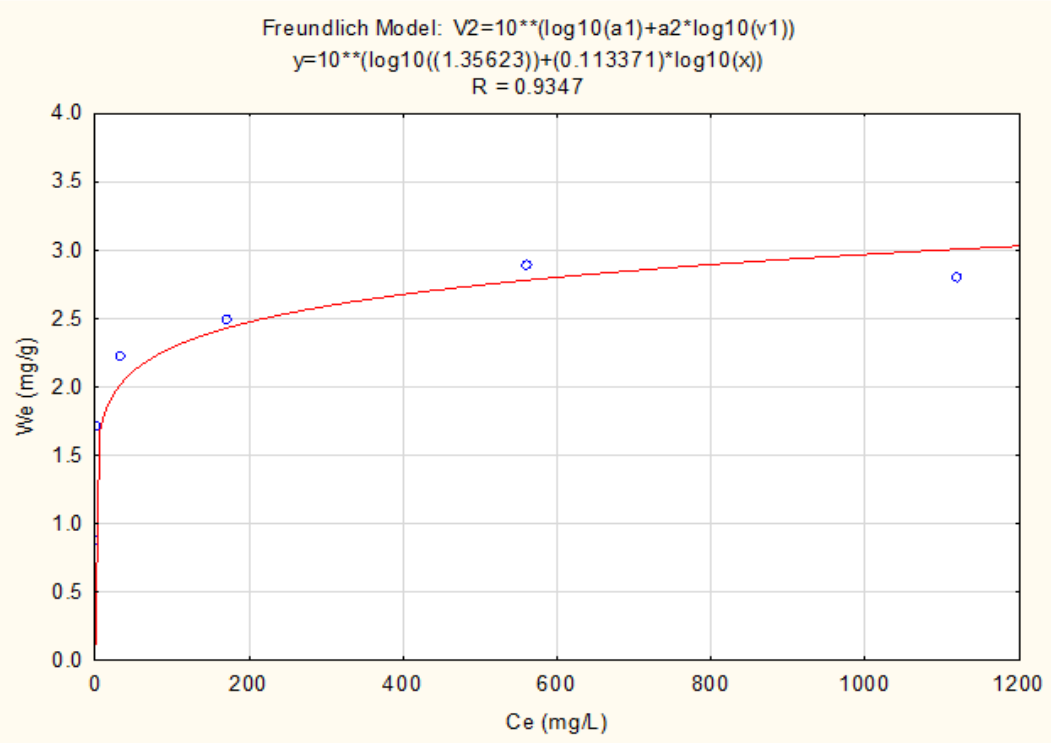
Isoterma DKR obtida para a amostra do ensaio 66

Figura 25: Isotermas obtidas para a amostra do ensaio 66

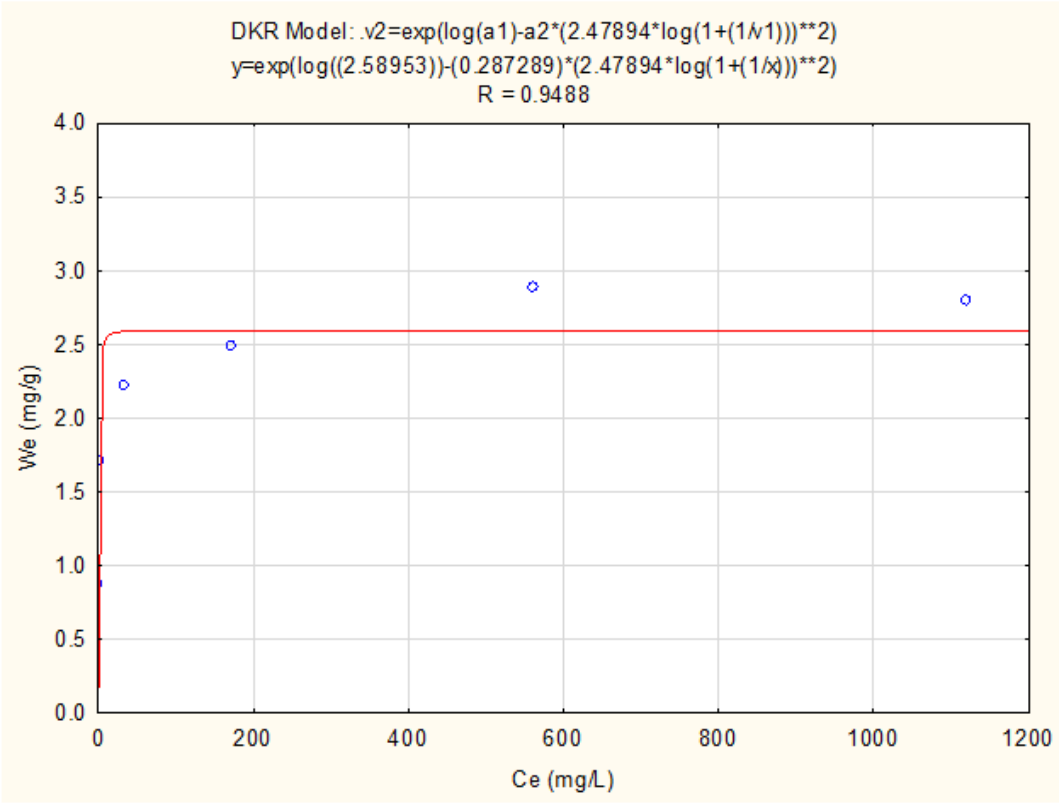
(Condições de síntese: Cinza Grossa; NaOH 6 M; Razão S/L 1:1; 90 dias)



Isoterma Langmuir obtida para a amostra de Cinza Fina

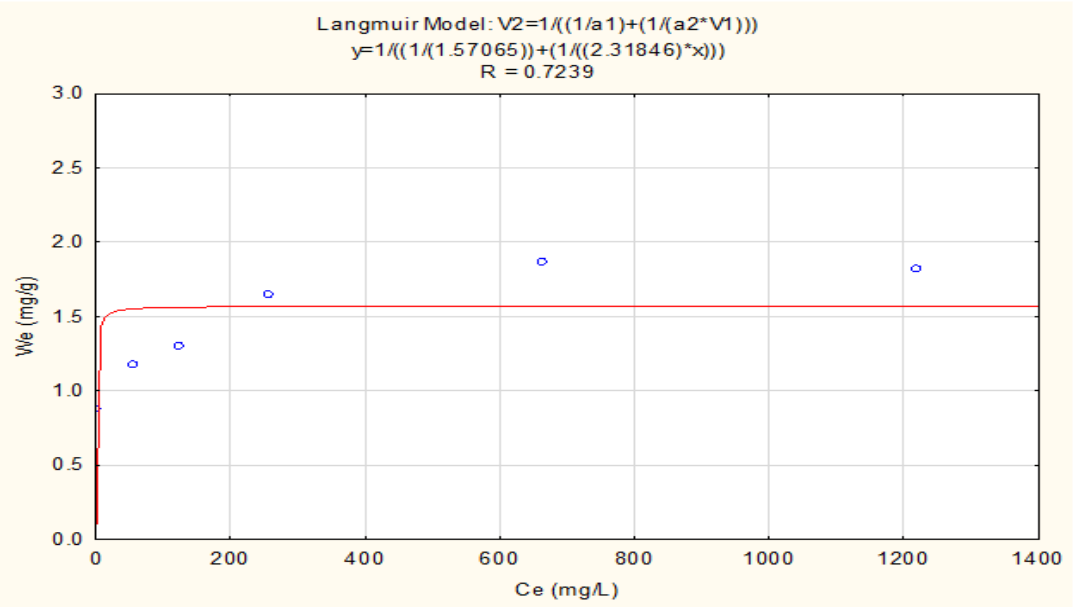


Isoterma Freundlich obtida para a amostra de Cinza Fina

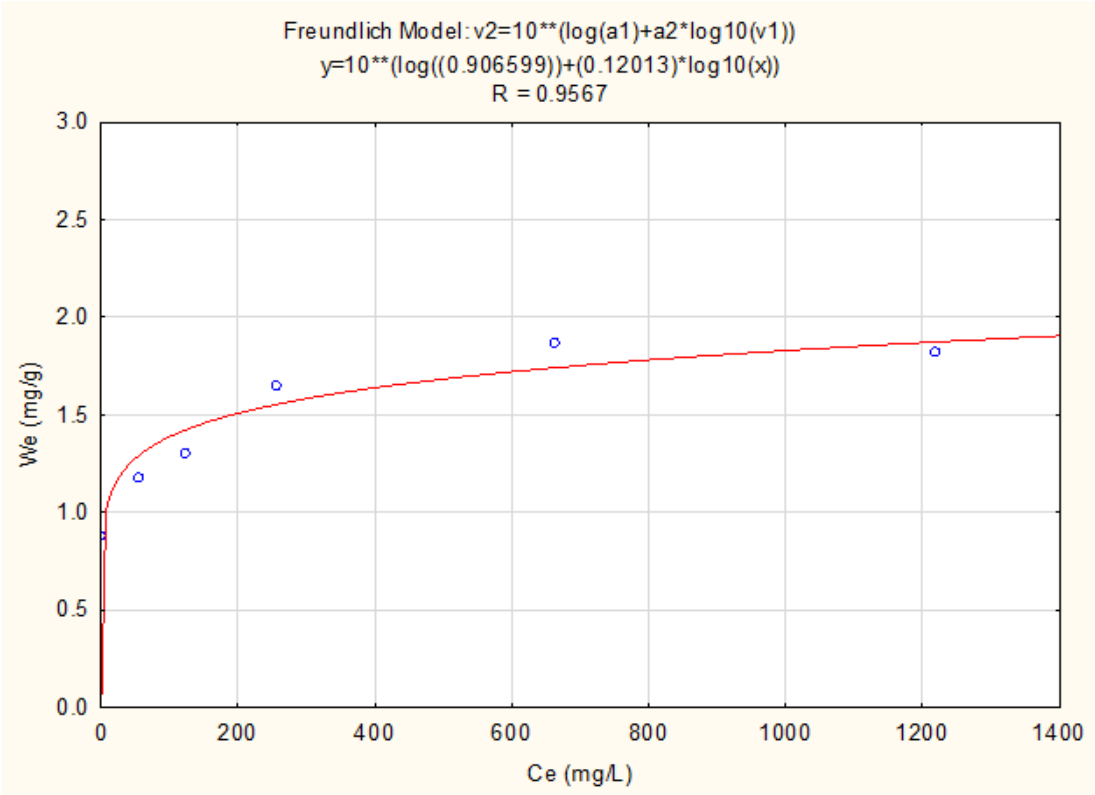


Isoterma DKR obtida para a amostra de Cinza Fina

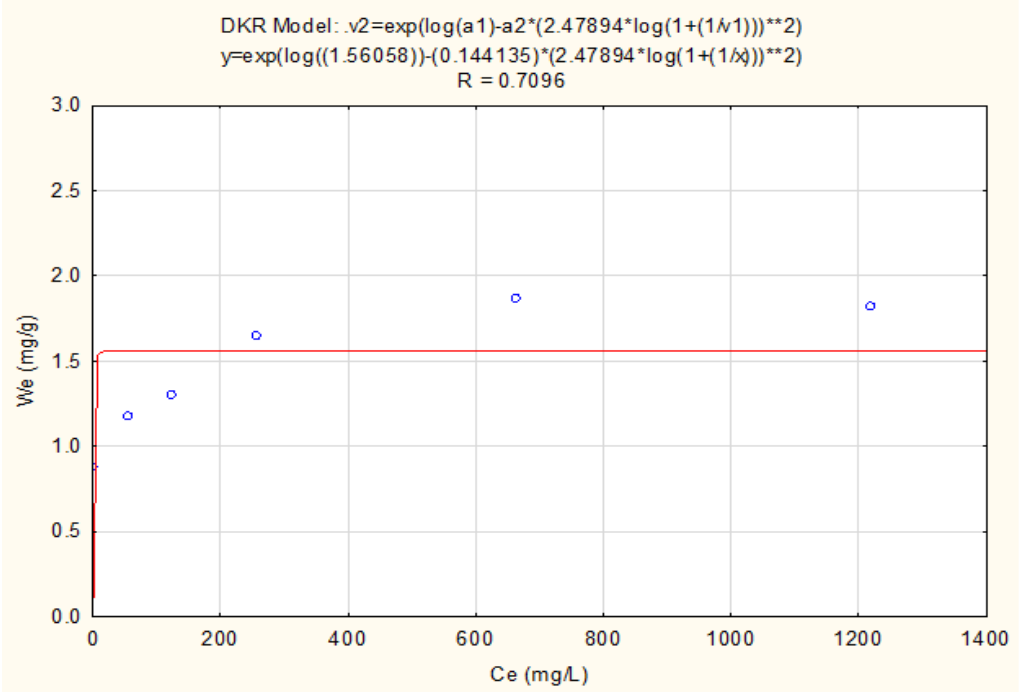
Figura 26: Isotermas obtidas para a amostra de Cinza Fina / amostra 77



Isoterma Langmuir obtida para a amostra de Cinza Grossa



Isoterma Freundlich obtida para a amostra de Cinza grossa



Isoterma DKR obtida para a amostra de Cinza grossa

Figura 27: Isotermas obtidas para a amostra de Cinza Grossa / amostra 78

As curvas das isotermas de adsorção fornecem de maneira qualitativa informações sobre a interação do soluto em solução e o adsorvente. Para uma análise quantitativa do processo, há a necessidade de ajustar as curvas a modelos matemáticos específicos de cada isoterma e avaliar os valores dos parâmetros calculados (HARO, 2013).

Os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção de manganês com as zeólitas previamente escolhidas e as cinzas precursoras. Os valores estimados dos parâmetros dos modelos para a adsorção do manganês em solução aquosa são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR para a adsorção de manganês em zeólitas sintéticas.

Isotermas	Parâmetro	Amostra 44	Amostra 48	Amostra 64	Amostra 68	Amostra 62	Amostra 66	Cinza Fina	Cinza Grossa
Langmuir	R^2	0,99	0,99	0,98	0,96	0,98	0,96	0,95	0,72
	b (*qmax*)	7,38	$2,66x10^6$	15,69	13,36	$3,57x10^6$	8,10	2,65	1,57
	K´	10,29	3,23	11,62	5,52	1,03	5,03	2,06	2,32
	R_L	$1,38x10^{-4}$	$4,39x10^{-4}$	$1,22x10^{-4}$	$2,57x10^{-4}$	$1,38x10^{-3}$	$2,82x10^{-4}$	$6,89x10^{-4}$	$6,11x10^{-4}$
Freundlich	R^2	0,95	0,98	0,96	0,95	0,98	0,96	0,93	0,96
	K_F	3,54	3,06	6,64	3,72	0,92	2,72	1,36	0,91
	1/n	0,31	1,26	0,73	0,65	1,07	0,50	0,11	0,12
	n	3,18	0,79	1,37	1,53	0,94	2,01	9,09	8,33
DKR	R^2	0,96	0,96	0,99	0,97	0,92	0,96	0,94	0,71
	W_m	6,22	6,95	8,67	8,18	7,57	6,29	2,59	1,56
	β	0,074	0,230	0,083	0,230	1,615	0,165	0,287	0,144
	E	3,67	2,08	3,46	2,09	1,79	2,46	1,86	2,64

As isotermas das amostras de zeólitas sintetizadas nos ensaios 44, 64, 68, e 66 (Figuras 20, 22, 23, 25 respectivamente) podem ser classificadas como do tipo I mostrado na Figura 28. O formato da curva obtida das isotermas de adsorção remete a uma adsorção favorável. Assim pode-se dizer que existe afinidade entre o adsorvato (Mn^{2+}) e o adsorvente (zeólita). Langmuir descreveu a classe I, também conhecida como isoterma de Langmuir, onde ocorre adsorção em monocamada.

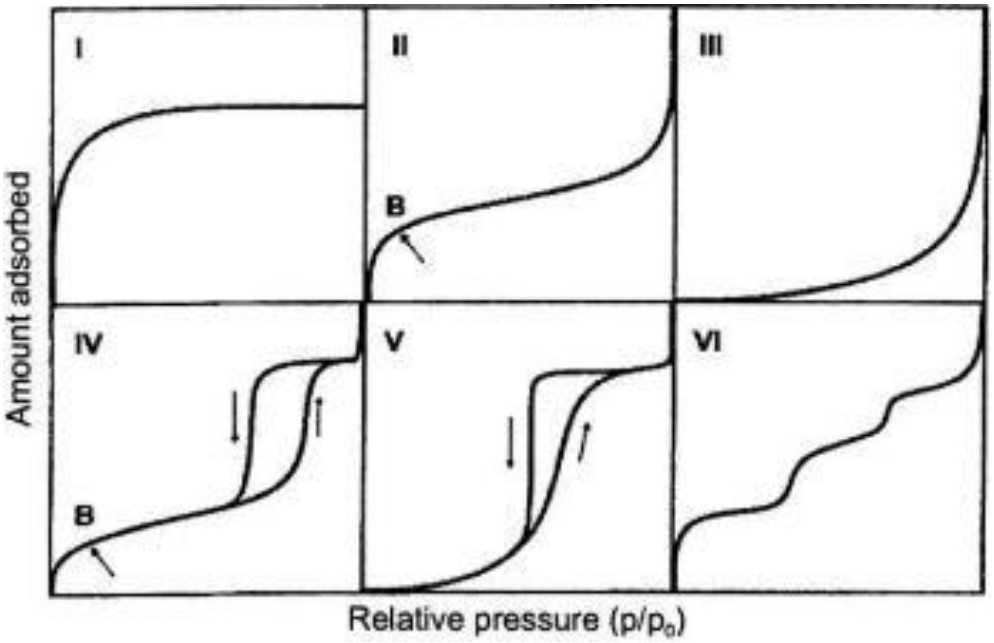


Figura 28: Formas de isotermas de adsorção (Fonte: NASCIMENTO et al.,2014)

Para todas estas zeólitas, a saturação ocorreu com quantidades adsorvidas (qmax) em torno de 7 - 16 mg/g. Este valor de qmax corresponde a aproximadamente 6 e 8 vezes mais a capacidade adsortiva das cinzas, fina e grossa respectivamente, precursoras das zeólitas sintéticas obtidas. Os valores atingidos de qmax para as cinzas foi de 1,6 mg/g para cinza grossa e de 2,6 mg/g para cinza fina. Esse comportamento pode ser explicado devido ao fato da cinza fina possuir maior superfície de contato em comparação com a cinza grossa.

Os resultados dos testes de adsorção de manganês em escala de bancada permitiram verificar um melhor desempenho para adsorção do metal pelos materiais zeolíticos, obtidos quando comparados às cinzas precursoras. Isso já havia sido verificado a partir dos resultados das caracterizações feitas para estas amostras.

Motsi et al. (2009) estudaram a adsorção de Mn^{2+} em sistema multi e mono elementar pela zeólita natural clinoptilolita e observaram que o modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais na condição de equilíbrio. De acordo com o modelo aplicado, o íon Mn^{2+} apresentou capacidade máxima de adsorção de 2,42 mg/g.

Comportamento semelhante ao obtido pelas zeólitas sintéticas obtidas neste estudo para a adsorção do íon Mn^{2+}, foi observado por Taffarel e Rubio (2010) encontrando a capacidade máxima de adsorção de 7,15 mg/g para a zeólita natural.

De maneira similar, Doula (2006) analisou a remoção do íon Mn^{2+} pela zeólita clinoptilolita na forma natural e recoberta com óxido de ferro. Neste caso, foi utilizado o modelo de Langmuir para ajuste dos dados de adsorção no equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 7,69 mg/g para a zeólita natural.

Para a amostra de zeólita 64, observou-se uma inclinação ligeiramente maior, o que caracteriza uma interação adsorvente-adsorvato mais favorecida. Esta isoterma também pode ser classificada como do tipo I, com adsorção em monocamada. A saturação ocorreu com uma quantidade adsorvida de 15,69 mg/g.

Na Figura 28 e na Figura 6, temos as possíveis formas das isotermas de adsorção, as isotermas com curva côncava podem ser classificadas como favoráveis ou extremamente favoráveis. Embora o desempenho das amostras, obtidas nos ensaios 44, 64, 68 e 66, tenham sido em torno de 99% para remoções de manganês, a amostra 64 foi a que apresentou melhor comportamento nos ensaios de adsorção, visto que a sua isoterma possui maior inclinação de forma mais favorável à adsorção.

Pela classificação de Giles et al., (1960), as isotermas obtidas neste estudo são do tipo L1. As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem uma inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Neste caso, verifica-se a alta afinidade entre o adsorvente pelo soluto em baixas concentrações, como neste trabalho para valores de concentração de 100 mg/L. Com o aumento da concentração de adsorvato em solução, ocorre a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos de adsorção registrado pelo patamar de equilíbrio registrado na isoterma L1.

Nas amostras de zeólitas sintetizadas nos ensaios 48 e 62 foi possível observar nas Figuras 21 e 24, que a adsorção de Mn pelo adsorvente seguiu o modelo de isoterma linear, indicando que a adsorção pode seguir ambos os processos, de fisissorção ou quimiossorção. A isoterma linear também indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução, não indicando precisamente uma capacidade máxima de adsorção. Por esse motivo torna-se difícil considerar os valores de capacidade máxima de adsorção desses produtos determinados pelos

modelos de Langmuir. Nestes casos, pela classificação de Giles et al., (1960), apresenta as isotermas do tipo C (“*constant partition”*) que possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante. Em outras palavras, para as amostras 48 e 62 tem-se que pela análise do coeficiente de correlação R^2, não é possível afirmar com segurança qual o melhor modelo de isoterma ajustado, visto que os pontos experimentais não tendem à um patamar horizontal de capacidade máxima de adsorção.

Foram encontrados altos coeficientes de correlação R^2 entre 0,90-0,99, mostrando que os dados de equilíbrio são bem aplicados nos três modelos de isotermas estudados. De acordo com Taffarel e Rubio (2010), a aplicabilidade de ambos os modelos indica tanto adsorção em monocamada quanto a existência de heterogeneidade na superfície do material adsorvente.

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir, para avaliar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de b (Constante relacionada com a energia de adsorção/dessorção) e K´ (Constante de Langmuir relacionada a energia máxima de adsorção). O valor de R_L é obtido através da equação 9, mostrada abaixo.

$$R_L = \frac{1}{(1+K`Co)} \quad (9)$$

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0< R_L< 1$. Quando $R_L> 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L=1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN et al., 2005). A Tabela 13 mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção e em todos os casos estudados o R_L se mostrou no intervalo entre 0 e 1, o que reforça que o processo de adsorção foi favorável em todos os casos, incluíndo as amostras 48 e 62.

A aplicabilidade dos três modelos para a adsorção de íons Mn^{+2} em zeólitas sintéticas implica na adsorção em monocamada que é explicada pelo modelo de Langmuir, comportamento que é caracterizado por isotermas com formação de um patamar horizontal devido à saturação do adsorvente.

Verifica-se que o modelo de Freundlich também apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, uma vez que esse modelo pressupõe formação de multicamadas. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (Freundlich, 1906 *apud* Febrianto, 2009).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10, este foi o comportamento observado em todas as amostras, exceto nas amostras 48 e 62. Quanto maior o valor de n (menor valor de 1/n), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente.

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. A linearidade das isotermas pode ser observado nas amostras de zeólitas sintéticas provenientes dos ensaios 48 e 62 corroborando com os dados de 1/n próximos à 1.

Os valores de n, apresentados para as amostras de cinza fina e grossa caracterizam materiais que apresentam altas afinidades entre o adsorvato e o adsorvente. No entanto, essas amostras também apresentam capacidades máximas de adsorção muito inferiores quando comparadas as amostras de zeólitas sintetizadas.

O valor da constante β, é usado para calcular a variação de energia livre de adsorção (mol/KJ). A magnitude de E pode ser usada para estimar o tipo de adsorção. De acordo com Helfferich (1962) e Hsu et al (2008), para valores de E entre 1,3 KJ/mol a 9,6 KJ/mol o mecanismo controlador é o de troca iônica. Sendo assim o processo de adsorção aqui descrito poderá ser caracterizado como de troca iônica. Resultados similares foram encontrados por Nascimento et al. (2009) que reportaram valores de E, um pouco superiores, entre 4,44 e 10,33 KJ/mol que podem indicar que as condições de síntese podem afetar as características adsortivas dos materiais sintetizados.

6- CONCLUSÕES

A partir dos resultados desse trabalho as seguintes conclusões puderam ser relatadas:

- Foi possível desenvolver zeólitas a custos mais baixos a partir de cinzas de carvão, um resíduo industrial produzido em abundância, utilizando ataque químico alcalino em temperatura ambiente.
- Foi possível a utilização das zeólitas obtidas como material adsorvente no tratamento de soluções contaminadas com os íons manganês (+2).
- Os produtos sintetizados nessas condições indicaram a formação das fases zeolíticas philipsita e faujasita. Essas mesmas fases são apresentadas como produtos na literatura utilizando outras condições de síntese como maiores valores de temperatura e pressão (síntese hidrotérmica).
- Foi possível detectar a presença remanescente das fases quartzo e mulita que provavelmente não reagiram durante o processo de síntese. Sendo assim, as relações entre as condições de reação e as zeólitas obtidas devem ser determinadas com maior clareza em estudos posteriores.
- Apesar de a literatura demonstrar a possibilidade da quantificação precisa de fases zeolíticas por DRX, esse tipo de análise exige procedimentos mais complexos e não foram aplicados neste trabalho de forma que não foi possível a quantificação das fases minerais presentes nos produtos.
- Foi possível concluir que tanto para a cinza fina como para grossa o aumento da concentração de NaOH na síntese foi a variável mais significante para o aumento da capacidade de adsorção de manganês pelo produto. Além disso, a variável tempo de síntese, para a cinza fina e razão S/L para a cinza grossa também se mostrou significantes para o aumento da capacidade de adsorção.
- As formações das fases zeolíticas nos produtos de cinza acarretaram no aumento da área superficial e na diminuição do tamanho de poro, características essas detectadas por análises de BET.

- Foi possível através de ensaios com diversas concentrações iniciais de manganês, levantar representações gráficas do W_e (capacidade máxima de adsorção) em função do C_e (concentração de manganês no equilíbrio) após testes de contato. Esses pontos experimentais foram utilizados para ajustes de regressão para os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e DKR. Os tipos de isotermas testadas forneceram informações acerca das interações adsorvente-adsorvato e propriedades do adsorvente.
- Para todos os produtos zeolíticos finais testados, a saturação ocorreu com quantidades adsorvidas (q_{max} para a isoterma de Langmuir) em torno de 7 - 16 mg/g. Este valor de q_{max} corresponde a aproximadamente 6-8 vezes mais a capacidade adsortiva das cinzas, fina e grossa, precursoras das zeólitas sintéticas obtidas.
- A maioria das amostras testadas apresentaram isotermas do tipo L1, que são identificadas na literatura como isotermas favoráveis para os processos de adsorção.
- Nos produtos dos ensaios 48 (Cinza grossa; S/L 1:1; NaOH 3,0M; 300 dias) e 62 (Cinza fina; S/L 1:1; NaOH 6,0M; 90 dias) pode-se observar que a adsorção de Mn pelo adsorvente seguiu o modelo de isoterma linear. Isto pode indicar que a adsorção segue os processos de fisissorção e/ou quimiossorção. Não indicando precisamente uma capacidade máxima de adsorção.
- Foi possível concluir a partir de dados da isoterma DKR, tais como, constante β e o cálculo do parâmetro E, que podem ser utilizados para determinação do tipo de adsorção que rege o fenômeno estudado que o processo de adsorção aqui descrito neste trabalho pode ocorrer por troca iônica.

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- ✓ realizar ensaios de lixiviação para garantir que os adsorventes não estão liberando compostos prejudiciais ao meio ambiente;
- ✓ estudar processos de regeneração das zeólitas;
- ✓ identificar outros poluentes que sejam facilmente removidos pelas zeólitas sintetizadas;
- ✓ flocular ou imobilizar as zeólitas para realizar estudos de adsorção em processo contínuo, em colunas de leito fixo;
- ✓ fazer estudos de viabilidade econômica.
- ✓ Quantificar as zeólitas formadas e reduzir a quantidade de mulita não reagida.
- ✓ Estudo mais detalhado para esclarecimento do mecanismo de sorção.

7- BIBLIOGRAFIA

- ✓ ABOLLINO, O., ACETO, M., MALANDRINO, M., SARZANINI, C., MENTASTI, E., Adsorption of heavy metals on Na-Montmorillonite. Effect of pH and organic substances, **Water Research**, v.37, p.1619- 1627, 2003.
- ✓ ACAR, I., ATALAY, M.U., Recovery potentials of cenospheres from bituminous coal fly ashes**. Fuel**, v.180, p.97–105, 2016.
- ✓ AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C., GUARINO, A.W.S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. n.6B, v.25, p. 1145-1154, 2002.
- ✓ AHMARUZZAMAN, M., A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, nº 3, p. 327–363, 2010.
- ✓ ALGOUFI, Y.T., HAMEED, B.H., Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dymetil carbonate over K- zeolite derived from coal fly ash. Fuel Process Technology. v.126, p.5-11, 2014
- ✓ AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION (ACAA). **Coal combustion products production & use statistics**. <http://www.acaa-usa.org/Publications/Production -Use-Reports>. Acesso 30/11/2017.
- ✓ ANEEL- Agência Nacional de Energia Elétrica-<http://www.aneel.gov.br.> **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Acessado em 10/12/2017.
- ✓ BABAJIDE, O., MUSYOKA, L., PETRIK, L., AMEER, F., Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Catalisys Today**. v.190, p.54-60, 2012.
- ✓ BANDURA, L., FRANUS, M., JOZEFACIUK, G., FRANUS, W., Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. **Fuel**, v.147, p.100–107, 2015.
- ✓ BANDURA, L., PANEK, R., ROTKO, M., FRANUS. W, Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. **Microporous and Mesoporous Materials,** v.223, p.1–9, 2016.
- ✓ BEHIN, J., BUKHARI, S. S., DEHNAV, V., KAZEMIAN, H., ROHANI, S., Using Coal Fly Ash and Wastewater for Microwave Synthesis of LTA Zeolite. **Chemical Engineering Technology**., v. 37, nº. 9, p. 1532–1540, 2014.

- ✓ BELVISO, C., State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.65, p.109-135, 2018.
- ✓ BELVISO, C., CAVALCANTE, F., DI GENNARO, S., LETTINO, A., PALMA, A., RAGONE, P., FIORE, S., Removal of Mn from aqueous solution using fly ash and its hydrothermal synthetic zeolite. **Journal Environmental Manage,** v.137, p.16–, 2014.
- ✓ BELVISO, C., CAVALCANTE, F., HUERTAS, F.J., LETTINO, A., RAGONE, P., FIORE, S., The crystallisation of zeolite (X- and A-type) from fly ash at 25 °C in artificial sea water. **Microporous Mesoporous Materials**, v.162, p.115–1, 2012.
- ✓ BELVISO, C., CAVALCANTE, F., RAGONE, P., FIORE, S., Immobilization of Ni by synthesising zeolite at low temperatures in a polluted soil. **Chemosphere,** v.78, p.1172–117, 2010.
- ✓ BELVISO, C., GIANNOSSA, L.C., HUERTAS, F.J., LETTINO, A., MANGONE, A., FIORE, S., Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. **Microporous Mesoporous Materials**, v.212, p.35–47, 2015.
- ✓ BIESEKI, L., PENHA, F. G., PERGHER, S. B. C., Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 38–43, 2013.
- ✓ BLISSET, R.S., ROWSON, N.A., A review of the multi-component utilization of coal fly ash. **Fuel**, v.97, p.1-23, 2012.
- ✓ BLISSETT, R.S., SMALLEY, N., ROWSON, N.A., Investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. **Fuel**, v.119, p.236–239, 2014.
- ✓ BRUNAUER, S., SKALNY, J., BODOR E.E., Adsorption on Nonporous Solids. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 30, n. 4, 1969.
- ✓ BUKHARI, S.S., BEHIN, J., KAZEMIAN, H., ROHANI, S., Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**. v.140, p. 250–266, 2015.

- ✓ CARDOSO, A. M., HORN, M. B., FERRET, L. S., AZEVEDO, C. M.N., Integrated synthesis of zeolites 4A and Na–P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine waste water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.287, p.69-77, 2015a.
- ✓ CARDOSO, A. M., PAPROCKI, A., FERRET, L. S., AZEVEDO, C. M.N., PIRES, M., Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v.139, p.59-67, 2015b.
- ✓ CARVALHO, T.E.M., FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C., Adosrção de corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, V.33, n.2, p. 358-363, 2010.
- ✓ CHALUPNIK, S., FRANUS, W., WYSOCKA, M., GZYL, G., Application of zeolites for radium removal from mine water. **Environmental Science Pollutants Res v.20, p.7900**–7906, 2013.
- ✓ CHEN, Y., XU, T., XIE, C., HAN, H., ZHAO, F., ZHANG, J., SONGA, H., WANG, B., Pure zeolite Na-P and Na-X prepared from coal fly ash under the effect of steric hindrance. **Journal of Chem. Technology and Biotechnology,** v.91, p.2018–2025, 2016.
- ✓ CHEUNG, O., HEDIN, N., Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO_2 separation from flue gas. **RSC Advanced**. v.4, p.14480-14494, 2014.
- ✓ CONAMA, **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005.
- ✓ CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Normativa Nº 430 de 30 de Junho, 2011. Resolução Normativa Nº 518 de 04 de Novembro, 2004.
- ✓ DABROWSKI, A., 2001. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224.
- ✓ DANA J.D., **Manual de Mineralogia** (Dana- Hurlbut). São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 642 p., 1981.
- ✓ DE LIMA, A.C.A., NASCIMENTO, R.F., DE SOUSA, F.F., FILHO, J.M., OLIVEIRA, A.C., Modified coconut shell fibers: a green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal.** v.185-186, p. 274–284, 2012.

- ✓ DNPM, **Sumário Mineral Brasileiro 2013**. Departamento Nacional de Produção Mineral. (http://www.dnpm.gov.br/). Acesso em: 03/11/2017.
- ✓ DNPM, **Sumário Mineral Brasileiro 2015**. Departamento Nacional de Produção Mineral. (http://www.dnpm.gov.br/). Acesso em: 03/11/2017.

- ✓ DOULA, M.K., Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite-Fe oxide system. **Water Researches**. v.40, nº17, p. 3167–3176, 2006.
- ✓ DURAIRAJ, S., VAITHILINGAM, S., Hydrothermal assisted synthesis of zeolite based nickel deposited poly(pyrrole-co-fluoro aniline)/CuS catalyst for methanol and sulphur fuel cell applications. **Journal Electroanalitical Chemistry**, v.787, p.55– , 2017.
- ✓ ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolite. **Journal of Colloid Interface science**. v.208, p.309-314, 2004.
- ✓ ERDOGAN, S. Y., ONAL, Y., ALANIL-BASAR, C., BILMEZ-ERDEMOGLU, S., SARICI-OZDEMIR, C., KOSEOGLU, E., Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1324-1331, 2005.
- ✓ FEBRIANTO, J., KOSASIH A.N., SUNARSO J., JU Y.H., INDRASWATI N., ISMADJI S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.
- ✓ FERRARINI, S., CARDOSO, A., ALBAN, L., PIRES, M., Evaluation of the Sustainability of Integrated Hydrothermal Synthesis of Zeolites Obtained from Waste. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 00, p. 1-16, 2018.
- ✓ FERRET, L.S., Zeóitas de cinzas de carvão: síntese e uso, 2004. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 132p.,2004.
- ✓ FRANUS, W., WDOWIN, M., Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. **Gospod Surowcami Min**, v.26 ,p.133–148, 2010.

- ✓ FRANUS, W., WDOWIN, M., FRANUS, M., Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, nº 9, p. 5721-5729, 2014.
- ✓ FRANUS, W., WIATROS-MOTYKA, M.M., WDOWIN, M., Coal fly ash as a resource for rare earth elements. **Environmental Science Pollutants Researches,** v.22, p.9464–94, 2015.
- ✓ FUKASAWA, T., HORIGOME, A., TU, T., KARISAMA, D.A., MAEDA, N., HUANG, A., FUKUI, K., Utilization of incineration fly ashfrom biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal treatment. **Fuel** Processing Technology. v.167, p.92-98, 2017.
- ✓ FUNGARO, D. A., IZIDORO, J. C., ALMEIDA, R. S., Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química,** v.30, n.2, p.31–35, 2005.
- ✓ FUNGARO, D. A., REIS, V. S., SILVA, T.V., Use of Sugarcane Straw Ash for Zeolite Synthesis. **International Journal of Energy and Environment**, v. 5, p. 559-566, 2014.
- ✓ FUNGARO, D. A., GROSCHE L.C., PINHEIRO A.S., IZIDORO, J. C., BORRELY, S. I., Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material for color and toxicity removal. Orbital, **The Electronic Journal of Chemistry,** v. 2, p. 235-247, 2010.
- ✓ FUNGARO, D. A., ISIDORO, J. C., Modelagem cinética da remoção de Cd^{2+} por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v. 25, p. 9-13, 2008.
- ✓ GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D., Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific areas of solids. **Journal of Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.
- ✓ GOLBAD, S., KHOSHNOUD, P., ABU-ZAHRA, N., Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite from fly ash for the removal of lead ions from water. **International Journal Environmental Science Technolgy**, v.14, p.135–142, 2017.

- ✓ GROSS, M., SOULARD, M., CAULLET, P., JOEL, P., SAUDE, I., Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process. **Microporus and Mesoporus Materials**, 2007.
- ✓ HANSEN, N., S. JAKOBTORWEIHEN, S., KEIL, F. J., Combining reactive and configurational-bias Monte Carlo: Confinement influence on the propene metathesis reaction system in various zeolites. **The Journal of Chemical Physics**. v. 125, n.22, 2006.
- ✓ HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 105p., 2013.
- ✓ HARO, N. K., ZANELLA, O., DEMBOGURSKI, L., FERIS, L. A., **Remoção de bisfenol - A por adsorção**. In: X Encontro Brasileiro de Adsorção, Guarujá/SP. Anais do X Encontro Brasileiro de Adsorção. v. 1. p. 1-8, 2014.
- ✓ HELFFERICH, F., **Ion exchange.** New York: Mc GrawHill, 1962
- ✓ HO, Y., Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linearmethods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006.
- ✓ HOLLER, H., WIRSCHING, G.U., Zeolite formation from fly ash**. Fortschritte der Mineralogie**, v.63, p.21–43, 1985.
- ✓ HSU, T.C., YU, C.C., YEH, C.M., Adsorption of Cu^{+2} from water using raw and modified coal fly. Fuel, v.87, p.1355–1359, 2008.
- ✓ HUI, K.S., CHAO, C.Y.H., Effects os step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. **Microporus and Mesoporus materials**, v.88, p. 145-151, 2006.
- ✓ International Energy Agency (IEA) – disponível em <www.iea.org>, acesso em 12/11/2017.
- ✓ ITSKOS, G., KOUTSIANOS, A., KOUKOUZAS, N., VASILATOS, C., Zeolite development from fly ash and utilization in lignite mine-water treatment. **International Journal Mineralogical Process**. v.139, p.43-50, 2015.
- ✓ IZIDORO J.C., FUNGARO D.A., SANTOS, F.S., WANG, S., Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology.** v.97, p.38-44, 2012.

