



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE LICENCIATURA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE BAIXA RAZÃO Si/AI A PARTIR DE
CINZA DE CARVÃO MINERAL PARA ADSORÇÃO DE IÕES
DE COBRE**

Autor:

Afonso Tito Simbe Mapire

Supervisor:

Prof. Dr. Jonas Valente Matsinhe, Eng.º

Maputo, Outubro de 2024

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE LICENCIATURA

Síntese de zeólita de baixa razão Si/Al a partir de cinza de carvão mineral para adsorção de íões de cobre

Trabalho de licenciatura submetido ao departamento de engenharia química da faculdade de engenharia da UEM, como requisito fundamental para a conclusão de curso de Engenharia Química

Autor:

Afonso Tito Simbe Mapire

Supervisor

Prof. Dr. Jonas Valente Matsinhe, Eng.º

Maputo, Outubro de 2024

DECLARAÇÃO DE HONRA

Declaro, por minha honra, que este trabalho de licenciatura é da minha autoria. A pesquisa bibliográfica, as análises laboratoriais, tratamento de dados e interpretação de dados foram efectuados por mim. Estudos de outros autores foram utilizados neste trabalho e devidamente referenciados de acordo com a norma de depósito legal de trabalho de culminação do curso que rege a Universidade Eduardo Mondlane.

(Afonso Tito Simbe Mapire)

Maputo, Outubro de 2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Susana, e ao meu pai, Tito (em memória).

AGRADECIMENTO

Ao criador do universo pelo dom da vida e por proporcionar condições que permitiram que a soma de pequenos esforços ao longo do caminho resultem em uma grande conquista. Não sei se um MAITABASA (obrigado) expressaria melhor o quão estou grato pelo apoio incondicional e inigualável que a minha Mãe, Susana Noa Perai, tem me dado, não havendo opções, maitabasa, Mamã! A minha maior força motriz, mesmo distante ela me fez sentir a presença dela nesta caminhada.

Um muito obrigado para meu irmão, Abrão Mapire, pelos conselhos e apoio que ajudaram bastante nesta longa jornada.

Agradeço bastante o meu tio, José Perai, e a minha tia, Essinate Perai, por ter me acompanhado durante todo o ensino secundário, eles foram os segundos meus pais.

Endereço outro muito obrigado ao meu cunhado, Noé Roque, e à minha irmã, Maria Roque, que também considero como meus pais, eles sentiram de perto a engenharia química, lembro-me que foram tantas vezes que esqueci o computador ligado na mesa, mas, na verdade, era só para descansar um pouco, que de tanto cansaço acabava num sono profundo.

Agradecendo aos docentes que não só transmitiram de forma eficaz o conhecimento científico para nós, mas também compartilharam as experiências tanto profissionais assim como de vida conosco.

Ao Prof. Dr. Jonas Valente Matsinhe, Eng.^o que ajudou bastante durante a execução da parte experimental e da elaboração deste relatório. As vezes ficava desanimado de tantas tentativas fracassadas, mas ele sempre encontrava uma explicação que deixava me com vontade de tentar mais uma vez.

A família criada em 2018 que receba o meu MAITABASA, foram tantos desafios, foram tantas experiências compartilhadas. Queria endereçar um MAITABASA específico para cada um, porém, cansaria o leitor.

Endereçar o MAITABASA para os The Five (segundo os criadores dessa expressa significa “Os Cincos”: Mapire, Matavele, Raposo, Selemene e Tambo). Na verdade, descobri depois das cadeiras que existia essa expressão.

RESUMO

A cinza é um dos resíduos gerado após a queima de carvão mineral e é empregada na construção civil, contudo, a taxa de geração desse resíduo é maior em relação a taxa utilizada, assim gerando problemas ambientais e económicos. Neste trabalho sintetizou-se zeólitas de baixa razão Si/Al a partir de cinza de carvão mineral para adsorção de iões de cobre, assim agregando valor ao resíduo e minimizando a poluição ambiental. Cinza de carvão mineral gerada pela CDM foi utilizada, dos resultados da caracterização constatou-se que esta cinza é uma mistura de cinzas volantes e pesadas e também possuem uma composição (cerca de 94% de Si e Al) ideal para síntese de zeólitas. Duas rotas de síntese de zeólitas foram seguidas (síntese de zeólitas com e sem adição de aluminato de sódio) empregando método de duas etapas (fusão), as variáveis de síntese foram: temperatura e tempo de síntese. Os resultados de teste de remoção de iões de cobre mostraram que as zeólitas sintetizadas a temperatura de 100° C e tempo de síntese de 16h apresentam maior taxa de remoção para as duas rotas de síntese, e a temperatura de 80° C tem menor efeito na dissolução dos precursores da zeólita. Também observou se que não existe diferença muito grande quanto as quantidades removidas em ambas zeólitas sintetizadas usando duas rotas. Duas zeólitas (A1 e B1) foram escolhidas para proceder com estudo de isotermas de adsorção (a escolha foi baseada na percentagem de remoção), a zeólita A1 adequou se ao modelo de Langmuir com ($R^2 = 0,892$ e $q_{max} = 34,24$ mg/g), no entanto, a zeólita B1 teve R^2 menor que 0,70 tanto para modelo de Langmuir assim como para modelo de Freundlich, isso deve-se a dificuldade de medição de concentração. As mesmas zeólitas (A1 e B1) foram usadas para estudar a cinética de adsorção, os resultados mostraram que em 100min o equilíbrio é atingido, assim mostrando que as duas zeólitas apresentam as mesmas eficiências, contudo, no equilíbrio a quantidade adsorvida pela zeólita B1 foi maior que zeólita A1, isso deve a menor razão Si/Al apresentada pela zeólita B1. Os coeficientes de correlação (R^2) e as capacidades de adsorção calculadas (q_e) mostraram que o modelo cinético pseudo segunda ordem descreve melhor processo de adsorção das zeólitas sintetizadas. A percentagem de remoção de iões de cobre pela zeólita A1 foi de 94%, com isso, conclui-se que esta zeólita pode ser utilizada para remoção de iões de cobre.

Palavras chaves: zeólita, cinza de carvão mineral, adsorção, metais pesados.

ABSTRACT

Ash is one of the residues generated after the combustion of mineral coal and is employed in the construction industry. However, the rate of generation of this residue is higher than the rate at which it is used, thereby causing environmental and economic problems. In this study, low Si/Al ratio zeolites were synthesized from coal ash for the adsorption of copper ions, thus adding value to the residue and minimizing environmental pollution. Coal ash generated by CDM was used, and characterization results showed that this ash is a mixture of fly ash and bottom ash, and it also has an ideal composition (about 94% Si and Al) for zeolite synthesis. Two zeolite synthesis routes were followed (zeolite synthesis with and without the addition of sodium aluminate) using a two-step method (fusion); the synthesis variables were temperature and synthesis time. The copper ion removal test results showed that the zeolites synthesized at 100°C and a synthesis time of 16 hours had the highest removal rate for both synthesis routes, and the temperature of 80°C had less effect on the dissolution of the zeolite precursors. It was also observed that there was not a significant difference in the amounts removed by both zeolites synthesized using the two routes. Two zeolites (A1 and B1) were chosen to proceed with adsorption isotherm studies (the choice was based on the removal percentage). Zeolite A1 fitted the Langmuir model with ($R^2 = 0.892$ and $q_{\max} = 34.24$ mg/g), while zeolite B1 had an R^2 less than 0.70 for both the Langmuir and Freundlich models, likely due to measurement difficulties. The same zeolites (A1 and B1) were used to study adsorption kinetics. The results showed that equilibrium was reached in 100 minutes, indicating that both zeolites had the same efficiencies; however, at equilibrium, the amount adsorbed by zeolite B1 was higher than that of zeolite A1, which is attributed to the lower Si/Al ratio presented by zeolite B1. The correlation coefficients (R^2) and calculated adsorption capacities (q_e) showed that the pseudo-second-order kinetic model better describes the adsorption process of the synthesized zeolites. The copper ion removal percentage by zeolite A1 was 94%, thus it can be concluded that this zeolite can be used for copper ion removal.

Keywords: zeolite, coal ash, adsorption, heavy metals.

ÍNDICE

| | |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. OBJECTIVOS | 2 |
| 1.1.1. Objectivo geral..... | 2 |
| 1.1.2. Objectivos específicos | 2 |
| 1.2. JUSTIFICATIVA..... | 2 |
| 1.3. METODOLOGIA | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1. CINZAS DE CARVÃO MINERAL..... | 4 |
| 2.1.1. Aplicações de cinzas de carvão mineral | 6 |
| 2.2. ZEÓLITAS | 6 |
| 2.2.1. Tipos de zeólitas | 9 |
| 2.2.1.1. Zeólitas A..... | 10 |
| 2.2.1.2. Zeólita X e Y | 11 |
| 2.3. SÍNTESE DE ZEÓLITAS | 11 |
| 2.3.1. Síntese de zeólitas a partir de cinzas | 12 |
| 2.3.2. Factores que influenciam a síntese de zeólitas | 14 |
| 2.3.2.1. Fonte de alumínio e silício | 14 |
| 2.3.2.2. Temperatura de síntese..... | 15 |
| 2.3.2.3. Tempo de cristalização e envelhecimento | 15 |
| 2.3.2.4. Alcalinidade..... | 16 |
| 2.3.2.5. Razão Si/Al | 17 |
| 2.3.2.6. Teor de água..... | 17 |
| 2.3.2.7. Promotores | 17 |
| 2.4. APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS..... | 19 |
| 2.5. METAIS PESADOS NAS ÁGUAS RESIDUAIS | 20 |
| 2.5.1. Cobre (uso e sua toxicidade) | 21 |
| 2.6. PROCESSO DE ADSORÇÃO | 22 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6.1. Cinética de adsorção | 23 |
| 2.6.2. Isotermas de adsorção | 24 |
| 2.6.2.1. A isoterma de Langmuir | 24 |
| 2.6.2.2. Isoterma de Freundlich | 25 |
| 2.6.2.3. Isoterma de BET | 25 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 27 |
| 3.1. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 27 |
| 3.2. MATERIAIS | 27 |
| 3.2.1. Reactor hidrotérmico (Autoclave)..... | 28 |
| 3.3. EXTRAÇÃO DA CINZA DE CARVÃO MINERAL..... | 30 |
| 3.4. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA..... | 30 |
| 3.5. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA..... | 31 |
| 3.5.1. Análise da distribuição granulométrica da cinza | 31 |
| 3.5.2. Fluorescência de raio x..... | 31 |
| 3.6. SÍNTESE DE ZEÓLITAS | 32 |
| 3.6.1. Síntese de aluminato de sódio..... | 32 |
| 3.7. SÍNTESE HIDROTÉRMICO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS..... | 33 |
| 3.7.1. Planeamento estatístico de ensaios | 35 |
| 3.8. APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS | 35 |
| 3.8.1. Curva de calibração em espectrofotómetro UV-VIS | 36 |
| 3.8.2. Percentagem de remoção dos iões de Cu^{2+} das zeólitas sintetizadas | 37 |
| 3.8.3. Isoterma de adsorção | 38 |
| 3.8.4. Cinética de adsorção | 38 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1. ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA CINZA | 39 |
| 4.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X..... | 40 |
| 4.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO | 41 |

| | |
|----------------------------------------------------------|----|
| 4.4. PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DE IÕES DE COBRE..... | 42 |
| 4.4.1. Zeólitas sintetizadas com adição de alumínio..... | 42 |
| 4.4.2. Zeólitas sintetizadas sem adição de alumínio..... | 44 |
| 4.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | 45 |
| 4.5.1. Zeólitas sintetizadas com adição de alumínio..... | 45 |
| 4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO..... | 49 |
| 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 52 |
| 5.1. CONCLUSÕES..... | 52 |
| 5.2. RECOMENDAÇÕES | 53 |
| 6. BIBLIOGRAFIA..... | 54 |
| 6.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 54 |
| 6.2. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA..... | 59 |
| 6.3. SITES CONSULTADOS | 60 |
| APÊNDICE | 61 |