- ✓ IZIDORO J.C., **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. Dissertação de Doutorado. Ipen – Universidade de São Paulo, 2013a.
- ✓ IZIDORO, J.C., FUNGARO, D.A., ABBOTT, J.E., WANG, S., Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ions systems. **Fuel**, v.103, p. 827-834, 2013b.
- ✓ JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M., Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+}. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 148-153, 2008.
- ✓ JI, X., ZHANG, M., WANG, Y., SONG, Y., KE, Y., WANG, Y., Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, p. 1–7, 2015.
- ✓ JIMENEZ, R.S., DAL BOSCO, S.M., CARVALHO, W.A., Remoção de Metais Pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita- influência da temperatura e do pH de adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v.27, nº 5, p.734-738, 2004.
- ✓ JUNG, J.S., PARK, H.C., STEVENS, R., Mullite ceramics derived from coal fly ash. **Journal Materials Science Lett.** v.20, n.12, p.1089-1091, 2001.
- ✓ JUSOH, A., CHENG, W.H., LOW, W.M., AINI, A.N., Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular active carbon. **Desalination.** v.182, p.347-353, 2005.
- ✓ KALEMBKIEWICZ, J., CHIMIELARZ, U., Ashes from co-combustion of coal and biomass: new industrial wastes. **Resources Conservation and Recycle**, v.69, p.109–121, 2012.
- ✓ KOSHY, N., SINGH, D.N., Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.4, p.1460-1472, 2016.
- ✓ KOUKOUZAS, N., VASILATOS, C., ITSKOS, I., MITSIS, A., Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. **Journal of Hazardous Materials**. v.173, p.581-588, 2010.
- ✓ KREUZ, A.L., **Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos**. Dissertação de Mestrado- UFSC. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

- ✓ KUNECKI, P., PANEK, R., WDOWIN, M., FRANUS, W., Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash. **International Journal of Mineral Processing**. v.166, p.69-78, 2017.
- ✓ LEE, M-G., CHEON, J- K., KAM, S-K., Heavy metal adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash. **Journal Ind. Eng. Chemistry**. v. 9, n. 2, p. 174-180, 2003.
- ✓ LEE, Y., SOE, J.T., ZHANG, S., AHN, J., PARK, M.B., AHN, W., Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash other solid wastes: A mini review. **Chemical Engineering Journal**. v.317, p.821-843, 2017.
- ✓ LIN, H., HE, Y., DONG, Y., LIU, Q., WANG, L., Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite. **Chemosphere**, v. 164, p. 387-395, 2016.
- ✓ LIU, X., LI, M., HE, H., CHEN, S., Synthesis of a single-phase zeolite 4A from by-products of polysilicon production process. **Advanced Materials Researches**. v. 396-398, p.876-879, 2012.
- ✓ LO, T.Y., CUI, H., MEMON, S.A., NOGUCHI, T., Manufacturing of sintered lightweight aggregate using high-carbon fly ash and its effect on the mechanical properties and microstructure of concrete. **Journal of Cleaner Production**, v.112, p.753–762, 2016.
- ✓ LORGOUILLOX, G.M., SOULARD, M., CAULLET, P., JOEL, P., MOLEIRO, E., Conversion of coal fly ashes into faujasite under soft temperature and pressure conditions: Influence of additional sílica. **Microporus and Mesoporus Materials**. *Article in press*, 2009.
- ✓ LUZ A., **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1995.
- ✓ MAGDALENA, C.P., **Síntese de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido de laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação toxicológica.** Tese de doutorado. IPEN- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

- ✓ MAINGANYE, D., OJUMU, T.V., PETRIK, L., Synthesis of zeolites Na-P1 from South African coal fly ash: effect of impeller design and agitation. **Materials**, v.6, p.2074–2089, 2013.
- ✓ MATSINHE, J.V., MACUVELE, D.L. P., SITHOLE, G. Z. S., CESCA, K., MACUVELE, S. L. P., Aqueous extracts of Mozambican plants as alternative and environmentally safe acid-base indicators. **Environmental Science and Pollution Research,** v. 23, p. 11639-11644, 2016.
- ✓ MEDINA, A., PRÓCORO, G., ALMANZA, M.J., VARGAS, A., MONTOYA, A., VARGAS, G., IZQUIERDO, M., Fly ash from a Mexican mineral coal. II. Source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. v. 181, p. 91-104, 2010.
- ✓ MELO, C. R., **Síntese de Zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 89p, 2009.
- ✓ MELO, C. R., RIELLA, H. G.,2010. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**.v.56, p.340-346, 2010.
- ✓ MOLINA A, POOLE C., A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. **Minerals Eng**., v.17, p.167–173, 2004.
- ✓ MOTSI T., ROWSON, N.A., SIMMONS, M.J.H., Adsorption of Heavy Metals from Acid Mine Drainage by Natural Zeolite. **International Journal Mineral Processing**, v.92, p.42-48, 2009.
- ✓ Musyoka, M.N., Petrik, F.L., Fatoba, O.O., Hums, E., Synthesis of zeolites from coal fly ash using mine waters. **Minerals Engineering**. v.53, p.9-15, 2013.
- ✓ NASCIMENTO M., SOARES P.S., SOUZA V.P., Adsorption of heavy metals cations using coal fly ash modified. **Fuel.** v.88, p.1714-1719, 2009.
- ✓ NASCIMENTO, R. F., LIMA, A.C., ALVES, L., VIDAL, C. B., MELO, D. Q. M., RAULINO, G. S. C., **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p, 2014.
- ✓ NEUPANE, G., DONAHOE, R.J., Attenuation of trace elements in coal fly ash leachates by surfactant-modified zeolite. **Journal of hazardous Materials**. v. 229-230, p.1-8, 2012.

- ✓ OREM, A.H., KAYA, A., Factors affecting adsorption charactheristics of Zn^{+2} on two naturals zeolites. **Journal of Hazardous Materials**. v. 131, n. 1-3, p. 59-65, 2006.
- ✓ PEDROLO, D.R.S., QUINES, L.K.M., SOUZA, G., MARCILIO, N.R., 2017. **Obtenção de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral visando a dessulfuração de gases**. V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Criciúma, Brasil.
- ✓ PIRES, J. C. M, MARTINS, F. G, ALVIM-FERRAZ, M. C. M., SIMÕES, M., 2011. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1446-1460.
- ✓ QUEIROZ J.P.L., **Remoção de Manganês de Águas e Efluentes por Precipitação Oxidante. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.
- ✓ QUEROL X., MORENO N., UMANÃ J.C., ALASTUEY A., HERNÁNDEZ E., LÓPEZ-SOLER A., PLANA F., Syntesis of zeolite from coal ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v.50, p.413-423, 2002.
- ✓ QUEROL X., PLANA F., ALASTUEY A., LÓPE-SOLER A., Synthesis of Na-zeolite from fly ash. **Fuel**. v.76, p. 793-799, 1997.
- ✓ QUEROL X., UMANÃ J. C., PLANA F., ALASTUEY A., LÓPEZ- SOLER A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M. J., Garcia-Rojo E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**. v.80, p. 857 – 865, 2001.
- ✓ RAVAZZOLI, C., A problemática ambiental do carvão em Santa Catarina: sua evolução até os termos de ajustamento de conduto vigente entre os anos de 2005 e 2010. **Revista Geografia em questão**, v.6(1), p.179-201, 2013.
- ✓ RAYALU, S., MESHRAM, S.U., HASAN, M.Z., Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash. Journal of Hazardous Materials, v.77, p.123–131, 2000.
- ✓ RIOS, C.A., WILLIAMS, C.D., ROBERTS, C.L., Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. **Journal Hazardous Materials**, v.156, p.23–35, 2008.

- ✓ RÍOS, C.A., WILLIANS, C.D., ROBERTS, C.L., A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash based on sodium and potassium type zeolites. **Fuel**. v.88, p. 1403-1416, 2009.
- ✓ ROCHA JUNIOR, C. A. F., SANTOS, S. C. A., SOUZA, C. A. G., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., Synthesis of zeolites from boiler fly ash: physical, chemical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v.58, p. 43-52, 2012.
- ✓ RODELLA, N., BOSIO, A., DALIPI, R., ZACCO, A., BORGESE, L., Waste silica sources as heavy metal stabilizers for municipal solid waste incineration fly ash. Arabian Journal of Chemistry. v.10, nº12, p.3676-3681, 2017.
- ✓ ROHDE G.M., ZOWNOK O., CHIES F., SILVA N.I.W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, v.1, 202 p, 2006.
- ✓ ROHDE, G. M., MACHADO, C. S., **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil.** Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia,2016.Disponível:http://www.abcp.org.br/conteudo/wpcontent/uploads/2014/06/BT111.pdf
- ✓ RUBIO, J., TAFFAREL, S. R., On the removal of Mn^{+2} ions adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering.** v. 22, p. 336-343, 2009.
- ✓ RUBIO, J., TAFFAREL, S. R., Removal of Mn2+ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**, v.23, p.1131-1138, 2010.
- ✓ SANTANA, D.C., SARAIVA, A.C.F., NEVES, R.F., SILVA, D.L, Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim. **Cerâmica**, v.58, p. 238-243, 2012.
- ✓ SARBAK, Z., STANCZYK, A., KRAMER-WACHOWIACK, M., Characterization of surfasse properties of various fly ashes. **Powder Technology**. v.145, p. 82-87, 2004.
- ✓ Secretaria de Minas e Energia. **Plano Energético do Rio Grande do Sul. 2015-2025**. Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://minasenergia.rs.gov.br/planoenergetico>

- ✓ SHIGEMOTO, N., SUGIYAMA, S., HAYASHI, H., Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. **Journal Mater. Science**. v. 30, p.5777-5783, 1995.
- ✓ SHINZATO, M.C., MONTANHEIRO, T.J., JANASI, V.A., ANDRADE, S., YAMAMOTO, J.K., 2012. Removal of Pb2+ from aqueous solutions using two Brazilian rocks containing zeolites. **Environmental Earth Science**, v.66 (1), p.363-370.
- ✓ SHINZATO, M.C., MONTANHEIRO, T.J., YAMAMOTO, J.K., Remoção de Pb e Cr em solução por zeólitas naturais associados a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química nova**. v.32, nº8, p.1889-1994, 2009.
- ✓ SINGER, A., BERKGAUT, V., 1995. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environmental Science Technology,** v.29, p.1748–1753, 1995.
- ✓ TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, nº. 6, p.808-818, 2001.
- ✓ VADAPALLI, V.R.K., GITARI, W.M., ELLENDT, A., PETRIK, L.F., BALFOUR, G., Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilisation in mine-water remediation. **South African Journal of Chemical Engineering**, v.106, p.1–7, 2010.
- ✓ VARGA, I.D.L., CASTRO, J., BENTZ, D., WEISS, J., Application of Internal Curing for Mixtures Containing High Volumes of Fly Ash. **Cement and Concrete** Composites, v.34 (9), p.1001-1008, 2012.
- ✓ VICHAPHUND, S., AHTOLIUNG, D., SRICHAROENCHAIKUL, V., ATONG, D., 2014. Characteristic of fly ash derived-zeolite and its catalytic performance for fast pyrolysis of Jatropha waste. **Environmental Technolgy**, v.35, p.2254–2261.
- ✓ VIEIRA, L.H., RODRIGUES, M.V., MARTINS, L., Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**. v. 37, n. 9, p. 1515-1524, 2014.

- ✓ VISA M., Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology,** v. 294, p.338-347, 2016.
- ✓ VISA, M., ISAC, L., DUTA, A., Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment. **Applications of Surface Science,** v.258, p.6345–6352, 2012.
- ✓ VOLESKY, B., KRATOCHVIL, D., "Advances in the biosorption of heavy metals**." Trends Biotechnology**, v.16, pp. 291-300, 1998
- ✓ WAJIMA, T., MIOKO, H., KEIKO, K., HIROJI, I., OSAMU, T., ITO, K., TAKASHI, N., DOWNS R., JOHN, F.R., Zeolite syntheisi from papers sludge ash at low temperature 90ºC with addition of dianomite. **Journal Hazardous Materials. v.** 132, p. 244-252, 2006.
- ✓ WANG S., SOUDI M., LI L., ZHU Z.H., Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. **Journal Hazardous Materials.** v.133, p.243–251, 2006.
- ✓ WANG, C., LI, J., SUN, X., WNAG, L., SUN, X., Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containg heavy metals. **Journal of Environmental Sciences**.v.21. p. 127-136, 2009.
- ✓ WANG, J., LI, D., JU, F., HAN, L., CHANG, L., BAO, W., Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas. Fuel Processing Technology, v.136, p.96-105, 2015.
- ✓ WANG, S., WU, H.,2006. Environmental benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 136, p. 482-501, 2006.
- ✓ WANG, S-F., LI, J-S., WANG, L-J., SUN, X-Y., Influence of NaOH concentrations on synthesis on pure form zeolite A from fly ash using two stage method. **Journal of Hazardous Materials**. v.55, p. 58-64, 2008.
- ✓ WANG, Y., SHAO, Y., MATOVIC, M.D., WHALEN, J.K., Recycling combustion ash for sustainable cement production: a critical review with data-mining and time-series predictive models. **Constrution Building Materials**, v.123, p.673–689, 2016.
- ✓ WANG, Y.F., LIN, F., PANG, W.Q., Ammonium Exchange in aqueous solution using Chinese natural Clinoptile and modified zeolite. **Journal of Hazardous materials.** v. 142, n. 1-2, p. 160-167, 2007.

- ✓ WARD, C., CHENG, C.Y., URBANI, M.D., Manganese- from waste to high-tech material. **Publications of Australian Institute of Mining and Metallurgy**, v.2, p. 241-246, 2004.
- ✓ WDOWIN M., WIATROS-MOTYKA M.M., PANEK R., STEVENS L.A., FRANUS W., Experimental study of mercury removal from exhaust gases. **Fuel**, v.128, p.451-457, 2014.
- ✓ WDOWIN, M., MACHERZYNSKI, M., PANEK, R., GORECKI, J., FRANUS, W., INVESTIGATION OF THe sorption of mercury vapour from exhaust gas by an Ag-X zeolite. **Clay Minerals**, v.50, p.31–40, 2015.
- ✓ XIE, J., WANG, Z., WU, D., KONG, H., Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. **Fuel**. v.116, p.71-76, 2014.
- ✓ YAMAMOTO, T., ElADUA, A., KIM, S.I., OHMORI, T., Preparation and characterization of cobalt cation-exchanged NaX zeolite as catalyst for wastewater treatment. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v.13, p.1142–1148, 2007.
- ✓ YAMAURA, M., FUNGARO M.A., Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science,** v.48, p.5093–5101, 2013.
- ✓ YANG, Y.F., GAI, G.S., CAI, Q.R., Surface modification of purified fly ash and applications in polymer. **Journal of Hazardous Materials**. v.133, n.1-3, p.276-282, 2006.
- ✓ YAO, Z.T., JI, X.S., SARKER, P.K., TANG, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, A Y.Q, Comprehensive Review on the Applications of Coal Fly Ash. **Earth-Science Reviews**, v.141, p.105-121, 2015.
- ✓ ZANELLA, O., FERIS, L. A., TESSARO, I.C., Study of CaCl2 as an agent that modifies the surface of activated carbon used in sorption/treatment cycles for nitrate removal. **Brazilian Journal of Chemical**. v. 31, p. 205-210, 2013.
- ✓ ZEN, B.P., **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes.** Dissertação de Maestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

- ✓ ZHANG, W., CHENG, C.Y., PRANOLO, Y., Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. **Hydrometallugy**. v.101, p. 58-63, 2010.
- ✓ ZHANG, M., ZHANG, H., XU, D., HAN, L., NIU, D., TIAN, B., Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. Desalination. V.271, nº 1-3, p. 111-121, 2011.

ANEXO I

Figura I.1-Amostra 44

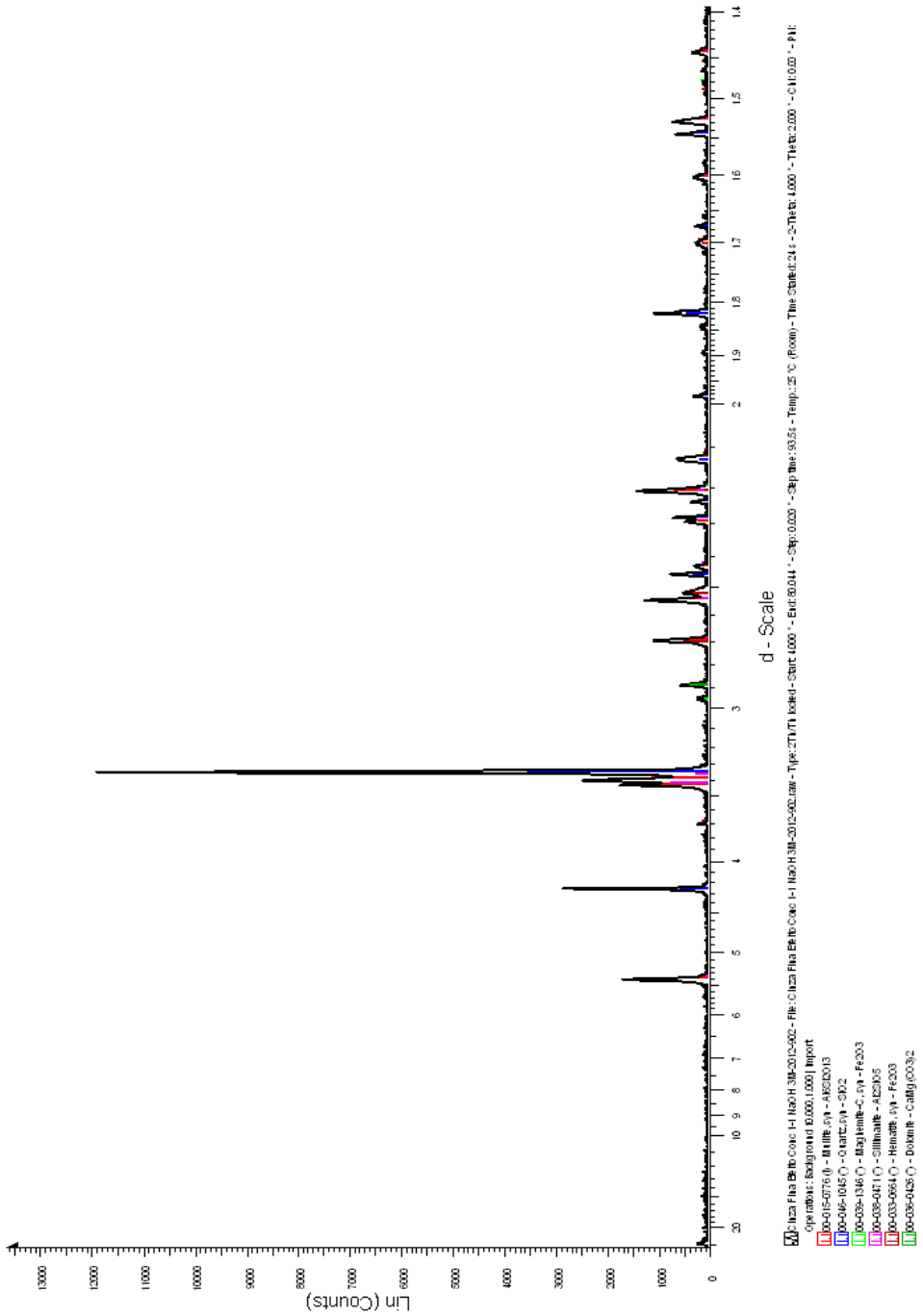


Figura I.2-Amostra 62

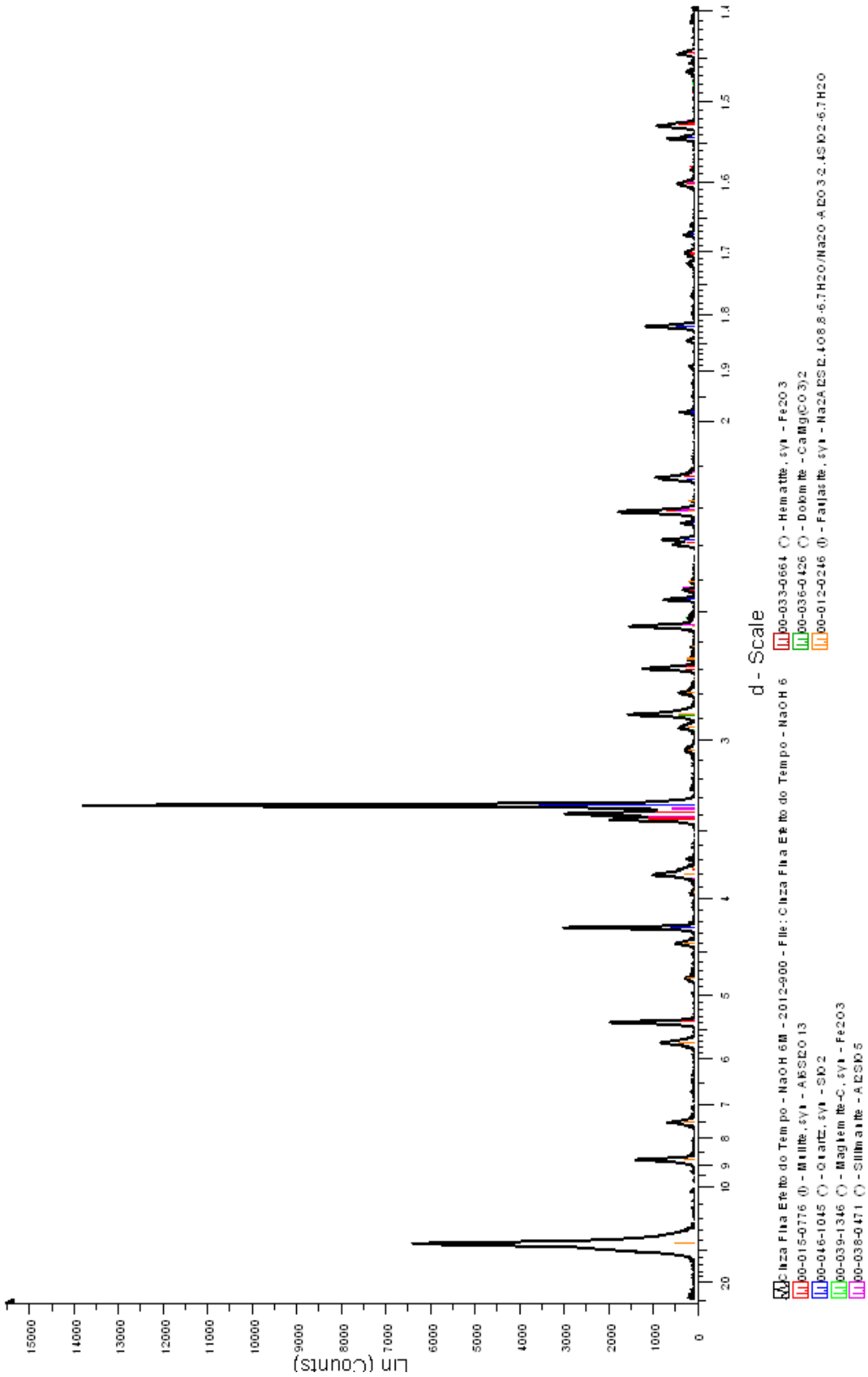


Figura I.3- Amostra 2

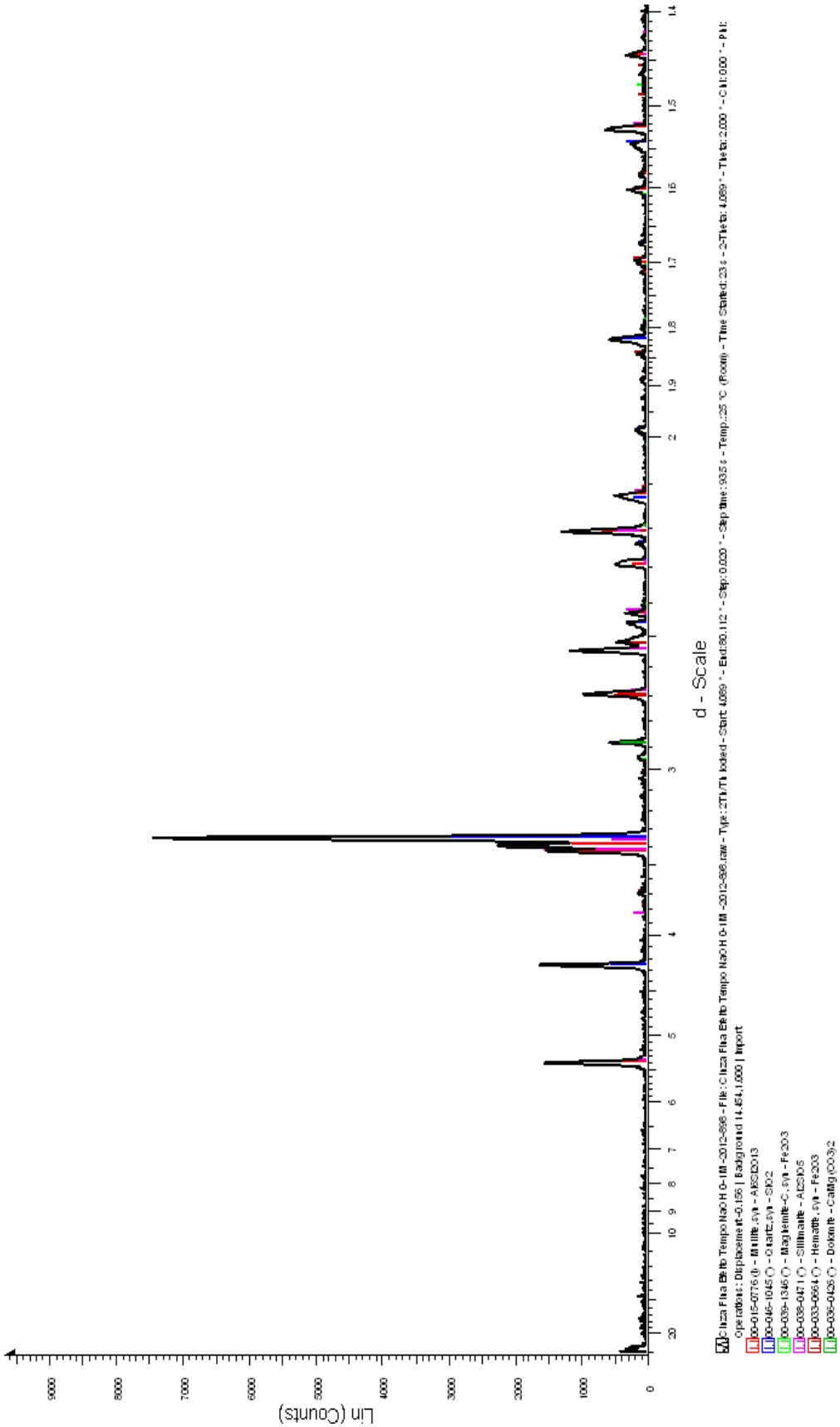


Figura I.4-Amostra 42

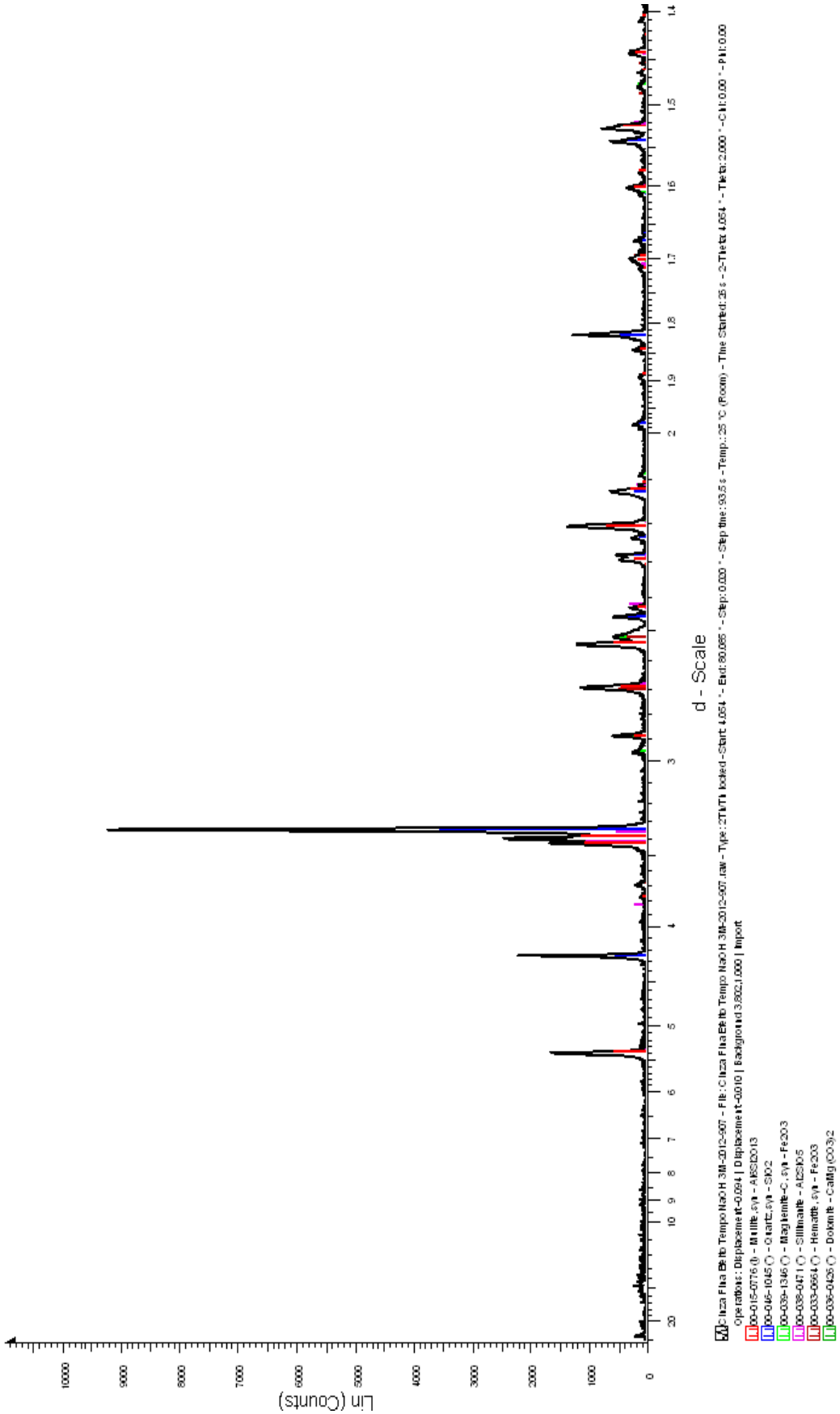


Figura I.5-Amostra 70

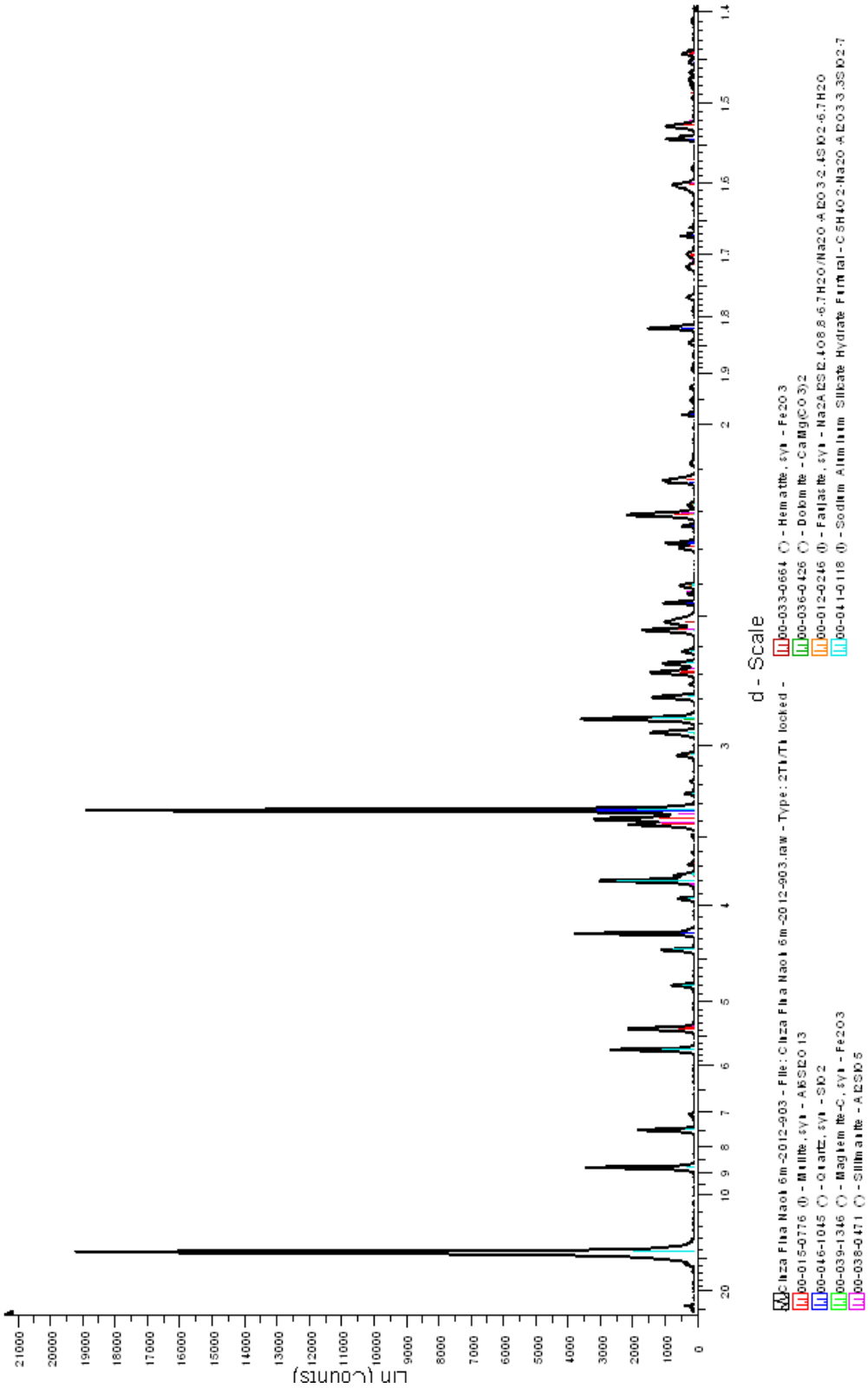


Figura I.6-Amostra 53

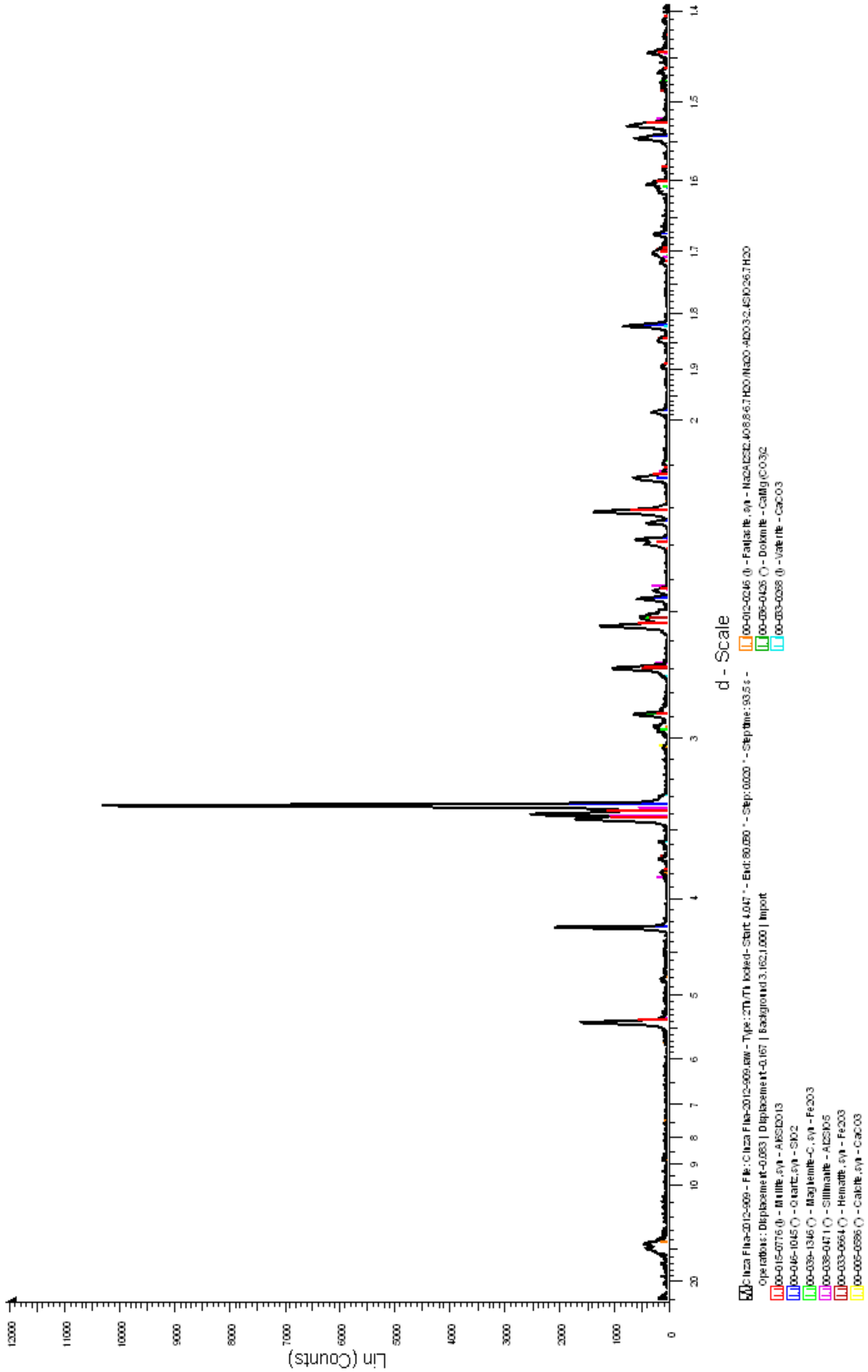


Figura I.7-Amostra 68

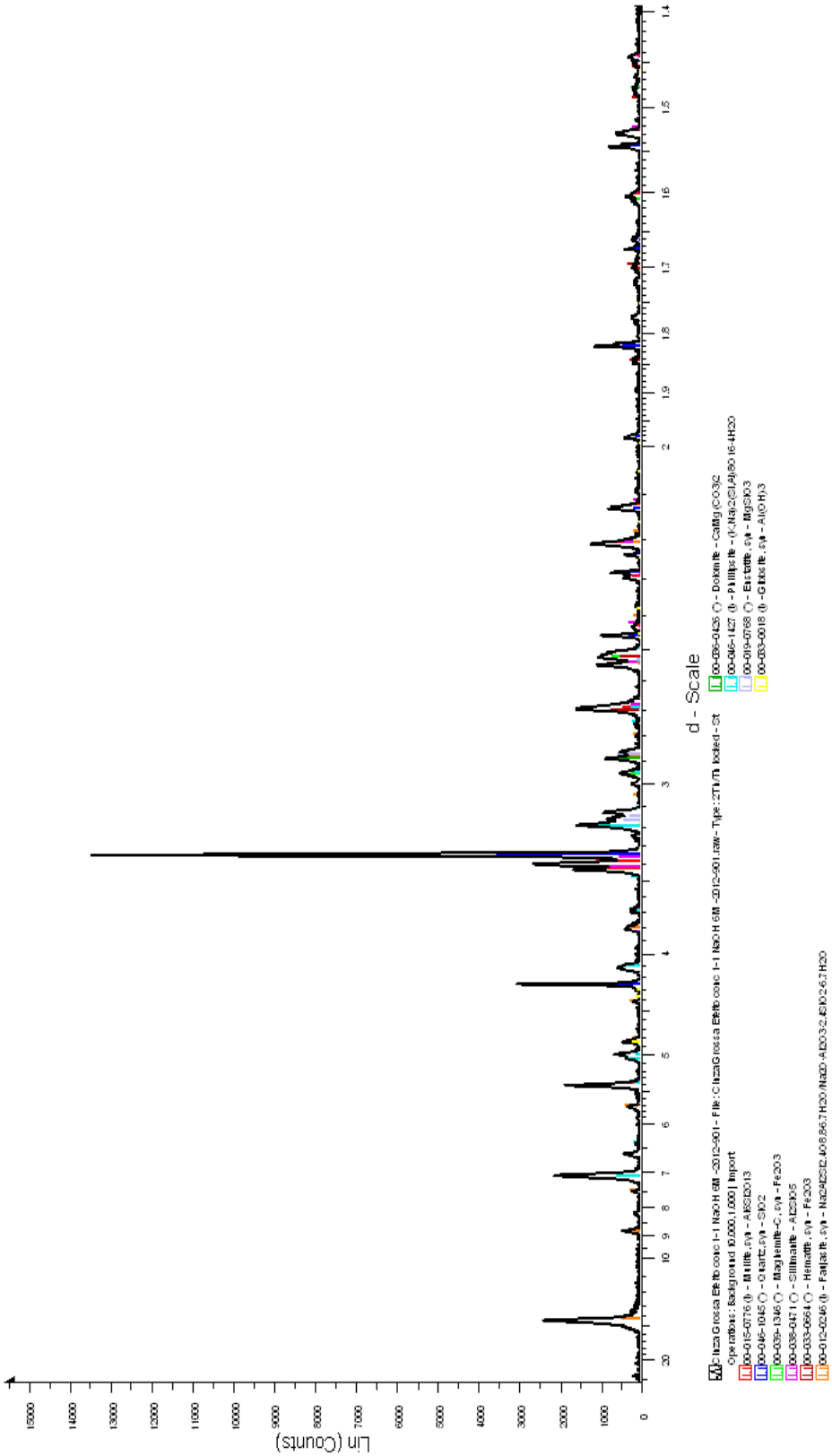


Figura I.8-Amostra 45

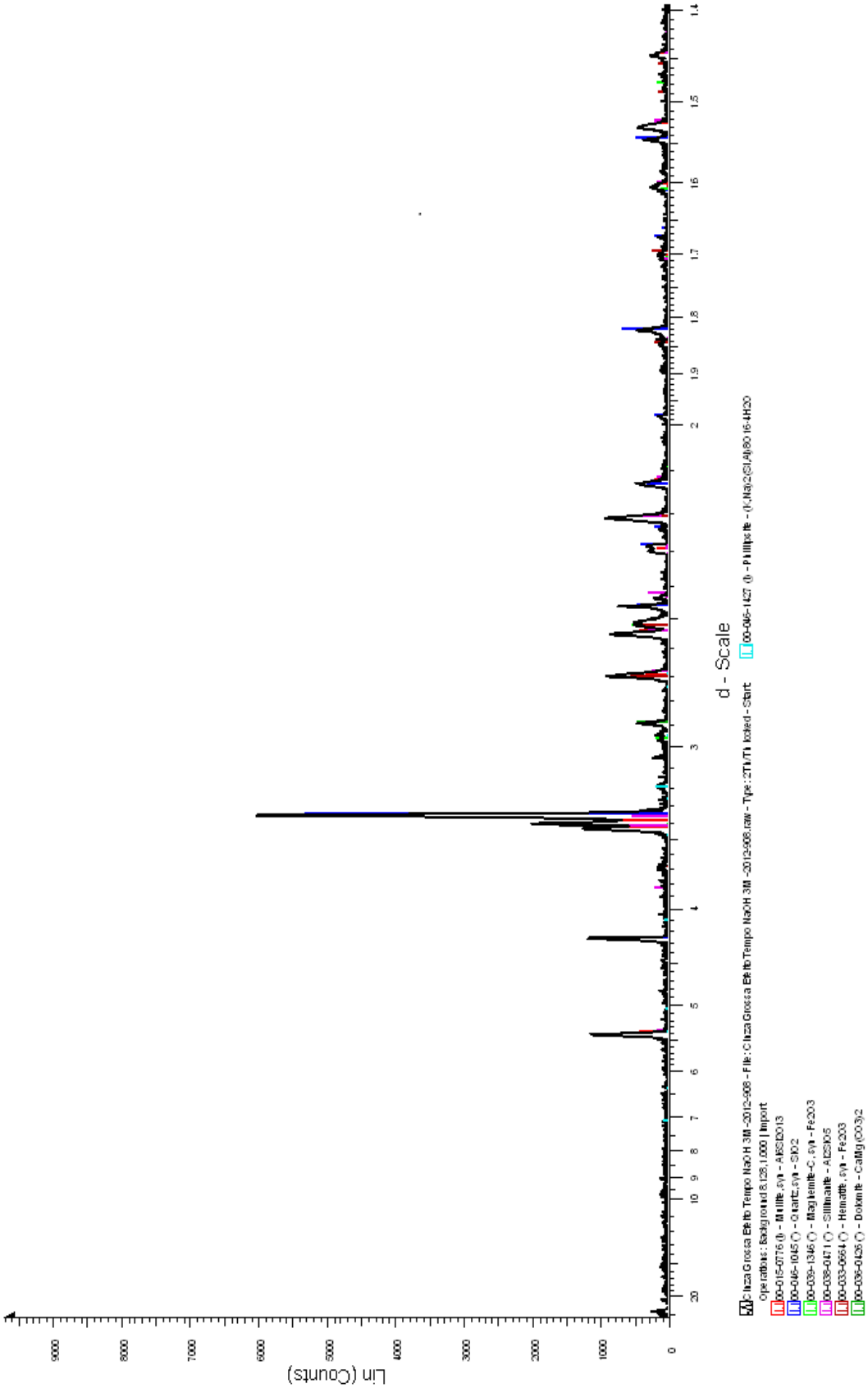


Figura I.9-Amostra 20

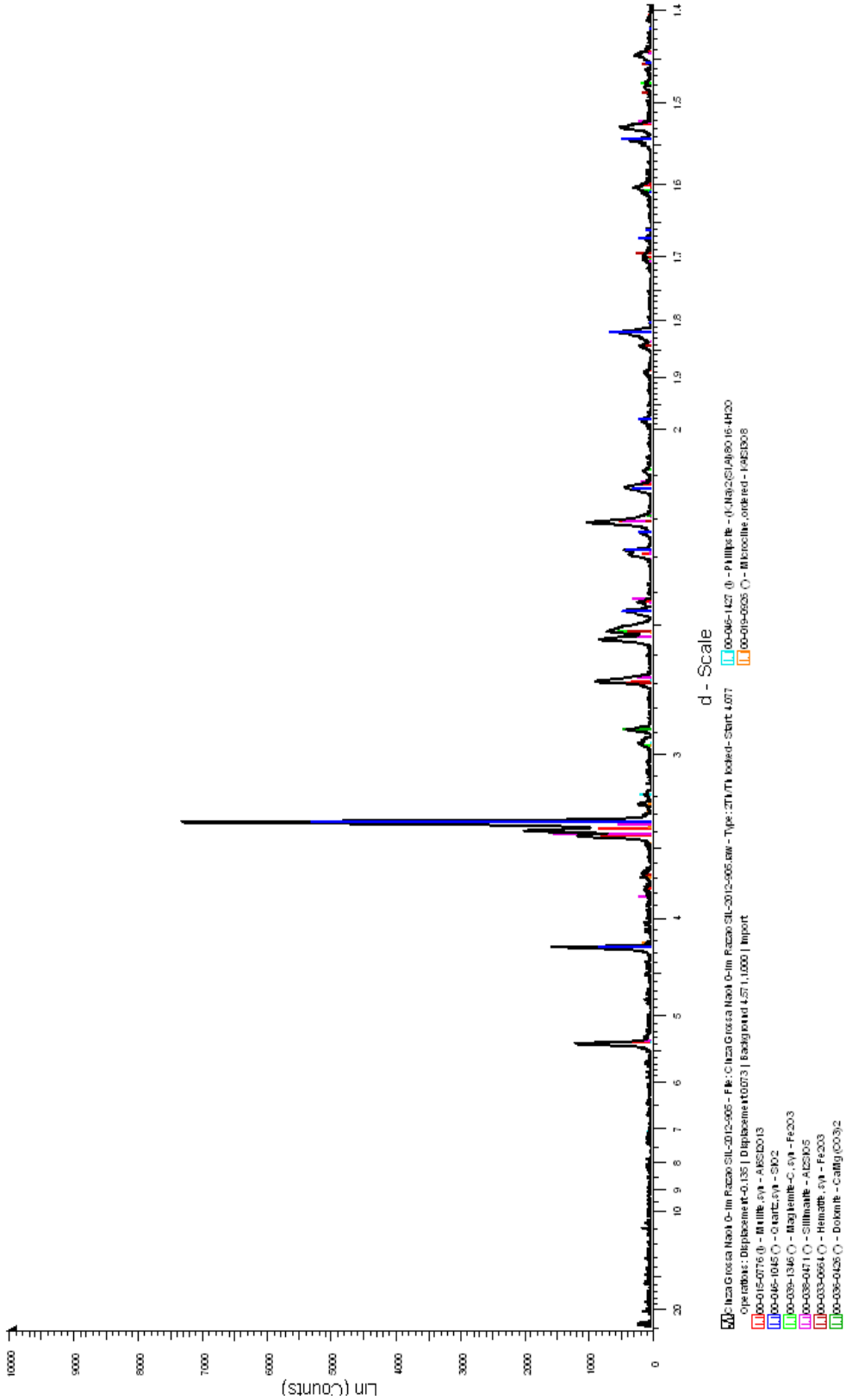


Figura I.10-Amostra 32

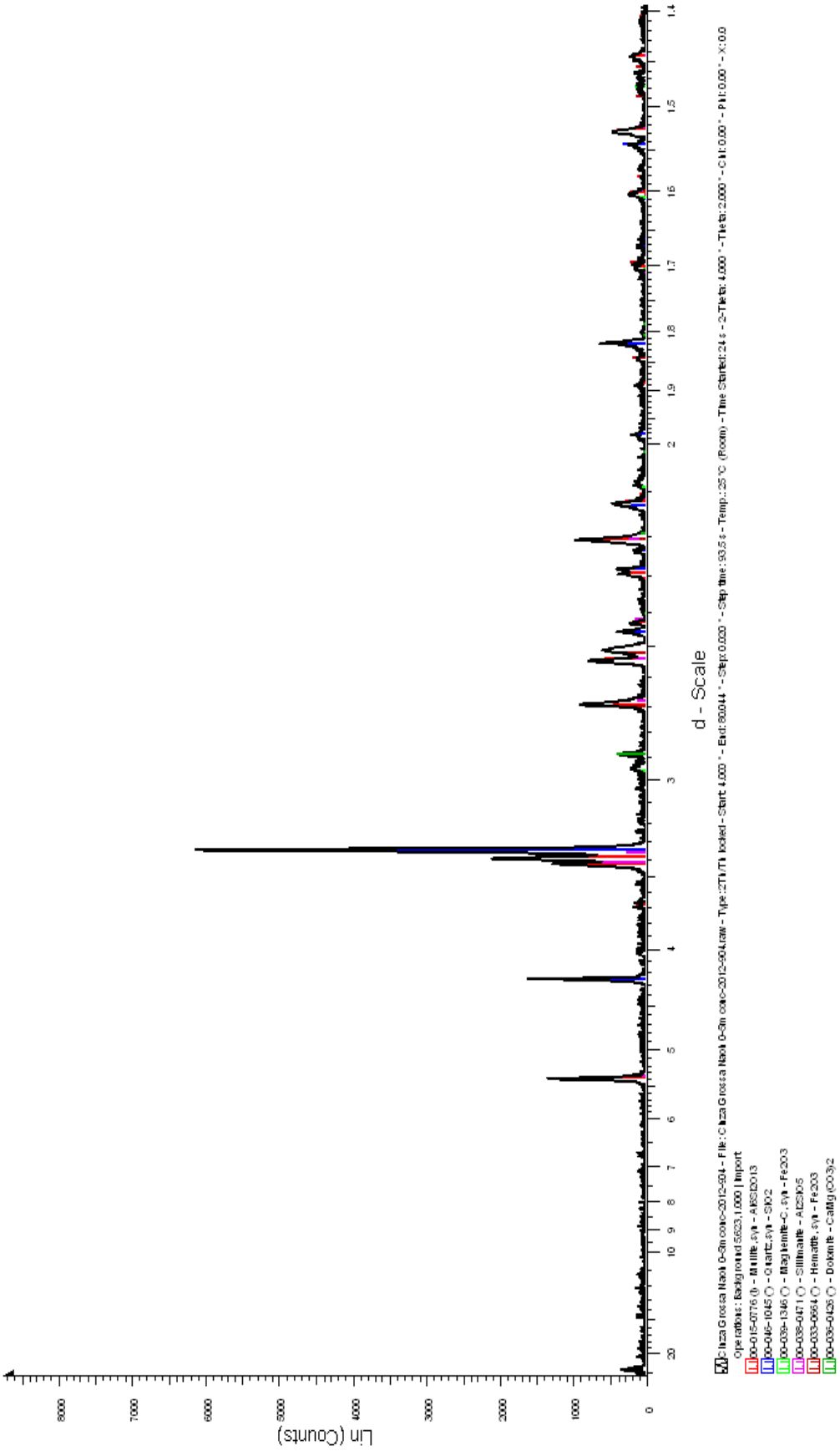


Figura I.11-Amostra 5

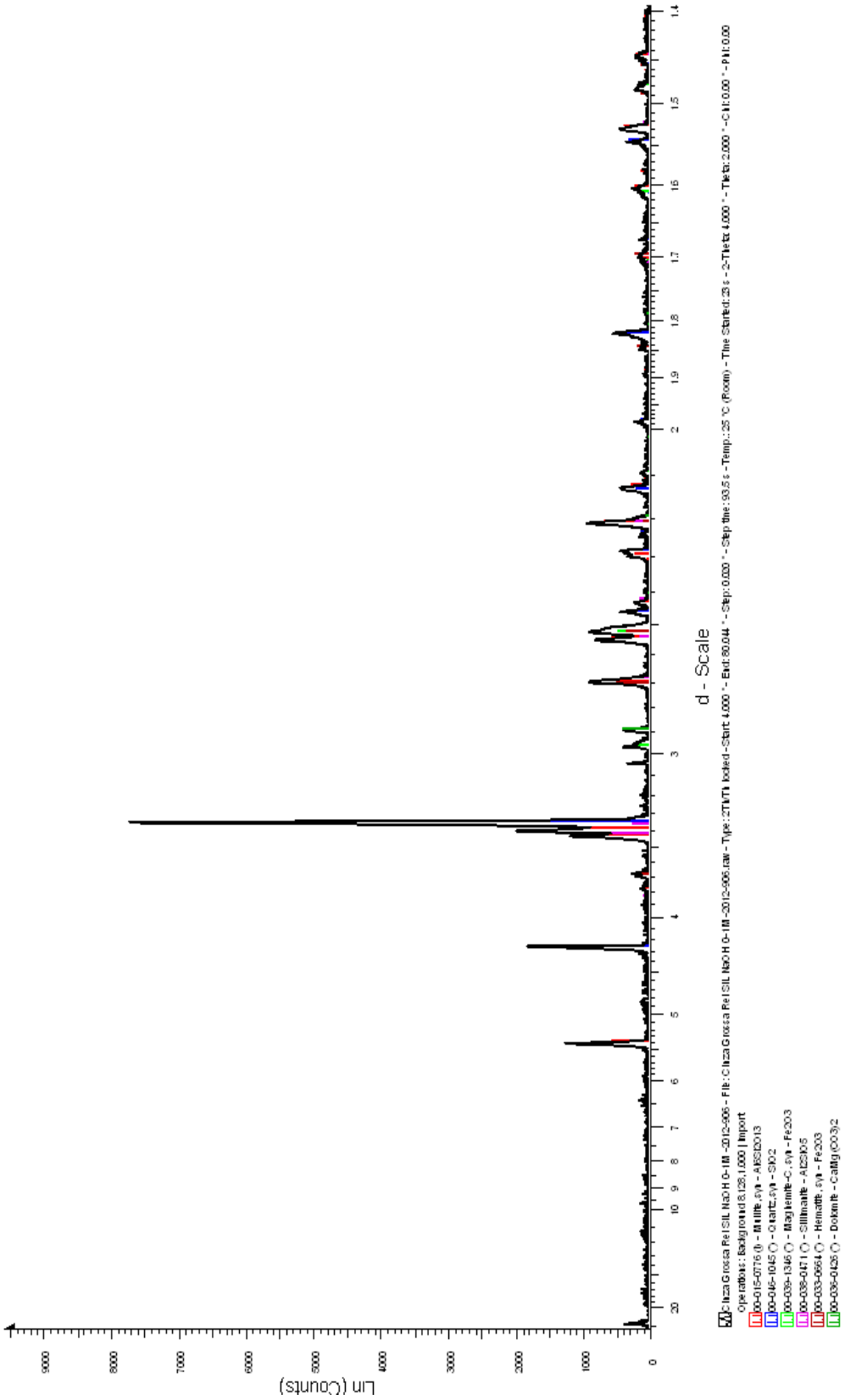


Figura I.12-Amostra 10