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| Å | Angström |
| Al | Alumínio |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de alumínio |
| As | Arsénio |
| Cd | Cádmio |
| Co | Cobalto |
| Cr | Crómio |
| Cu | Cobre |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | Sulfato de cobre penta hidratado |
| DRX | Difração de raio X |
| FRX | Fluorescência de raio X |
| g | Grama |
| h | Hora |
| Hg | Mercúrio |
| KOH | Hidróxido de potássio |
| L/S | Razão líquido (solução)/ sólido (cinza) |
| mL | Mililitro |
| mm | Milímetro |
| Mn | Manganês |
| Na | Sódio |
| Na ⁺ | Catião sódio |
| NaAlO ₂ | Aluminato de sódio |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| Ni | Níquel |
| nm | Nanómetro |
| °C | Grau Celsius |
| OH ⁻ | Ião Hidroxilo |
| Pb | Chumbo |
| PBU | Unidade de construção primaria |

| | |
|------------------|----------------------------------|
| SBU | Unidade de construção secundaria |
| Si | Silício |
| SiO ₂ | Dióxido de silício |
| T _s | Temperatura de síntese |
| t _s | tempo de síntese |
| UEM | Universidade Eduardo Mondlane |
| Zn | Zinco |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Distribuição de consumo de carvão mineral em 2012. | 4 |
| Figura 2 – Principais aplicações de cinzas volantes e pesadas. | 6 |
| Figura 3 – (a) Tetraedro TO4 (PBU); (b) Dois tetraedros compartilhando um vértice de oxigênio. | 7 |
| Figura 4 – (a) Construção da unidade secundária a partir das PBU's; (b) combinação das SBU's..... | 8 |
| Figura 5 – Estrutura de zeólita A com suas unidades de construção secundária..... | 10 |
| Figura 6 – Estrutura da zeólita tipo X e Y. | 11 |
| Figura 7 – Tendências da composição mineral para produtos hidrotermais em função do tempo..... | 16 |
| Figura 8 – Representação dos perfis das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e BET..... | 26 |
| Figura 9 – O procedimento da parte experimental. | 27 |
| Figura 10 – A: Barra de Teflon; B: facejamento da barra de teflon no torno; C: furação da barra teflon no torno; | 28 |
| Figura 11 – Vaso interno do reactor. | 29 |
| Figura 12 – Parte externa do reactor..... | 29 |
| Figura 13 – Fábrica de CDM. | 30 |
| Figura 14 – A: cinzas descartadas; B: Cinzas usadas; C: peneiras; D: Moinho de bolas. | 31 |
| Figura 15 – Fluxograma de síntese de NaAlO ₂ | 32 |
| Figura 16 – O fluxograma de processo de síntese de zeólitas a partir de cinzas..... | 33 |
| Figura 17 – A: Mufla e B: Estufa..... | 34 |
| Figura 18 – Soluções de sulfato de cobre penta hidratado após a reacção com NaOH. | 36 |
| Figura 19 – Espectrofotómetro UV VIS. | 37 |
| Figura 20 – Curva granulométrica de cinza de carvão mineral..... | 39 |
| Figura 21 – Composição química da cinza de carvão mineral obtida a partir de FRX. . | 40 |
| Figura 22 – Varredura..... | 41 |
| Figura 23 – Curva de calibração de absorbância em função de concentração. | 42 |
| Figura 24 – Percentagem de remoção de iões de cobre em função do tipo da amostra. | 43 |
| Figura 25 – Percentagem de remoção de iões de cobre em função da amostra. | 44 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26 – Isothermas de adsorção de iões de cobre em zeólitas A1 e B1..... | 45 |
| Figura 27 – Percentagem de remoção em função de massa do adsorvente..... | 46 |
| Figura 28 – Linearização dos dados experimentais usando o modelo de Langmuir. | 47 |
| Figura 29 – Linearização dos dados experimentais usando o modelo de Freundlich. .. | 49 |
| Figura 30 – Quantidade adsorvida em função do tempo de contacto. | 50 |
| Figura 31 – Modelo cinético de pseudo primeira ordem para as zeólitas A1 e B1 | 51 |
| Figura 32 – Modelo cinético de pseudo segunda ordem para as zeólitas A1 e B1. | 51 |

LISTAS DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Composição típica de cinzas. | 6 |
| Tabela 2 – Principais zeólitas naturais. | 9 |
| Tabela 3 – Zeólitas sintetizadas em diferentes condições de síntese e fonte de matéria prima..... | 18 |
| Tabela 4 – Diferença entre adsorção física e adsorção química. | 22 |
| Tabela 5 – Materiais, equipamentos e reagentes. | 27 |
| Tabela 6 – Planejamento estatístico de síntese de zeólitas sem aluminato de sódio. ... | 35 |
| Tabela 7 – Planejamento estatístico de síntese de zeólitas com aluminato de sódio. ... | 35 |
| Tabela 8 – Concentrações das soluções usadas para fazer a curva de calibração. | 37 |
| Tabela 9 – Condições experimentais para determinar as percentagens de remoção. ... | 37 |
| Tabela 10 – Condições experimentais para determinação das isotermas. | 38 |
| Tabela 11 – Tempo gasto por cada ensaio durante estudo da cinética de adsorção. ... | 38 |
| Tabela 12 – Constantes de Langmuir e coeficientes de correlação. | 47 |
| Tabela 13 – As constantes dos modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. | 50 |

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um dos combustíveis fósseis mais importantes em todo o mundo e sua principal aplicação é para produção de energia eléctrica. Além disso, o combustível é amplamente empregado na geração de calor, energia térmica (Aquino, 2018). As principais razões para grande contribuição do carvão mineral no quadro de geração de energia são: abundância das reservas e sua distribuição geográfica (em todos continentes); baixo custo de extração; competitividade e estabilidades nos preços, relativamente aos outros combustíveis (José e Sampaio, 2011). Os principais subprodutos gerados ao utilizar esse combustível são: cinzas e dióxido de carbono.

Cinzas de carvão são resíduos sólidos gerados após a queima do carvão mineral em usinas termoeléctrica. São, portanto, os materiais remanescentes após a eliminação dos compostos voláteis presentes no carvão mediante a sua queima (Izidoro, 2013). As cinzas de carvão mineral possuem aplicações na construção civil, contudo, a taxa de produção desse resíduo ultrapassa a taxa de utilização nesse sector, fazendo com que uma parte seja descartada em lagoas ou aterros sanitários, gerando problemas de ordem económica e ambiental (Querol et. al., 2002).

Para superar os problemas causados por cinzas de carvão, outras possibilidades de aplicação para as cinzas vêm sendo estudadas. Uso de cinzas de carvão como matéria prima para produção de zeólitas tem chamado atenção aos pesquisadores.

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos com uma estrutura cristalina tridimensional que forma poros de tamanho uniforme. Devido à capacidade de zeólitas adsorverem selectivamente moléculas com tamanho menor que os dos seus poros, elas são chamadas de peneiras moleculares (Maesen e Marcus, 2001).

As zeólitas podem ser encontradas na natureza em regiões onde existe ativação alcalina de rochas vulcânicas, são as chamada zeólitas naturais (Izidoro, 2013). As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iónicas e pressão parcial da água são factores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (Luz, 1995).

Zeólitas de ocorrência natural normalmente possuem um teor elevado de impurezas e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso principal em catálise e troca catiónica, portanto zeólitas começaram a ser sintetizadas (Ferret, 2004).

As zeólitas podem ser utilizadas como adsorventes (redução de dureza das águas, tratamento de influentes) e na indústria petroquímica como catalisadores (Gross et al., 2007). Neste presente trabalho foi sintetizado zeólitas de baixa razão Si/Al a partir de cinza de carvão mineral para adsorção de iões de cobre.

1.1. OBJECTIVOS

1.1.1. Objectivo geral

O presente trabalho tem como objectivo geral, síntese de zeólitas de baixa razão Si/Al a partir de cinza de carvão mineral para adsorção de iões de cobre.

1.1.2. Objectivos específicos

Os objectivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- Caracterizar a matéria-prima;
- Sintetizar zeólitas sem ou com adição de aluminato de sódio;
- Avaliar influências dos parâmetros (temperatura e tempo de síntese) de síntese;
- Aplicar as zeólitas para remover iões de cobre;
- Avaliar o modelo que descreve a cinética de adsorção.

1.2. JUSTIFICATIVA

O carvão mineral é um dos combustíveis fósil mais utilizado para produção de energia, apesar da sua contribuição na matriz energética a sua queima gera gases que contribuem no efeito estufa, e também um resíduo sólido, cinzas, assim gerando problemas económicos e ambientais. Para minimizar a poluição ambiental, os investigadores e cientistas têm buscado soluções viáveis. O reaproveitamento dos resíduos industriais é uma das soluções que chama atenção aos investigadores, pois além de minimizar a poluição ambiental agrega valor aos resíduos industriais. A extração e o uso de metais pesados é uma actividade antropológica que também tem causado problemas ambientais. Alguns metais pesados são importantes para nossa saúde em pequenas quantidades, contudo, a medida que o Homem emprega estes metais para o desenvolvimento tecnológico, aumenta a concentração destes na superfície terrestre e nas águas. É neste contexto que surge o presente trabalho que tem como objectivo de sintetizar zeólitas de baixa razão Si/Al a partir de cinza de carvão mineral para adsorção de iões de cobre.

1.3. METODOLOGIA

Para alcançar os objectivos traçados, o presente trabalho foi realizado seguindo uma metodologia composta por 5 capítulos:

Capítulo 1 – Introdução: aborda de uma forma clara e resumida os conteúdos relacionados ao tema, e os objectivos específicos traçados.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: uma pesquisa qualitativa dos aspectos relacionados ao tema em estudo foi efectuada através de conteúdos de várias fontes (artigos, trabalhos de mestrados, trabalhos de doutoramento, enciclopédias, normas).

Capítulo 3 – Parte experimental: descreve a metodologia e procedimento experimental utilizado para sintetizar zeólitas. Neste capítulo realizou-se primeiro a caracterização da cinza de carvão mineral de modo a verificar se a sua composição é adequada para sintetizar zeólitas.

Capítulo 4 – Resultados e discussão: neste capítulo são apresentados resultados obtidos durante realização das experiências e são discutidos baseando-se no capítulo 2, na revisão bibliográfica.

Capítulo 5 – Conclusão e recomendações: são apresentadas as conclusões juntamente com as recomendações.

Os ensaios foram realizados no laboratório de Departamento de Engenharia Química da UEM, porém, a caracterização foi feita no Departamento de Química da UEM. Um Reactor Hidrotérmico foi projectado pelo autor e fabricado no Departamento de Engenharia Mecânica da UEM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CINZAS DE CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um minério resultante da transformação da matéria vegetal, restos das plantas, soterradas há milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão (Elias, 2018). O carvão mineral, de origem fóssil, foi uma das primeiras fontes energéticas utilizadas em larga escala pelo homem. A importância do carvão mineral no contexto energético se deve ao facto de este ser um combustível fóssil muito abundante (Prado, 2018).

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 (Prado, 2018). Em 2012, a Ásia e Oceânia representavam quase 70% do consumo total de carvão mineral (Bukhari et al., 2015). A Figura 1 mostra o consumo global de carvão mineral em 2012.

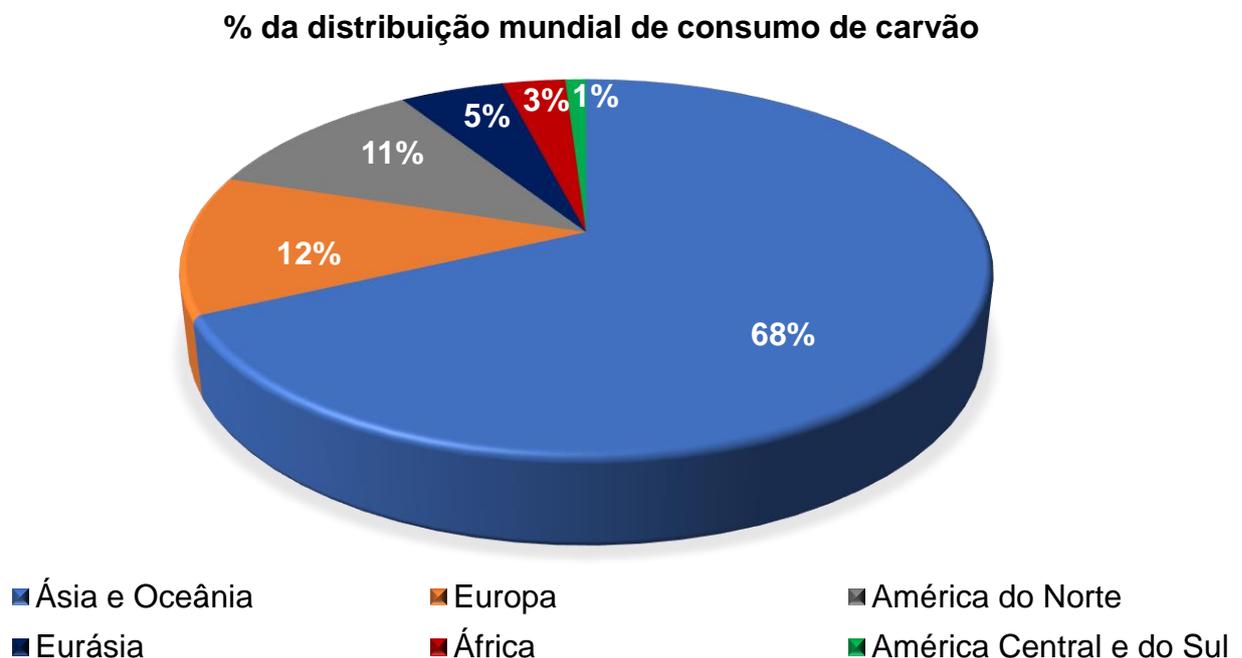


Figura 1 – Distribuição de consumo de carvão mineral em 2012.

Fonte: Adaptada de Bukhari et al. (2015).

Além da sua abundância o alto poder calorífico é um dos factores que contribuiu a sua utilização na matriz energética, sendo ultrapassado pelo petróleo como principal fonte de

energia apenas no século XX. A queima de carvão mineral como fonte de energia além de produzir gases que contribuem para o efeito estufa, gera também um enorme volume de resíduos sólidos, conhecidos como cinzas de carvão mineral (Elias, 2018).

Diferentes tipos de cinzas são gerados após a combustão de carvão mineral. A combustão do carvão pulverizado ocorre em altas temperaturas, entre 1200 e 1600°C, em um ambiente gasoso e oxidante, para fusão total ou parcial da matéria. São gerados três resíduos principais oriundos da combustão do carvão em termoelétricas, sendo eles (Prado, 2018):

- Cinza volante: fracção contendo partículas extremamente finas com dimensões inferiores a 0,15 mm, as quais são arrastadas junto com os gases de combustão nas usinas termoelétricas e, geralmente, colectadas nos ciclones mecânicos ou lançadas na atmosfera. De acordo com Lacerda (2015) a cinza volante apresenta uma granulometria menor que 0,10 mm; Ghassemi et al. (2004) estabelece que a granulometria de cinzas volantes está compreendida entre 0,001 e 0,1 mm.
- Cinza pesada: fracção 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: fracção contendo partículas de granulometria grosseira e alto teor de carbono não queimado, entre 10 e 20 %.