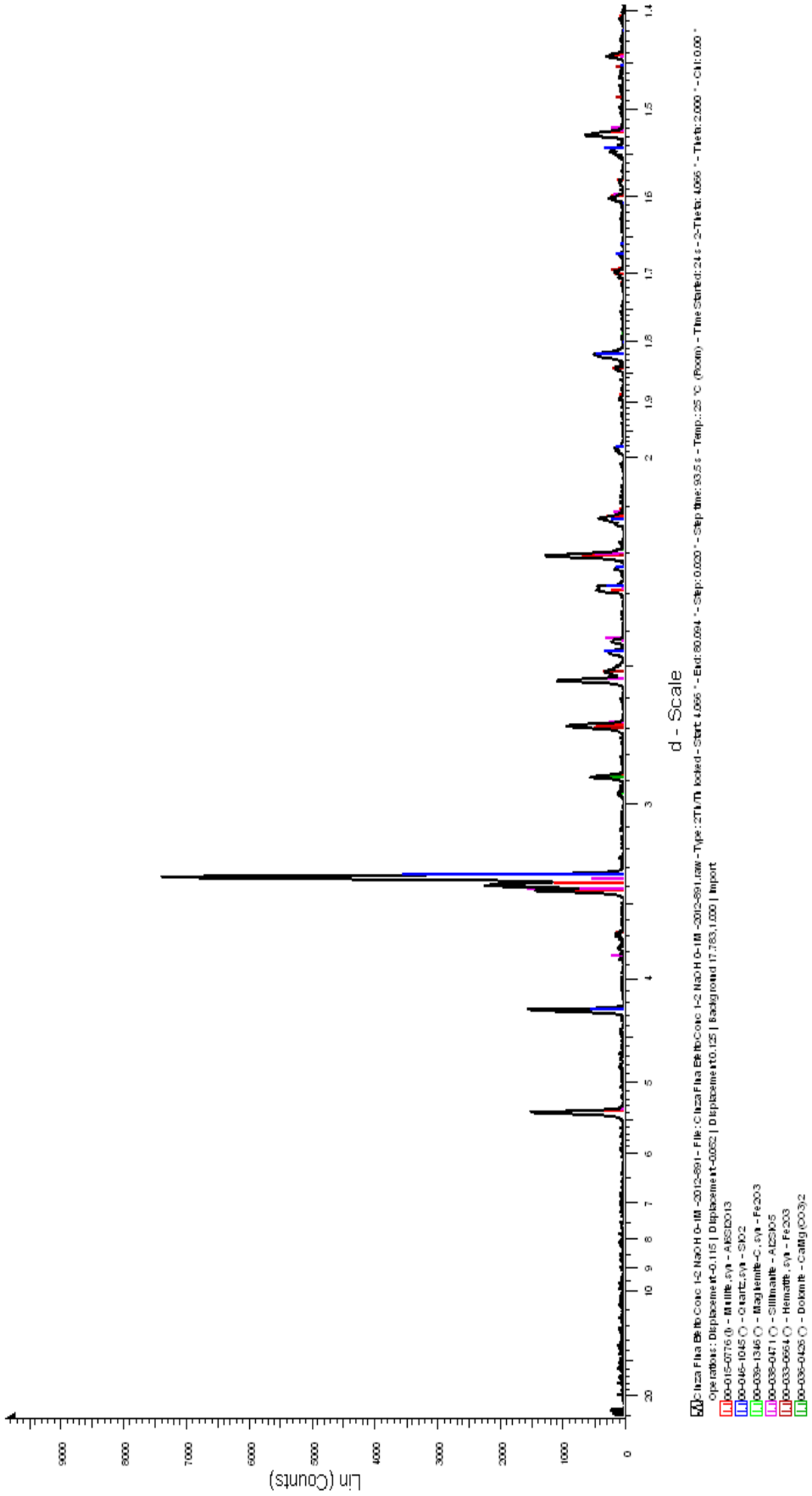


Figura I.13-Amostra 30

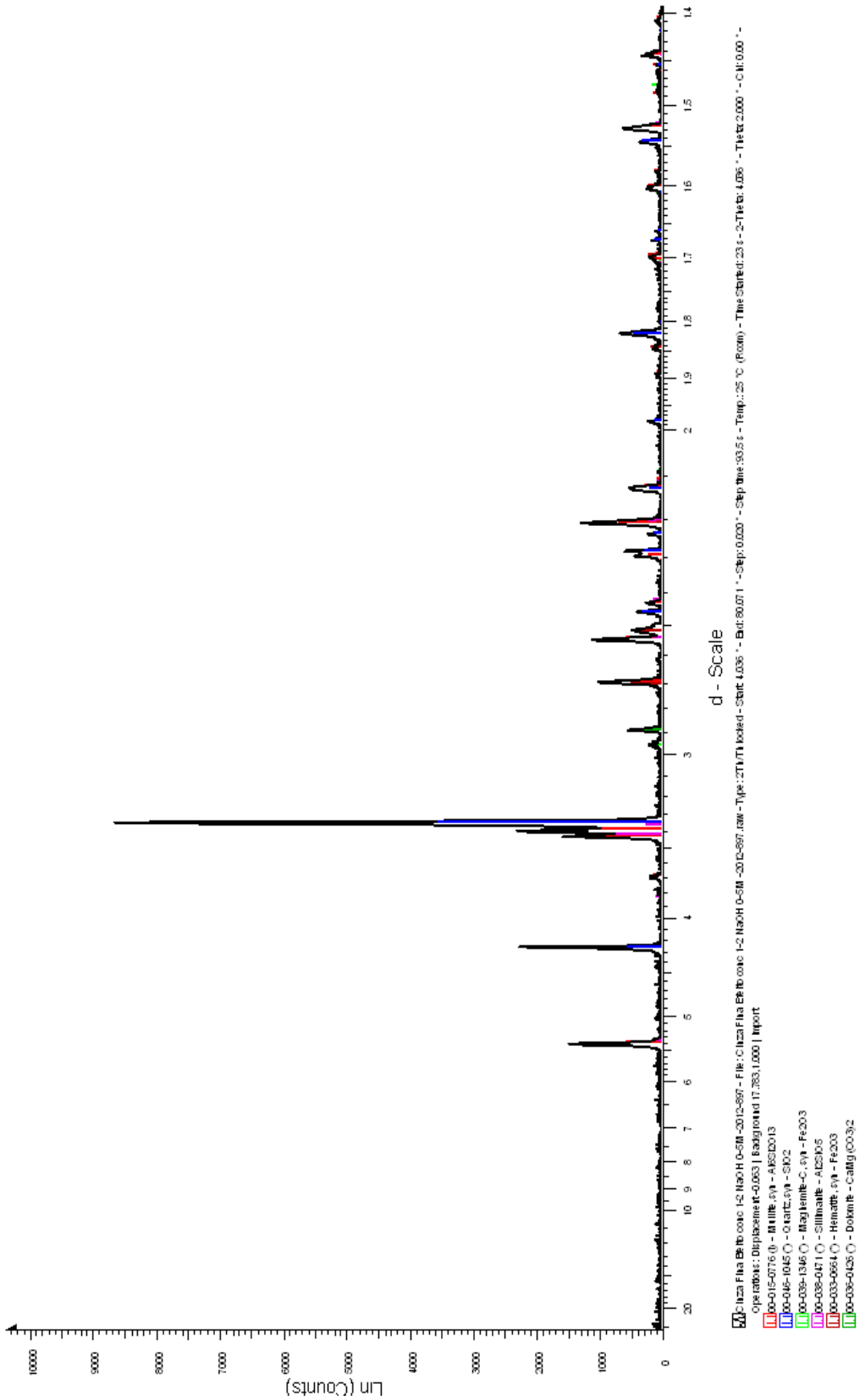


Figura I.14-Amostra 4

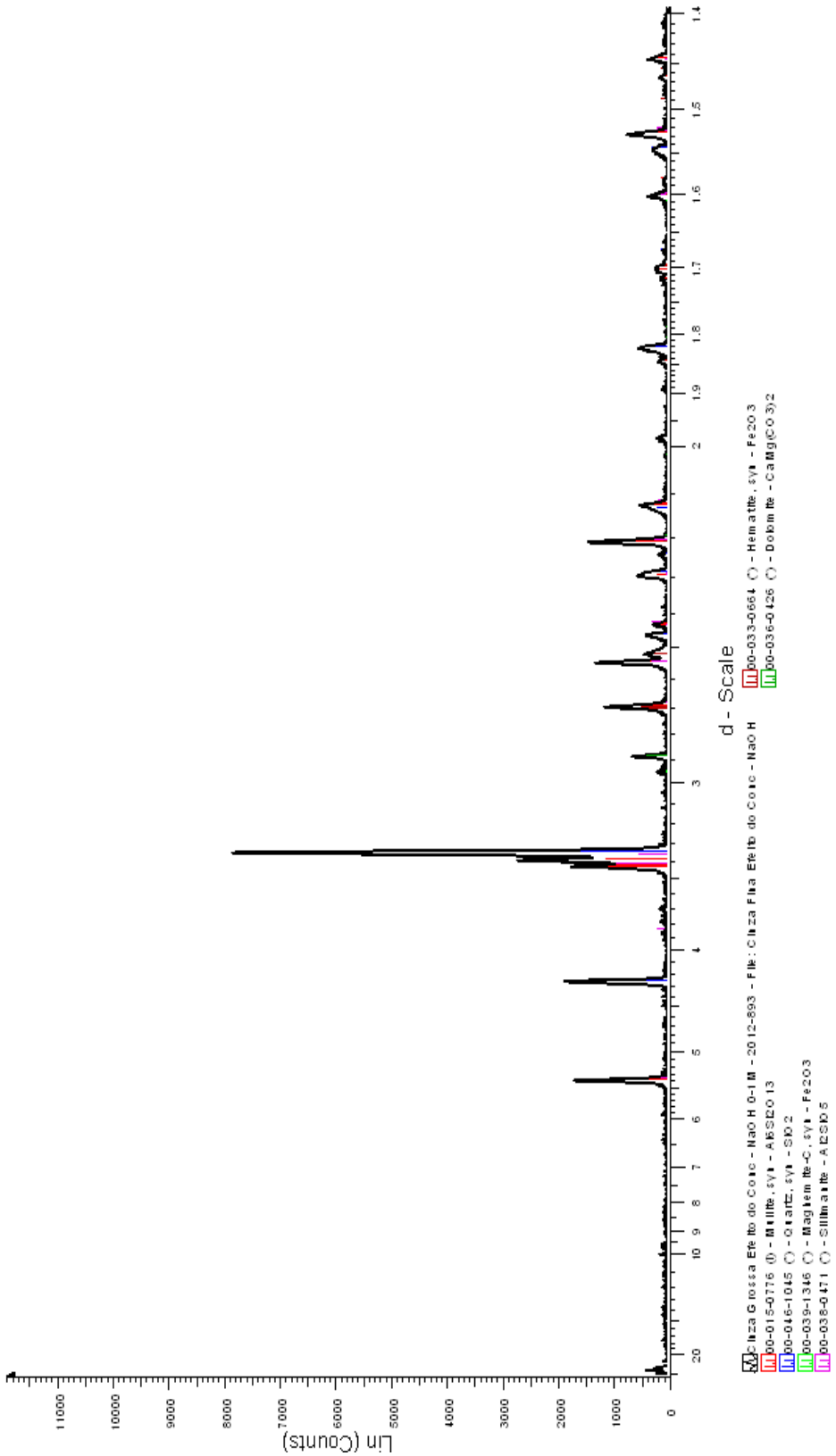


Figura I.15-Amostra 13

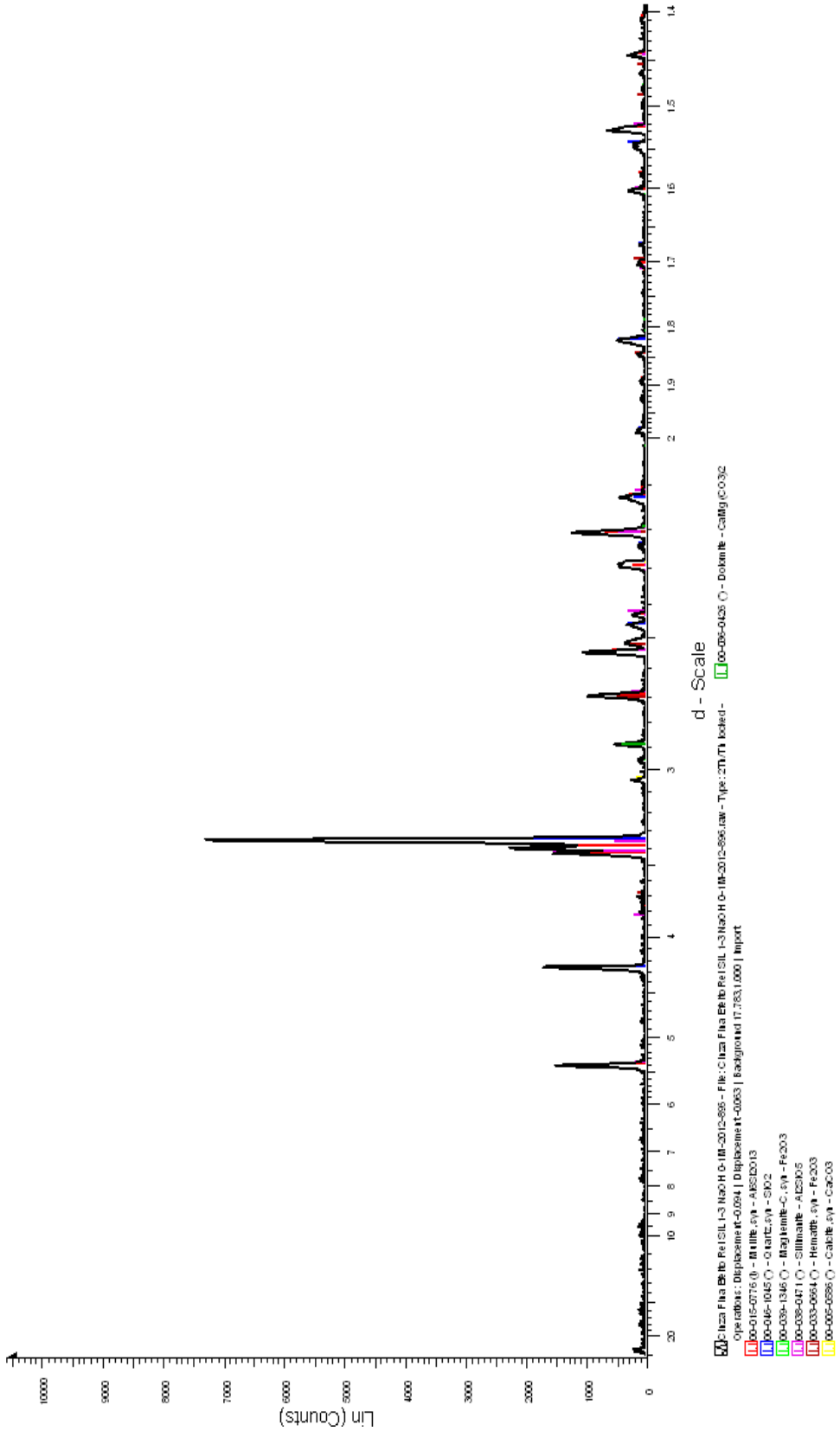


Figura I.16-Amostra 33

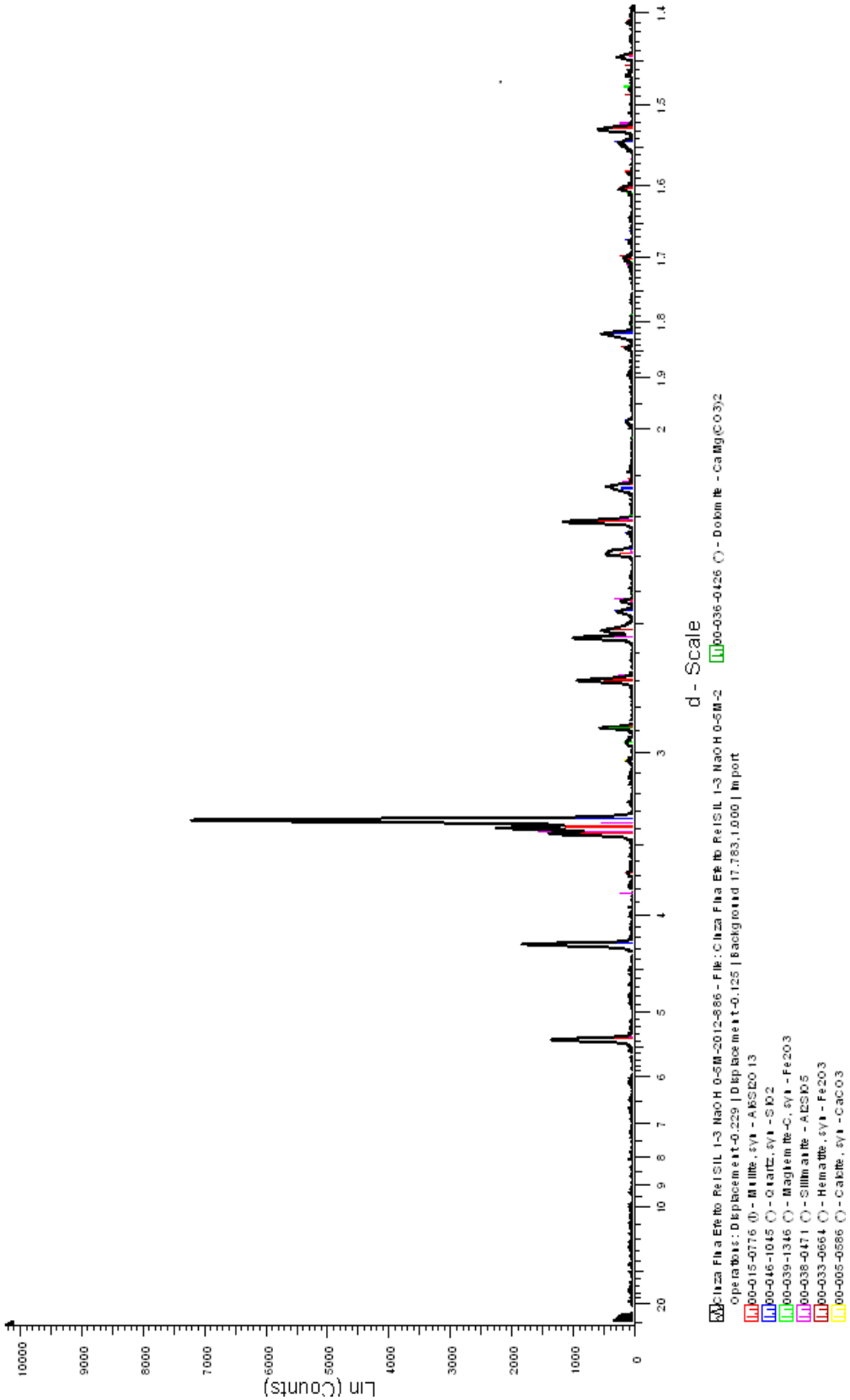


Figura I.18- Amostra 37

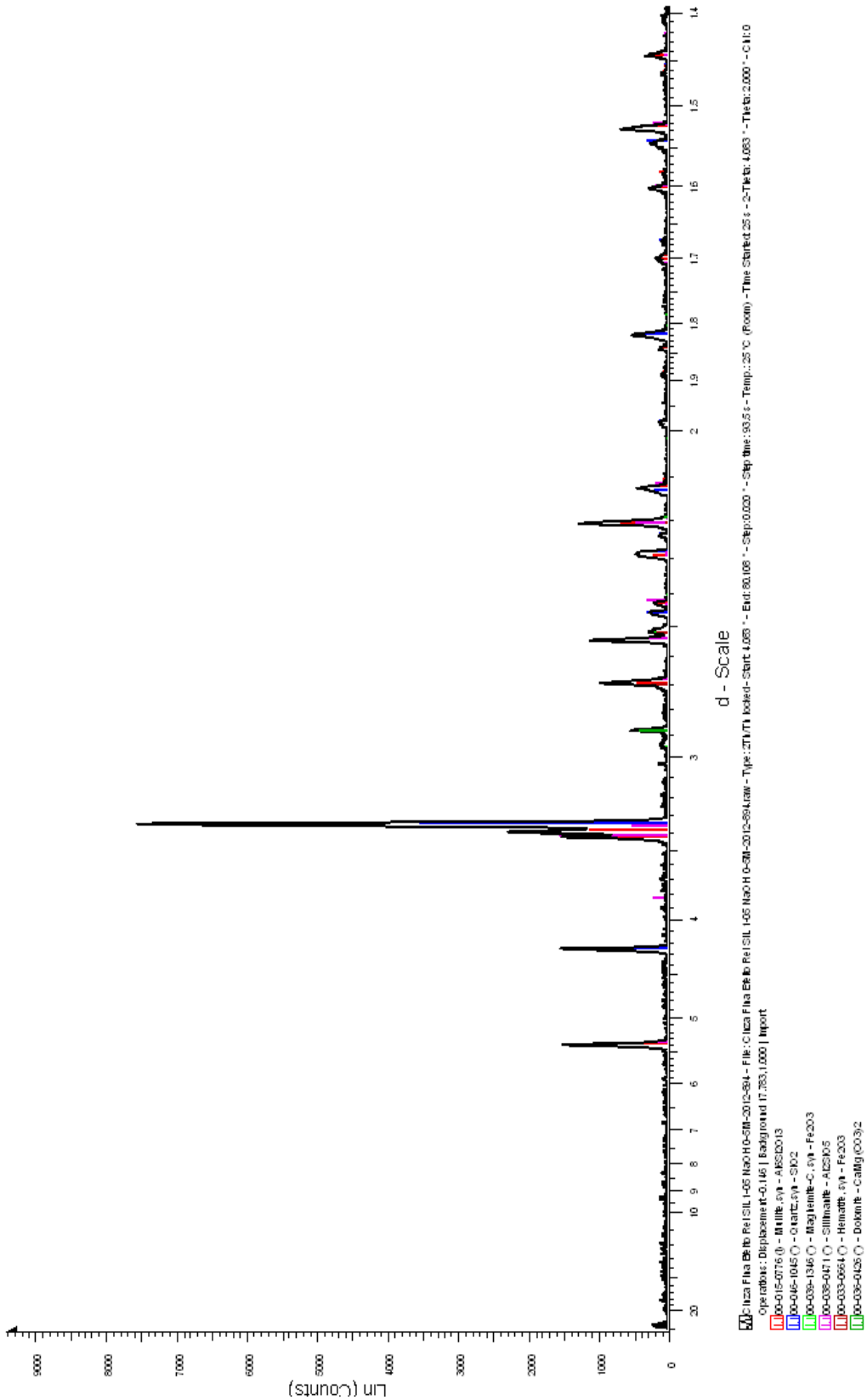


Figura I.19- Amostra 1

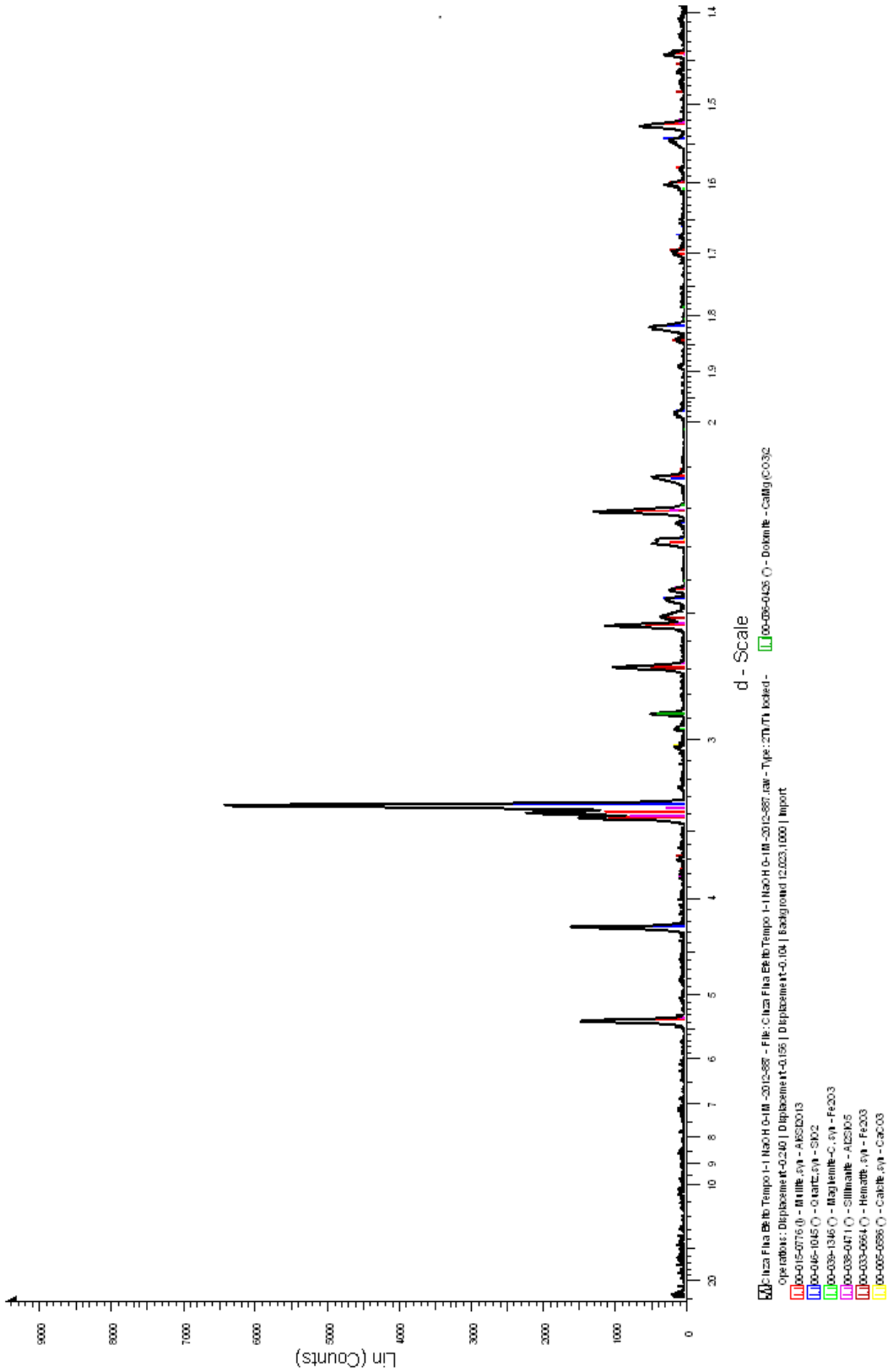


Figura I.20- Amostra 52

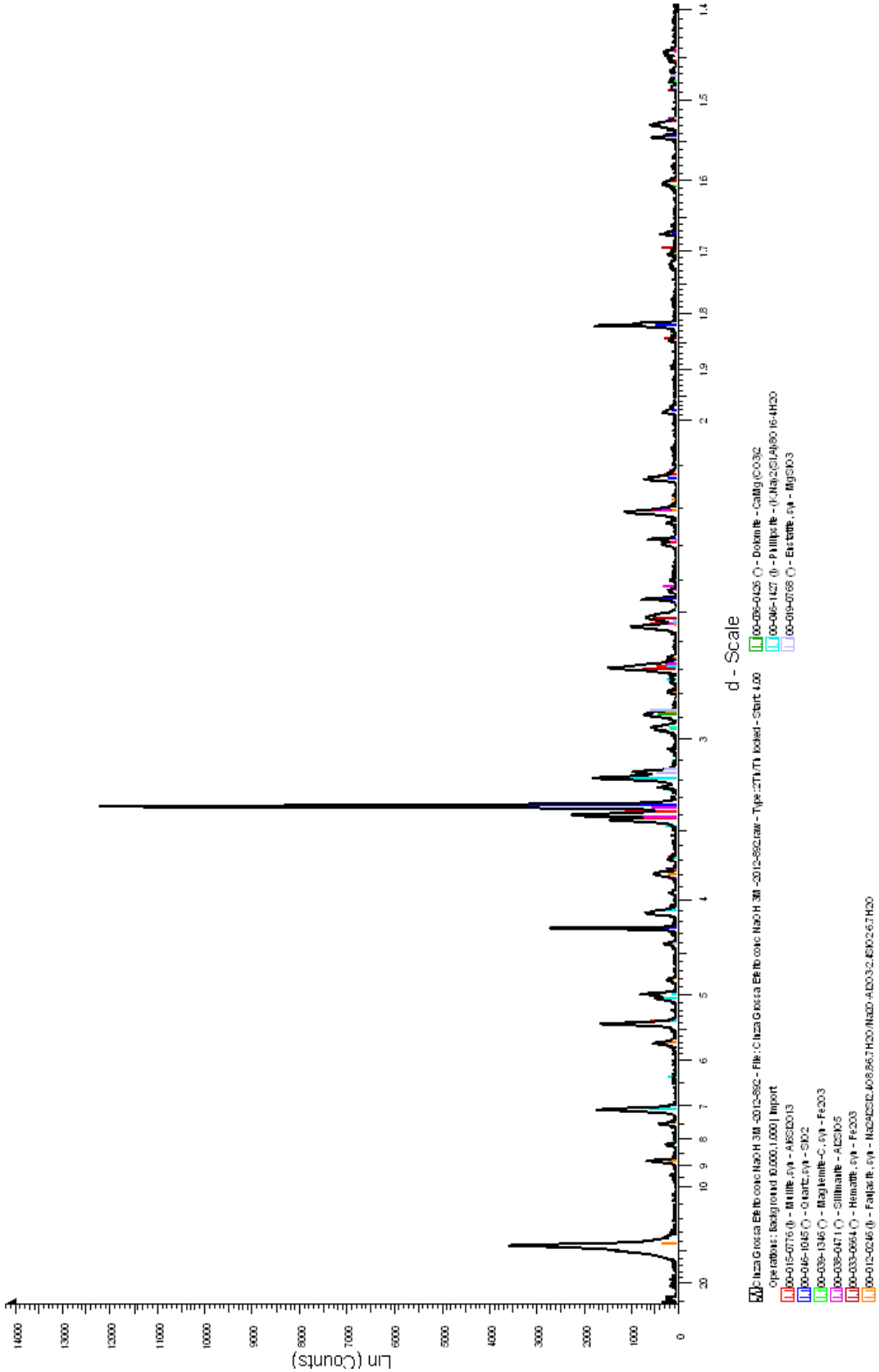


Figura I.21 – Amostra 46

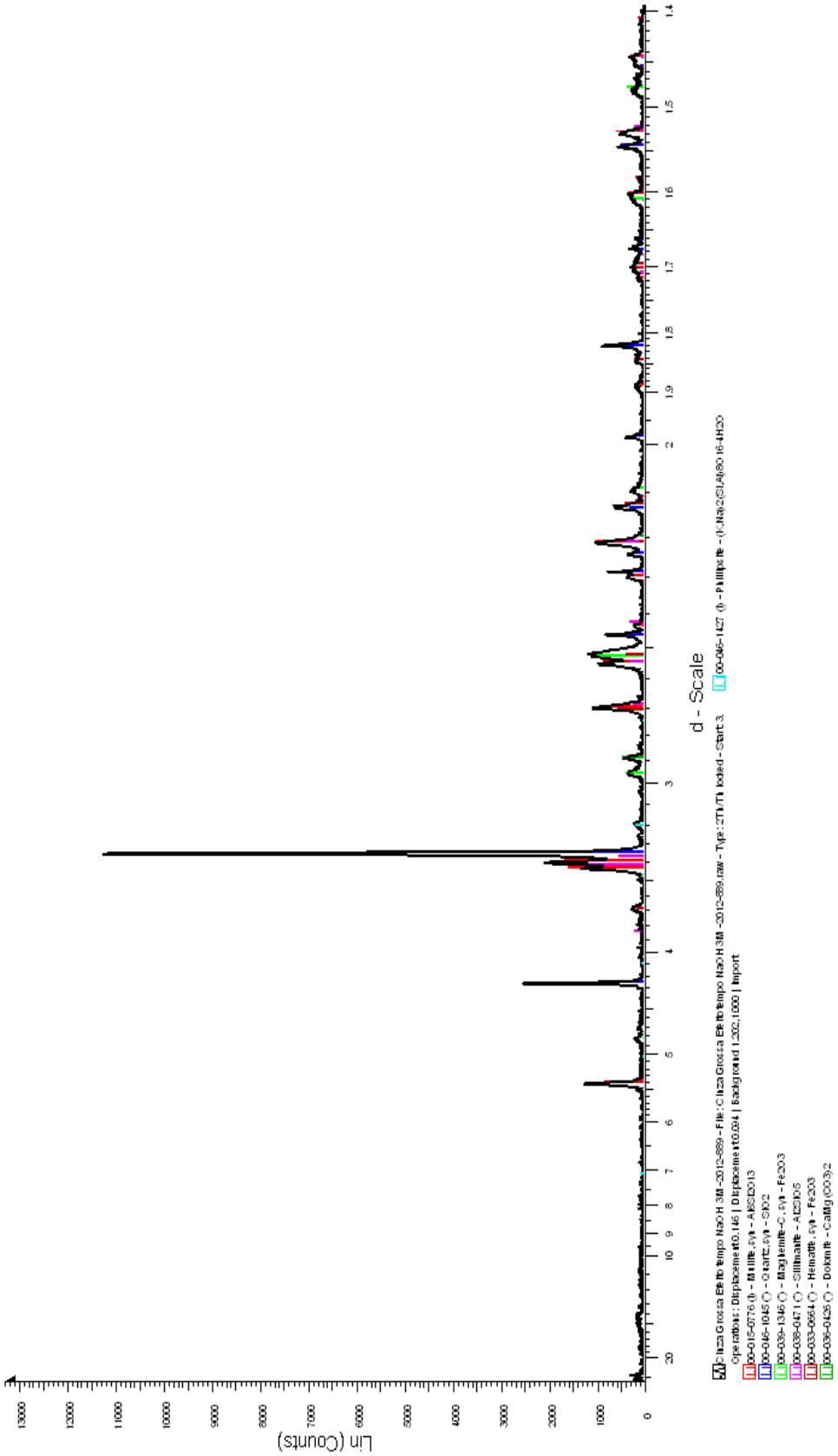


Figura I.22- Amostra 65

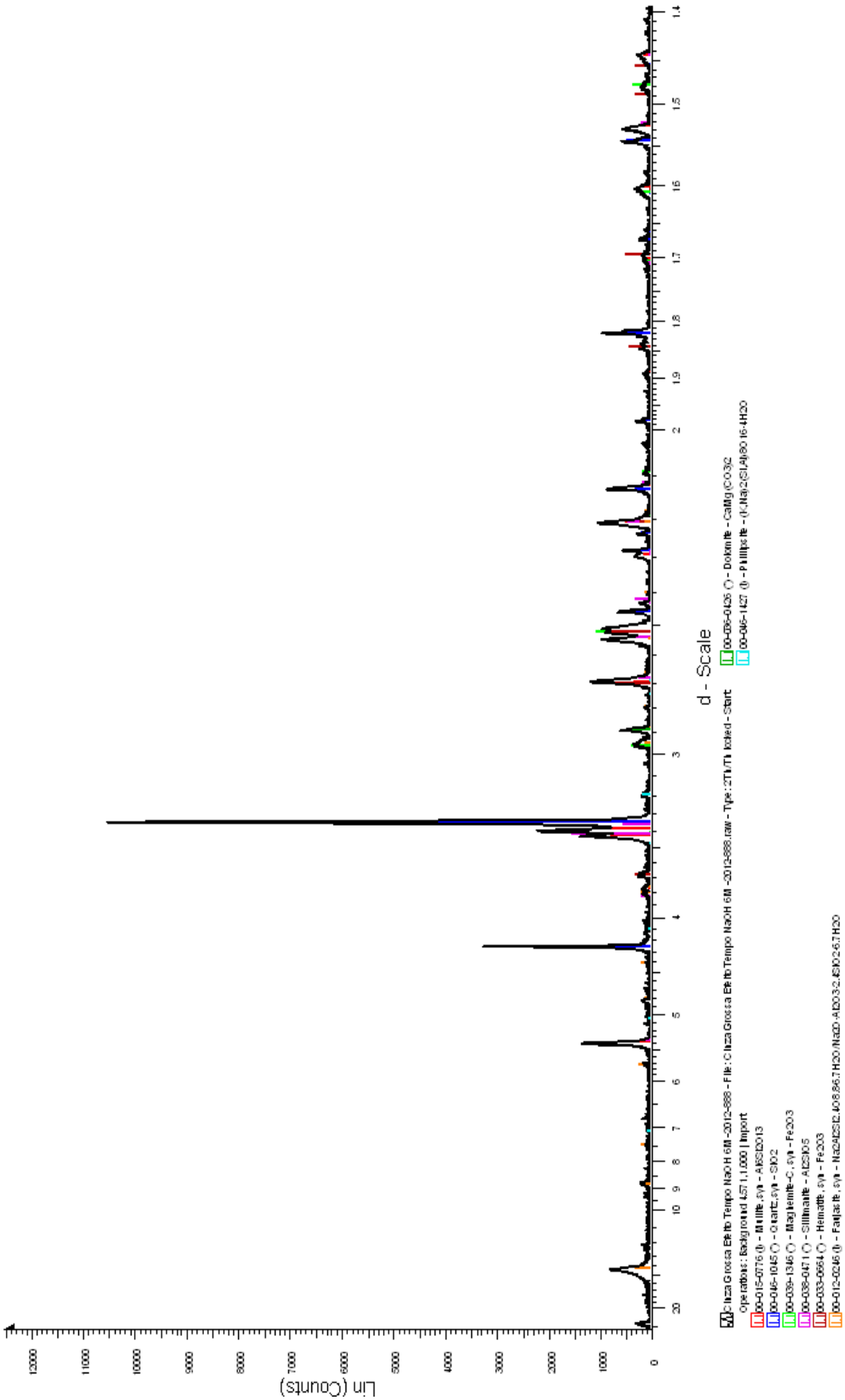


Figura I.23- Cinza grossa; Relação S/L 1:1; 30 dias; NaOH 0,1 M

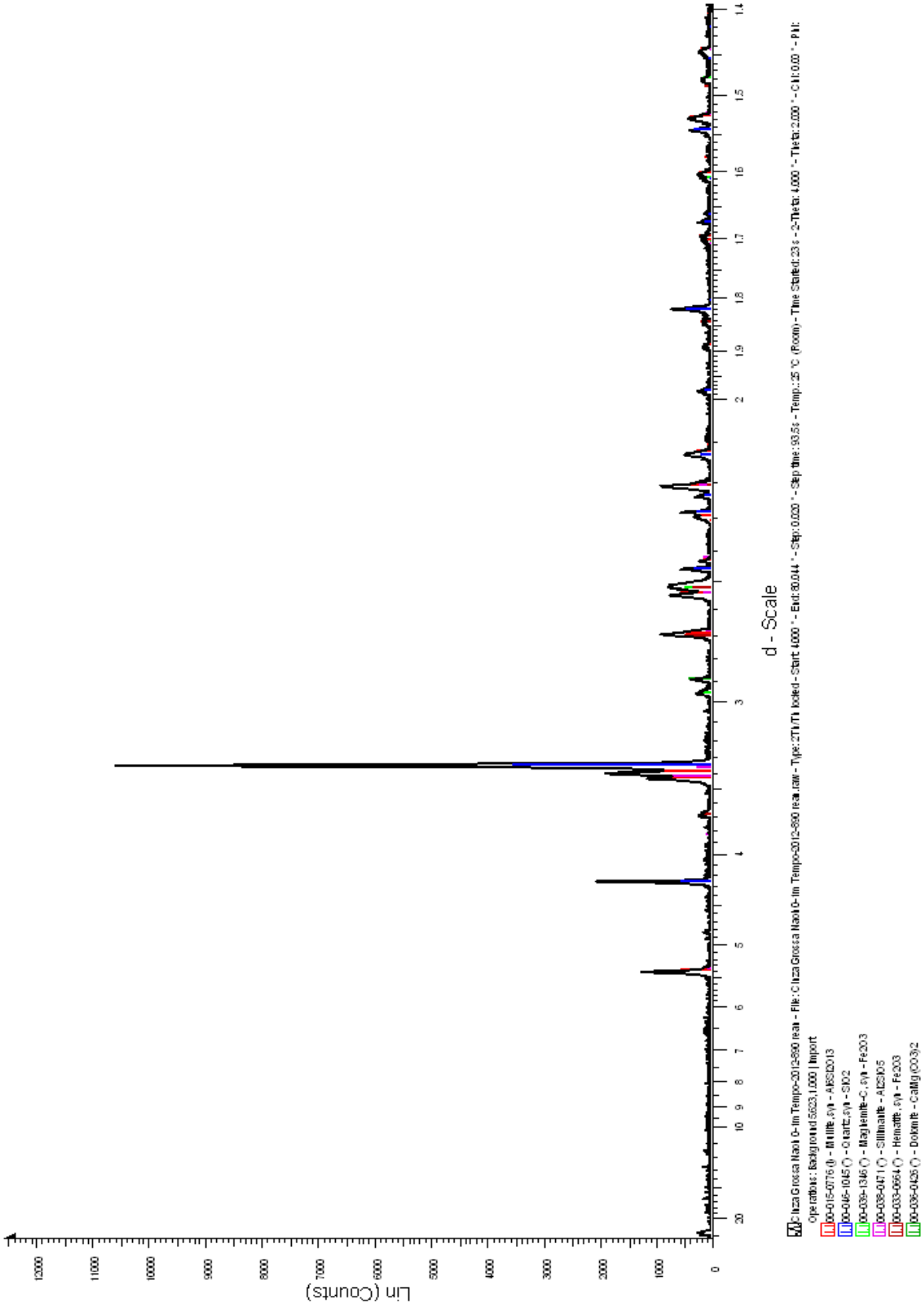


Figura I.24- Cinza grossa- Relação S/L 1:3; 150 dias; NaOH 6 M