A norma portuguesa EN 450 -1 (2006) define cinzas volantes como pó fino constituído principalmente por partículas vítreas de forma esférica resultante da queima de carvão pulverizado, com ou sem materiais de co-combustão, que tem propriedades pozolânicas e constituído essencialmente por SiO_2 e Al_2O_3 , sendo no mínimo de 25 % em massa o teor de SiO_2 reactivo. As cinzas volantes são obtidas por precipitação electrostática ou mecânica das poeiras arrastadas dos gases de combustão da queima das caldeiras alimentadas a carvão pulverizado, com ou sem materiais de co-combustão.

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas dependem de factores como a composição de carvão, as condições de queima (Lacerda, 2015). Mineralogicamente os principais componentes de cinzas volantes são vidro aluminossilicato, quartzo, mulita, óxidos de ferro (magnetita e hematita) (Kihara, 1983). Segundo (Prado et al., 2017) as cinzas volantes apresentam, geralmente, composição química que varia de acordo como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição típica de cinzas.

| Componente | Composição (%massa) |
|--------------------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 30 – 60 |
| Al ₂ O ₃ | 10 – 30 |
| Fe ₂ O ₃ | 5 – 10 |
| MgO | 1 – 5 |
| CaO | 2 – 4 |

Fonte: Adaptada de (Prado et al., 2017).

Entretanto, outros autores relatam dados diferentes (Elliot, 2006; Kihara, 1983; Mainganye, 2012), isso deve a variação de composição de carvão.

2.1.1. Aplicações de cinzas de carvão mineral

As características constitucionais que apresentam as cinzas possibilitam o uso em vários processos de sector de produção, dependendo do tipo (cinzas volantes ou pesadas). A Figura 2 ilustra as principais aplicações de cinzas de carvão.

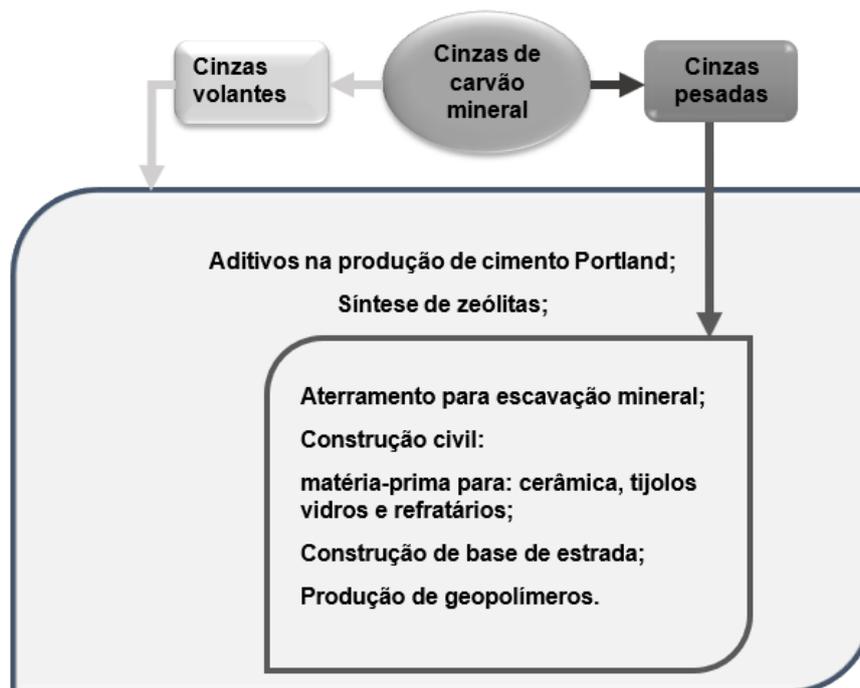


Figura 2 – Principais aplicações de cinzas volantes e pesadas.

2.2. ZEÓLITAS

As zeólitas foram descobertas em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Frederick Cronstedt (Davis e Lobo, 1992). Esta designação, zeólitas, vem do grego Zeo (ferver) e

lithos (pedra), isto é, pedra que ferve. Isto deve-se as observações de Axel que constatou que um mineral de silicato não identificado fervia ao ser exposto ao calor de chama (Davis e Lobo, 1992).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amónia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iónica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia selectivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Devido a capacidade de zeólitas adsorverem selectivamente moléculas, McBain em 1932 denominou esse fenómeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais (Clifton, 1987 *apud* Luz, 1995). Até o final do século XX, já haviam sido descobertas aproximadamente 40 zeólitas naturais (Davis e Lobo, 1992).

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos com uma estrutura cristalina tridimensional que forma poros de tamanho uniforme (Maesen e Marcus, 2001). A estrutura das zeólitas é formada por tetraedros do tipo TO_4 (onde T corresponde ao átomo de Al ou Si) resultando nos tetraedros de $(AlO_4)^{-5}$ e $(SiO_4)^{-4}$, unidos entre si através de átomos de oxigénio (Lacerda, 2015).

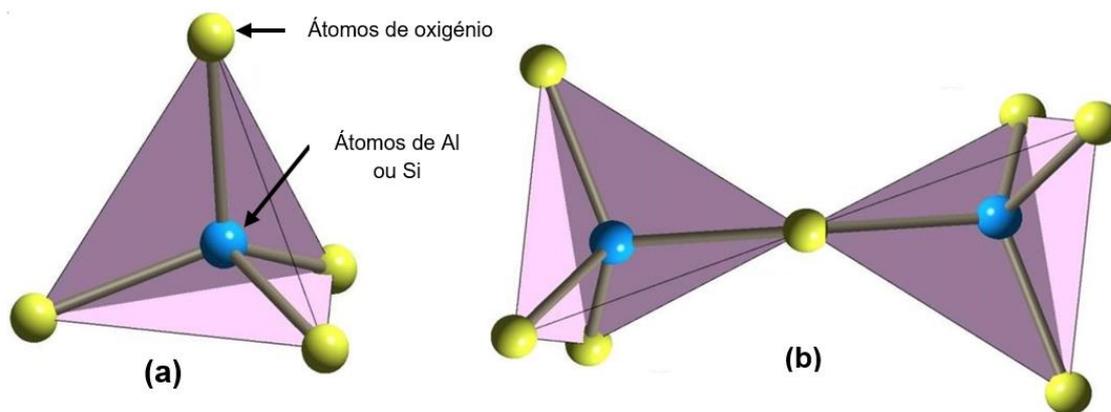


Figura 3 – (a) Tetraedro TO_4 (PBU); (b) Dois tetraedros compartilhando um vértice de oxigénio.

Fonte: Adaptada de Elliot (2006).

As unidades alumina $(AlO_4)^{-5}$ e sílica $(SiO_4)^{-4}$ representadas por TO_4 são chamadas de Unidades primarias de construção (PBU), a Figura 3 (a) mostra unidade primaria de construção. Os átomos centrais são ligados tridimensionalmente aos átomos de

oxigênio, onde cada oxigênio pertence a dois tetraedros como ilustra a Figura 3 (b) (Izidoro, 2013).

A união das unidades de construção primária (PBU's) resulta na formação de unidades estruturais chamadas de unidades secundárias de construção (SBU's) como ilustra a Figura 4 (a). A combinação de unidades secundárias conduzirá à formação de diferentes estruturas cristalinas das zeólitas (Izidoro, 2013). A Figura 4 (b) mostra uma combinação das SBU's.

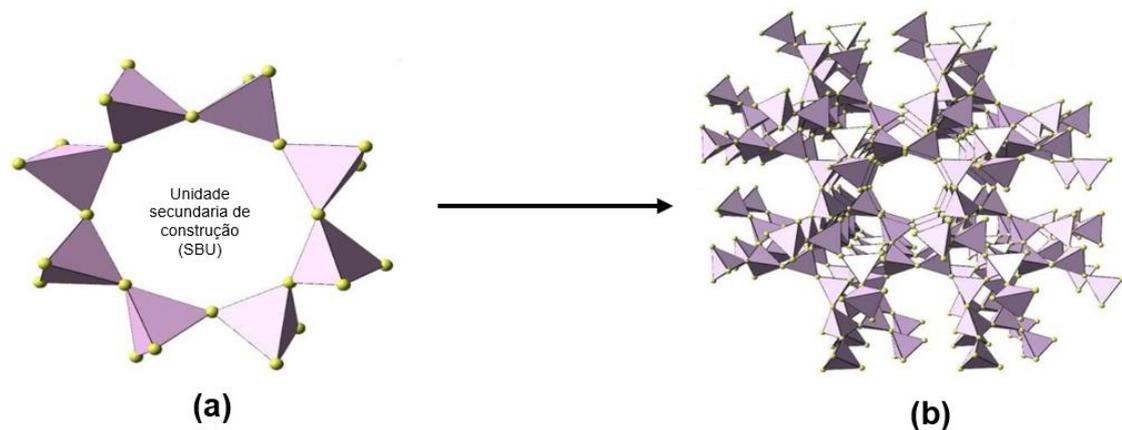


Figura 4 – (a) Construção da unidade secundária a partir das PBU's; (b) combinação das SBU's.

Fonte: Adaptada de Elliot (2006).

Uma vez que alumínio é um elemento do 3 grupo da tabela periódica, portanto apresenta valência (3+) menor que a do silício (4+), a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio, esta carga é balanceada por catião de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de catiões de compensação, intersticiais ou trocáveis (normalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) que são livres para se moveres dos canais da rede e podem ser trocados por outros catiões em solução (Aguiar e Novaes, 2002).

A estrutura das zeólitas é microporosa, assim apresentando cavidades ocupadas por íons ou moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (Aguiar & Novaes, 2002). A fórmula química de uma zeólita, representando a célula unitária cristalográfica, é mostrada na equação 1 (Breck, 1974).



Onde M é o catião de valência n, w o número de moléculas de água, x+y é o número total de tetraedros e a razão y/x é normalmente maior ou igual a 1.

2.2.1. Tipos de zeólitas

Zeólitas podem ser encontradas na natureza em regiões onde existe ativação alcalina de rochas vulcânicas, são as chamadas zeólitas naturais (Izidoro, 2013). Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas incluem-se: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita (Luz, 1995). Na Tabela 2 estão apresentadas as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns.

Tabela 2 – Principais zeólitas naturais.

| Zeólitas | Fórmulas Químicas |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Laumontita | $\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Clinoptilolita | $(\text{Na, K, Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |
| Stilbita | $\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ |
| Phillipsita | $(\text{K, Na, Ca})_{1-2} (\text{Si, Al})_8 \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Erionita | $(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ |
| Offretita | $(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ |
| Faujzita | $(\text{Na}_2, \text{Ca}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| Chabazita | $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Natrolita | $\text{Na}_2\text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Thomsonita | $\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5\text{Si}_5 \text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Mordenita | $(\text{Ca, Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| Epistilbita | $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Analcima | $\text{Na, Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Heulandita | $(\text{Na, Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al, Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |

Fonte: Luz (1995).

As zeólitas de ocorrência natural normalmente possuem um teor elevado de impurezas e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso principal em catálise e troca catiónica, portanto zeólitas começaram a ser sintetizadas (Ferret, 2004).

Existem cerca de 200 tipos de zeólitas sintéticas e podemos citar como exemplo as mais comuns: zeólita A, X, Y, ZSM-5, ZSM-11, entre outras (Izidoro, 2013). 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. Segundo Luz (1995) as zeólitas podem ser sintetizadas a partir de soluções

aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinada. Porém, Gross et al. (2007) relata que temperatura de síntese de zeólitas geralmente varia de 80 à 200°C.

2.2.1.1. Zeólitas A

A zeólita A é uma zeólita sintética que apresenta razão molar Si/Al igual a 1, geralmente, é sintetizada na forma sódica (Luz, 1995). Contudo, Prawiyanto et al. (2018) afirmam que a razão molar está entre 1 e 1,4. É caracterizada pela fórmula $[(Na^+_{12}(H_2O)_{27})_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8]$, que corresponde ao seu mais comum hidratado de sódio (Julbe & Drobek, 2016). A unidade de construção é uma cavidade-β, também conhecida como cavidade sodalita, com 24 átomos T, seis anéis de 4 membros (SBU com 4 T átomos) e oito anéis de 6. As cavidades sodalita são “fundidas” por anéis de 4, formando eixos de conexão cúbicos.

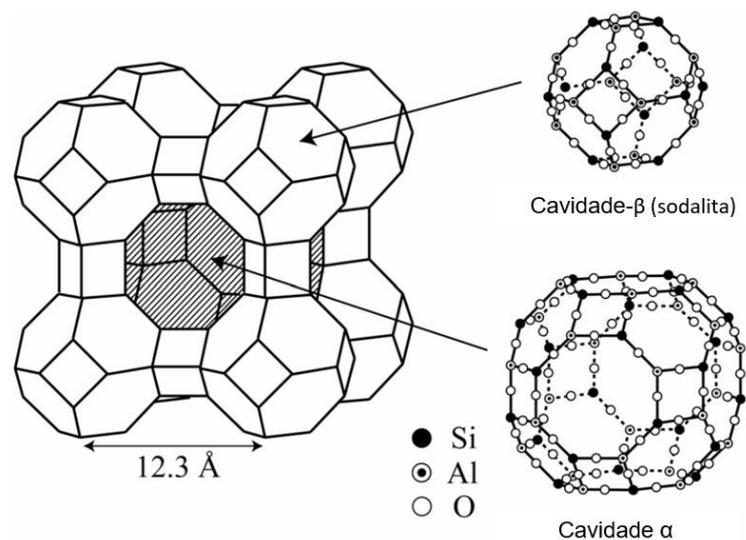


Figura 5 – Estrutura de zeólita A com suas unidades de construção secundária.