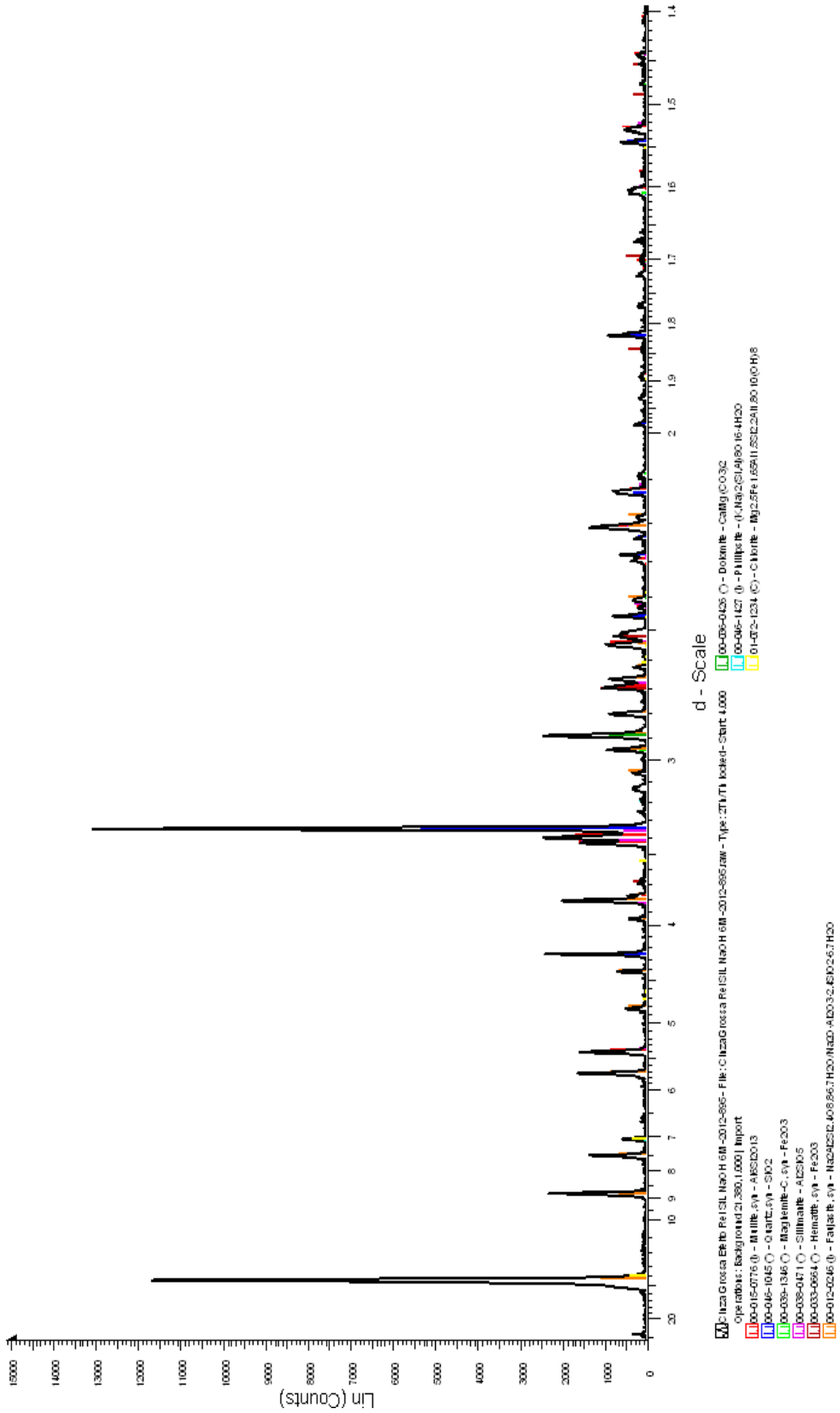


Figura I.25- Amostra 64

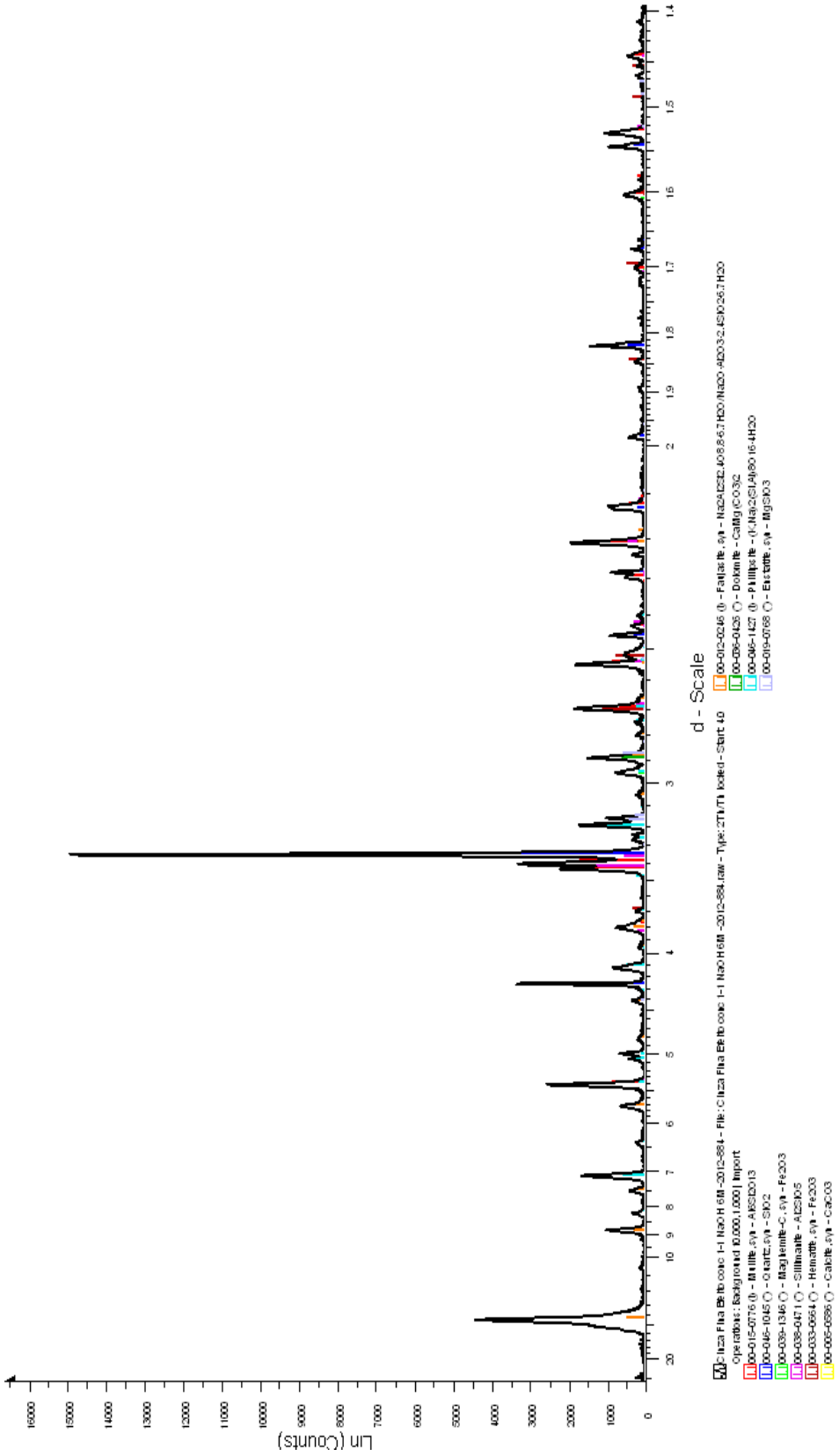


Figura I.26- Amostra 18

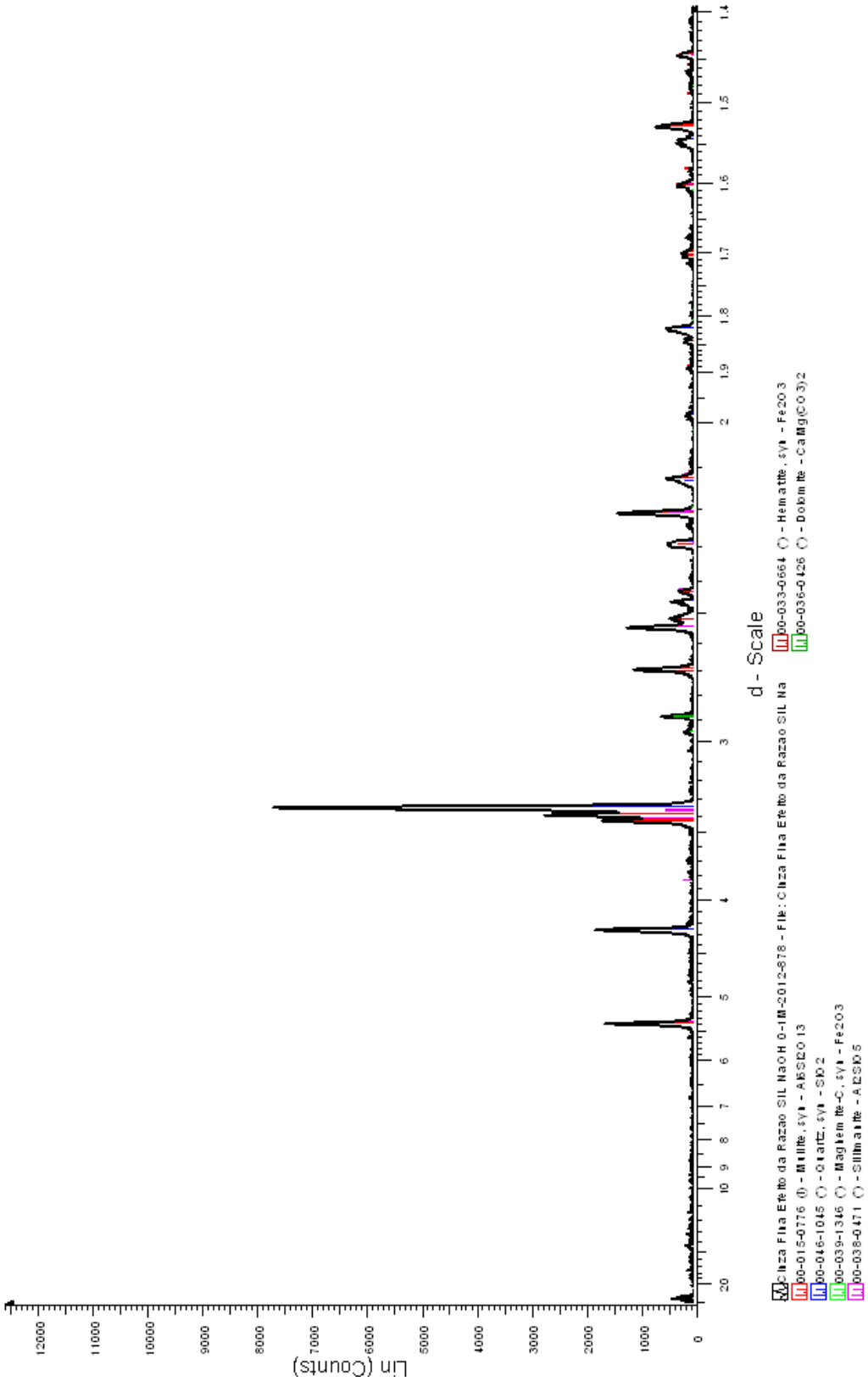


Figura I.27- Amostra 24

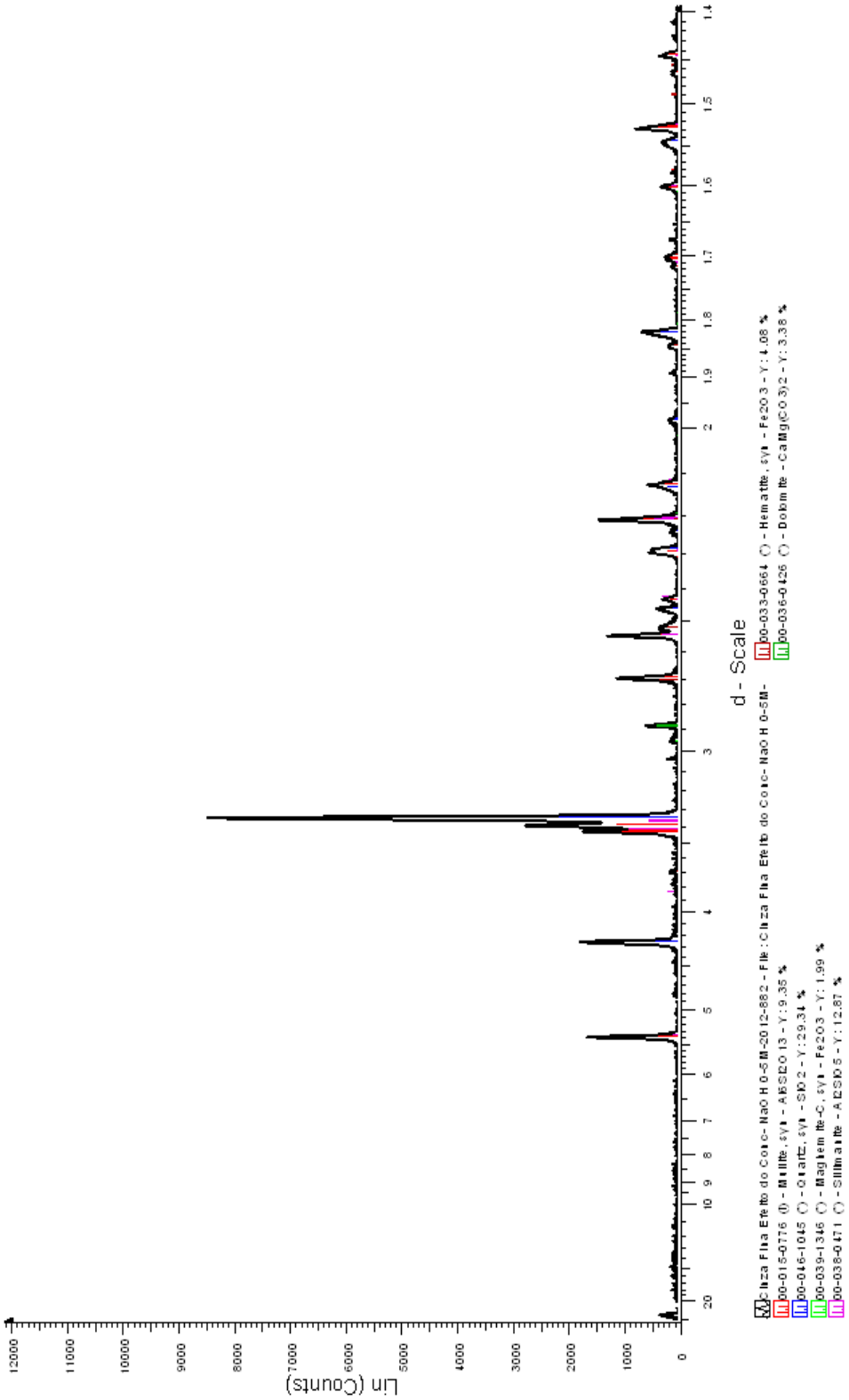


Figura I.28 – Amostra 22

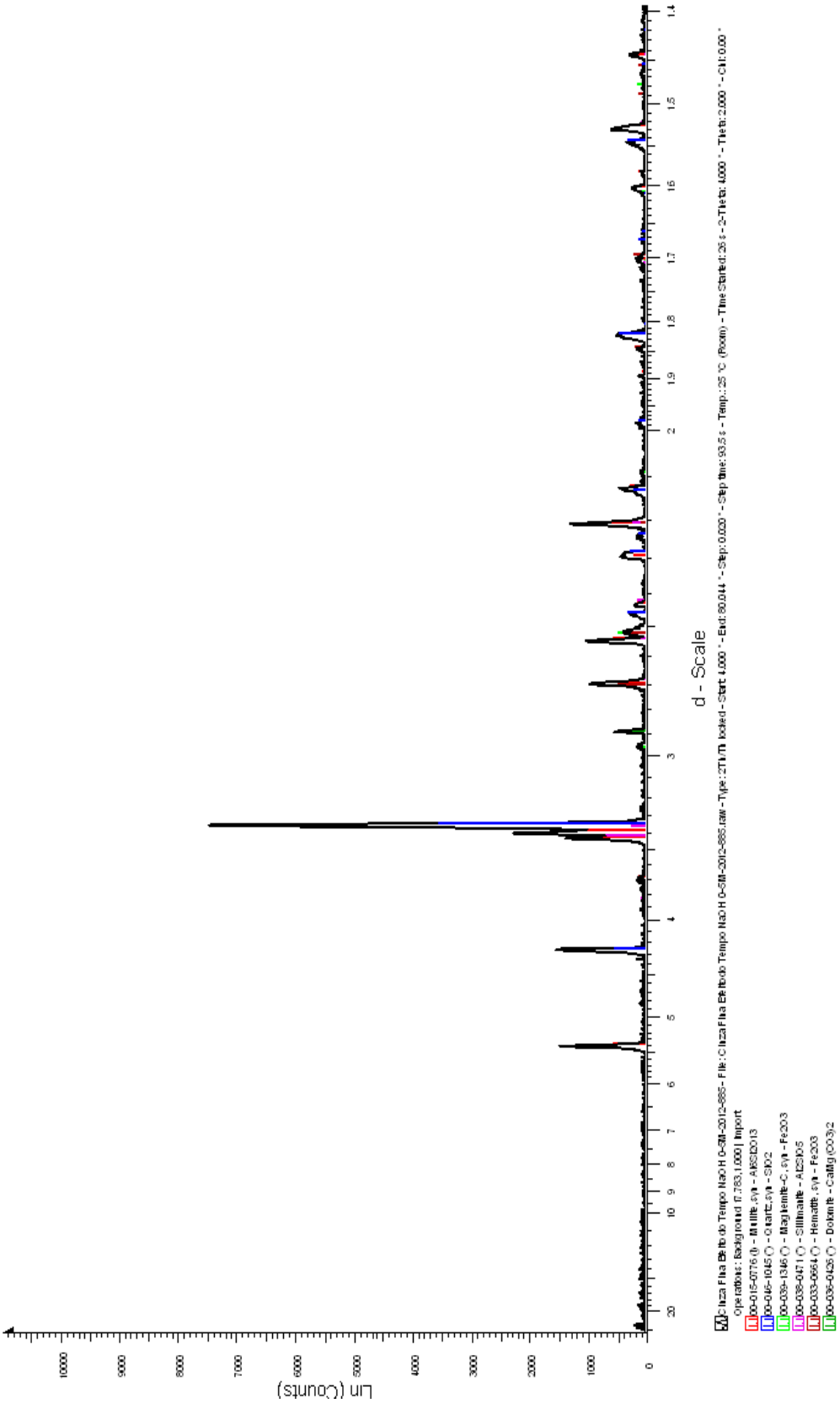


Figura I.29- Amostra 57

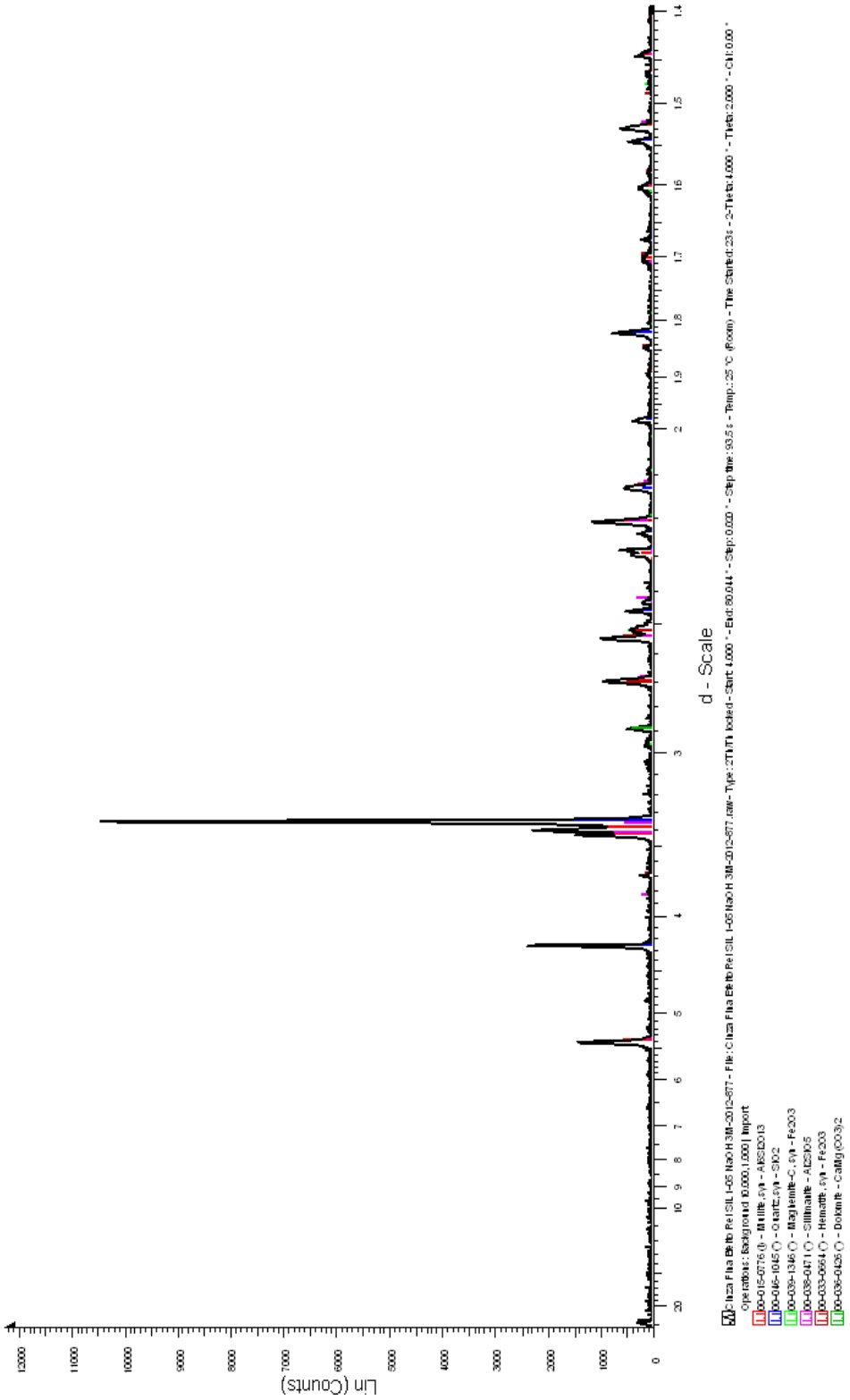


Figura I.30- Amostra 61

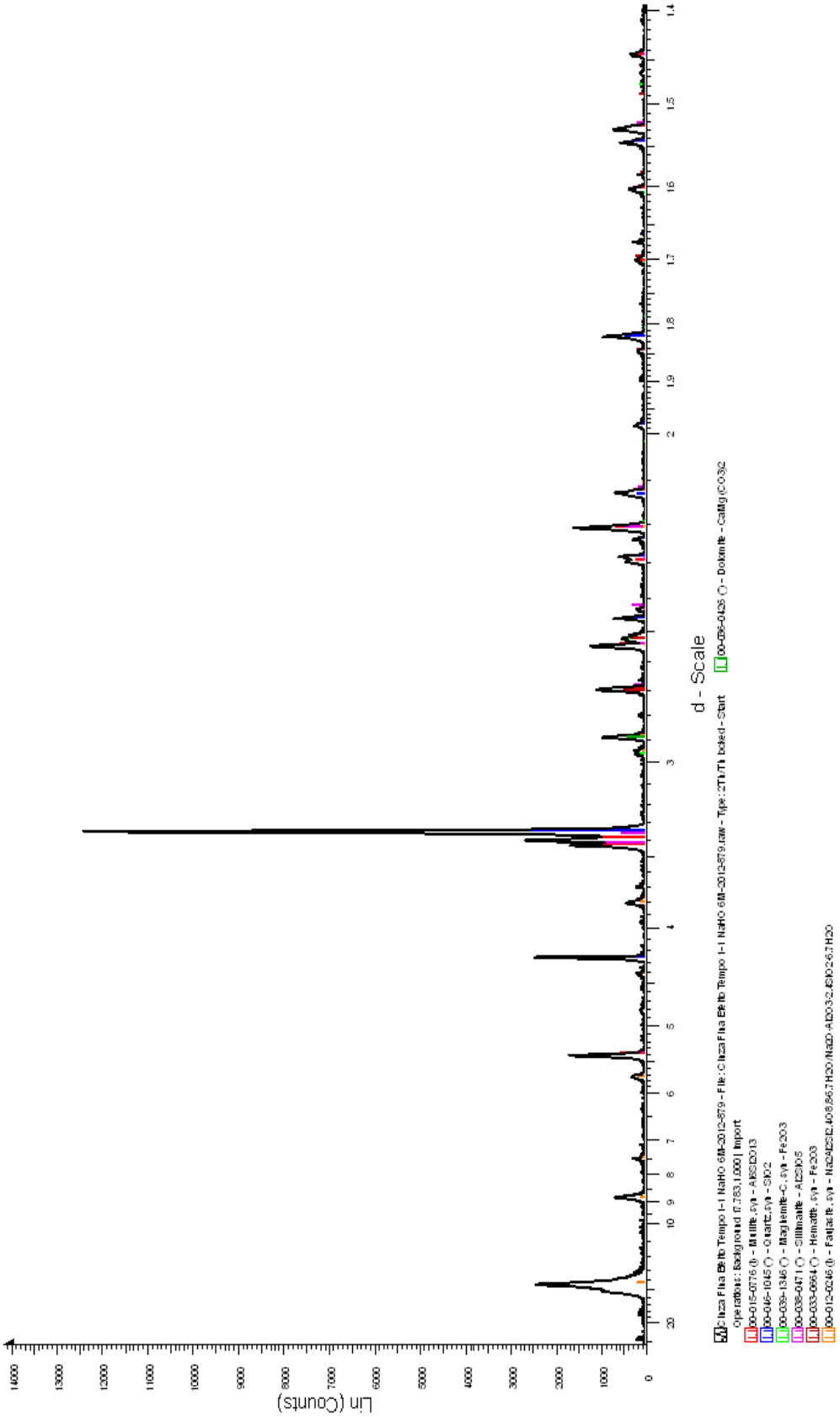


Figura I.31- Amostra 41

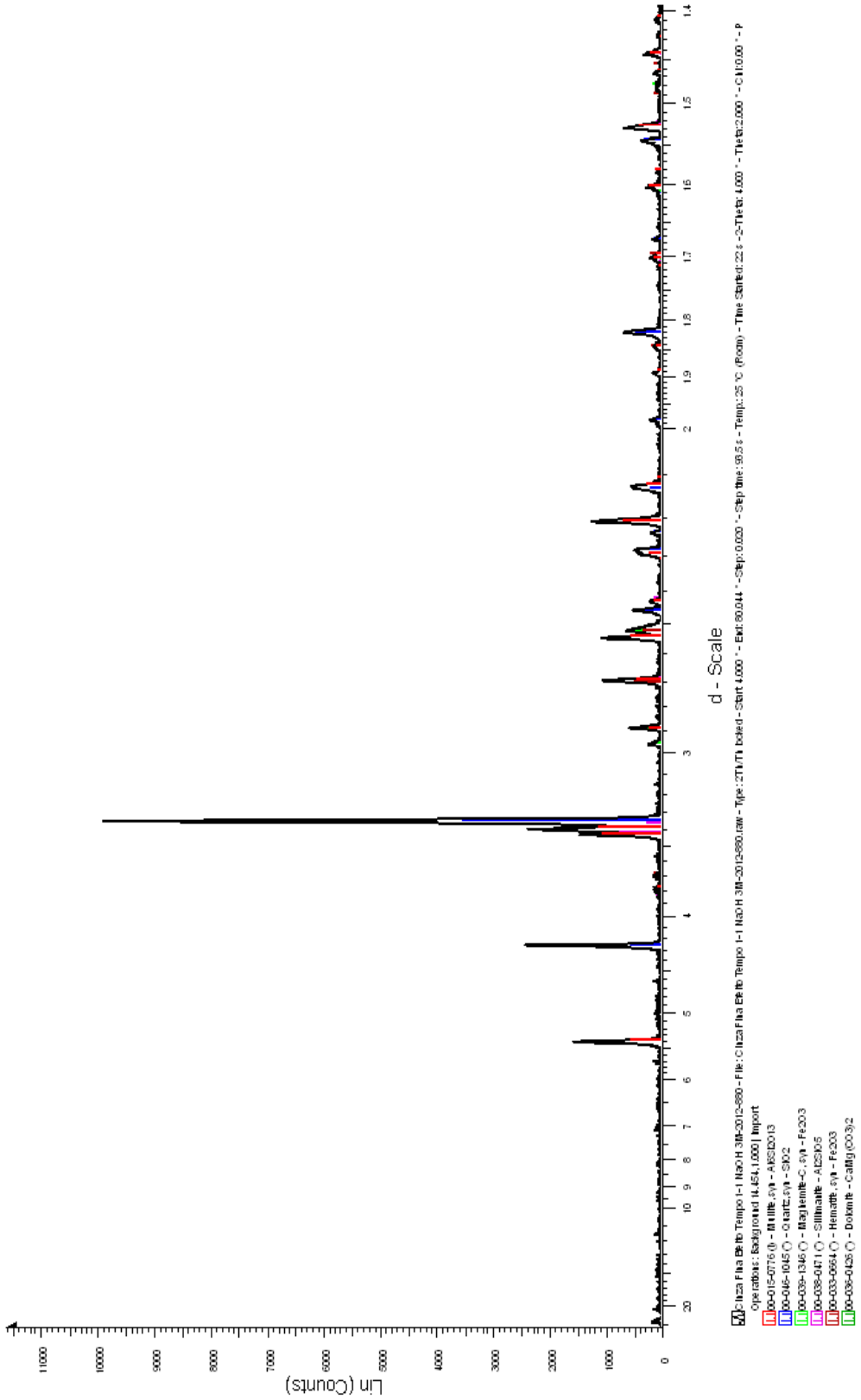


Figura I.32- Amostra 17

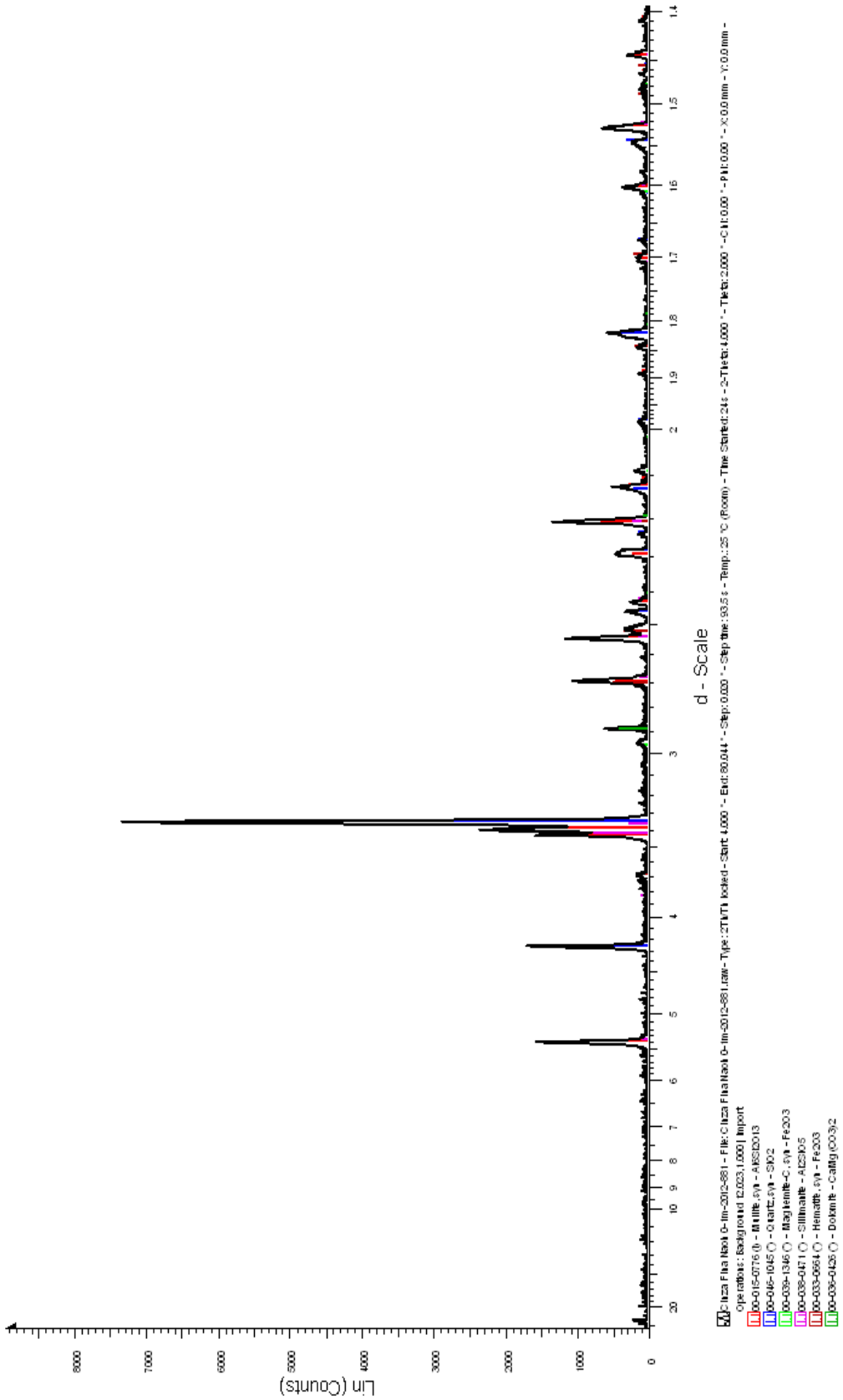


Figura I.33- Amostra 50

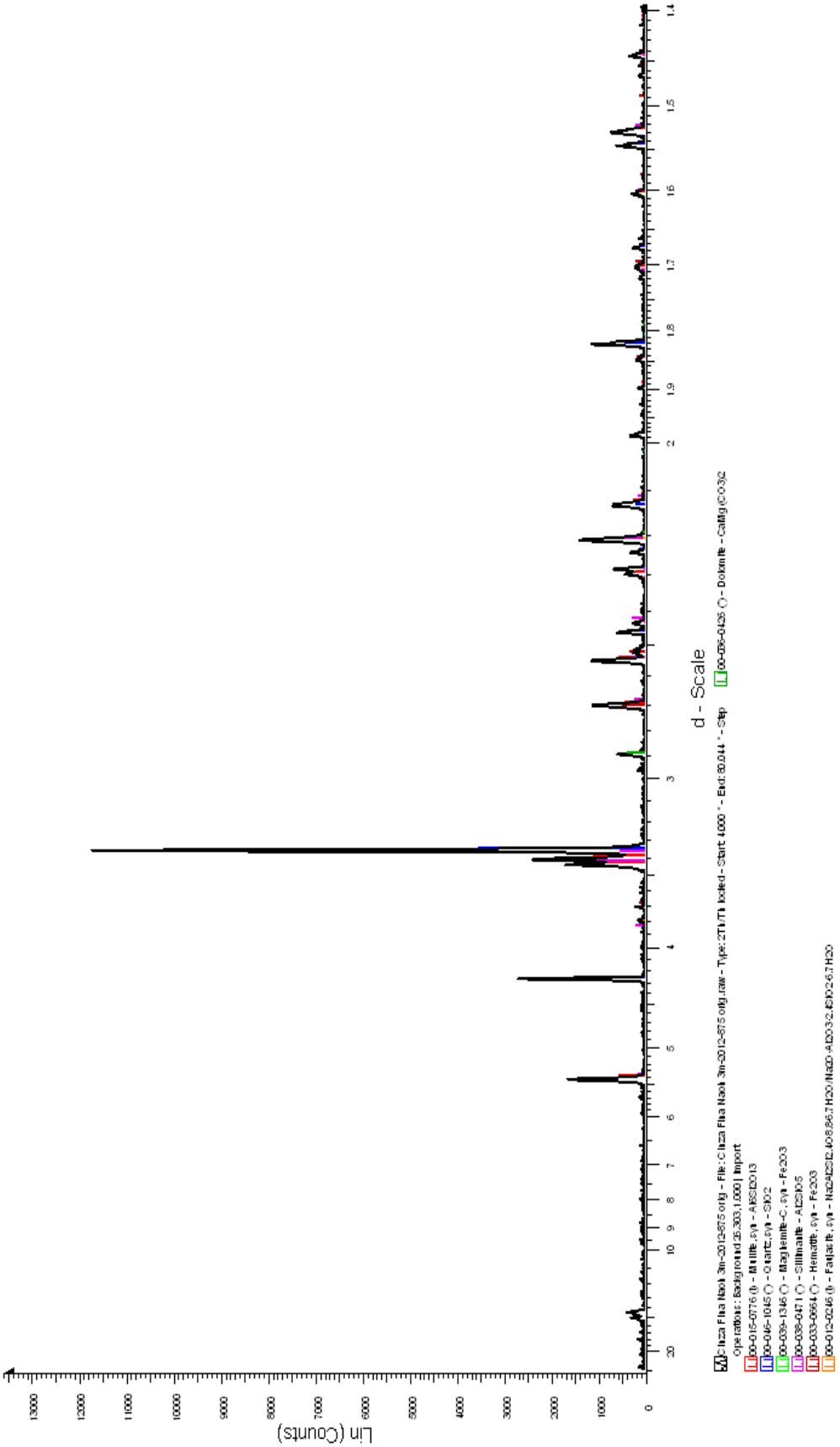


Figura I.34- Amostra 66

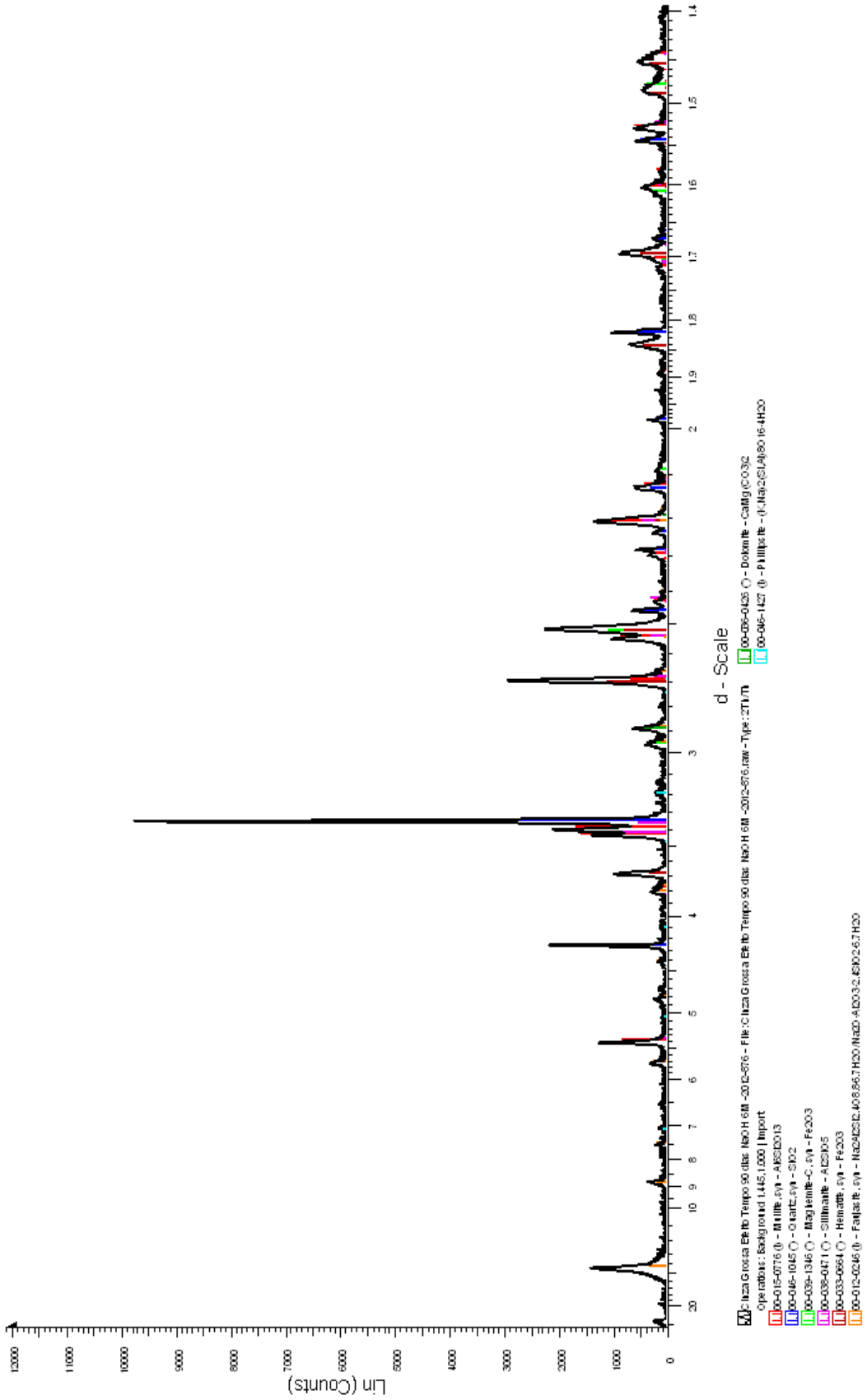


Figura I.35- Amostra 12