Fonte: Adaptada de Nakano & Nozue (2007).

A estrutura resulta em uma supercavidade com 11,4 Å (α cage), cortada por canais tridimensionais que se ligam por poros (aproximadamente) esféricos com oito oxigênios de 4,1 Å (Braga & Morgon, 2007). A Figura 5 ilustra a unidade formadora de zeólita A.

Na forma sódica, o diâmetro dos poros da zeólita A é de 4,2 Å (sendo denominado Zeólita 4A ou Zeólita NaA). Contudo, por meio da troca iônica, o diâmetro dos poros da zeólita A pode ser alterado dependendo do íon trocado: Potássio (zeólita 3A, diâmetro igual 3 Å); Cálcio (zeólita 5A, diâmetro igual a 5 Å) (Dutta, 2009).

2.2.1.2. Zeólita X e Y

As zeólitas do tipo X, Y, ambas pertencentes ao grupo das Faujasitas, possuem uma estrutura topologicamente semelhantes, a Figura 6 ilustra a estrutura dessas zeólitas. O que as diferenciam são suas razões molares Si/Al. Enquanto o zeólito X apresenta uma relação molar Si/Al entre 1 e 1,5, a zeólita Y, com razão acima de 2,5. Sua unidade de construção também é uma cavidade sodalita (ou β), assim como a Zeólita A. Mas estas cavidades são ligadas de modo distinto, pelas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros (Braga & Morgon, 2007).

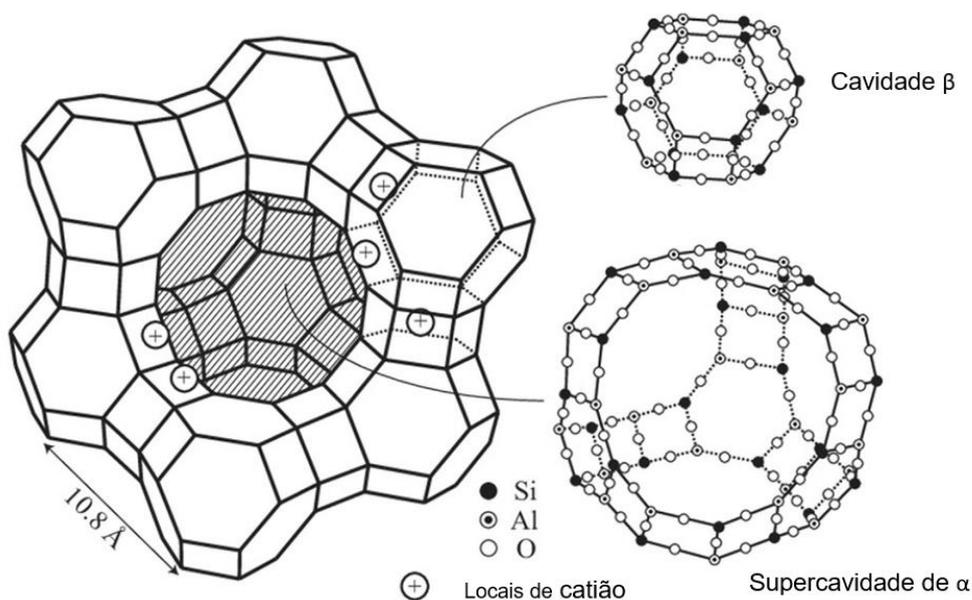


Figura 6 – Estrutura da zeólita tipo X e Y.

Fonte: Adaptada de Nakano et al. (2010).

Este arranjo das unidades sodalitas leva à formação de uma cavidade maior, conhecida também como supercavidade α (supercage) como ilustra a Figura 6, apresentando diâmetro interno de 11,8 Å (encontrando-se também com 12,4 Å), formando entre as células unitárias um sistema tridimensional de canais. A comunicação é feita por meio de anéis de 12 átomos de oxigênio, com diâmetro de 7,4 Å (Braga e Morgon, 2007).

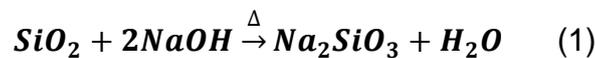
2.3. SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Como dito anteriormente, as zeólitas naturais possuem impurezas, portanto, zeólitas começaram a ser sintetizadas. A síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de soluções de silício e alumínio (reagentes analíticos) ou a partir de alguns materiais alternativos que contenha predominância de alumina e sílica, como argilas, caulim e cinzas obtidas na combustão de carvão ou de casca de arroz (Zen, 2016). Entretanto, as

cinzas de carvão são muito exploradas devido a quantidade significativa desse resíduo gerado ao redor do mundo (Izidoro, 2013).

Industrialmente as zeólitas podem ser sintetizadas a partir de compostos puros de sílica e alumínio usando o processo hidrogel (Matsinhe, 2017). Conforme descrito pelo Cabral (2003) usando o processo hidrogel as zeólitas podem ser sintetizadas da seguinte forma:

As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100psi (reação 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação 2):



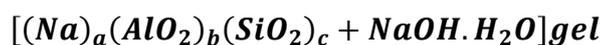
O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio: (reação 3)



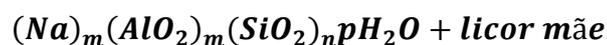
A seguir tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os aniões de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.



↓



↓



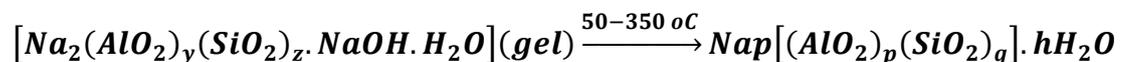
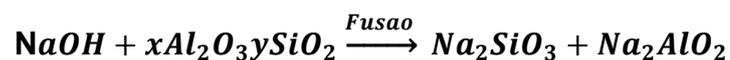
2.3.1. Síntese de zeólitas a partir de cinzas

A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão envolve, geralmente, a adição de um agente caustico, normalmente hidróxido de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, às

cinzas em altas temperaturas. Todas as metodologias desenvolvidas para síntese de zeólitas a partir de cinzas baseiam-se na dissolução de fases de cinzas volantes contendo Al e Si com soluções alcalinas (principalmente soluções de NaOH e KOH) e a subsequente precipitação de material zeolítico (Querol et al., 2002).

A síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes foi feita pela primeira vez usando o método de síntese convencional. Este método consistia em uma única etapa envolvendo conversão hidrotérmica direta de uma mistura de cinzas volantes e solução alcalina (principalmente NaOH e KOH) em zeólitas. Embora este fosse o método mais simples para produzir zeólitas, esta abordagem não era adequada devido à baixa percentagem de conversão (cerca de 50%) das cinzas volantes para uma fase zeólita (Mainganye, 2012). Para aumentar o grau de conversão das cinzas volantes, procedimentos mais sofisticados foram desenvolvidos recentemente para melhorar este método, tais como:

- método de duas etapas usando fusão: a introdução de etapa da fusão (1ª etapa) tem objectivo de converter as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódios solúveis. Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água ao tratamento hidrotérmico (Elliot e Zhang, 2005). Ojha et al. (2004) relata que as reacções que ocorrem durante o processo de duas etapas para a síntese de zeólitas usando cinzas de carvão podem ser representadas pelas seguintes equações:



(Cristal em suspensão)

Entretanto, segundo Aquino (2018), além dos compostos relatados pelos Ojha et al. (2004) existem compostos, como Akermanita ($\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$), Doyleita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), magnetita, sulfato de cálcio, sulfato de potássio. É importante lembrar que os compostos e as quantidades dos compostos formados durante a fusão dependem da composição de cinzas.

- Método de duas etapas usando extratos de sílicas: Este método envolve extração do silício das cinzas de carvão na primeira etapa, e na segunda etapa o Si extraído

reage hidrotermicamente com alumino de fonte externa. Estima-se que o procedimento produza zeólitas com maior que 99% de purezas (Mainganye, 2012). Este método produz zeólitas de alta pureza, no entanto, não são apontadas as aplicações para o resíduo sólido gerado quando esta metodologia é utilizada (Elliot, 2006).

2.3.2. Factores que influenciam a síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas envolve reacções complexas, como solubilização-precipitação, despolimerização-polimerização e nucleação-cristalização. Um grande número de variáveis afecta a formação de uma fase zeolítica específica, como fontes de Si e Al, razão Si/Al, alcalinidade, teor de água, temperatura de síntese, tempo de cristalização, envelhecimento, agitação e sementes, entre outros (Andrades, 2018).

2.3.2.1. Fonte de alumínio e silício

O uso de diferentes fontes de Al e Si na síntese de zeólitas afecta o tamanho e morfologia de partícula, bem como o tipo de fase formada (Andrades, 2018), isto também vem do facto de que as zeólitas tendem a se cristalizar perto ou, na superfície do material precursor (Ferret, 2004). De acordo com Elliot (2006) as propriedades da fonte de alumínio e silício tem uma influência na composição e na quantidade dessas espécies liberadas em solução e, portanto, na composição e no rendimento da zeólita produzida.

Como dito anteriormente, secção 2.1., que mineralogicamente os principais componentes de cinzas volantes são vidro aluminossilicato, quartzo, mulita, óxidos de ferro (magnetita e hematita) (Kihara, 1983), além destes componentes Elliot (2006) relata no seu trabalho existência de carvão não queimado. Estudos mostraram que a fase de vidro aluminossilicato é a maior e mais instável fase de cinzas volantes em um ambiente hidrotérmico (Querol et al., 2001). Como resultado, tem as maiores taxas de dissolução e é o maior contribuinte para as zeólitas produzidas. Portanto, as conversões mais baixas (rendimentos) são atribuídas a (i) maiores teores de fases não reativas (hematita, magnetita) nas cinzas volantes e (ii) maior teor de resistentes fases de aluminossilicato (mulita, quartzo) (Querol et al., 2001).

Existe uma temperatura mínima de 1050° C, de combustão de carvão, para que haja a formação de mulita, que é o constituinte de maior dificuldade de dissolução (Mondragon et al., 1990). Assim, cinzas volantes de carvão produzidas em combustores em leito fluidizado a temperatura 850° C não terão mulita, ao passo que as geradas em

termoelétricas convencionais em leito pulverizado, portanto a temperaturas de ordem 1400° C apresenta este tipo de estrutura cristalina (Ferret, 2004). Maues et al. (2017) apesar de ter usado a mesma metodologia que a do Izodoro (2013), não obteve os mesmos produtos zeolíticos. Isso pode ser devido a diferença da composição mineralógica das cinzas usadas.

2.3.2.2. Temperatura de síntese

A temperatura desempenha um papel decisivo na síntese de zeólitas, uma vez que tipicamente certas zeólitas só podem ser obtidas em faixas específicas de temperaturas. Geralmente, o aumento da temperatura favorece o crescimento de cristais em detrimento da nucleação, o que leva a formação de cristais maiores. Contudo, a temperatura não se limita a afectar o crescimento dos cristais, afectando também sua morfologia, podendo alterar a razão de aspecto (comprimento/largura) das partículas (Andrades, 2018). Segundo (Querol et al., 2002) a síntese de zeólitas com alta capacidade de troca iónica como NaP1, A ou chabazita é favorecida a temperaturas abaixo de 150° C.

Ayele et al. (2015) estudaram o efeito de temperatura, num intervalo de 25 a 50° C, na síntese de zeólita A usando matéria prima como caulim, a elevação de temperatura dentro deste intervalo levou o aumento de rendimento de zeólitas sintetizadas.

Hu e Lee (1990) estudaram a cristalização da zeolite A em diferentes temperaturas e concluíram que as taxas de nucleação e cristalização de Zeolite A aumentam como o aumento da temperatura.

Segundo Elliot e Zhang (2005) o aumento da temperatura resulta em um maior aumento na dissolução de Si do que aumenta a dissolução de Al das cinzas volantes, resultando em um aumento na razão Si/Al em solução que influencia a composição do gel e subsequentemente o tipo de produto zeolítico produzido. Geralmente, temperaturas mais altas favorecem a formação da zeólita P, enquanto temperaturas mais baixas favorecem a faujasita e a zeólita A (Elliot e Zhang, 2005).

2.3.2.3. Tempo de cristalização e envelhecimento

O tempo de cristalização é também um factor importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. Entretanto, a regra de Ostwald das reações sucessivas deve ser levada em consideração ao se trabalhar com o tempo em síntese de zeólitas uma vez que a síntese de zeólitas se trata de um processo metaestável, ou seja, com o passar do tempo haverá conversão de uma fase

metaestável inicialmente originada, em outra de maior estabilidade (Souza, 2021), Um exemplo de tal fenômeno é a tendência de zeólita A e X se dissolverem e formarem as fases sodalita e P para tempo de reações mais longos (Andrades, 2018). A Figura 7 mostra tendências da composição mineral com o tempo onde vê se que o aumento de tempo de reação ocasiona surgimento de novas fases zeolíticas e também transformação de uma zeólita em outras.

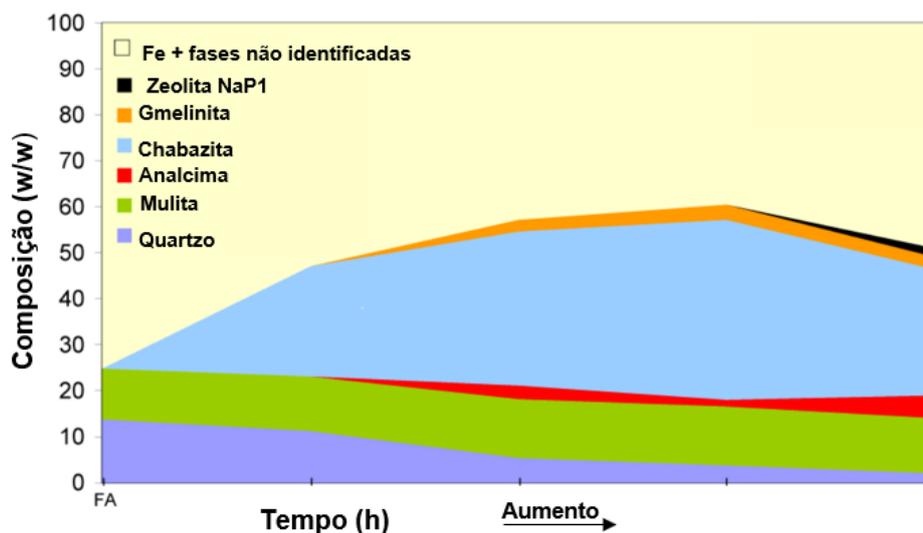


Figura 7 – Tendências da composição mineral para produtos hidrotermais em função do tempo.

Fonte: Adaptada de Elliot e Zhang (2005).

A aplicação de um processo de envelhecimento sob agitação, em temperatura ambiente, proporciona uma redução no tempo de indução, uma elevação na velocidade de nucleação, reduzindo assim o tempo da cristalização, formando cristais com tamanhos menores, mais homogêneos e em maior quantidade (Souza, 2021).

2.3.2.4. Alcalinidade

O aumento do pH do meio reacional, usando $(OH)^-$, influencia principalmente a cristalinidade de zeólitas positivamente. O $(OH)^-$ é um agente mineralizador poderoso, que também é responsável por promover a dissolução dos reagentes, colocando-os e os mantendo em solução (aumenta a concentração) e, portanto, propiciando a supersaturação, condição esta necessária para formação de zeólitas (Jansen, 2001).

Os iões OH^- criam um ambiente que mobiliza os óxidos de Si e Al em solução; os iões OH^- controlam as concentrações de saturação e supersaturação que são a chave para a nucleação de cristais. A força dessa base está relacionada aos cátions aos quais ela está acoplada, o NaOH tem maior eficiência para dissolver quartzo e mulita do que KOH

e, as soluções de NaOH produzem maiores rendimentos de zeólitas em relação as soluções de KOH (Elliot e Zhang, 2005).

2.3.2.5. Razão Si/Al

Os teores de Si e Al das cinzas têm influência no tipo de zeólita que será formada, uma vez que cada material zeolítico tem uma determinada razão Si/Al que o caracteriza. Por exemplo zeólitas A e Y tem razão de 1 e 2,4, respectivamente, enquanto que nas zeólitas P o valor varia de 1,6 a 2,4 (Zen, 2016).

2.3.2.6. Teor de água

O outro factor a ser considerado na síntese de zeólitas é o teor de água, uma vez que o aumento do mesmo em diluição dos reagentes, isso leva a redução da supersaturação consequentemente o crescimento é favorecido às custas de nucleação. Portanto observa-se que maior teor de água provoca a formação de cristais maiores, e vice-versa (Andrades, 2018)

Ernest et al. (1987) *apud* Andrades (2018) avaliaram o efeito da concentração da água na síntese de zeólita ZSN-12 a partir de metassilicato de sódio, nitrato de alumínio e brometo de metiltrietilamonio. Eles constataram, mediante análise de difração de raio x, que a diluição dos reagentes em água resultava em taxas de cristalização menores. Além disso ao analisar os produtos da síntese via microscopia electrónica de varredura, os pesquisadores verificaram a redução do tamanho da partícula medio em sistemas mais concentrados.

2.3.2.7. Promotores

Considera-se um ião ou molécula neutra, como um direccionador da estrutura ou agente orientador do cristal se, após a sua adição à mistura reaccional, a cristalização de uma estrutura zeolítica específica for induzida a qual não seria formada na ausência do direccionador (Cabral, 2003). na síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão, este expediente raramente tem sido usado. Em rara ocasião, quando sementes de faujasita Y foram usadas, não foi observado um aumento na produção de faujasita, porém, houve um aumento na taxa de formação, e consequentemente uma diminuição de tempo de reacção necessária para uma dada conversão (Ferret, 2004).

A tabela 3 ilustra um resumo de estudos de síntese de zeólitas em várias condições de sínteses e matérias primas, nesta tabela fica evidente que os parâmetros como temperatura de síntese, concentração, tempo de síntese recebem muita atenção isso

deve ao grau de influência que esses parâmetros têm durante a zeolitização, além disso os métodos utilizados influencia também a síntese de zeólitas.

Tabela 3 – Zeólitas sintetizadas em diferentes condições de síntese e fonte de matéria prima.

| Fonte de Al e Si | Razão Si/Al | Método e condições de síntese | Produtos | Referência |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Cinzas volantes | 2,48; | Hidrotérmico: Ts = 100°C, ts = 24h [NaOH] = 3M; L/S = 6 | Zeólita X; | Zen (2016) |
| | 2.63; | | Zeólita P; | |
| | 2,68 | | Zeólita SOD | |
| Cinzas volantes | 1.71 | Extração de silício: T = 80 – 90°C; ts = 4h; [NaOH] = 2M | Zeólita 4 ^a | Hui & Chao (2006) |
| | | Caulim | 1.03 | Hidrotérmico; T = 150° C; te = 16h; ts = 4h; L/S = 10 [NaOH] = 1,25M |
| Cinzas volantes | 1,14 0,82 1,23 0,95 1.03 | | | Hidrotérmico (H): T = 100° C; ts = 24h [NaOH] = 2M; |
| | | Fusão (F): T = 100° C; te = 16h; ts = 7h e ts = 24h; | F: Zeólita A Zeólita X | |
| | | Hidrotérmico: T = 100° C; ts = 24h; L/S = 8 | Zeólita (A, hidroxí-sodalita; P; X) | |
| | | [NaOH] = (2; 2,5; 3,5 e 4,5) M | | |
| Cinzas volantes | 1,02 – 2 | Hidrotérmico: ts = 3 – 48h; [NaOH] = 0,5 – 5M; | (<175°C): NaP1; (>175°C): analcime; hidroxí-sodalita; tobermorita; | Querol et al. (2001) |
| | | | Cinzas volantes | 2.0 |

Como se vê que a síntese de zeólitas é afectada por vários parâmetros desde as características da matéria prima, a sua preparação e as condições de síntese. Além dos factores descritos nas secções anteriores existem outros factores que geralmente dependem do método utilizado, por exemplo quando se opta por utilização de método de duas etapas usando fusão há alguns factores que devem ser considerados, a saber: temperatura de fusão, tempo de fusão, razão entre NaOH e cinzas. No entanto, temperatura de 550° C, tempo de fusão de 1h e NaOH/Cinzas = 1,2 têm mostrados melhores rendimentos, portanto neste trabalho não foram alterados. Outro factor crucial, que depende da matéria prima, é a razão molar de Si/Al, dependendo da composição da matéria prima essa razão pode ser alterada através de adição de reagentes de grau analitos, geralmente, utiliza-se aluminato de sódio ou silicato de sódio para alterar esta razão.

Geralmente, a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral é feita a partir de cinzas volantes (como se vê na tabela 3) ou cinzas pesadas, a distinção entre esses dois tipos de cinzas é bem acentuada quando se queima o carvão pulverizado, contudo, existe ainda indústrias que queima carvão não pulverizado para geração de calor e na literatura são raros estudos de síntese de zeólitas utilizando este tipo de cinzas.

2.4. APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS

As zeólitas são materiais sólidos cristalinos que formam poros uniformes e estrutura bem definida. Estes materiais possuem as propriedades tais como adsorção, capacidade de troca iónica e catalise (Paprocki, 2009). É devido a essas propriedades que as zeólitas possuem várias aplicações em várias áreas.

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al nas estruturas cristalinas com a consequente formação de sítios ácidos, bem como à selectividade de forma de suas estruturas (Paprocki, 2009). Apesar da substituição de Si pelo Al seja importante para actividade catalisa, no entanto, deve ser controlada uma vez que a estabilidade térmica de zeólitas depende da razão Si/Al (Cabral, 2003; Mainganye, 2012). A temperatura de decomposição das zeólitas de baixa sílica é de cerca de 700 °C, enquanto os zeólitos de alta sílica são de cerca de 1300 (Mainganye, 2012).

De acordo com Luz (1995) as zeólitas sintéticas são empregues como catalisadores em processos industriais, tais como:

- Craqueamento;

- Hidrocraqueamento;
- Hidroisomerização;
- Transformação de metanol em gasolina;
- Alquilação;
- Isomerização de aromáticos;
- Polimerização;
- Síntese orgânica e inorgânica.

Segundo Izidoro (2013) as zeólitas de alta pureza podem ser usadas para remover os íons de cálcio e magnésio de águas industriais.

Outras aplicações compreendem a agricultura e a pecuária. A propriedade de permuta iônica faz com que esses materiais sejam adequados para a remoção de íons de metais pesados presentes em águas residuais (Matsinhe, 2017).

A captação de íons de cálcio, magnésios ou metais pesados é uma das mais importantes aplicações das zeólitas de baixa razão Si/Al, uma vez que o processo de adsorção desses íons acontece através de troca iônica. Wang et al. (2003) sintetizou zeólitas NaP1, analcime, chabazita para remoção de íons de metais pesado. Lee et al. (2003) Sintetizou zeólitas para adsorção de íons metais pesados (Cu, Pb). Segundo Querol et al. (2002) a ordem de afinidade de troca catiónicas de diferentes íons é: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} \geq Pb^{2+} > Cd^{2+} = Ti^{+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} = Sr^{2+} > Mg^{2+}$.

Zeólitas por serem materiais microporosos com dimensões de poros uniformes, certas moléculas podem entrar nos poros, enquanto outras são rejeitadas (peneiras moleculares), levando assim à adsorção selectiva pelas zeólitas (Mainganye, 2012).

2.5. METAIS PESADOS NAS ÁGUAS RESIDUAIS

O termo “metais pesados” não possui uma definição bem específica, ultimamente, tem sido utilizado para designar metais e semimetais (metaloides) que estão associados a contaminação e potencial toxicidade ou ecotoxicidade (Duffus, 2002). No entanto, alguns autores estabelecem densidade como critério para definir o termo “metais pesados”, sendo considerados metais pesados aqueles que possuem densidade maior que 5 g/cm^3 (Sharma e Agrawal, 2005; Tchounwou et al., 2012 e Kiran et al., 2021), além deste existem outros critérios como peso atômico, número atômico. Neste trabalho o termo foi aplicado para designar os seguintes elementos: As, Co, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Mn, Zn, Hg.

A contaminação de águas residuais por metais pesados, gerada por indústrias como processamento mineral, actividades petroquímicas e instalações de metalurgia, tem causado preocupações em todo o mundo devido ao efeito prejudicial dos metais pesados à saúde humana (Hong et al., 2019). Metais pesados são elementos naturais encontrados em toda crosta terrestre. Pequenas quantidades destes elementos são comuns no nosso ambiente e boa parte destes são, realimente, necessárias, em pequenas quantidades, para nossa saúde, no entanto, grandes quantidades podem causar problemas sérios de saúde (toxicidade aguda ou crónica) (Qiu e Zheng, 2009). A maior parte da contaminação ambiental e da exposição humana resulta de actividades antrópicas (Tchounwou et al., 2012).

2.5.1. Cobre (uso e sua toxicidade)

O cobre (Cu) é um elemento químico com número atómico de 29 e massa atómica de 63,546 u. m. a., ele classificado como metal de transição e pertence ao 1º grupo B (grupo 11) da tabela periódica. Apresenta valência +1 ou +2, a sua densidade é de 8.935 g/cm³. O cobre ocorre em seu estado nativo, mas também é encontrado em muitos minerais, sendo os mais importantes aqueles que contêm compostos de sulfetos (por exemplo, calcopirita), mas também aqueles com óxidos e carbonato (Baird e Bridgewater, 2017).

O cobre é amplamente empregado em diversos sectores, com as mais variadas finalidades, como na indústria eléctrica e electrónica, fabricação de equipamentos electro-electrónicos e aparelhos domésticos; na engenharia industrial para estampagem, forjamento e usinagem de peças e componentes, aparelhos para indústria química e petroquímica; na construção civil em coberturas, calhas, metais sanitários e fechaduras; na indústria automobilista em radiadores, carburadores. Grande parte de cobre depositado no ambiente provem de fontes antropogénicas, entre elas actividades de mineração e fundição, queima de carvão, incineradores de resíduos, produtos usados como antiaderentes e fertilizantes (Fortunato, 2009).

A ingestão excessiva de cobre leva a náuseas, vômitos, irritação grave da mucosa, danos capilares generalizados, danos hepáticos e renais, dor de cabeça, diarreia e problemas no sistema nervoso central seguidos de depressão e irritação gastrointestinal. Vários métodos têm sido propostos para a remoção de iões de cobre da água e de águas residuais, incluindo precipitação química, filtração por membrana, electrólise e adsorção. Cada método tem suas limitações devido ao custo, complexidade e eficiência, assim como aos resíduos secundários que produzem. Por exemplo, os processos de electrólise

geralmente possuem custos operacionais mais elevados e a precipitação química pode gerar resíduos secundários. No caso da filtração por membrana, que é frequentemente guiada pelos poros na estrutura da membrana, é ineficiente para atender ao requisito de baixa concentração de metais; outra desvantagem é seu alto custo. A adsorção é um método altamente eficaz e económico para remover iões de metais pesados de soluções aquosas devido à sua alta eficiência, fácil manuseio e disponibilidade de diferentes adsorventes (Almohammadi & Mirzaei, 2016).