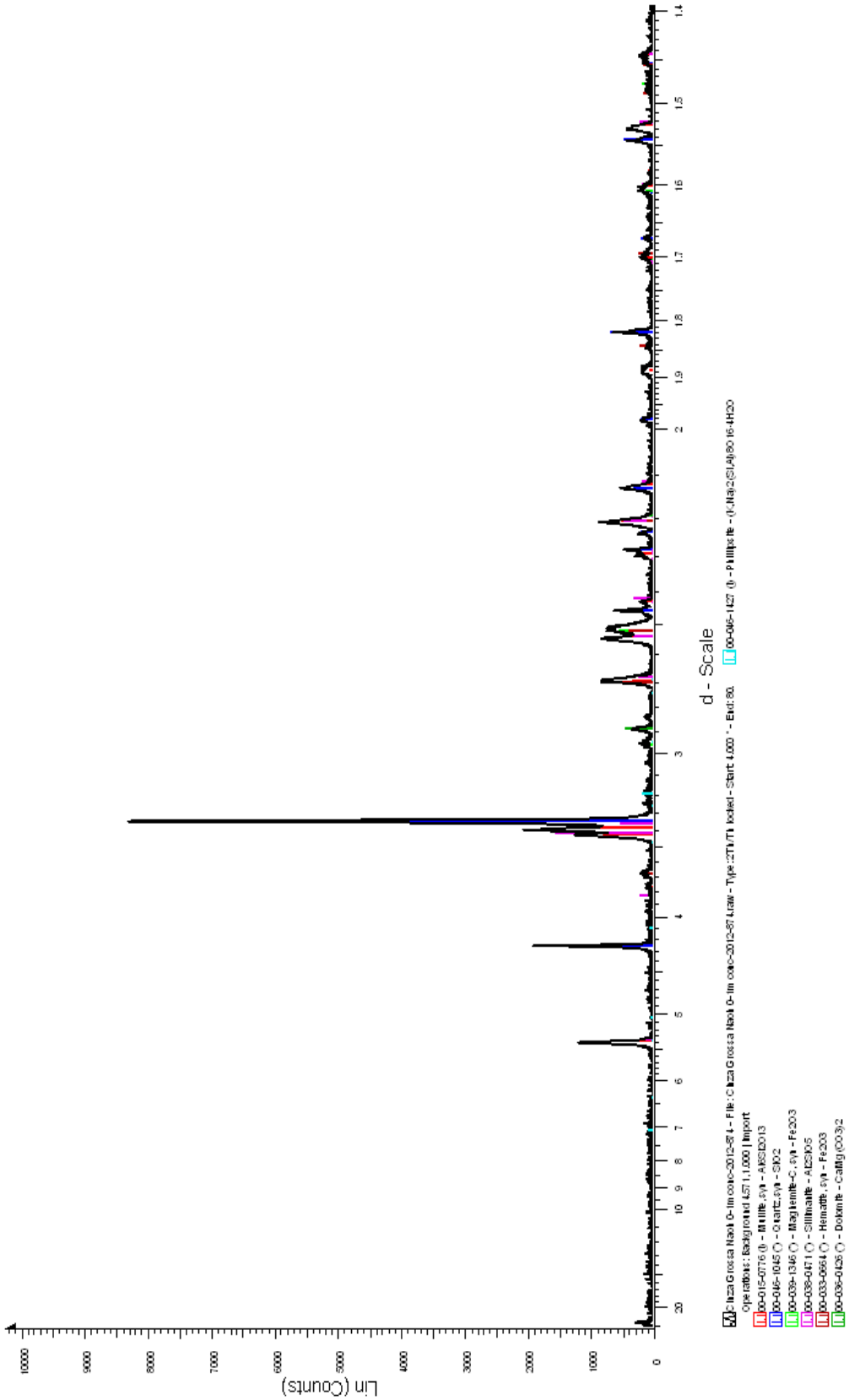


Figura I.36- Amostra 39

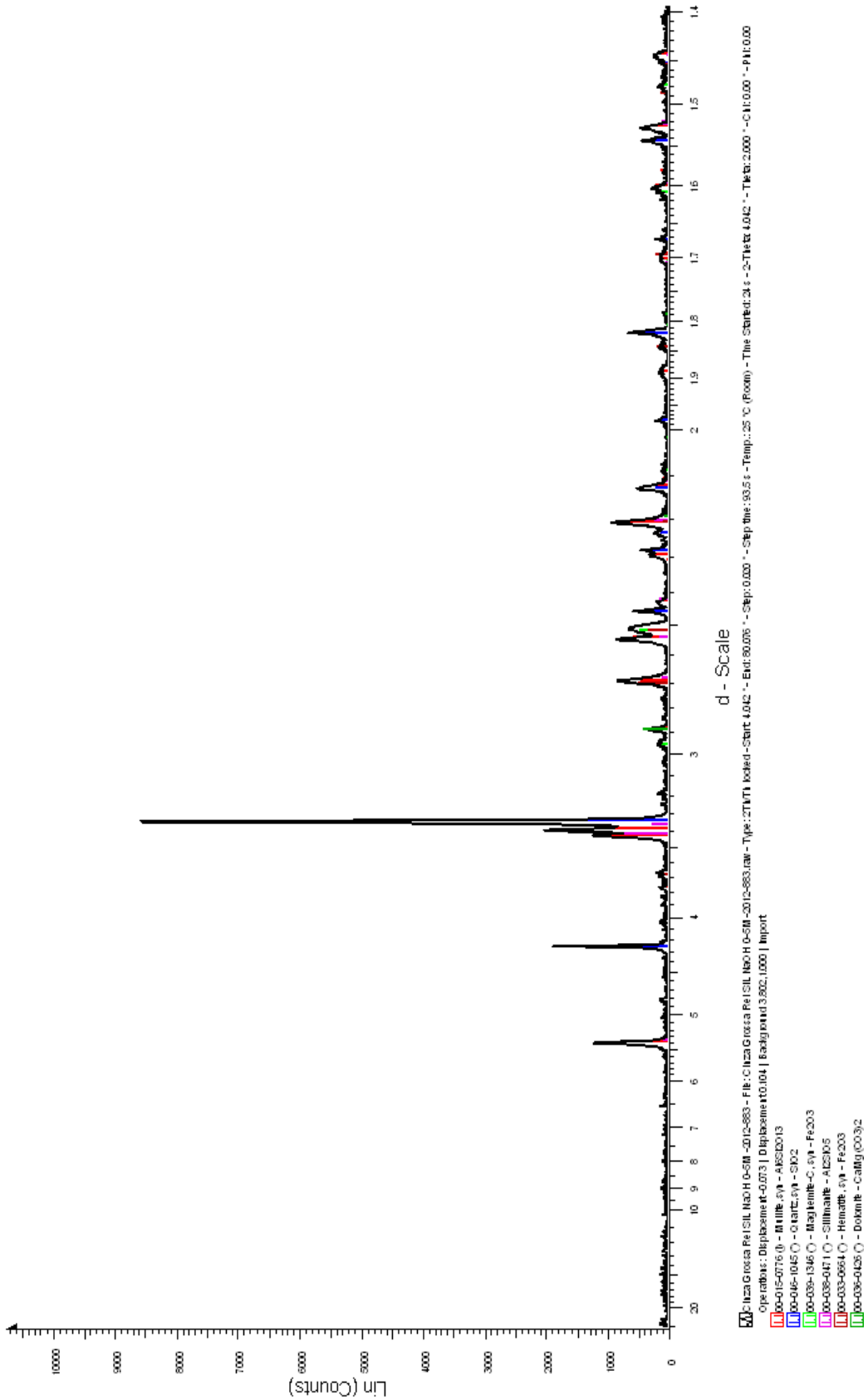


Figura I.37- Amostra 3

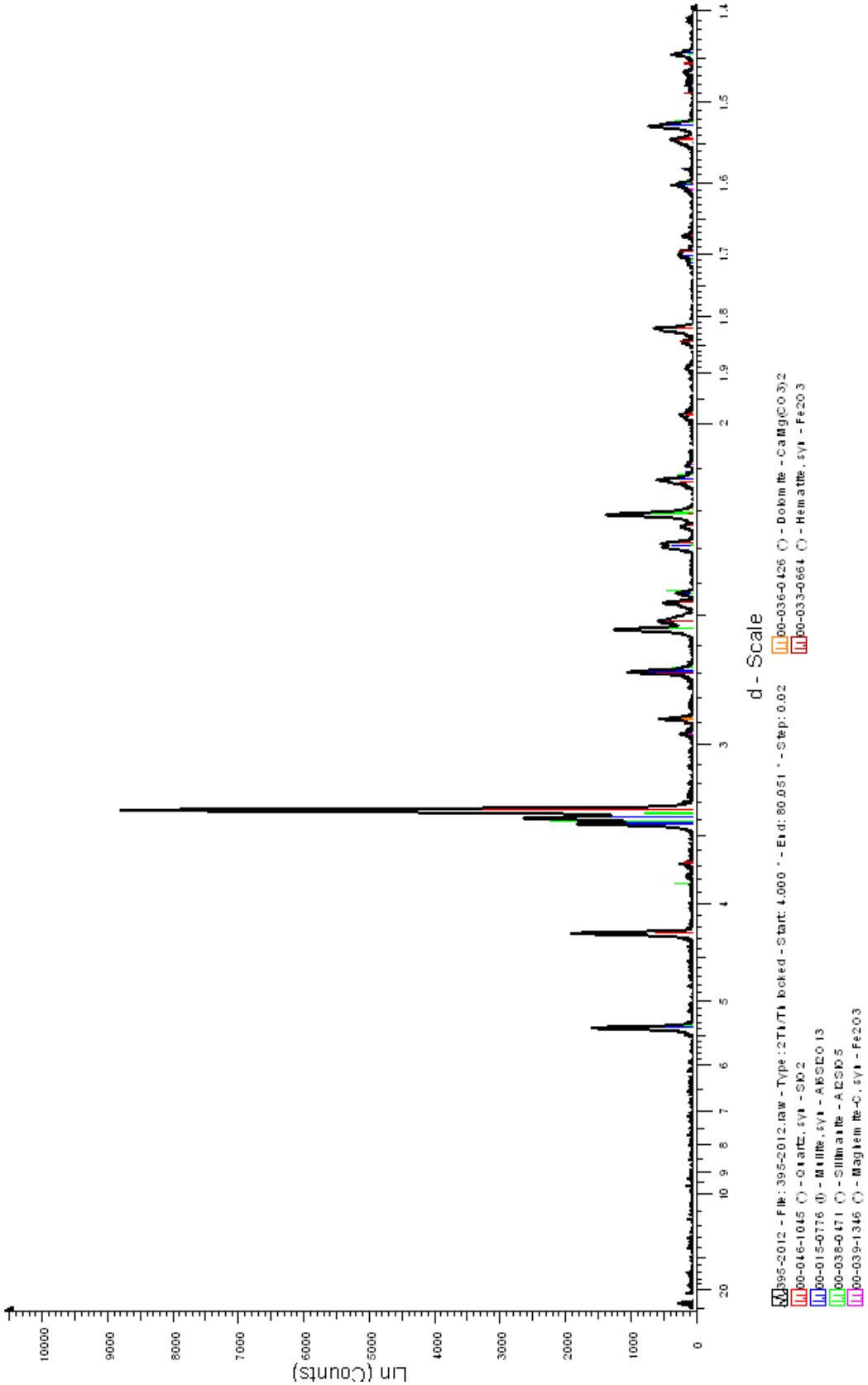


Figura I.38- Amostra 23

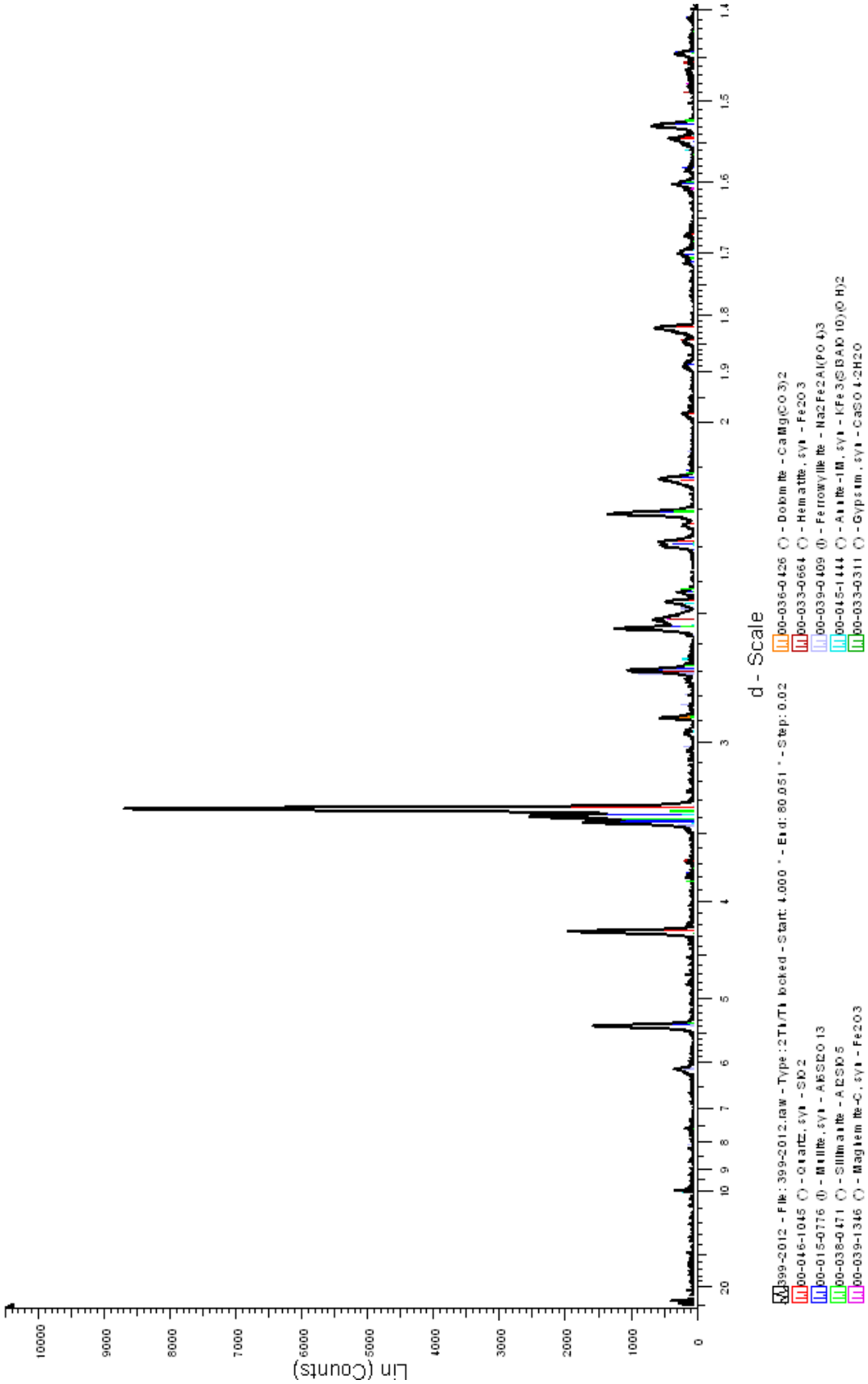


Figura I.39- Amostra 7

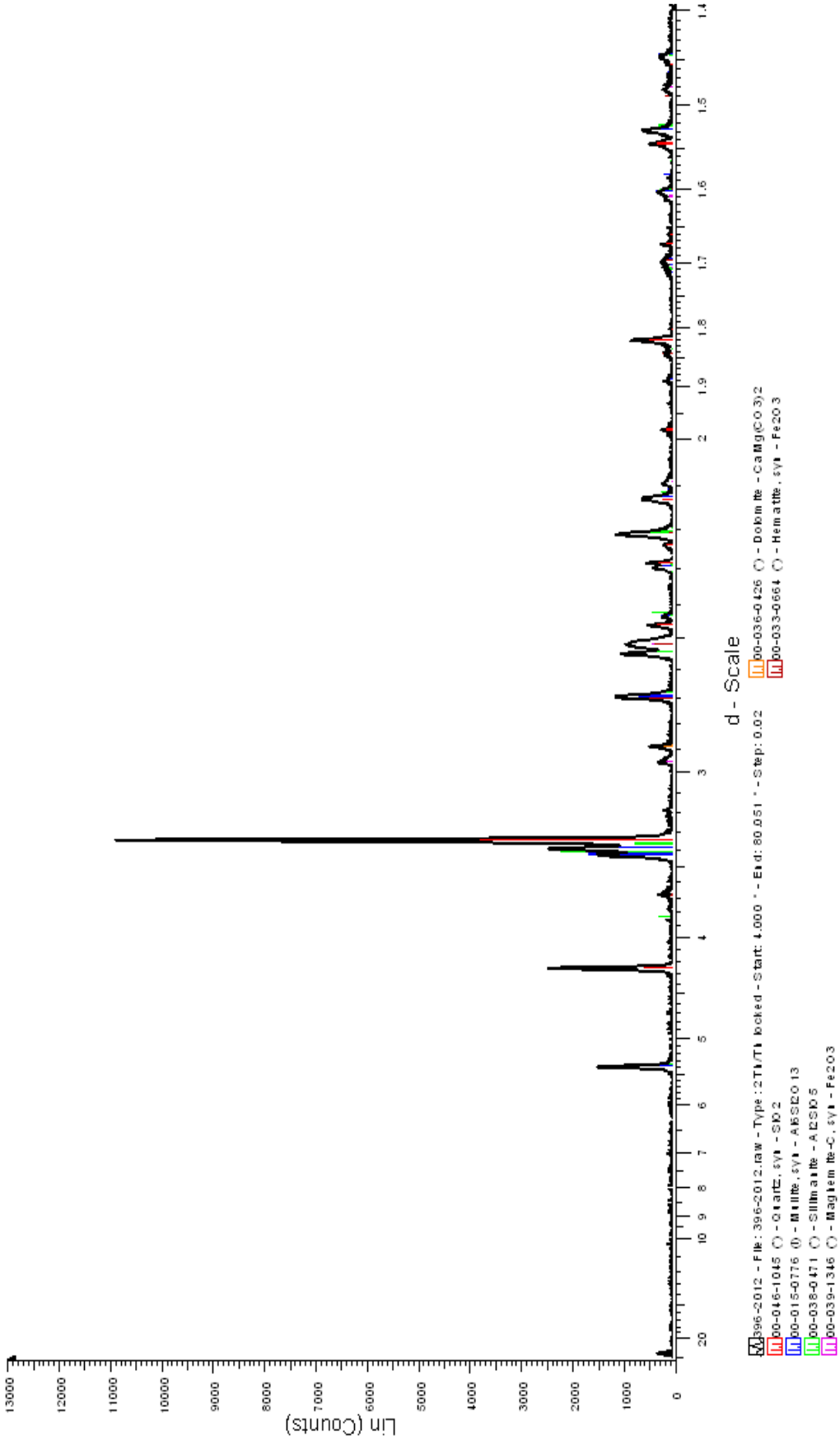


Figura I.40- Amostra 27

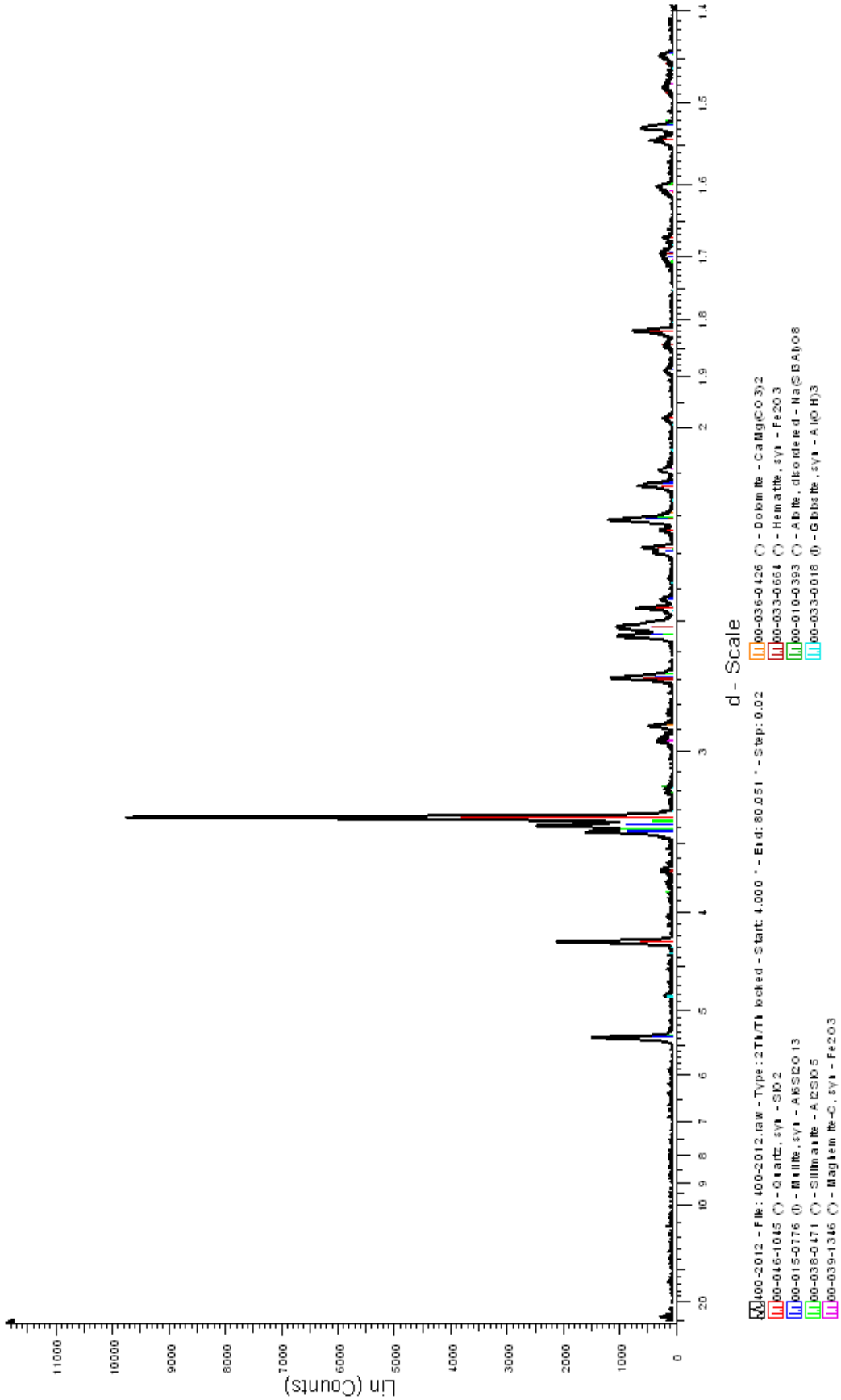


Figura I.41- Amostra 9

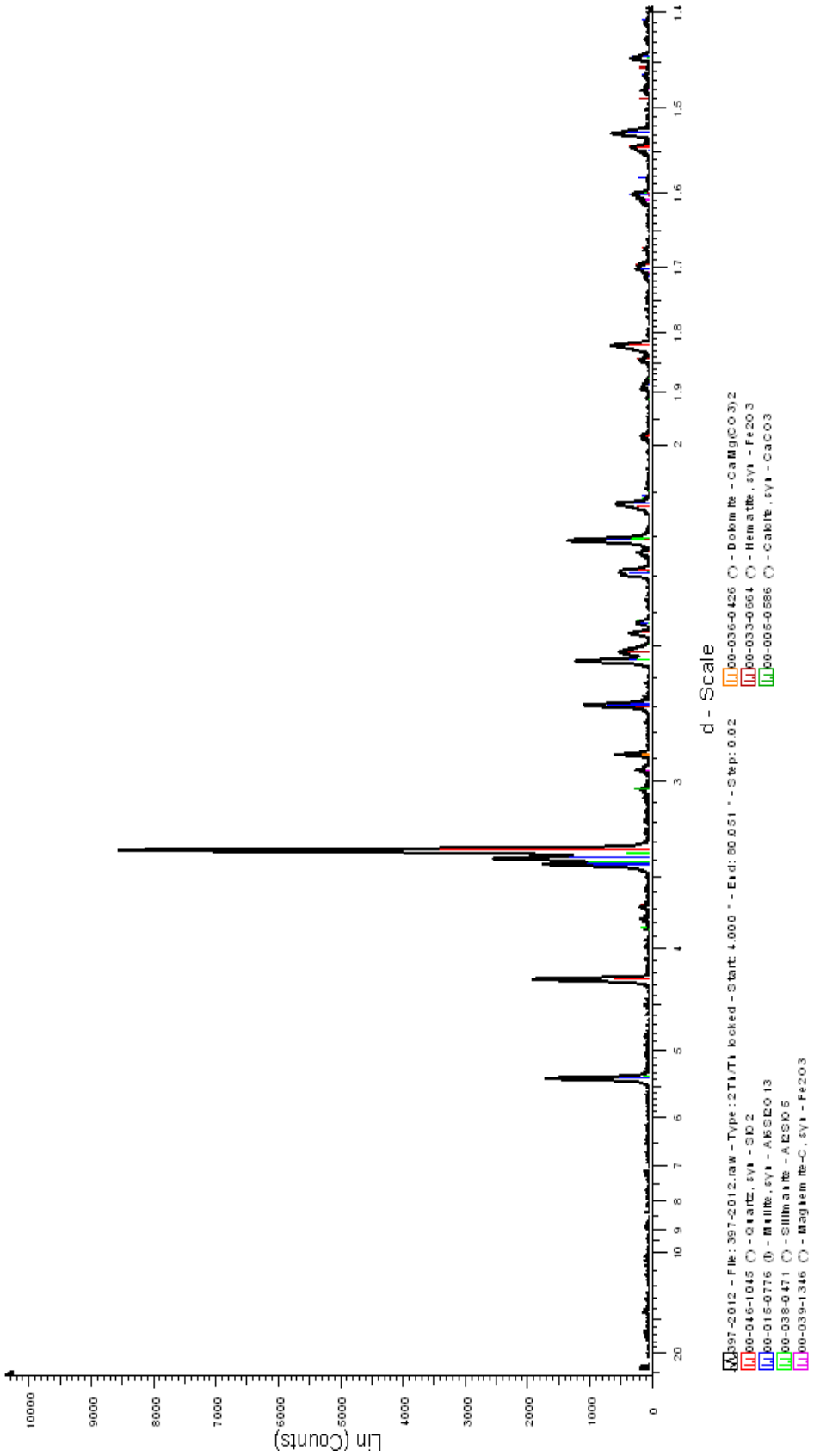


Figura I.42- Amostra 11

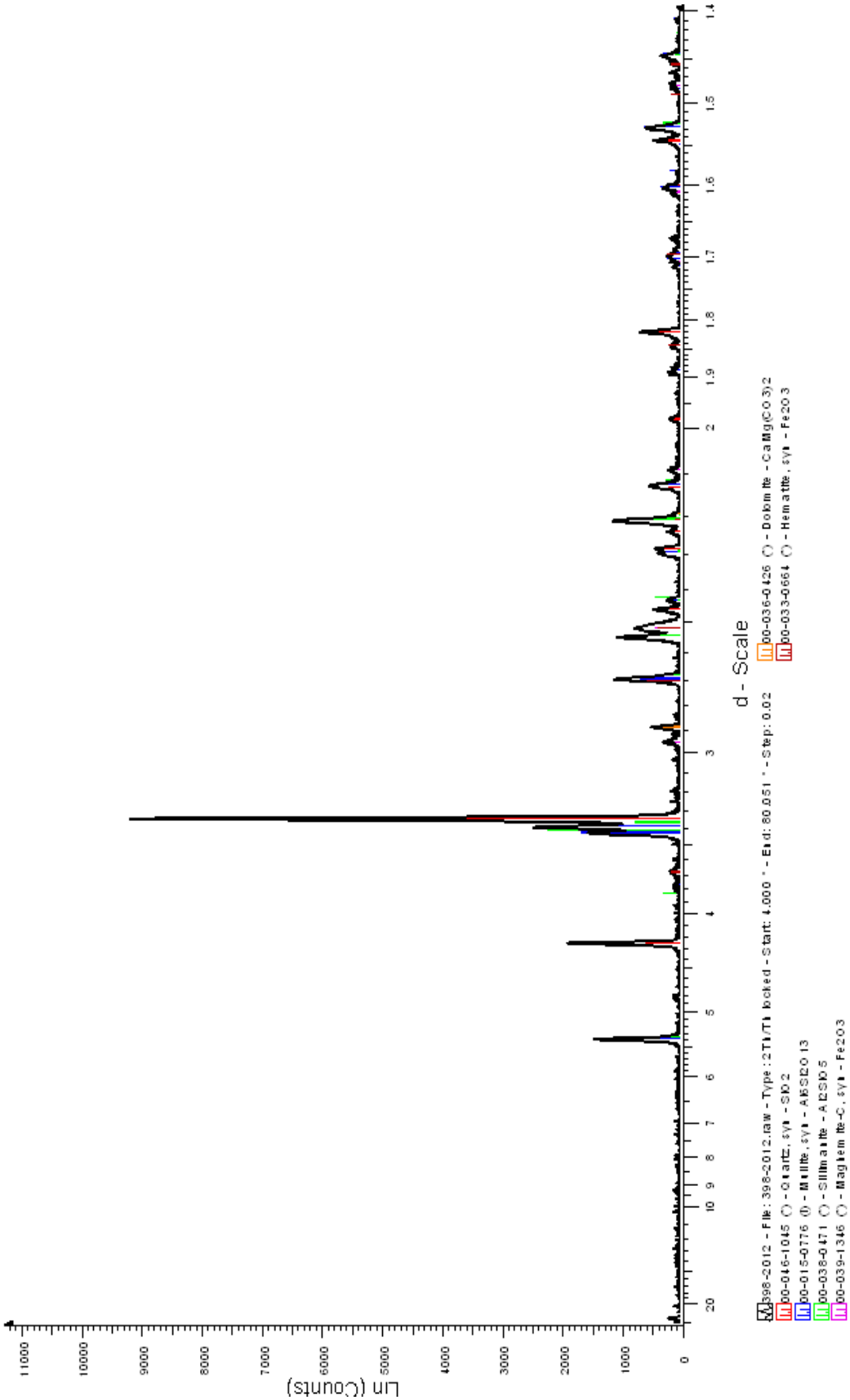


Figura I.43- Amostra 29

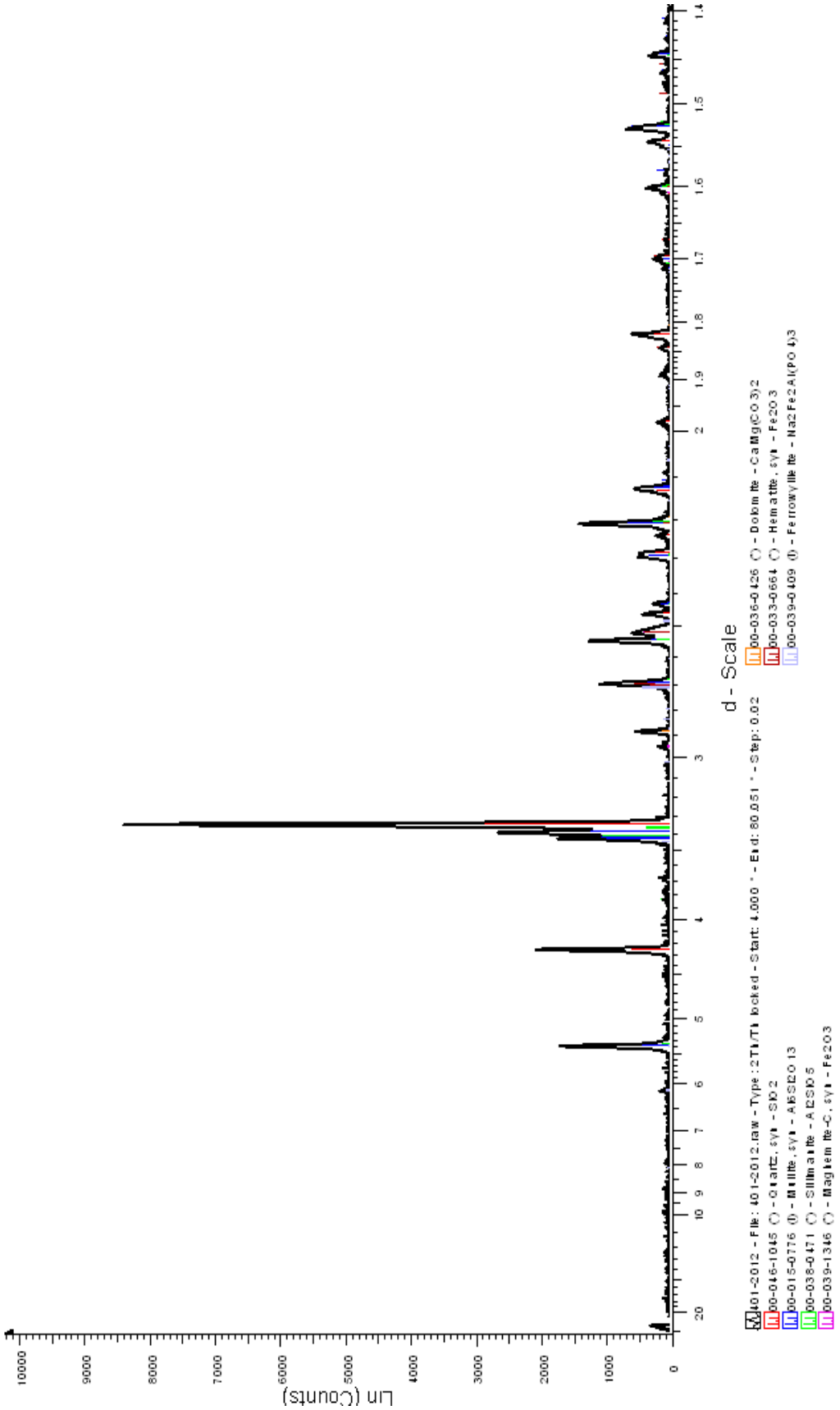


Figura I.44- Amostra 31

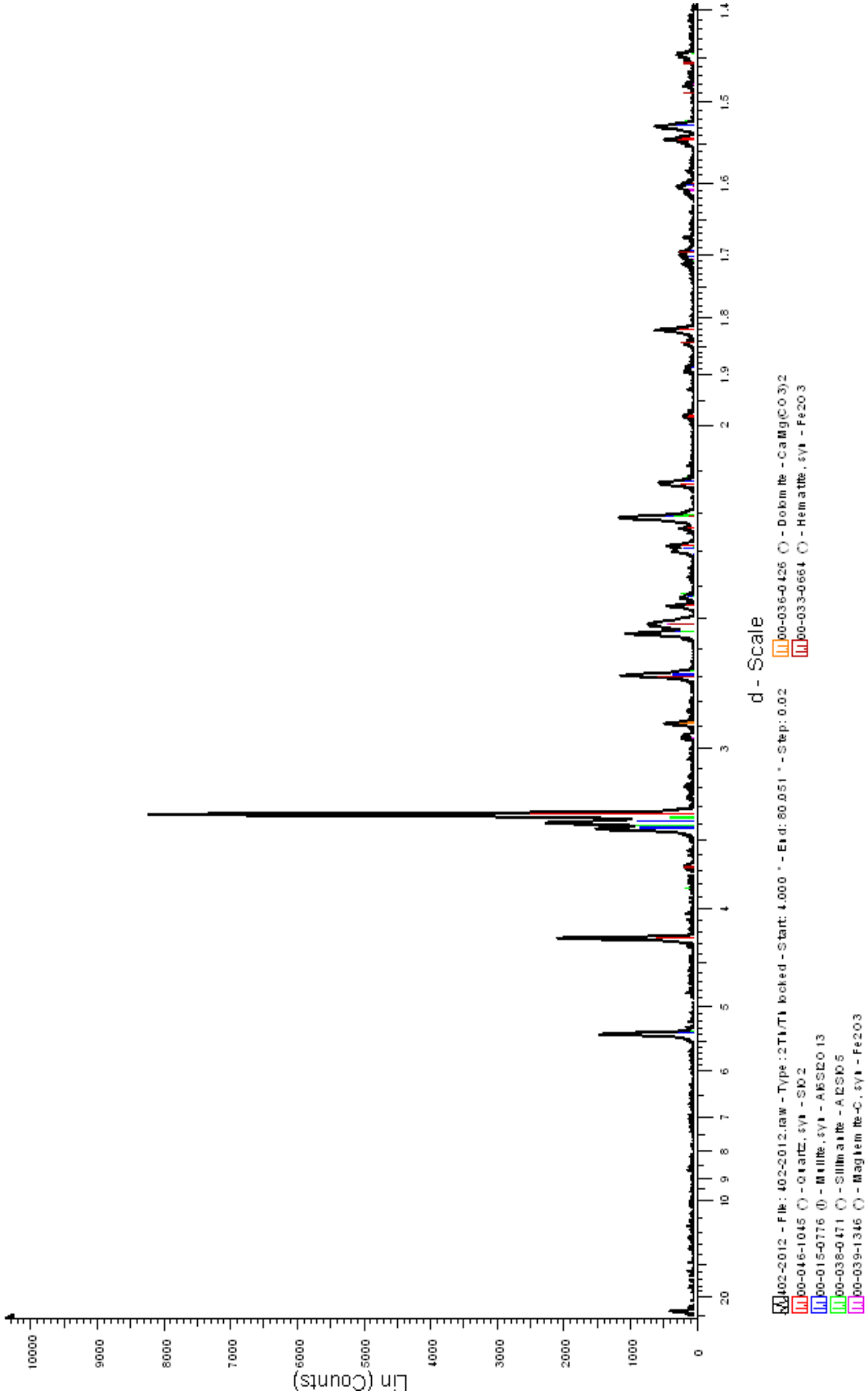


Figura I.45- Amostra 43

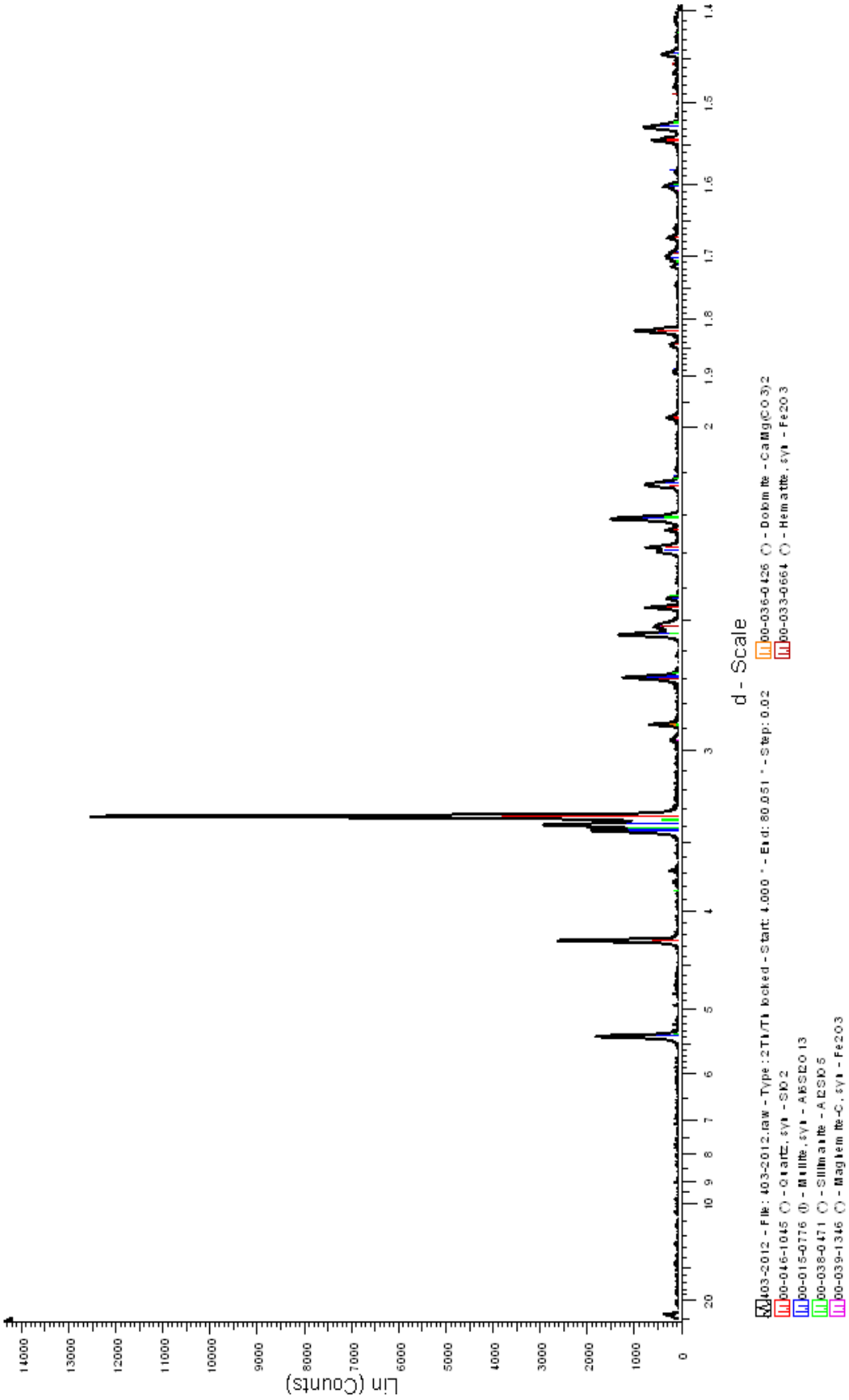


Figura I.46- Amostra 47

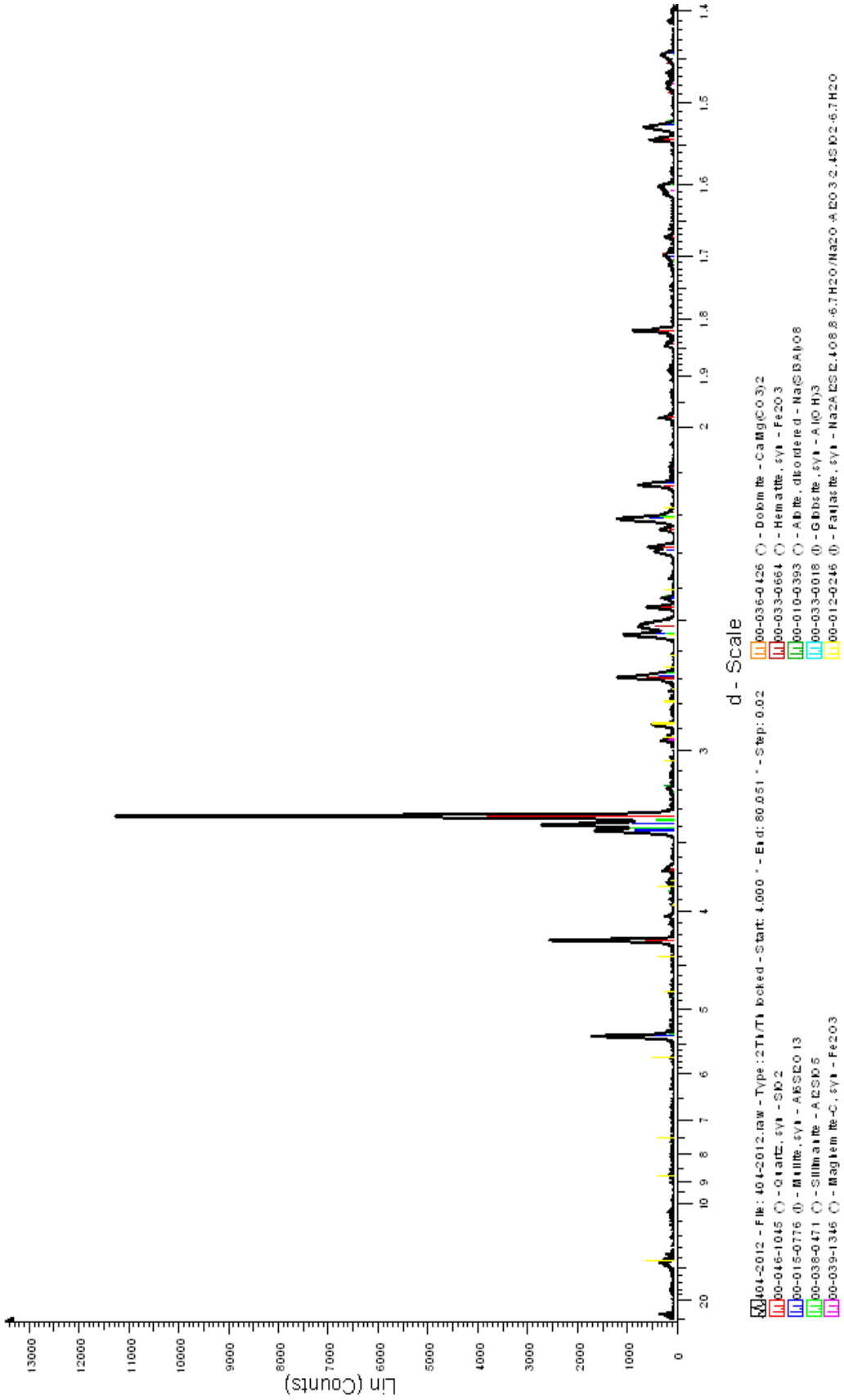