2.6. PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo pelo qual iões, átomos ou moléculas aderem à superfície de um material com o qual está em contacto. Um adsorbato é a espécie que adere à superfície do material sólido chamado adsorvente. O processo de adsorção é dividido em dois tipos principais: fisissorção e quimissorção (Joseph, 2021).

Fisissorção – na adsorção física ocorrem interações fracas do tipo Van der Waals, caracterizando um processo reversível (Prado, 2018).

Quimissorção – adsorção química, ou quimissorção, envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, que ocorre em sítios específicos. Nesse caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iónica (Zen, 2016). A Tabela 4 mostra a diferença entre adsorção química ou física.

Tabela 4 – Diferença entre adsorção física e adsorção química.

| Adsorção física | Adsorção química |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| Reversível | Irreversível |
| Ligações de Van der Waals | Formação de ligações químicas |
| Formação de monocamada ou multicamada | Somente formação de monocamada |
| Baixa entalpia de adsorção (< 20Kcal/mol) | Alta entalpia de adsorção (> 20Kcal/mol) |

Fonte: Adaptada de Andrades (2018).

O processo de adsorção depende de alguns factores, tais como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais presentes na superfície (Prado, 2018). Como qualquer outra reacção química, a adsorção é influenciada pelas condições físicas e químicas do ambiente, em particular, temperatura, pH e condições

redox (Artioli, 2008). Para uma melhor interpretação do fenómeno de adsorção é necessário estudar a cinética de adsorção e isothermas de adsorção.

2.6.1. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é muito importante, pois é por meio de modelos cinéticos que obtém informações sobre o comportamento do adsorvato-adsorvente e a eficiência de adsorção. O estudo cinético descreve a velocidade de remoção das espécies de interesse (Vollmann, 2016). De entre os modelos relatados na literatura os mais usados são: modelo cinético pseudo primeira ordem e modelo cinético pseudo segunda ordem.

- Modelo cinético pseudo primeira ordem (modelo de Largegren): É amplamente utilizado em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e é baseada na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é directamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (Vullman, 2016). O modelo de Largegren pode ser escrita conforme a equação 2 (Matsinhe, 2017).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - Kt \quad (2)$$

onde: q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); q_t a quantidade adsorvida em função do tempo (mg /g) e K a constante da velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}).

- Modelo cinético pseudo segunda ordem: A equação (3) descreve o modelo cinético pseudo segunda ordem. Segundo Ho e Mckay (2000) e Ho (2006) este modelo descreve bem o processo de adsorção química, envolvendo a troca ou a doação de electrões entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iónica.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

Onde:

k é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

Nos últimos anos, o modelo pseudo segunda ordem tem sido amplamente aplicado à adsorção de poluentes de soluções aquosas, a vantagem de utilizar este modelo é que

não há necessidade de conhecer a capacidade de equilíbrio a partir dos experimentos (Ho, 2006).

2.6.2. Isotermas de adsorção

A relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida q (massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente) e a concentração do adsorvato ou soluto a uma temperatura constante é chamada de isoterma de adsorção (Dutta, 2009).

A isoterma de adsorção é fundamentalmente essencial para descrever como os solutos interagem com os adsorventes e para otimizar o uso de adsorventes. Em geral, os dados de isoterma são correlacionados usando uma variedade de modelos de isotérmica, sendo o modelo mais adequado usado para examinar o comportamento de adsorção (Saleh, 2022). A equação (4) pode ser usada para determinar a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (Paprocki, 2009).

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (4)$$

Onde:

C_0 – concentração inicial da solução (mg/L); C_f – concentração final da solução (mg/L);

V – Volume da solução; m – Massa de adsorvente (g) e q – Massa do soluto por massa de sólido adsorvente (mg/g).

2.6.2.1. A isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de dois parâmetros comumente usada para descrever adsorção. As forma não linear e linear do modelo de adsorção de Langmuir podem ser escritas conforme mostrado nas equações (5) e (6), respectivamente (Joseph, 2021). Langmuir supõe que (Artioli, 2008):

- superfície consiste de sítios de adsorção onde cada espécie interage em apenas um único sítio;
- A adsorção ocorre apenas em monocamada;
- A energia de adsorção é a mesma em todos sítios da superfície do adsorvente;
- As espécies adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si;
- Considera a superfície é homogênea e composta por um único tipo de sítio, como consequência a adsorção ocorre de forma homogênea.

A Figura 8 mostra o perfil de isoterma de Langmuir (linha continua).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (6)$$

Onde:

q_e – quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})

q_{max} – constante de capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_L - Constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção (L mg^{-1})

C_e – concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1})

2.6.2.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção não-ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado à adsorção de camadas múltiplas, com uma distribuição não uniforme de energia de adsorção e afinidades com superfícies heterogêneas. O modelo descreve processos de adsorção em que ocorre somente a interação física entre o adsorvato e o adsorvente, não havendo a quimissorção (Zen, 2016). A Figura 8 mostra o perfil de isoterma de Freundlich (linha continua azul). As forma não linear e linear do modelo de adsorção de Freundlich podem ser escritas conforme mostrado nas equações (7) e (8), respectivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (8)$$

Onde:

q_e e C_e têm o mesmo significado a do modelo de Langmuir

K_F - constante relacionada à capacidade de adsorção [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$]

$1/n$ - factor que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente

2.6.2.3. Isoterma de BET

Outra isoterma que ajusta-se bem aos dados de adsorção de gases em sólidos é a isoterma BET (de acordo com Brunauer, Emmet e Teller). A principal suposição deste modelo é que a primeira camada de adsorvato é capaz de gerar sítios de adsorção resultando em uma deposição de uma camada sobre a outra (Artioli, 2008). A Figura 8

mostra o perfil de isoterma de BET, linha tracejada. A equação (9) apresenta o modelo desta isoterma.

$$q = q_m \frac{c\chi}{(1-\chi)[1+(c'-1)\chi]} \quad (9)$$

Onde: q – quantidade de gás adsorvido, em grama por grama de adsorvente; q_m – quantidade de gás a ser adsorvido para formar a monocamada na superfície em grama por grama de adsorvente; c' – uma constante dependente da temperatura para um determinado sistema gás sólido; P_v – pressão de vapor do adsorvato na temperatura dada; p – pressão parcial ou concentração do adsorvato; $\chi = p/P_v$.

O modelo de BET é extremamente importante para a determinação da área superficial específica de um sólido. O procedimento comum envolve a medição de quantidade de N₂ adsorvido por gramas de sólido em diferentes pressões em seu ponto de ebulição normal (-196° C) (Dutta, 2009).

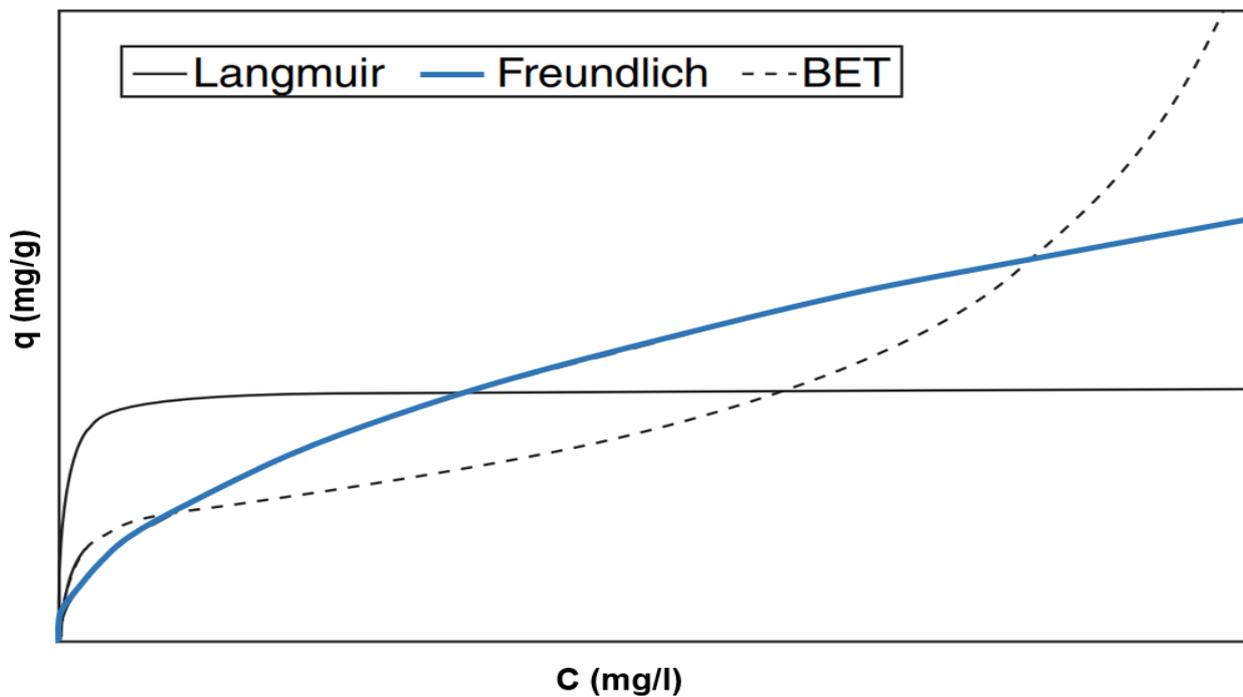


Figura 8 – Representação dos perfis das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e BET.

Fonte: Adaptada de Artioli (2008).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 9 apresenta, de uma forma resumida, todo o procedimento seguido desde a extração da cinza até a o estudo da cinética da adsorção de iões de cobre pelas zeólitas.

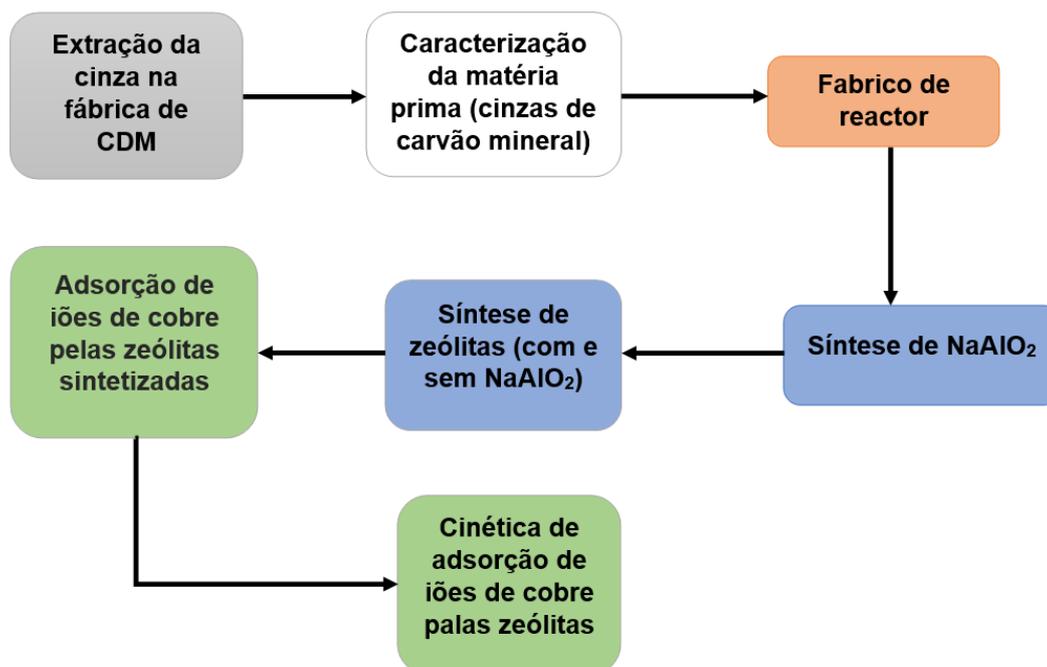


Figura 9 – O procedimento da parte experimental.

3.2. MATERIAIS

Os reagentes, materiais e equipamentos usados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Materiais, equipamentos e reagentes.

| Reagentes | Equipamentos e materiais |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cinzas de carvão mineral Hidróxido de sódio (NaOH) Alumínio metálico Água destilada | FRX; Estufa; Reactor hidrotérmico; Mufla; Moinho de bolas; Peneiras; Balança analítica; Bequer; Funil de buchner; pH metro; Agitador magnético; Vareta de vidro; Erlenmeyer; Fita de teflon; Balão volumétrico; Proveta graduada; Espátula; Cadinho de porcelana. |

3.2.1. Reactor hidrotérmico (Autoclave)

O processo hidrotérmico foi realizado em um reactor tipo autoclave, este reactor é constituído por duas partes principais: o vaso interno de teflon como mostra a Figura 11 e vaso externo de aço (veja a Figura 12). O reactor hidrotérmico usado neste trabalho foi fabricado pelo autor, visto que o Departamento não dispunha do mesmo. Foi fabricado no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da UEM, o modelo baseou-se nos reactores existentes no mercado, porém, devido as limitações dos equipamentos para seu fabrico, simplificou-se o modelo a fim de facilitar o processo de fabrico. Usou-se os seguintes materiais: Chapa de aço, uma barra de teflon; um tubo de aço galvanizado; porcas e parafusos. A Figura 10A mostra a barra de teflon.