Figura I.47- Amostra 49

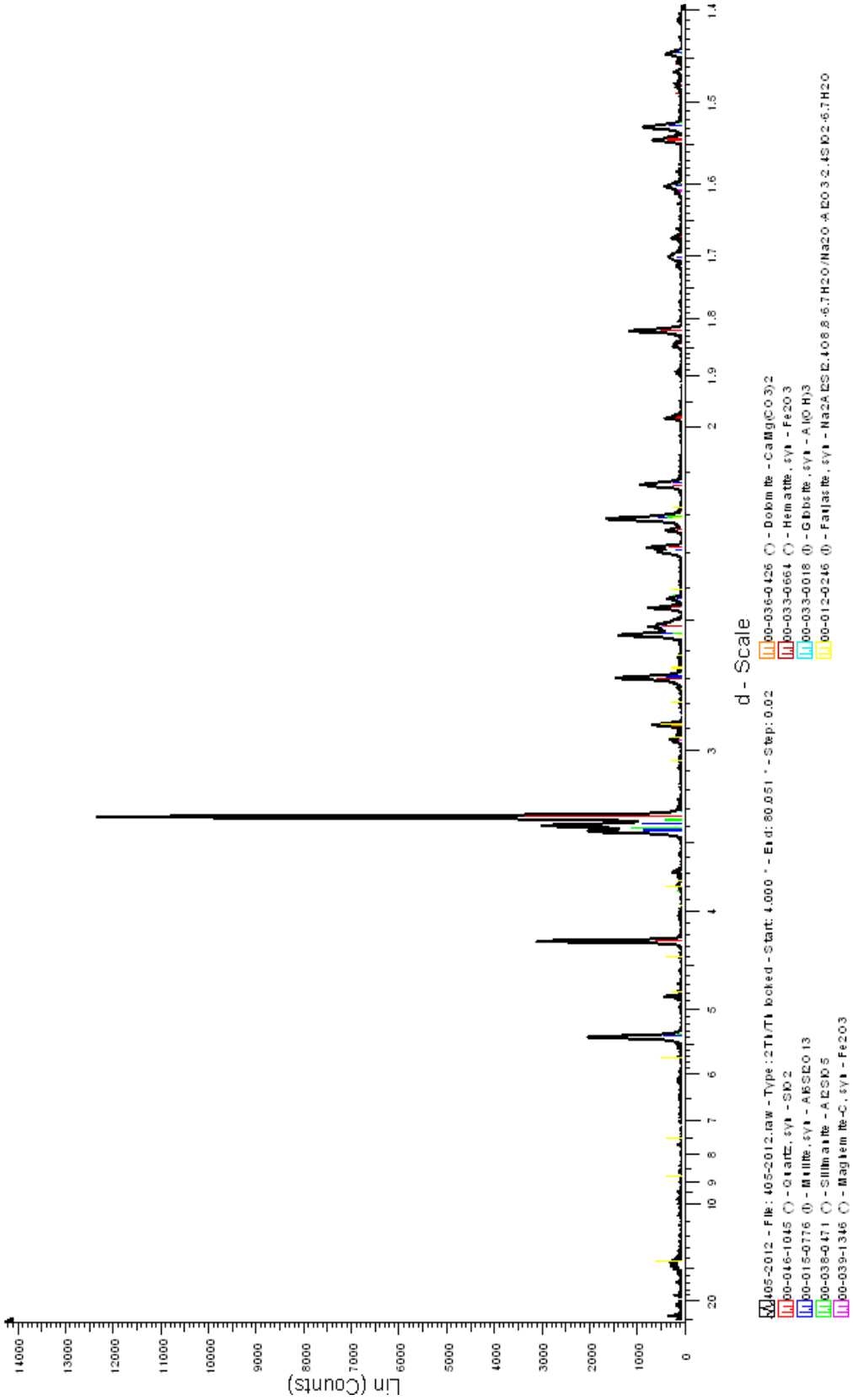


Figura I.48- Amostra 51

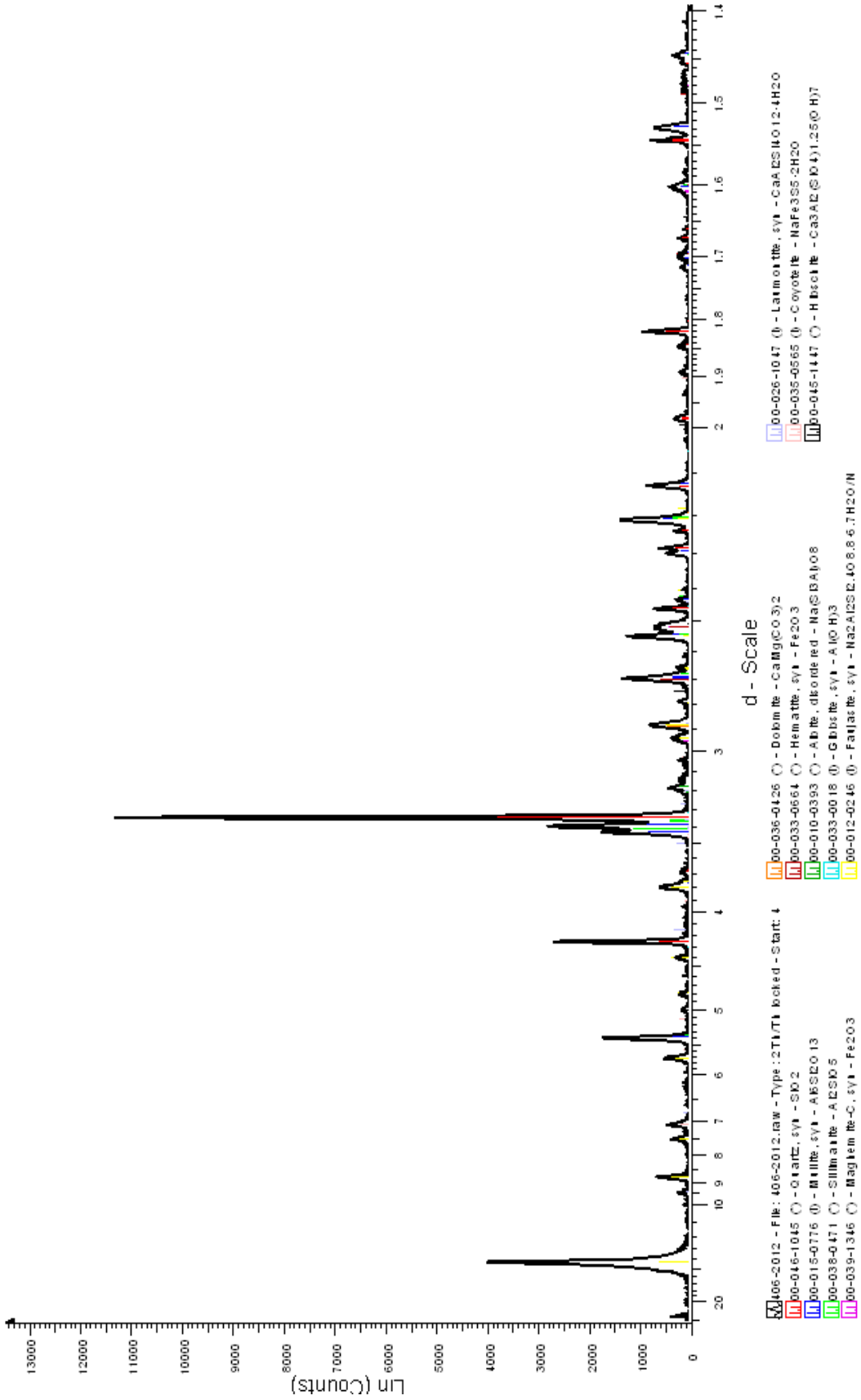


Figura I.49- Amostra 63

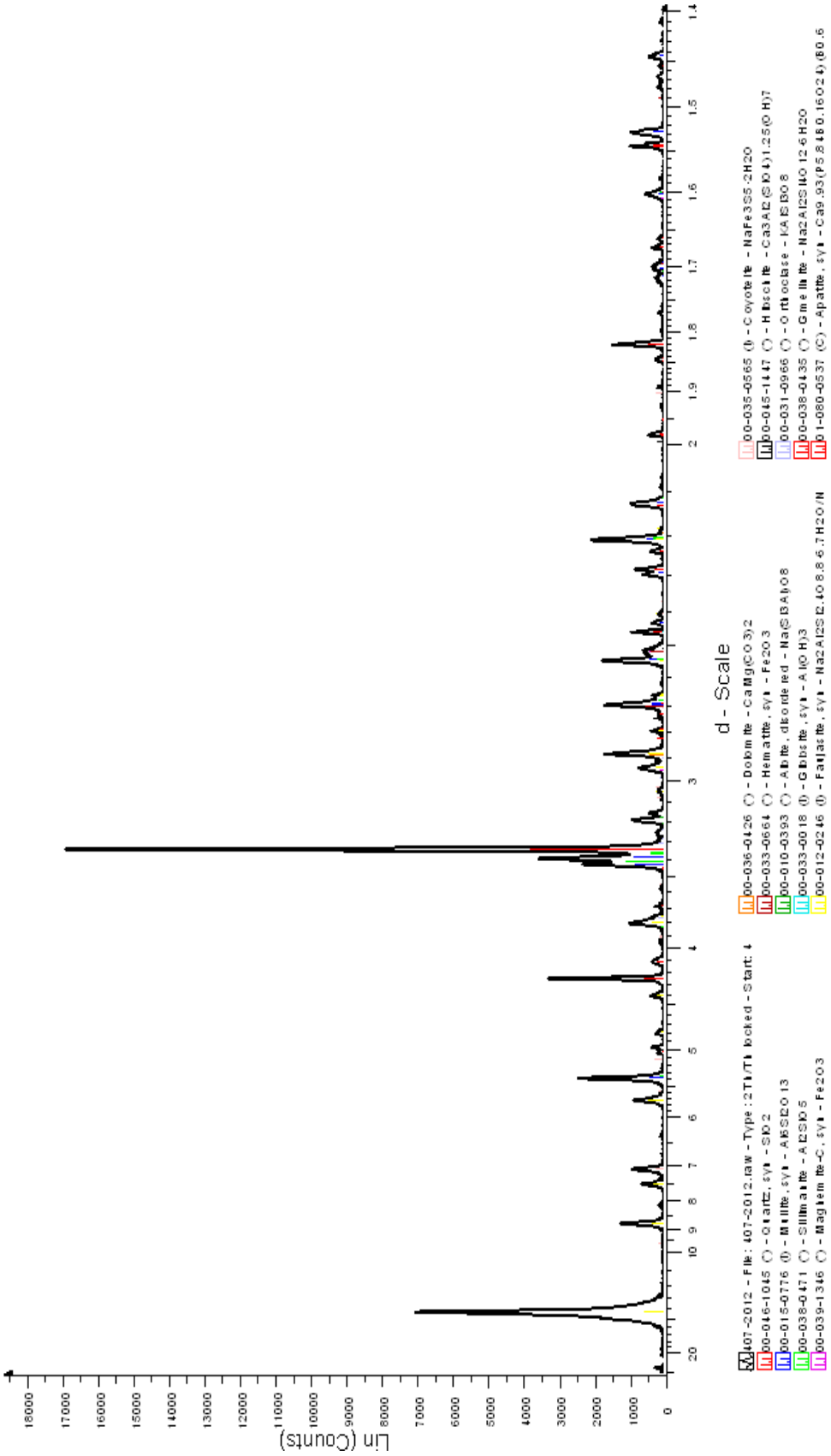


Figura I.50- Amostra 67

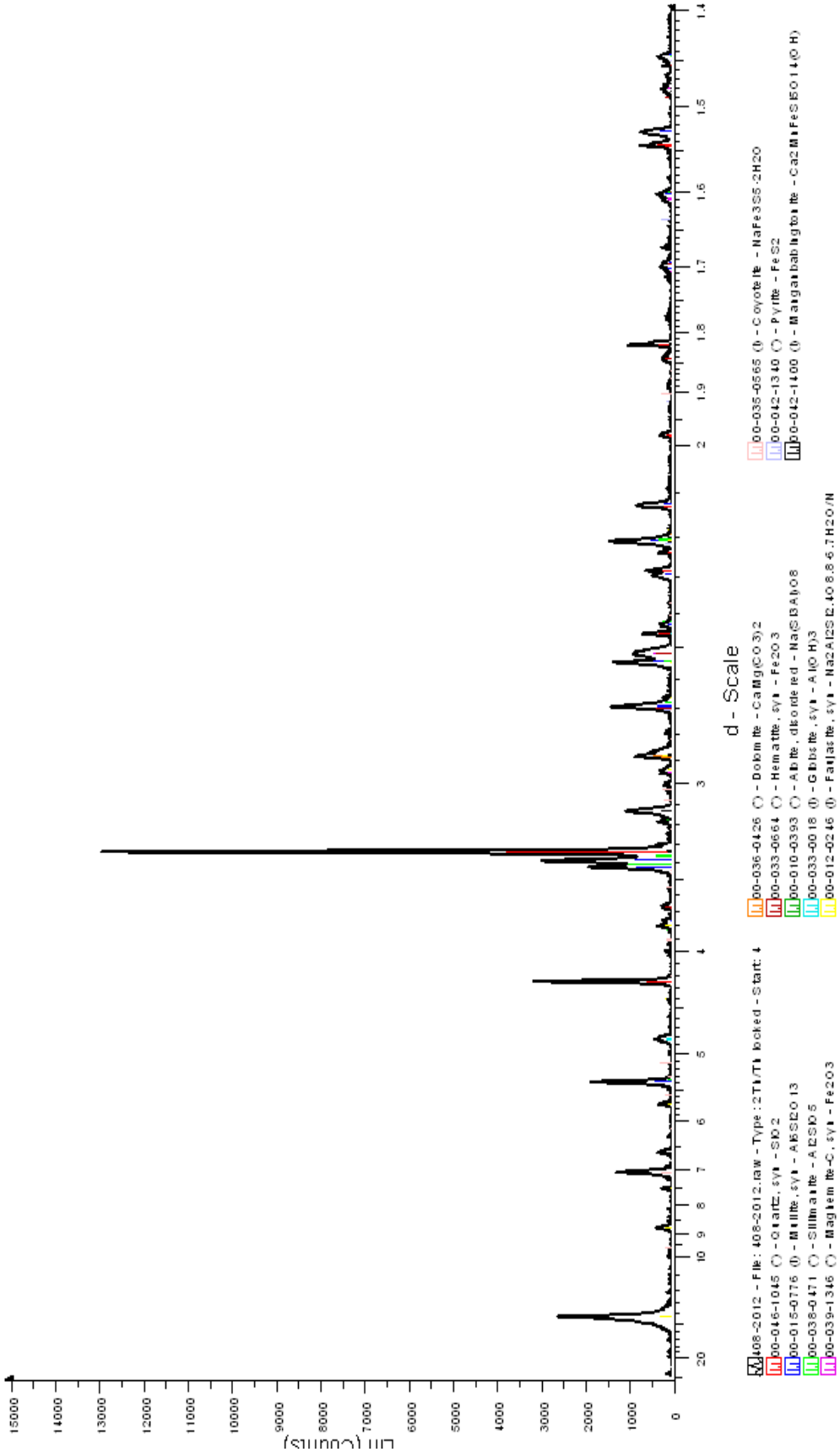


Figura I.51- Amostra 69

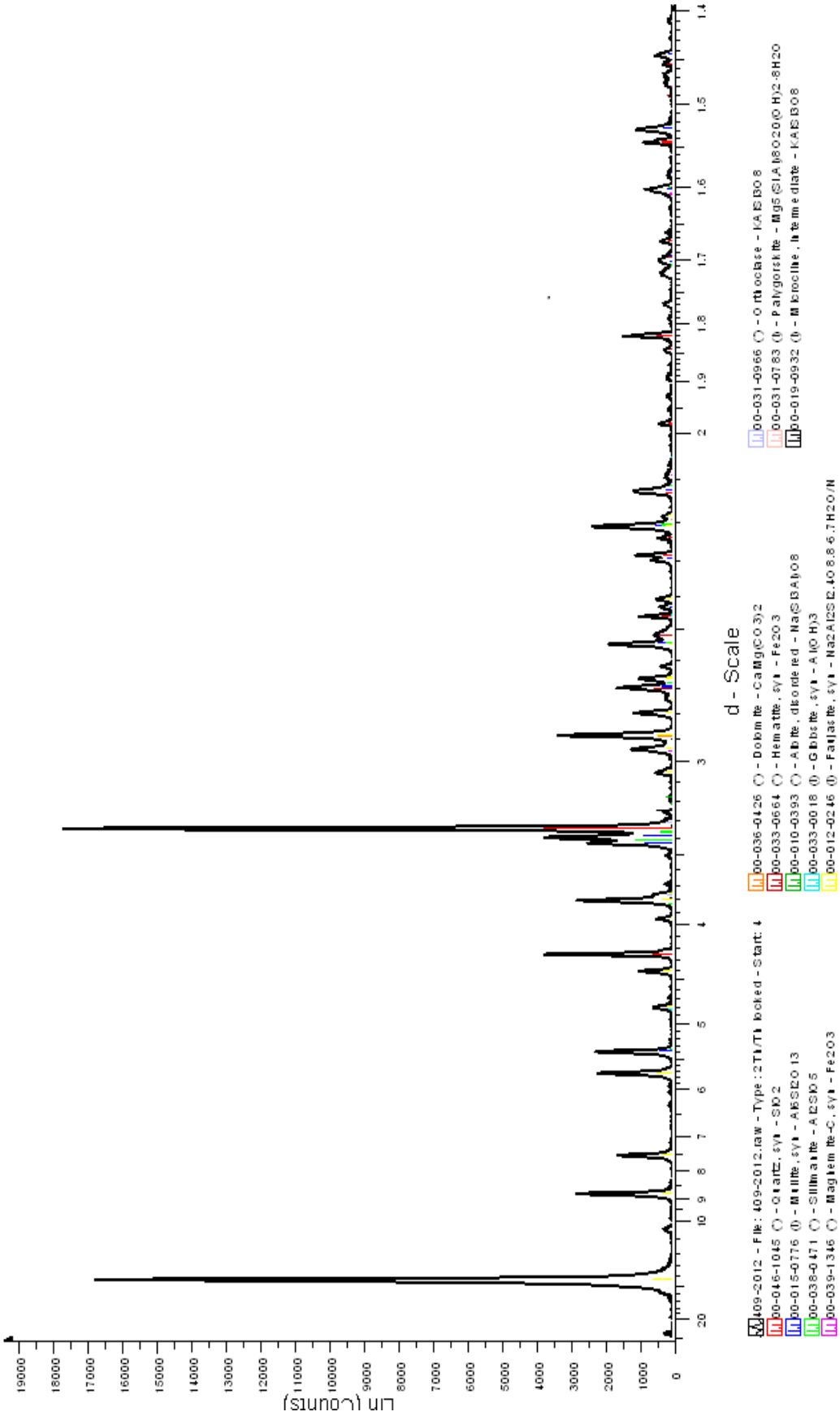


Figura I.52- Amostra 71

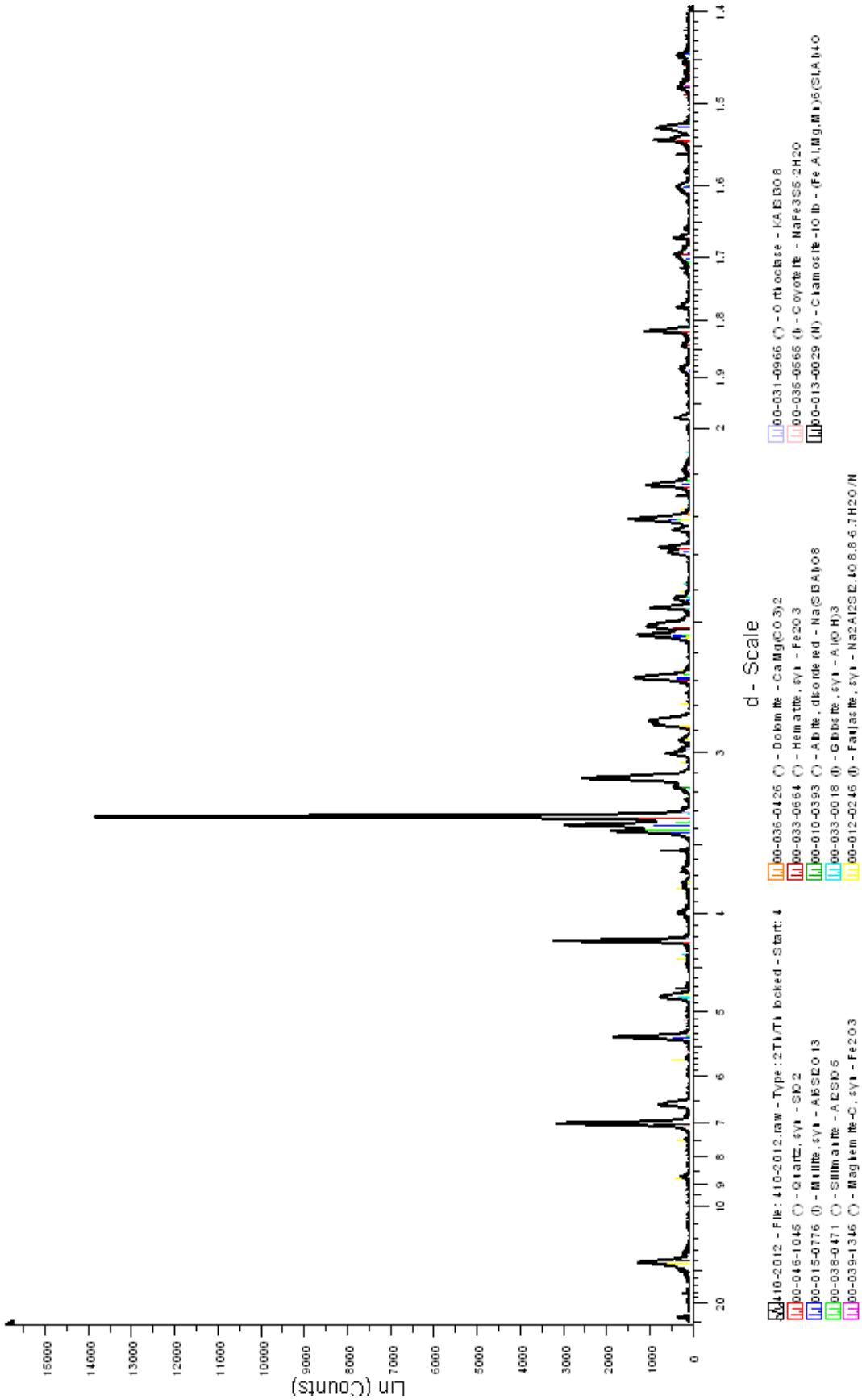


Figura I.53- Amostra 25

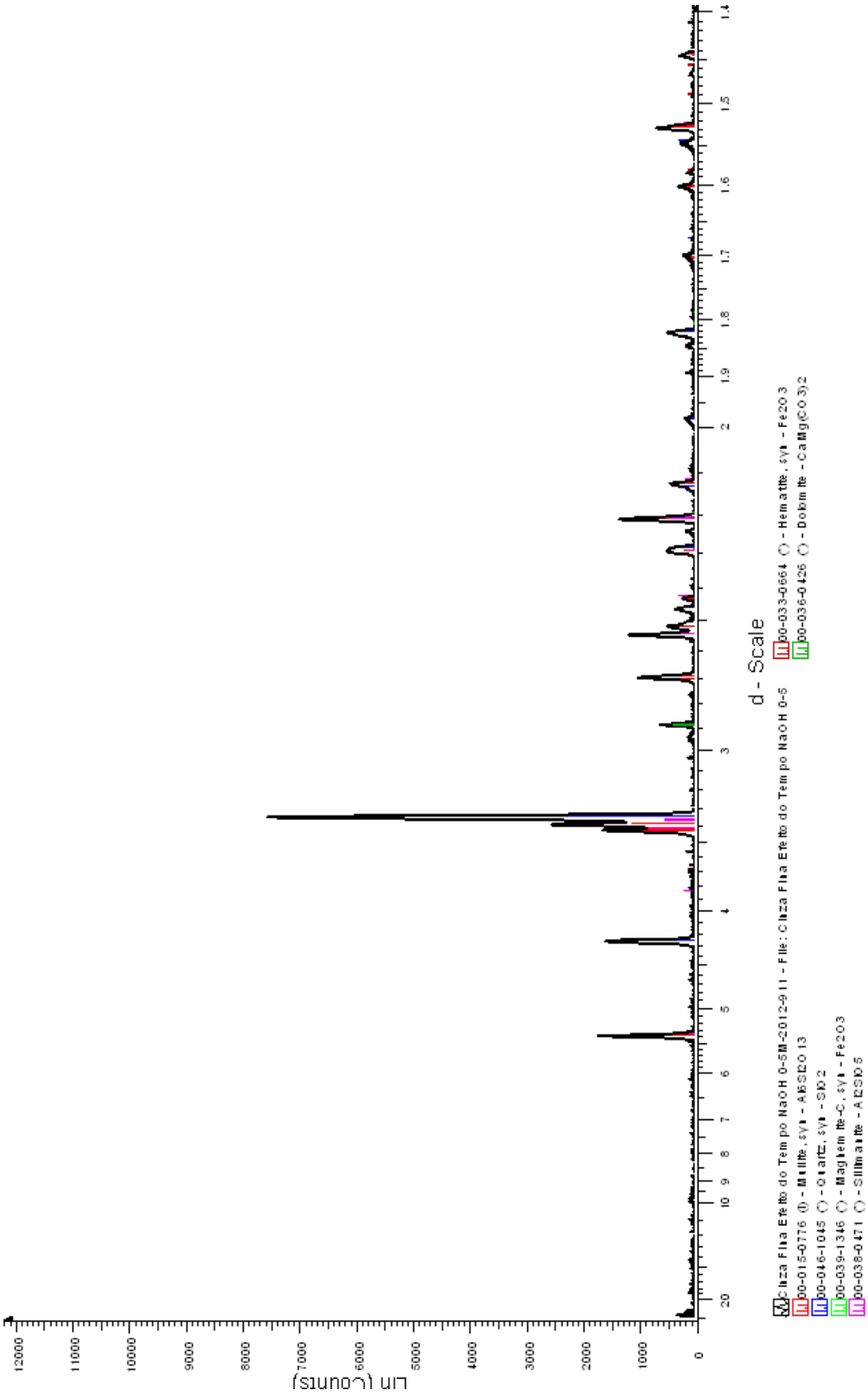


Figura I.55- Amostra 8

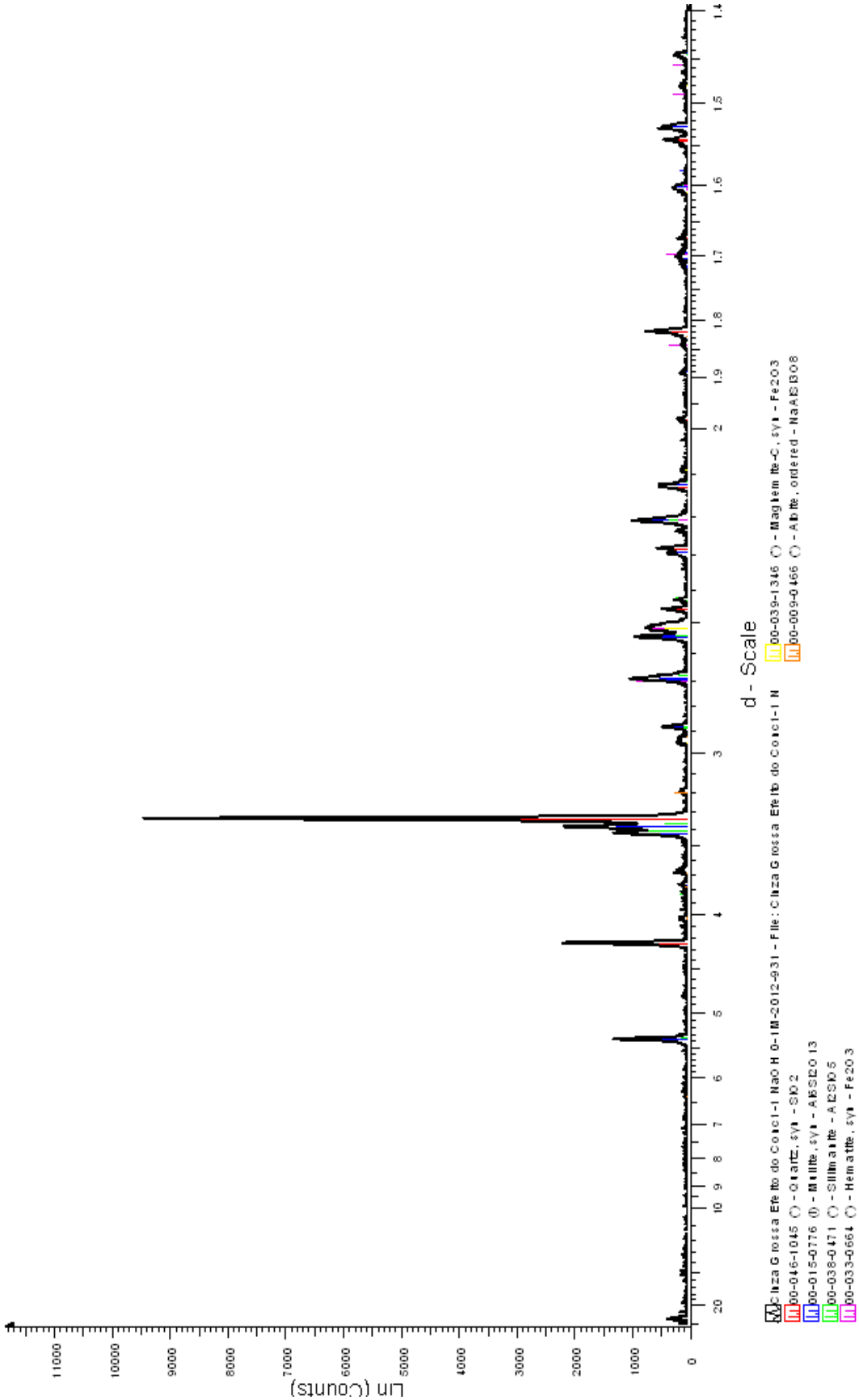


Figura I.56- Amostra 48

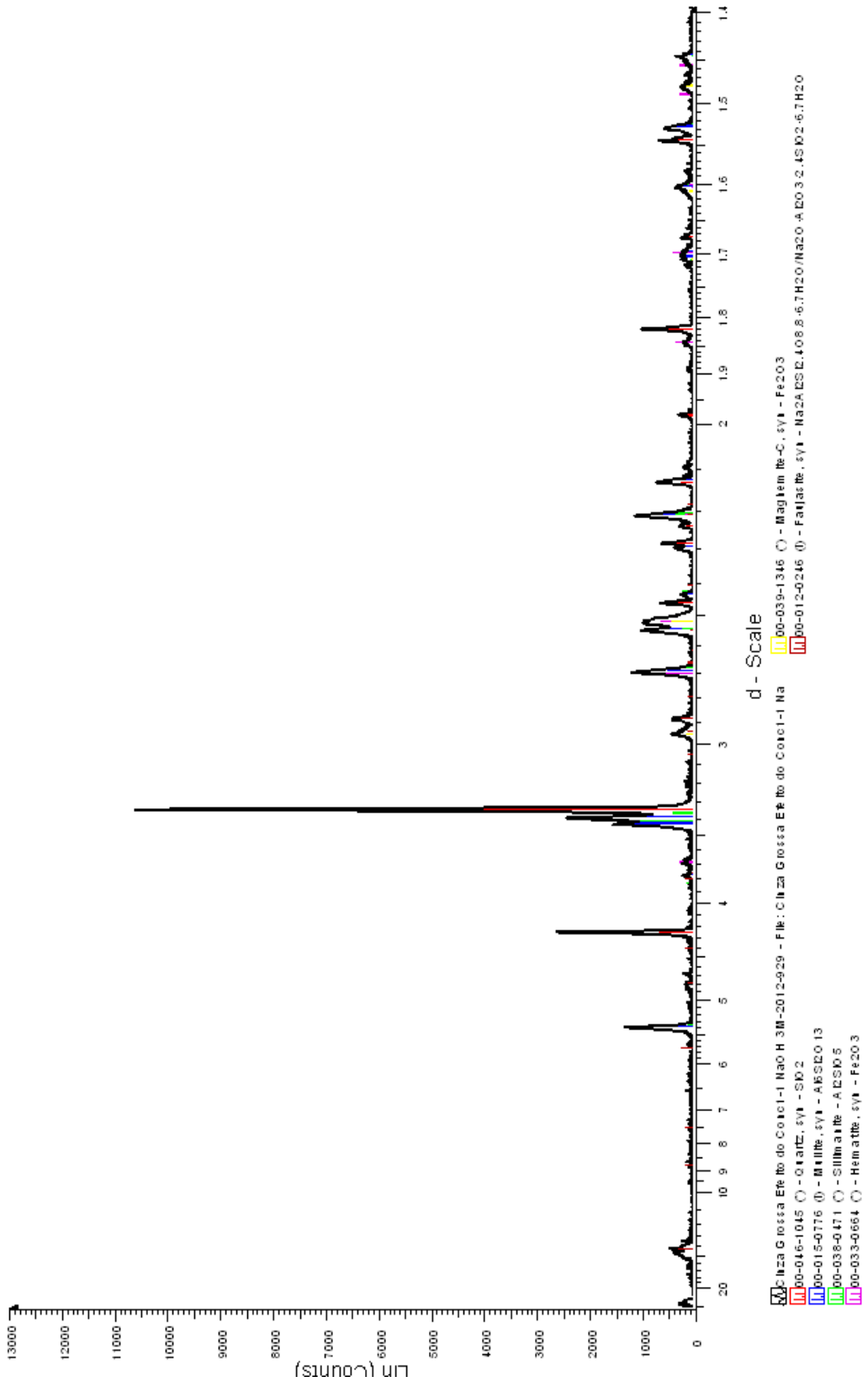


Figura I.57- Amostra 28

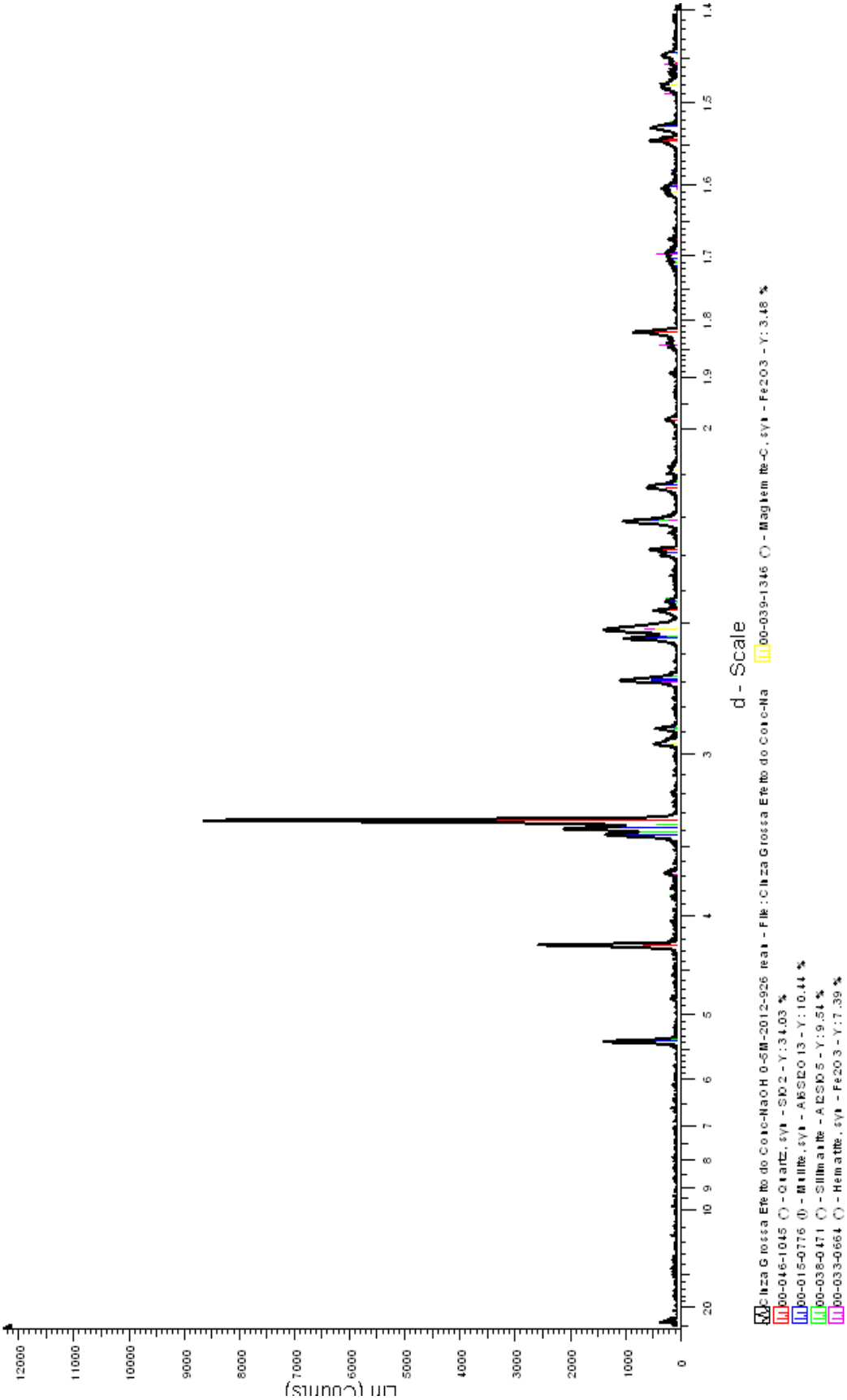


Figura I.58- Amostra 35

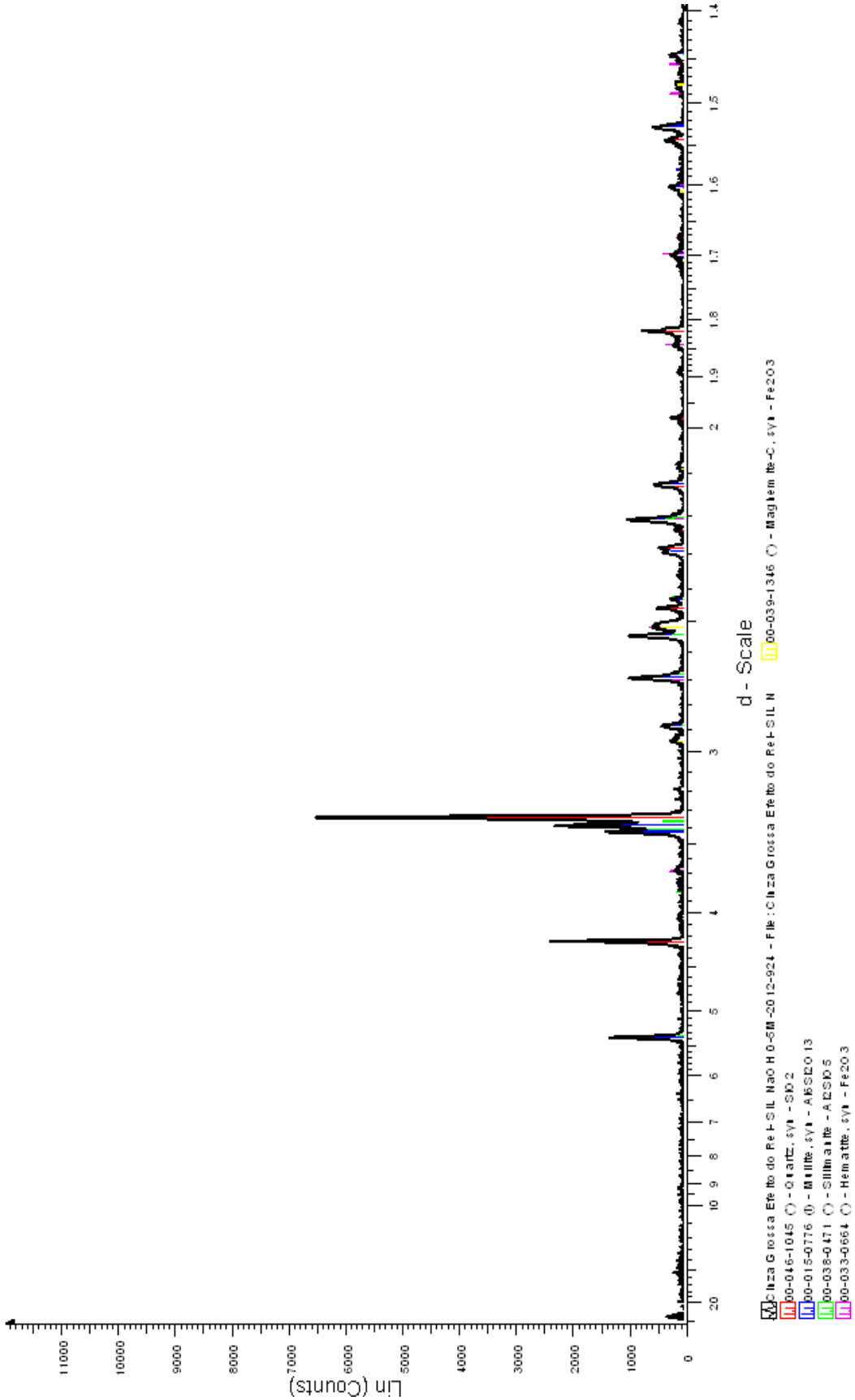


Figura I.59- Amostra 75