Fabrico de Vaso interno: Empregou-se a barra de teflon de 60mm de diâmetro e 110mm de altura, esta barra foi fornecida pelo Departamento, a Figura 10A mostra a barra usada. Usando folha de serra cortou-se a barra em duas partes diferentes (30mm para tampa e 80mm para o vaso), com ajuda de torno facejou-se as extremidades da barra no torno conforme mostra a Figura 10B e fez-se o furo usando vários brocas, a Figura 10C ilustra a barra de teflon no torno depois da furação. Terminado furo fez-se a tampa do vaso interno do reactor no torno.

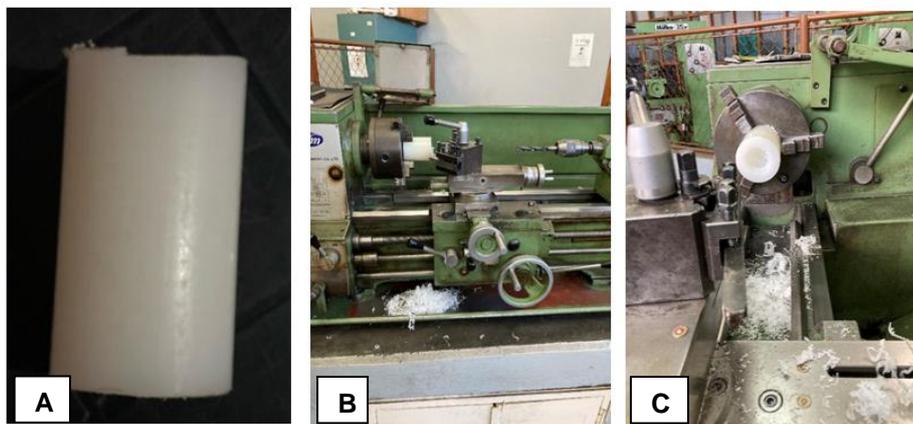


Figura 10 – A: Barra de Teflon; B: facejamento da barra de teflon no torno; C: furação da barra teflon no torno;

Para evitar que haja fuga, a tampa do vaso foi fabricada de modo que se exerça uma pressão ao fechar, sendo assim, a tampa foi ajustada ao longo de seu fabrico. A Figura 11 mostra o vaso interno e a tampa do vaso. O volume útil de reactor é de aproximadamente 60ml.



Figura 11 – Vaso interno do reactor.

Fabrico de parte externa: para fabricar a parte externa de autoclave foi usado um tubo de aço galvanizado, conforme vem na figura A1-1(1) do apêndice, chapa de aço e parafusos. Empregando a régua metálica mediou-se a altura de 85 mm e cortou-se o tubo com folha de serra na bancada, em seguida endireitou-se as extremidades do tubo facejando as no torno, depois de facejamento altura foi de aproximadamente 77 mm, conforme mostrado na figura A1-2(1). Cortou-se as chapas para base, tampa e anel (foram feitos seis furos na tampa e no anel baseando se no diâmetro de parafuso), a figura A1-1(2) mostra a tampa e chapa da base da parte externa do reactor. Em seguida juntou-se as partes por meio de soldadura utilizando eléctrodo de aço (conforme sugerido por técnico) como ilustra a figura A1-2(2). a parte externa do reactor está representada na Figura 12.



Figura 12 – Parte externa do reactor.

Para abrir ou fechar a parte externa do reactor emprega-se duas chaves de tamanho 10.

3.3. EXTRAÇÃO DA CINZA DE CARVÃO MINERAL

A cinza utilizada neste trabalho foi extraída na fábrica de CDM, localizada na Cidade de Maputo, bairro Jardim. Extraiu-se cerca de 6,5 kg de cinzas de carvão. A Figura 13 mostra a fábrica de CDM e onde são armazenadas as cinzas antes de serem descartadas. A utilização da cinza de carvão como matéria prima para produção de zeólitas além de beneficiar a esta fábrica devido a redução de custo de transporte, gera um impacto positivo ao meio ambiente.

O carvão mineral utilizado nesta fábrica não é pulverizado, por esse motivo não há uma distinção entre cinzas volantes e cinzas pesadas.



Figura 13 – Fábrica de CDM.

3.4. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Durante a extração observou-se que a cinza produzida nesta fábrica, CDM, contém carvão que não sofreu a combustão, por este motivo foi necessário peneirar a cinza antes da moagem. Empregou-se peneiras de abertura de malha de 19 mm a 0,075mm conforme mostrado na Figura 14C. Após a peneiração juntou-se as cinzas retidas nas peneiras de 1,19 mm a 0,075 mm (veja a Figura 14B) que posteriormente foram moídas durante 90 min no moinho de bolas da marca Imperial Lab Equipment com bolas de aço de dimensão variada com peso total de 8,6kg, o moinho de bola está apresentado na Figura 14D.

As cinzas com alto teor de carvão que ficaram retidas nas peneiras com aberturas de malhas maior ou igual 2,38mm foram descartadas, estas cinzas estão mostradas na Figura 14A.



Figura 14 – A: cinzas descartadas; B: Cinzas usadas; C: peneiras; D: Moinho de bolas.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

A caracterização constitui uma etapa muito importante na síntese pois os produtos sintetizados dependem muito da composição da matéria prima. Assim como a matéria prima, o produto de síntese deve ser caracterizado de modo a verificar se o produto sintetizado é realmente desejado ou não e também para verificar se a sua composição é adequada para uma determinada aplicação desejada.

3.5.1. Análise da distribuição granulométrica da cinza

Para analisar a granulometria da matéria prima, cinzas de carvão mineral, pesou-se inicialmente 400g de cinzas, empregando-se uma serie de peneiras de abertura de 19mm a 0.075mm peneirou-se a cinza previamente pesada. A peneiração foi efectuada manualmente com uma duração de 4min por cada peneira e registando-se a massa retida. O processo foi repito três vezes e as massas retidas foram registadas. Os dados de analise granulométrica estão apresentados na Tabela A3-1.

3.5.2. Fluorescência de raio x

Fluorescência de raios x (FRX) é um método usado para identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra sob forma de óxidos (Matsinhe, 2017). Quando uma amostra é iluminada por um intenso feixe de raios x conhecido como feixe incidente, uma parte de energia é espalhada e outra é absorvida de uma forma característica dentro da amostra. A amostra torna-se energizada e, por sua vez, emite raios x ao longo de um espectro de comprimento de onda. Cada átomo tem níveis de energia específicos, então a radiação emitida é característica desse átomo. Medindo a energia da radiação emitida, é possível identificar quais elementos estão presentes na amostra. Além disso, medindo a intensidade de energia emitida, é possível quantificar quanto de um determinado elemento está presente na amostra (Mainganye, 2012).

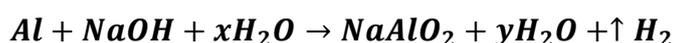
Uma amostra de cinzas foi submetida a caracterização usando FRX no departamento de Química da UEM. E esta caracterização foi feita após a preparação da amostra.

3.6. SÍNTESE DE ZEÓLITAS

3.6.1. Síntese de aluminato de sódio

O aluminato de sódio (NaAlO_2) é um reagente muito utilizado na síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes com objectivo de baixar a razão silício-alumínio (Si/Al). Este reagente utiliza-se como fonte de alumínio. Aluminato de sódio é uma substância branca, altamente solúvel em água, hidrocópica.

O NaAlO_2 utilizado neste trabalho foi sintetizado a partir de alumínio metálico (barra de alumínio, alumínio metálico), devido a indisponibilidade deste reagente no laboratório. A equação de síntese de aluminato de sódio a partir de alumínio metálico está apresentado abaixo.



A primeira síntese foi feita a partir de papel de alumínio, porém, observou se que uma parte de produto de síntese sedimentava mesmo diluído o produto. Resolveu-se fundir o papel de alumínio e os produtos da fusão continha em pequena quantidade o alumínio fundido e em maior quantidade um pó com aparência de cinza que foi denominado de cinza.

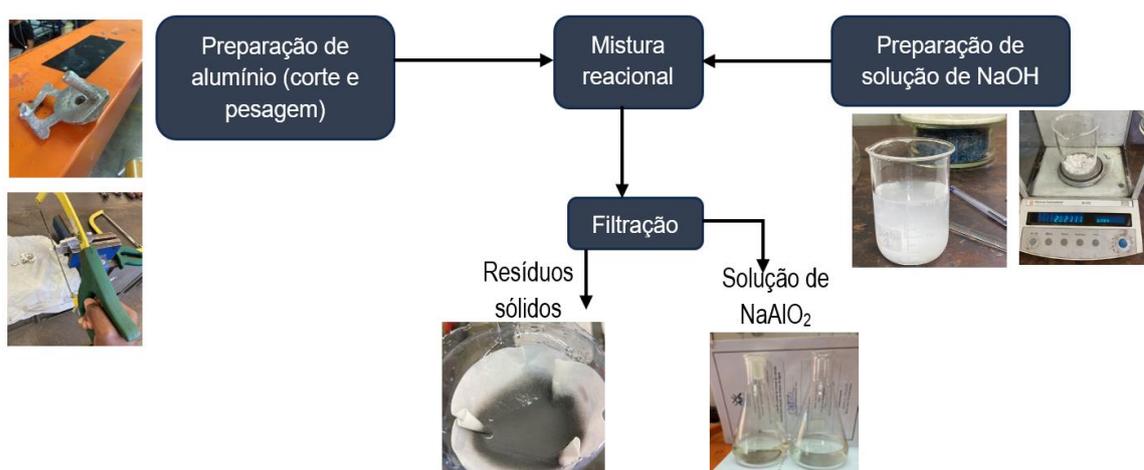


Figura 15 – Fluxograma de síntese de NaAlO_2 .

Com objectivo de obter o aluminato de sódio com alto grau de pureza foi usada uma barra de alumínio fornecida pelo Departamento de Engenharia Mecânica. Novamente observou sedimentos, assim mostrando que a barra de alumínio não era pura. Para contornar essa situação filtrou-se o produto da síntese, reservou-se a solução filtrada

para síntese de zeólitas e os sedimentos foram descartados. O procedimento de síntese está apresentado na Figura 15. Os cálculos para determinar a massa de hidróxido de sódio necessária para reagir com Alumínio metálico estão apresentados no Apêndice 2.

3.7. SÍNTESE HIDROTÉRMICO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS

O procedimento experimental de síntese de zeólitas foi baseado nos modelos de IZA (2016) e Izodoro (2013).

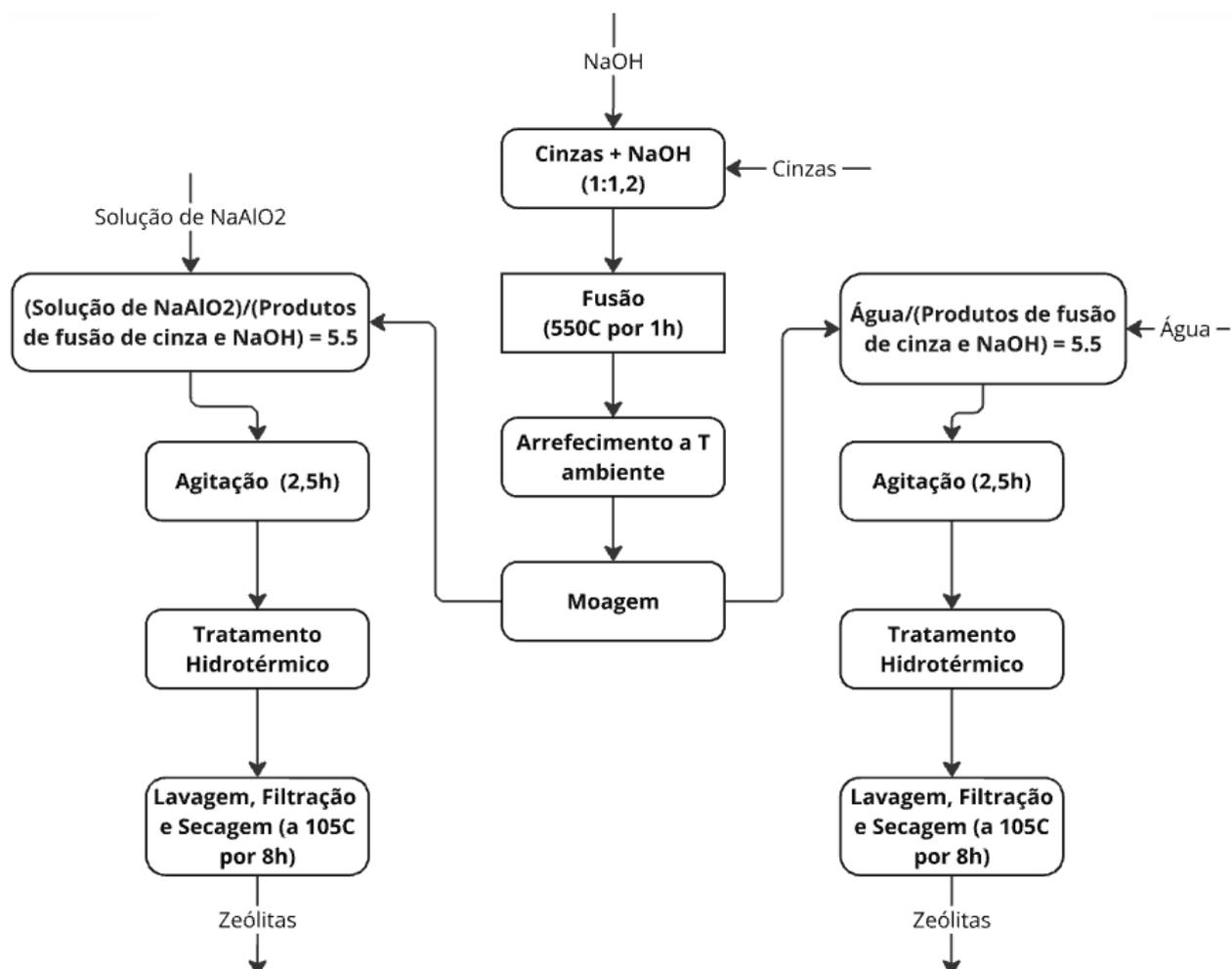


Figura 16 – O fluxograma de processo de síntese de zeólitas a partir de cinzas.