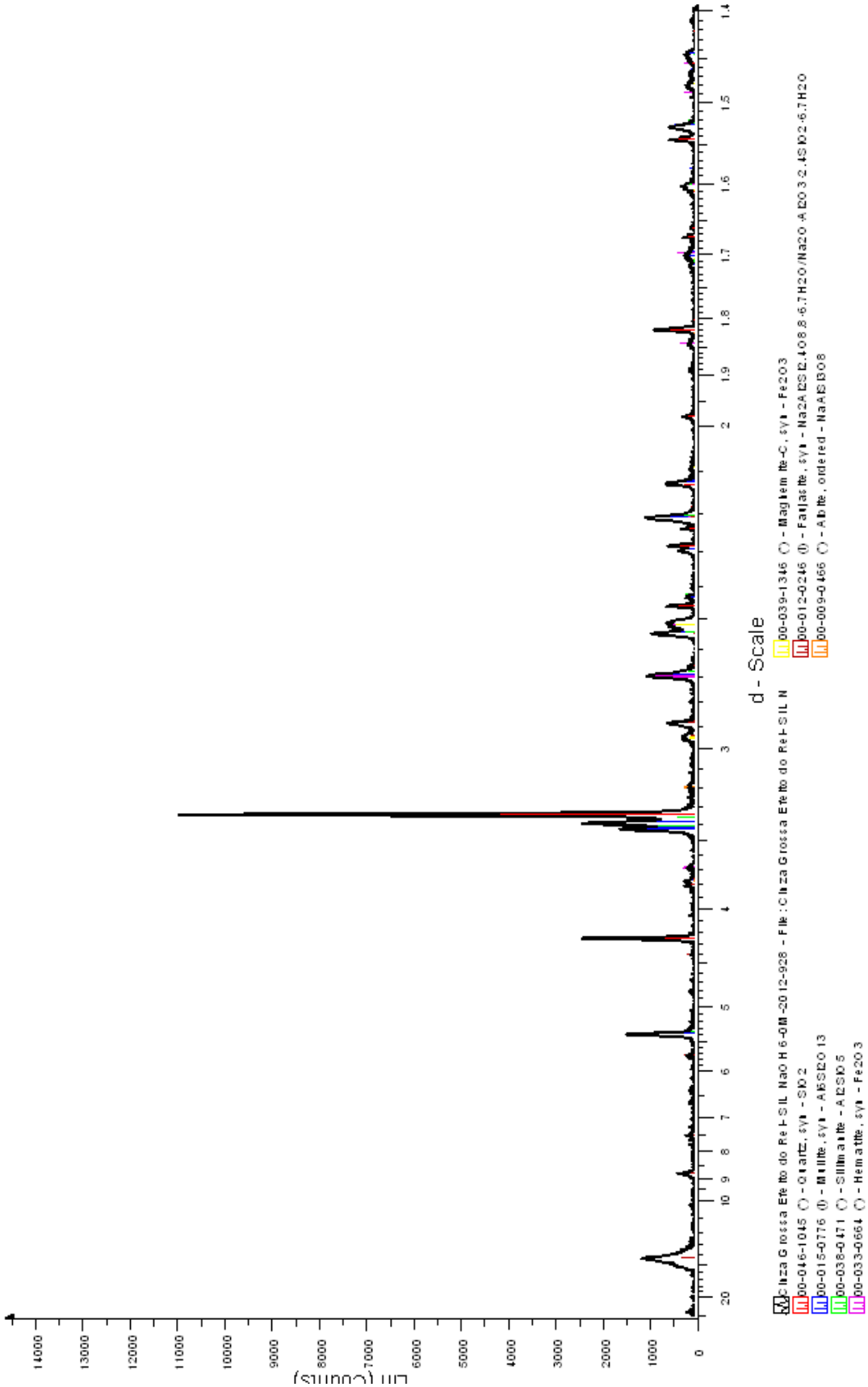


Figura I.60- Amostra 59

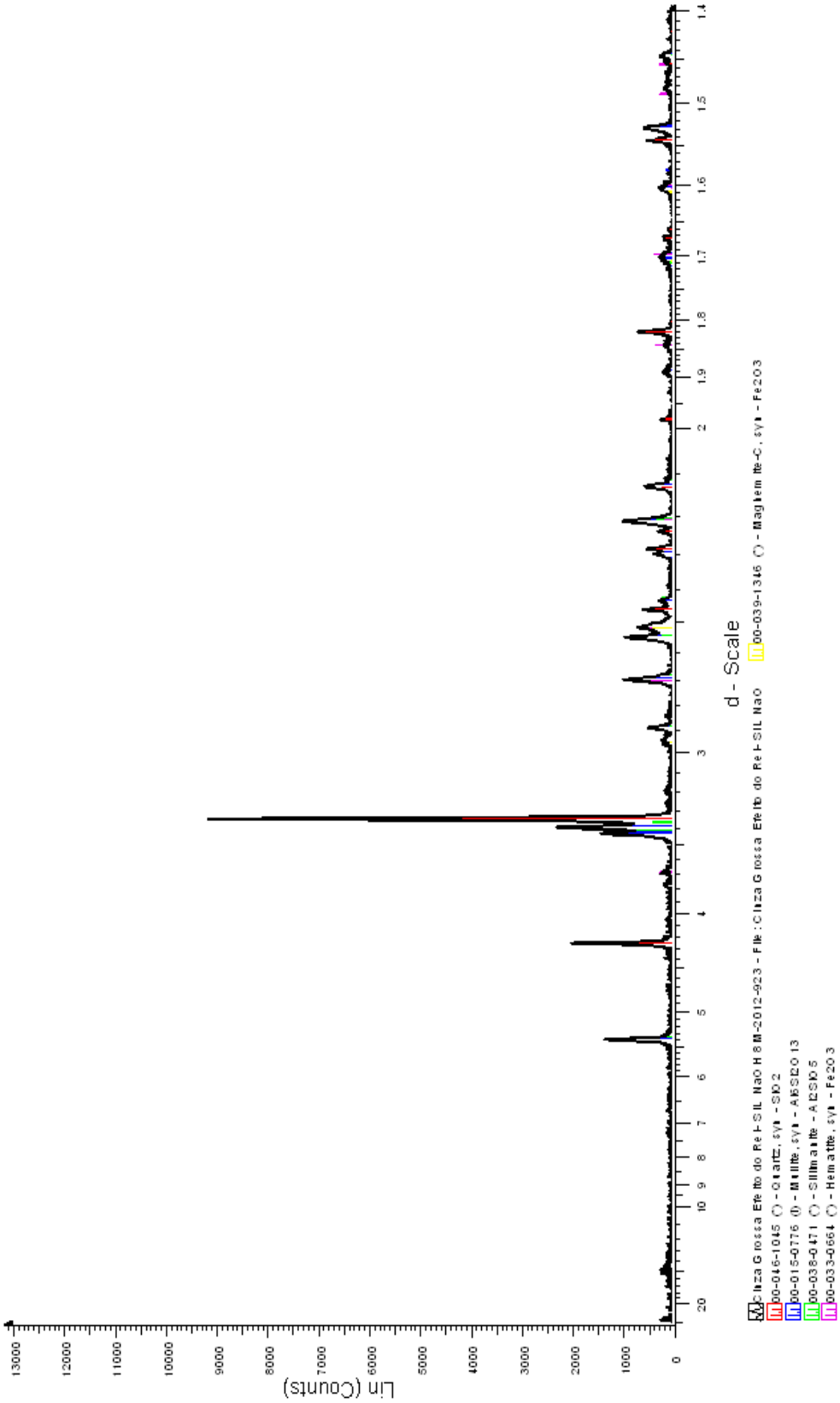


Figura I.61- Amostra 6

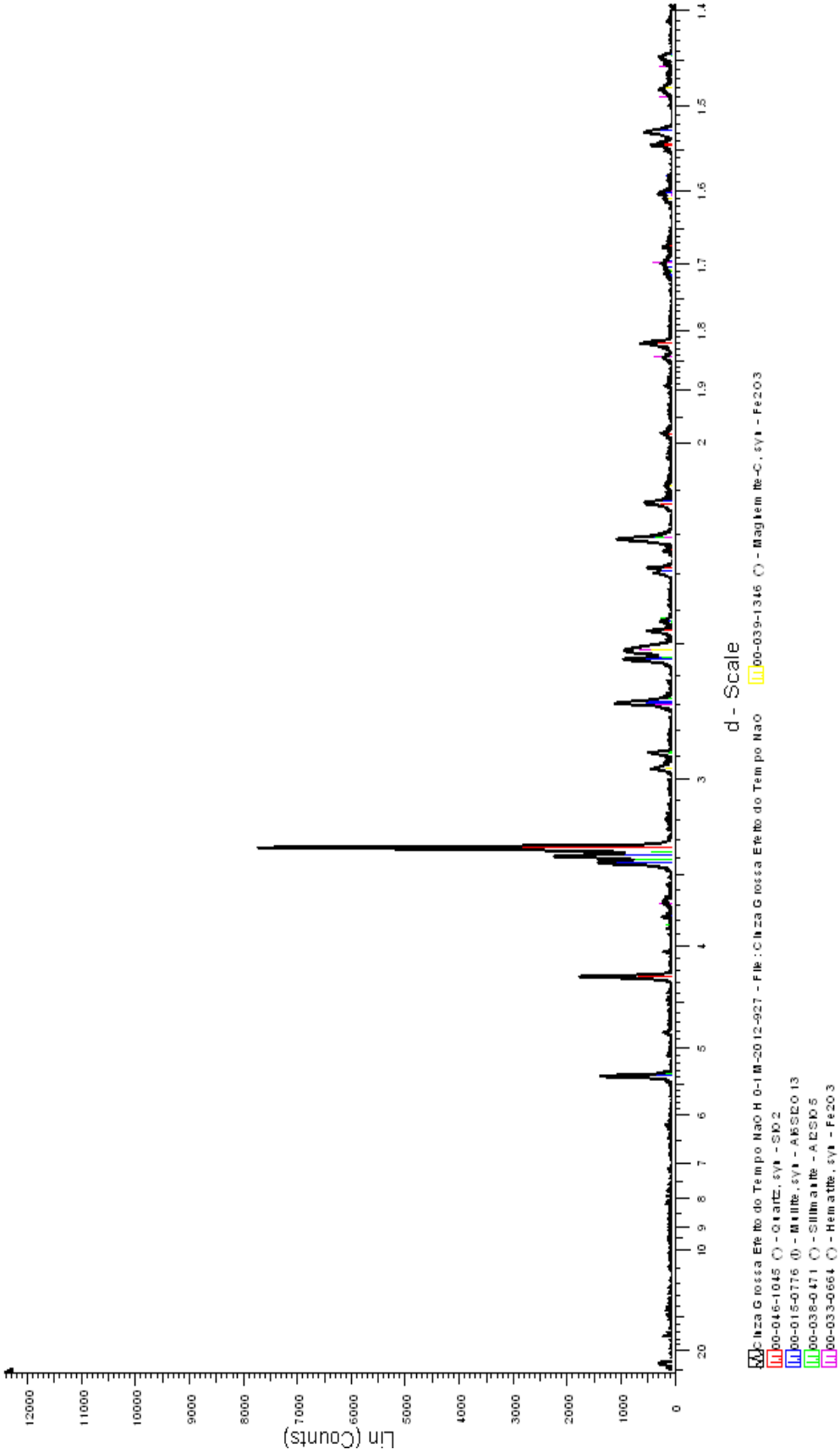


Figura I.62- Amostra 15

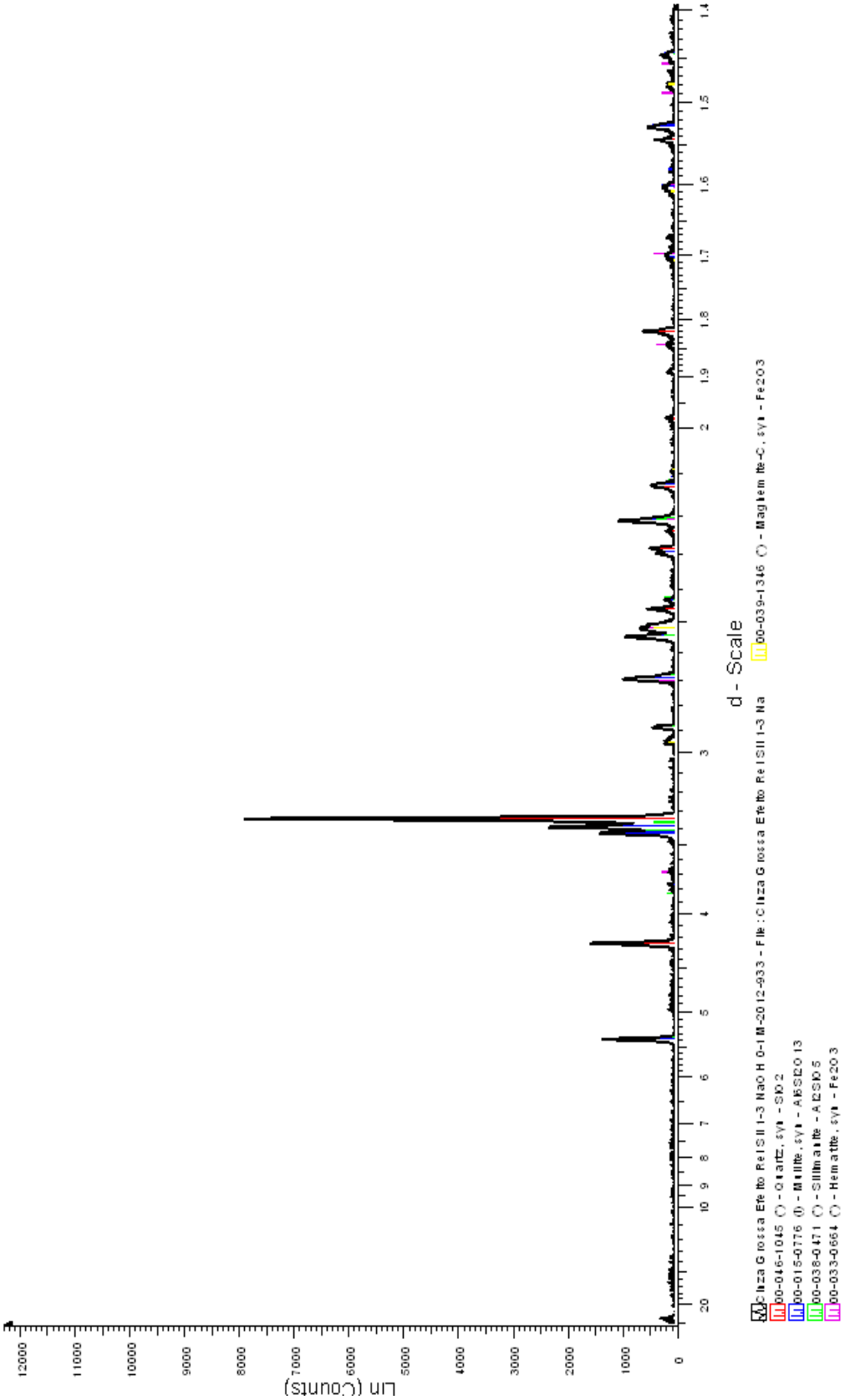


Figura I.63- Amostra 55

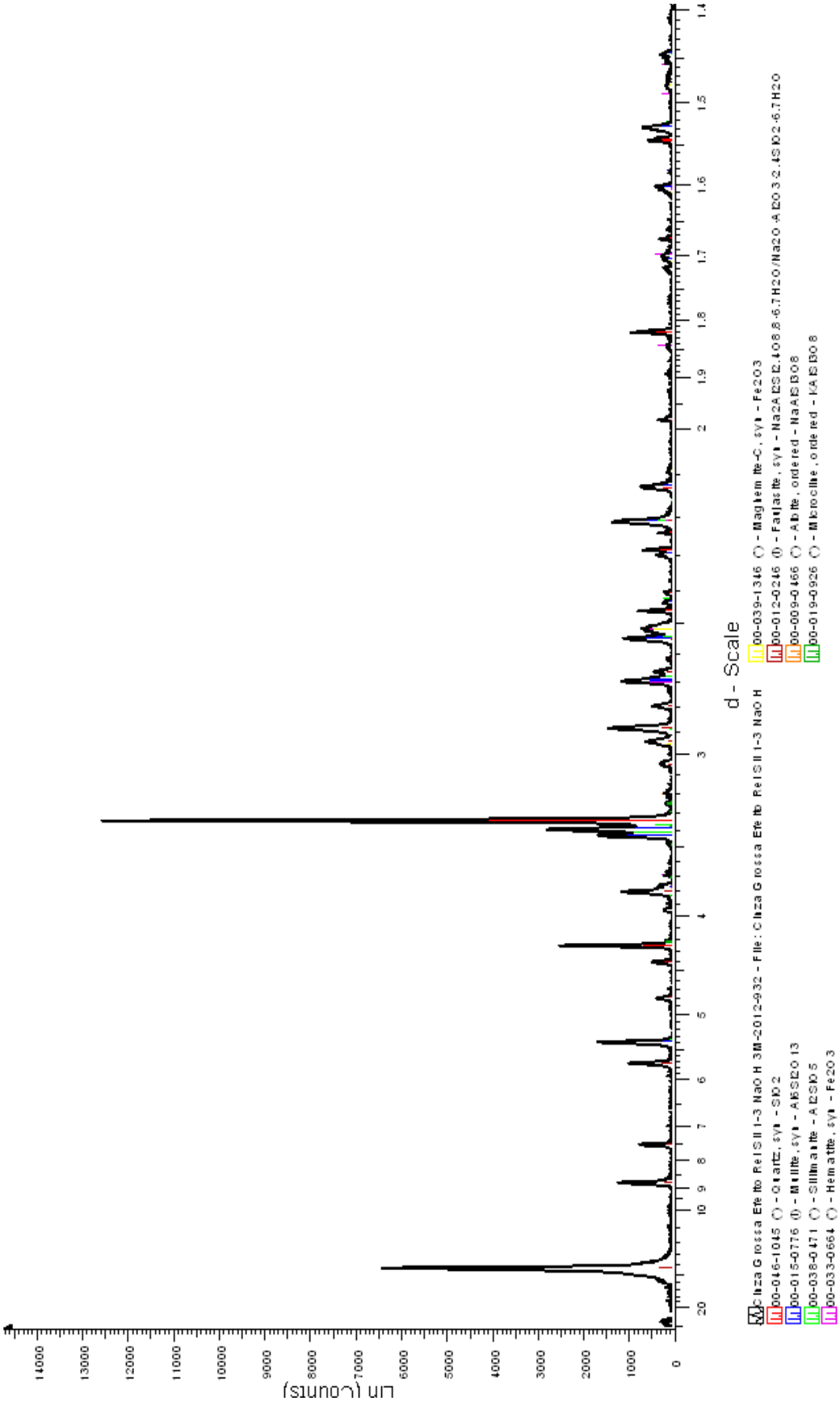


Figura I.64- Amostra 23

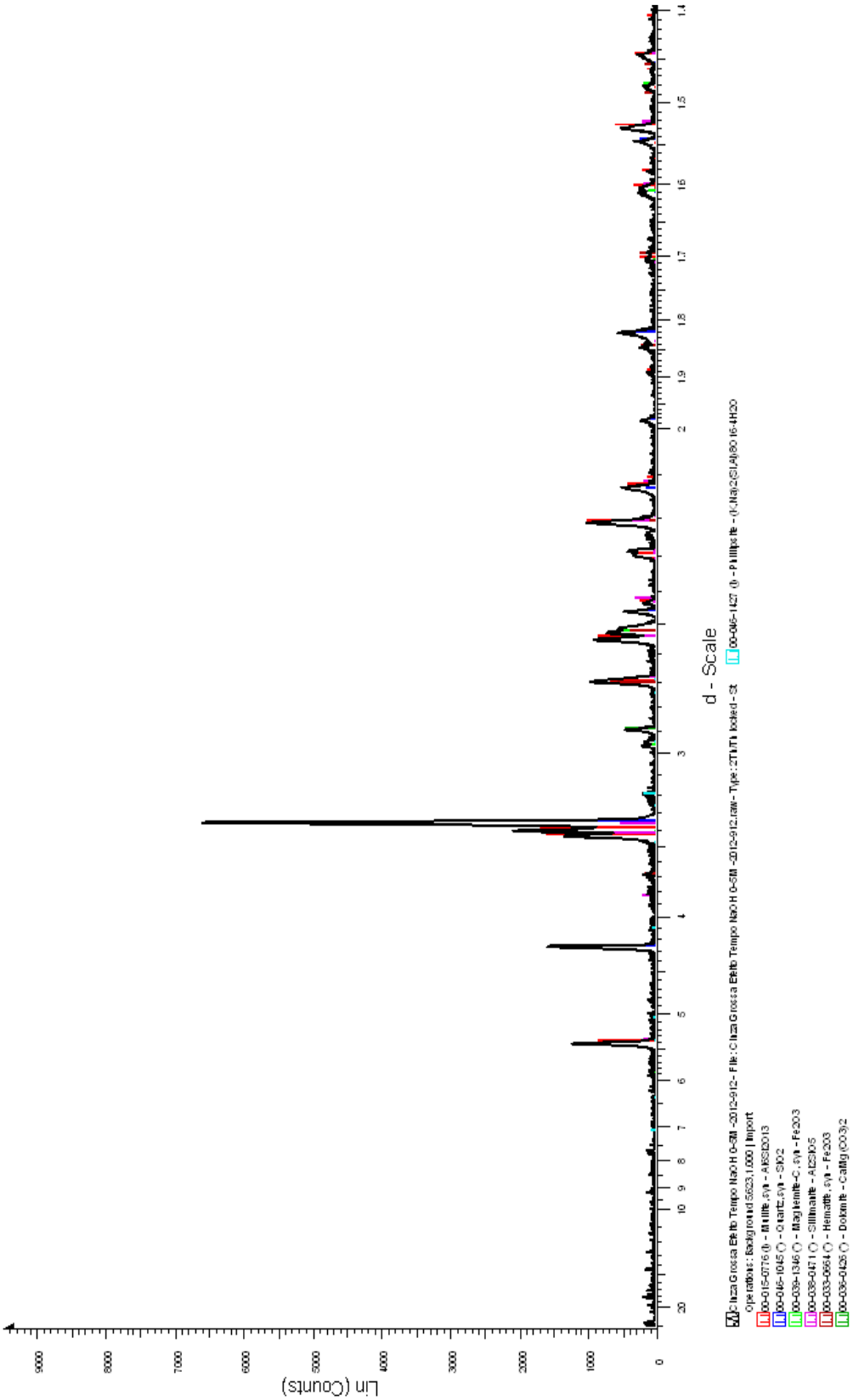


Figura I.65- Amostra 26

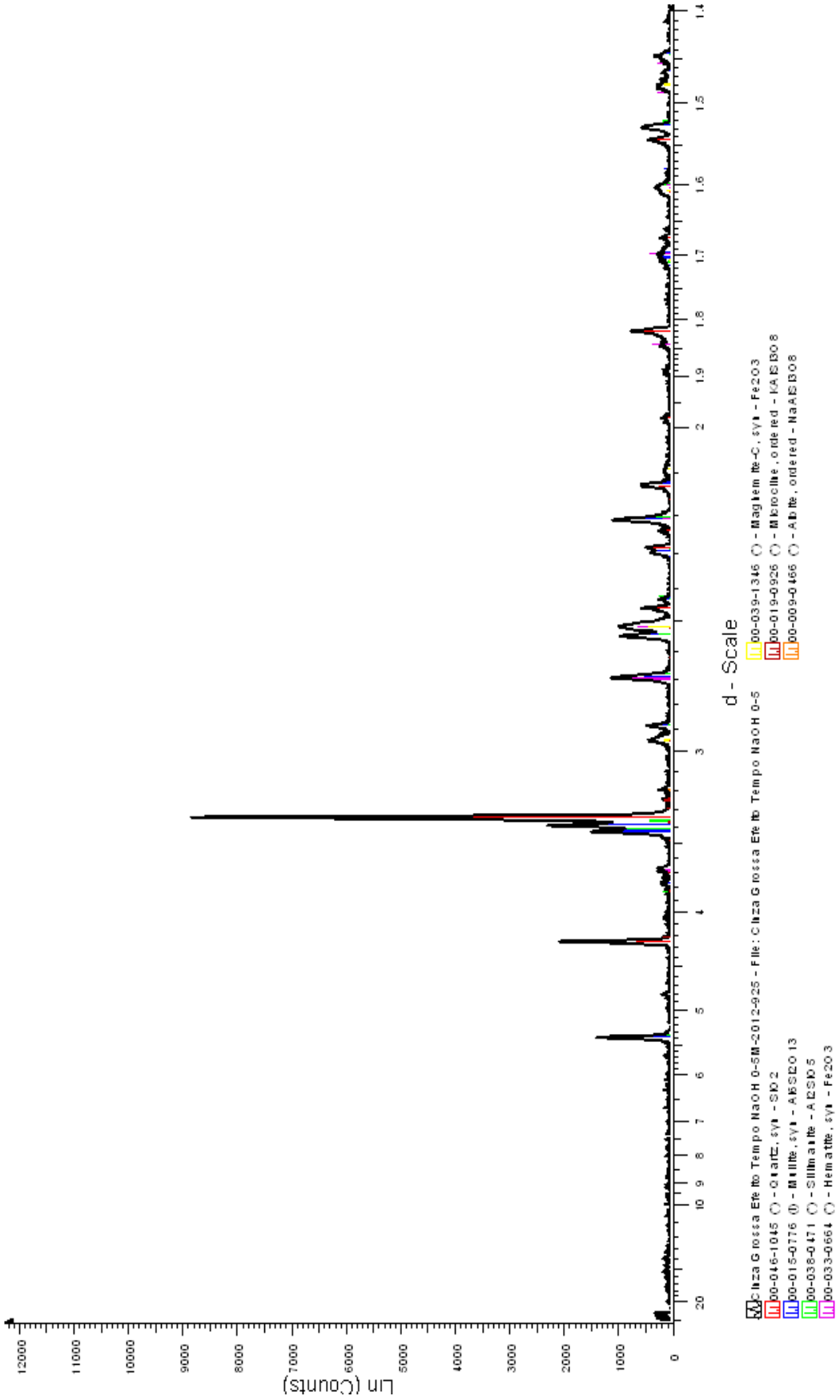


Figura I.66- Amostra 74

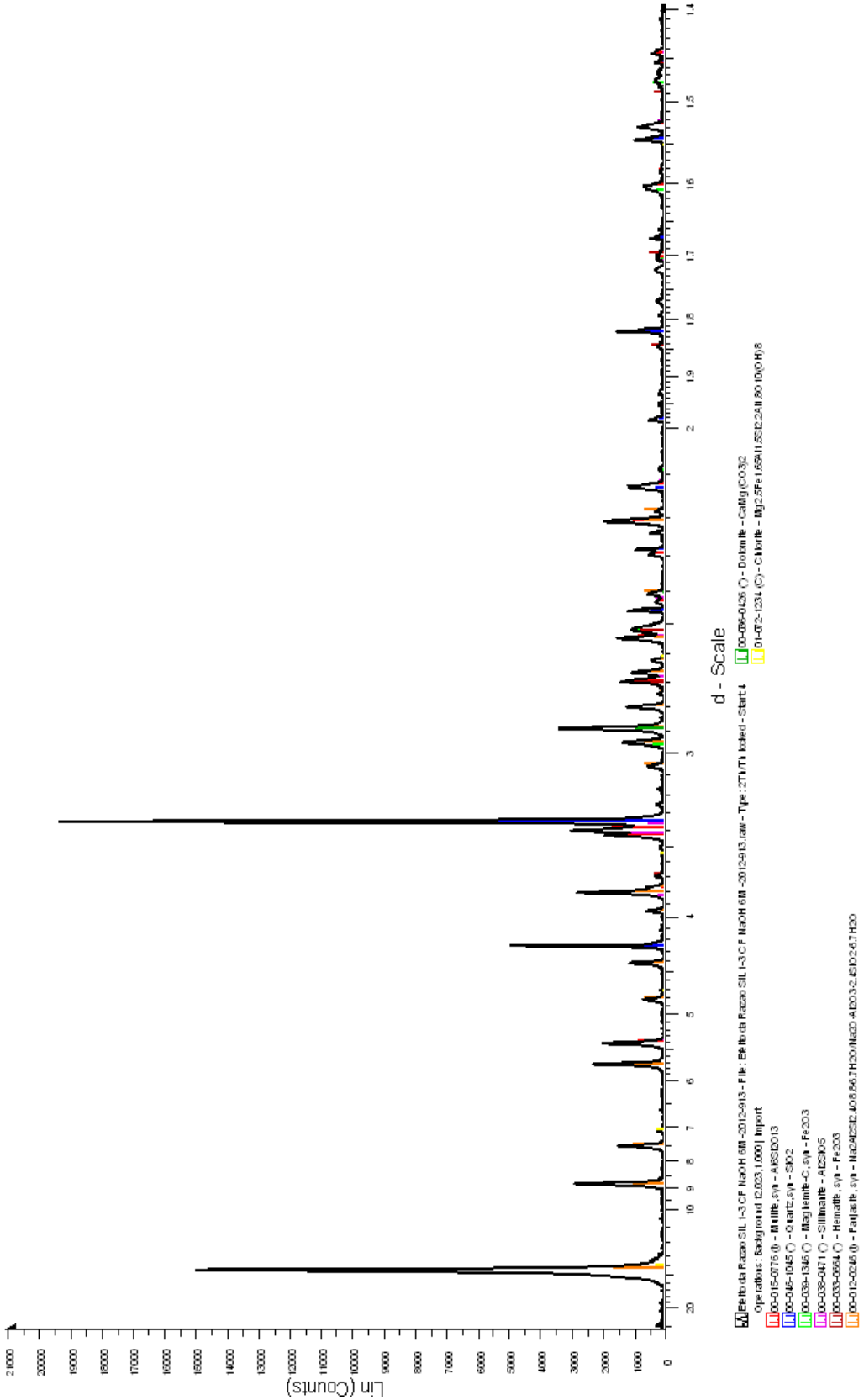


Figura I.67- Amostra 38

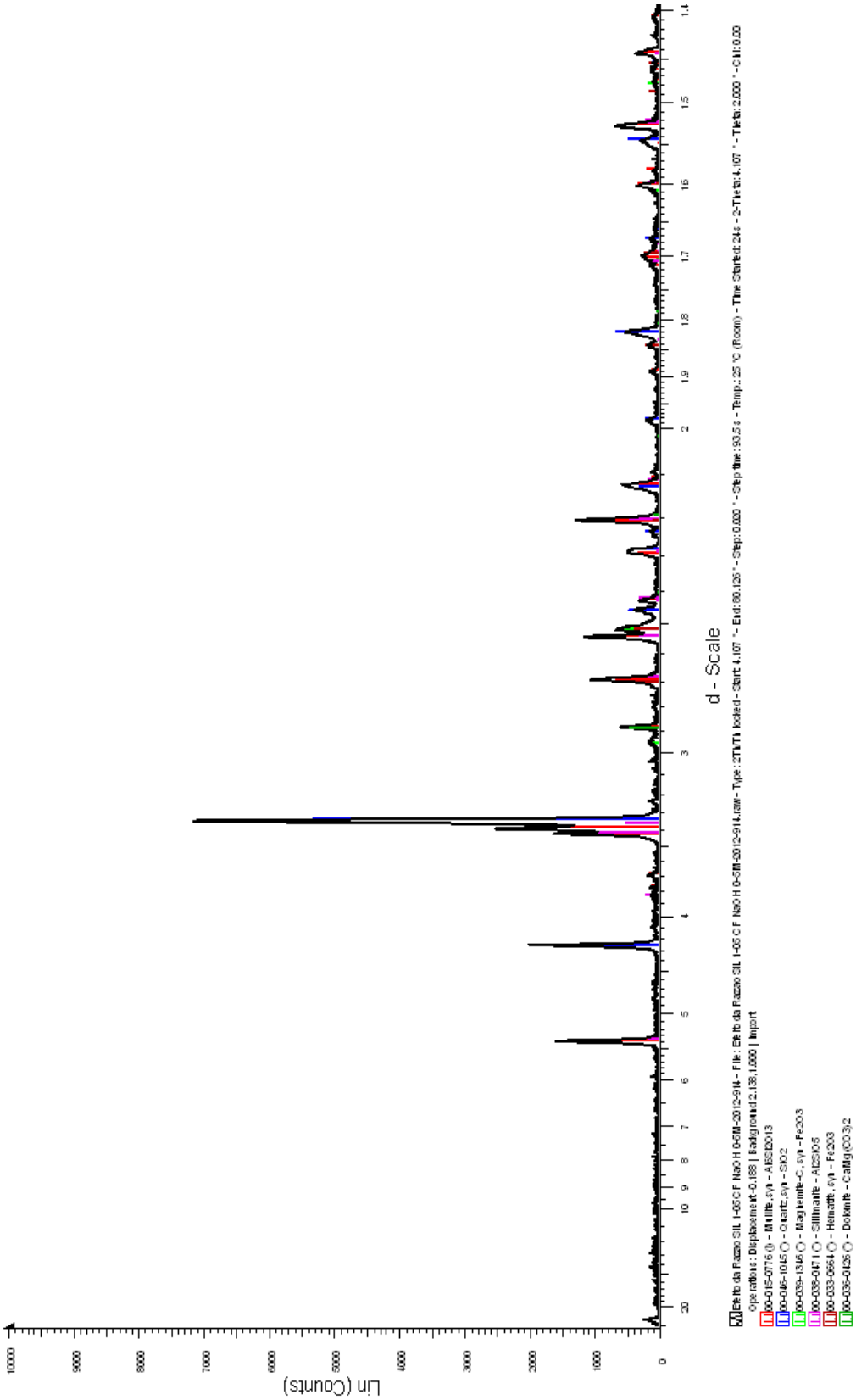


Figura I.68- Amostra 40

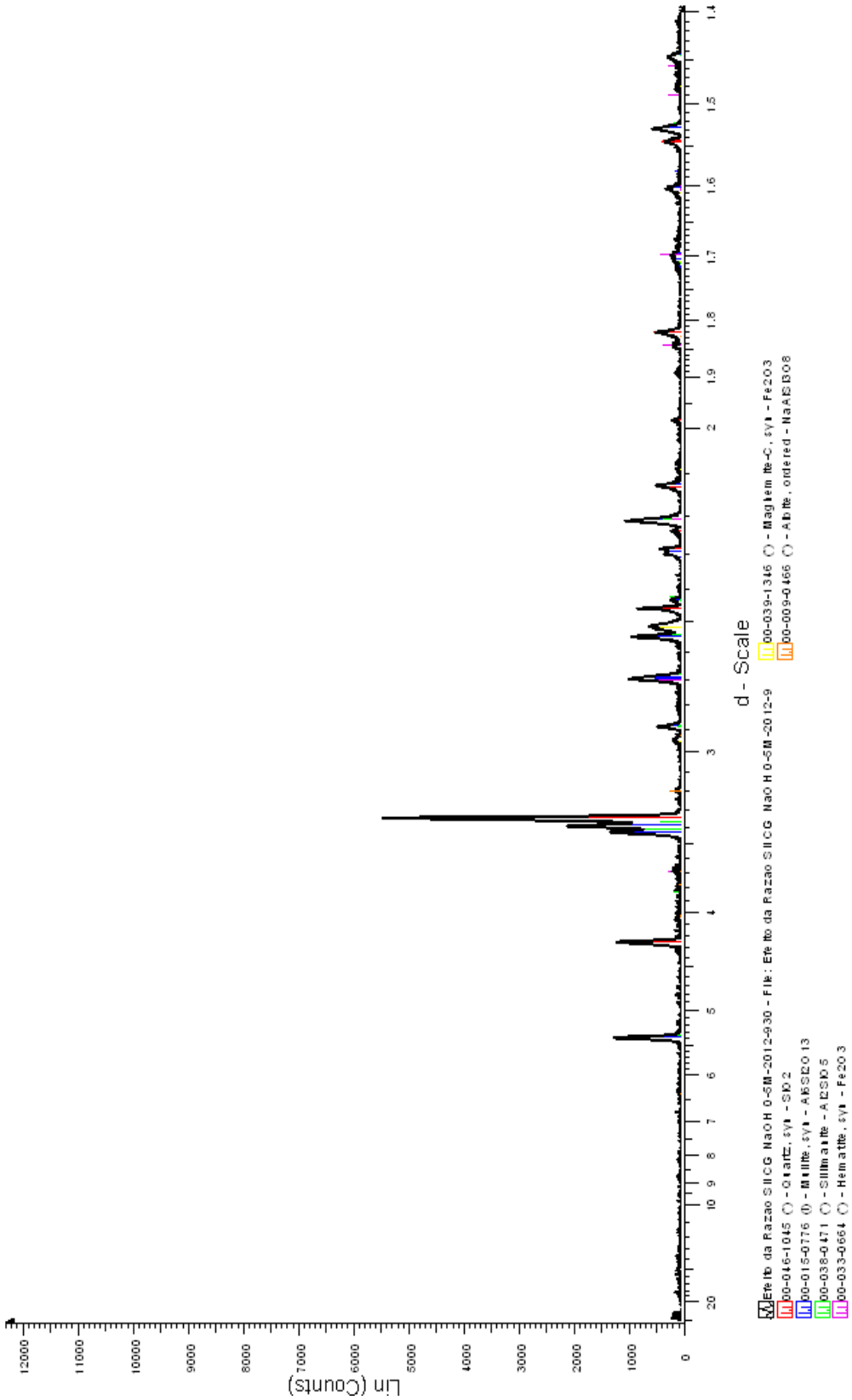


Figura I.69- Cinza fina

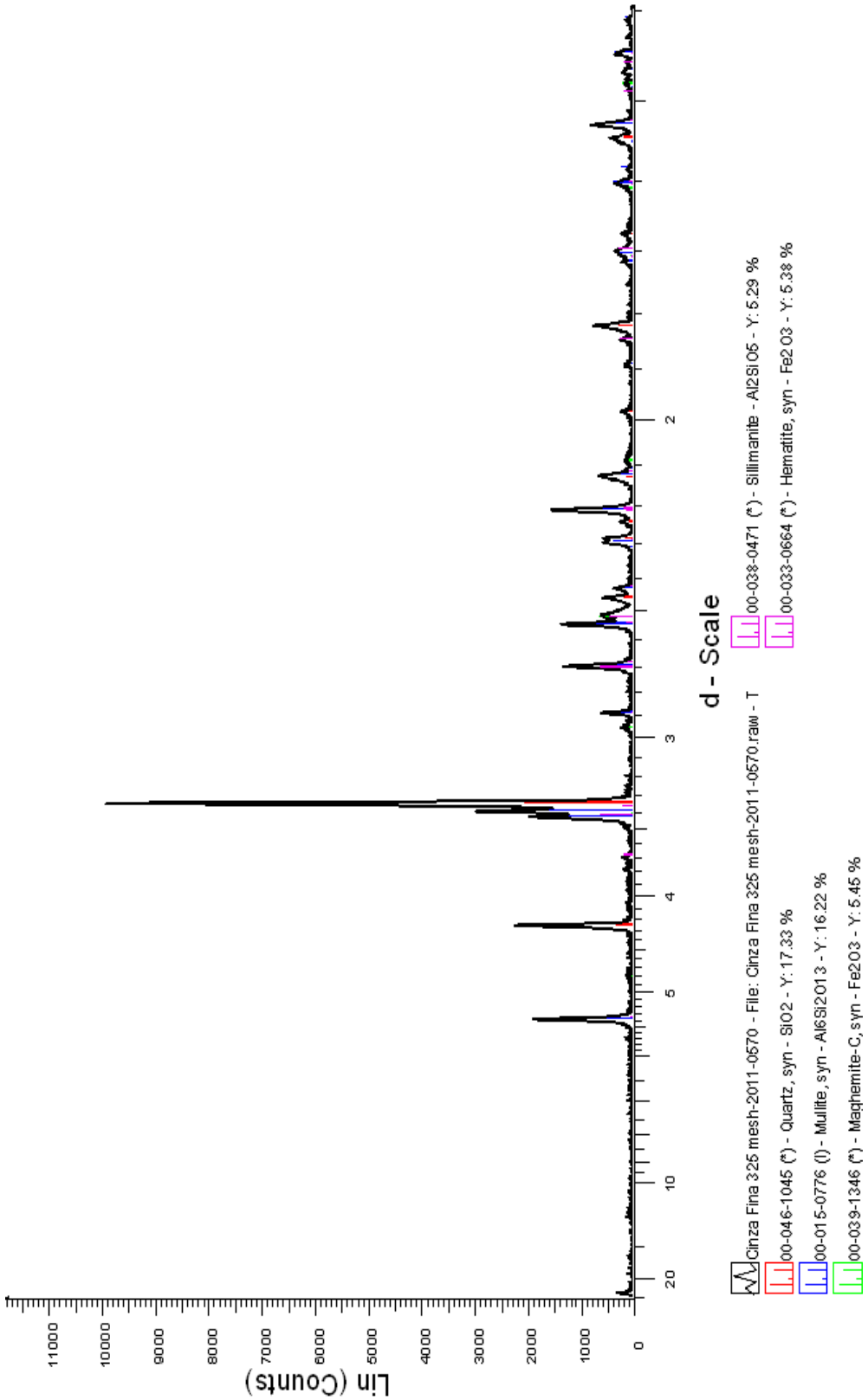
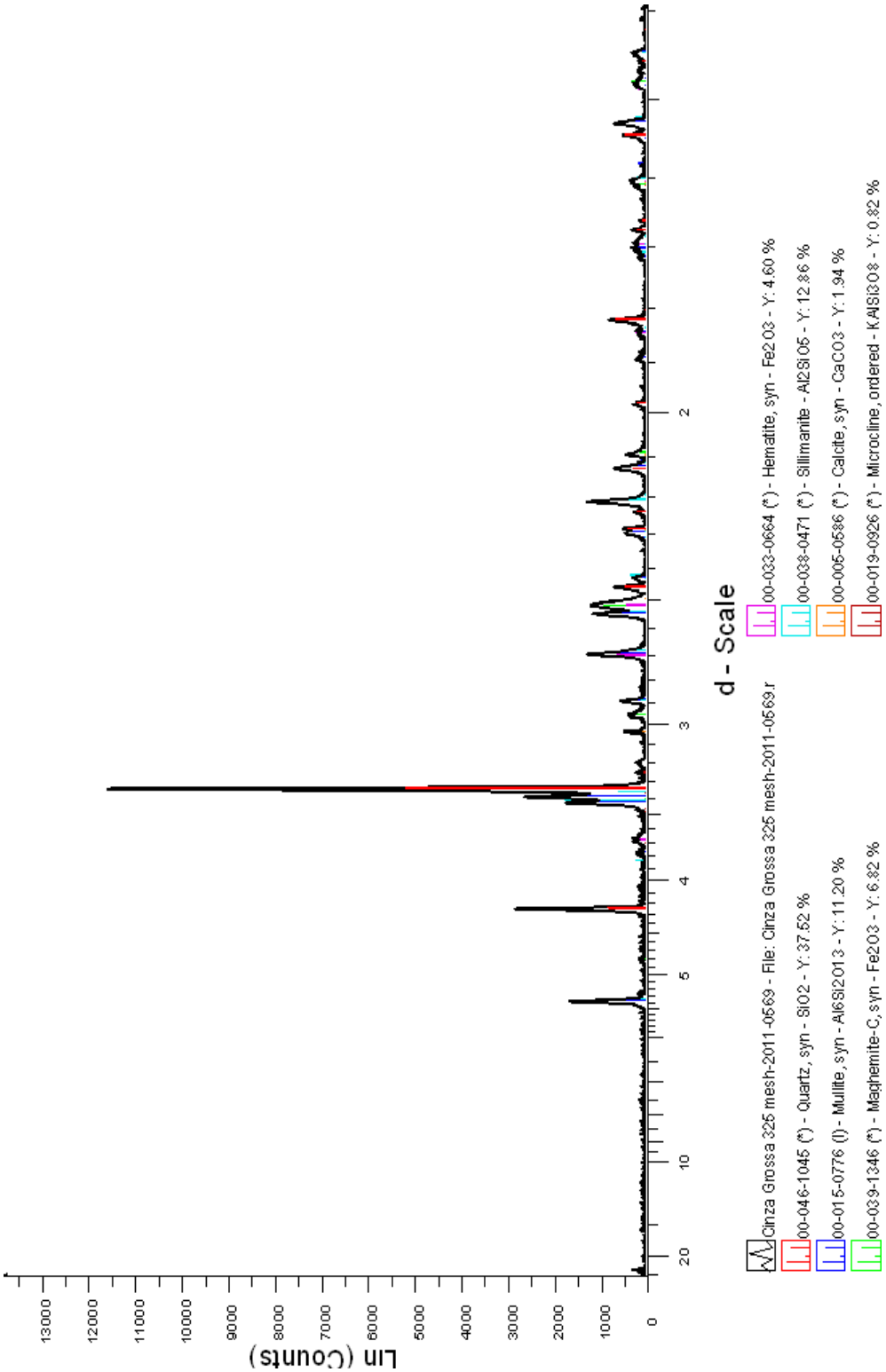



Figura I.70- Cinza grossa