Inicialmente moeu-se 20g de NaOH no almofariz depois da moagem misturou-se com a cinza no cadinho de porcelana, a mistura foi levada à mufla da marca Carbolite, modelo RHF 1600 e aqueceu durante uma hora a 550°C (a mufla está apresentada na Figura 17A), após aquecimento deixou-se arrefecer a temperatura ambiente e moeu-se novamente. Usando proveta mediu-se 66mL de água destilada colocou-se no bequer de

500mL e pesou-se 12g da cinza previamente moída adicionou-se no bequer, a mistura reaccional foi agitada no agitador magnético por 2,5h. Depois de agitação a mistura reaccional foi colocada no Reactor hidrotérmico.



Figura 17 – A: Mufra e B: Estufa.

O reactor hidrotérmico foi levado à estufa e aquecido por 24h a 80°C conforme mostra a Figura 17B. Após 24h deixou-se o reactor arrefecer a temperatura ambiente em seguida foi aberto e o licor mãe foi separado dos sólidos, lavou-se os sólidos com água destilada e fez-se filtração a vácuo, a lavagem foi efectuada até que o valor de pH ~ 7 . Após a lavagem secou-se na estufa durante 8h a 105°C, o produto foi arrefecido no dessecador e armazenado no frasco.

As zeólitas foram sintetizadas seguindo duas rotas diferentes conforme mostra a Figura 16, para a síntese com o aluminato de sódio seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, entretanto, adiciona-se a solução de aluminato de sódio em vez de água destilada após a moagem da cinza fundida.

Os parâmetros como temperatura de fusão, tempo de fusão, razão cinza/NaOH e razão solução/cinzas ou Água/cinzas foram mantidos constantes e os valores estão apresentados nos respectivos unidades de fluxograma (Figura 16). O tempo de tratamento hidrotérmico e a temperatura de síntese foram as variáveis do processo. Todas as sínteses de zeólitas foram baseadas no procedimento previamente descrito (veja a Figura 16), no entanto, variando tempo e temperatura de síntese. O fluxograma da Figura 16 apresenta o processo de síntese de zeólitas a partir de cinzas.

3.7.1. Planeamento estatístico de ensaios

Com o objectivo de analisar, em simultâneo, a influência dos parâmetros de síntese de zeólitas tomados como variáveis neste trabalho foi efectuado um planeamento estatístico de experimentos de dois factores (n) e dois níveis (2), 2ⁿ. Foram feitos dois planeamentos estatísticos de ensaios. A Tabela 6 mostra o planeamento estatístico de dois factores (temperatura e tempo de síntese) para síntese de zeólitas sem aluminato de sódio.

Tabela 6 – Planeamento estatístico de síntese de zeólitas sem aluminato de sódio.

| Ensaio | Factores | |
|--------|--------------------------|-------------------|
| | Temperatura síntese (°C) | Tempo síntese (h) |
| A1 | 100 | 16 |
| A2 | 100 | 24 |
| A3 | 80 | 16 |
| A4 | 80 | 24 |

Planeamento estatístico de síntese de zeólitas com adição de aluminato de sódio: para síntese de zeólitas com aluminato de sódio analisou-se os mesmos factores e os valores desses factores foram mantidos. O B que vem nas designações dos ensaios (veja a Tabela 7) é para diferenciar a síntese com aluminato de sódio da síntese sem aluminato de sódio.

Tabela 7 – Planeamento estatístico de síntese de zeólitas com aluminato de sódio.

| Ensaio | Factores | |
|--------|--------------------------|-------------------|
| | Temperatura síntese (°C) | Tempo síntese (h) |
| B1 | 100 | 16 |
| B2 | 100 | 24 |
| B3 | 80 | 16 |
| B4 | 80 | 24 |

3.8. APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS

As zeólitas sintetizadas foram aplicadas no processo de adsorção (troca iónica) de iões de metais pesados (Cu²⁺). O processo de adsorção também nos permite avaliar a capacidade de troca iónica das zeólitas, uma vez que o mecanismo de adsorção

acontece através de troca iônica do íon compensador por adsorvato. Foi empregue $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (reagente de grau analítico) como fonte de íons de Cu^{2+} .

3.8.1. Curva de calibração em espectrofotómetro UV-VIS

Com objectivo de conhecer a relação que existe entre a concentração de íons de Cu^{2+} e absorvância, preparou-se uma solução de 400mg/L que foi diluída em várias concentrações, a Tabela 8 apresenta os dados da diluição feita. Uma solução de íons de Cu^{2+} apresenta uma coloração azul, no entanto, a concentrações muito baixas não apresenta a coloração assim dificultando a leitura de absorvância no espectrofotómetro UV-VIS, então para dar uma coloração a solução foi necessário reagir a solução de cobre com solução de NaOH a 4M numa proporção volumétrica de 1:2, respectivamente, esta reacção forma um complexo, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, que apresenta uma coloração azul, as soluções após adição de solução de NaOH estão apresentado na Figura 18.

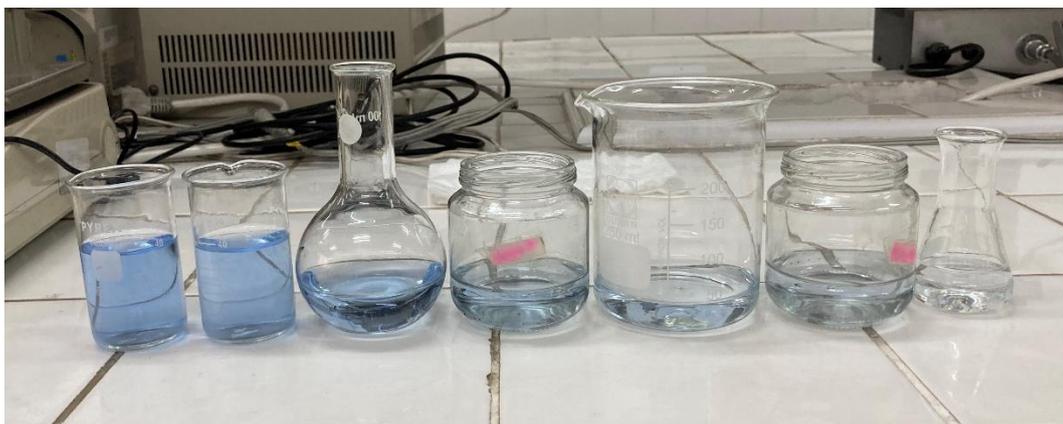


Figura 18 – Soluções de sulfato de cobre penta hidratado após a reacção com NaOH.

Na literatura quase ou nenhum dado a cerca de comprimento de onda empregado para fazer leitura de absorvância quando se utiliza NaOH como reagente complexante dos íons de cobre, portanto foi necessário fazer uma varredura para investigar o comprimento de onda que nos fornecem absorvância máxima.

Cerca de 2ml do complexo formado foi colocado na cubeta em seguida introduziu-se no espectrofotómetro para a leitura de absorvância, repetiu-se o mesmo procedimento para todas as soluções. A leitura de absorvância foi efectuada no comprimento de onda de 290nm, este valor de comprimento de onda foi obtido a partir da varredura.

O modelo de espectrofotómetro usado foi Cary 60 UV-VIS da Agilent technologies (Figura 19).

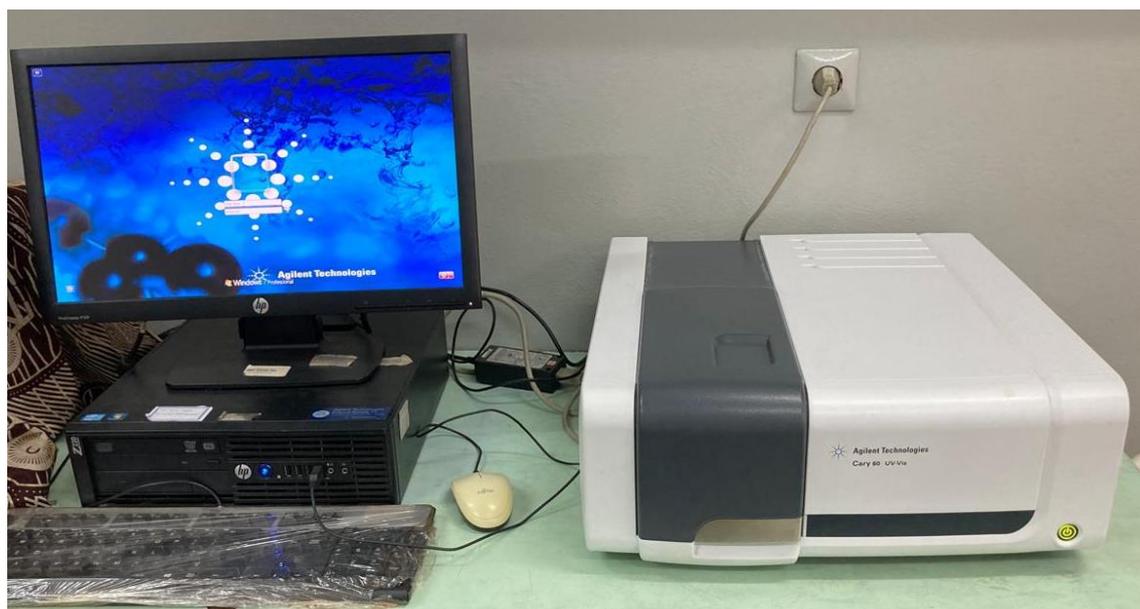


Figura 19 – Espectrofotômetro UV VIS.

Tabela 8 – Concentrações das soluções usadas para fazer a curva de calibração.

| Ensaio | Concentração (mg/L) |
|--------|---------------------|
| 1 | 25 |
| 2 | 50 |
| 3 | 75 |
| 4 | 100 |
| 5 | 150 |
| 6 | 200 |
| 7 | 250 |

3.8.2. Percentagem de remoção dos íões de Cu^{2+} das zeólitas sintetizadas

Todas as amostras foram testadas com objectivo de escolher a zeólita com maior percentagem de remoção de íões de cobre, para este efeito empregou-se 0.2g do adsorvente zeolítico sintetizado que foi misturado com 50mL de uma solução de 200mg/L de concentração. Manteve se as condições de adsorção para todas amostras conforme ilustra a Tabela 9.

Tabela 9 – Condições experimentais para determinar as percentagens de remoção.

| Massa do adsorvente (g) | pH | Tempo de Agitação (h) | C inicial (mg/L) |
|-------------------------|-----------|-----------------------|------------------|
| 0.2 | 4,8 a 5,2 | 1 | 200 |

3.8.3. Isoterma de adsorção

Para obter as isotermas de adsorção os ensaios foram realizados seguindo a metodologia descrito pelo Matsinhe (2017). Inicialmente preparou-se uma solução de concentração 200 mg/L em um bequer de 400ml em seguida colocou-se 50mL da solução preparada num bequer de 100ml, pesou-se 0,1g de adsorvente zeolítico adicionou-se no bequer de 100ml que continha solução previamente preparada. A mistura zeólita-solução foi agitada, terminado agitação filtrou-se e a solução filtrada foi armazenada para posterior determinação de concentração. Repetiu-se o procedimento variando as massas do adsorvente. A Tabela 10 ilustra de uma forma resumida as condições experimentais.

Tabela 10 – Condições experimentais para determinação das isotermas.

| Factores | Valores correspondentes |
|------------------------|--------------------------------|
| Concentração (mg/L) | 200 |
| Massa de zeólitas (g) | 0.10; 0.20; 0.30; 0.40; 0.60 |
| Volume da solução (mL) | 50 |
| Agitação | - |
| Tempo de agitação (h) | 1 |
| Temperatura (°C) | Temperatura ambiente |
| pH | (4.8 a 5.2) |

3.8.4. Cinética de adsorção

25 ml de uma solução de 200mg/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi misturada com 0,1g de zeólita em seguida agitou-se. Todas as condições e as variáveis foram mantidas constantes exceptuando o tempo como vem na Tabela 11, e a variação foi de 20min dum ensaio para outro.

Tabela 11 – Tempo gasto por cada ensaio durante estudo da cinética de adsorção.

| Ensaio | Tempo (min) |
|---------------|--------------------|
| 1 | 20 |
| 2 | 40 |
| 3 | 60 |
| 4 | 80 |
| 5 | 100 |

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA CINZA

A curva da distribuição granulométrica de cinza de carvão mineral está apresentada na Figura 20, a partir desta nota se que cerca de 65% da cinza apresenta uma granulometria maior que 2.38mm, notou-se as massas retidas nas peneiras com abertura maior ou igual 2,38mm apresentam maior conteúdo de carvão não queimado como ilustra a figura A2-1(2) do Apêndice 2, uma análise macroscópica permitiu observar que a massa retida na peneira de 11.2mm é praticamente carvão que não sofreu combustão como mostrado na figura A2-1(1) do Apêndice 2.

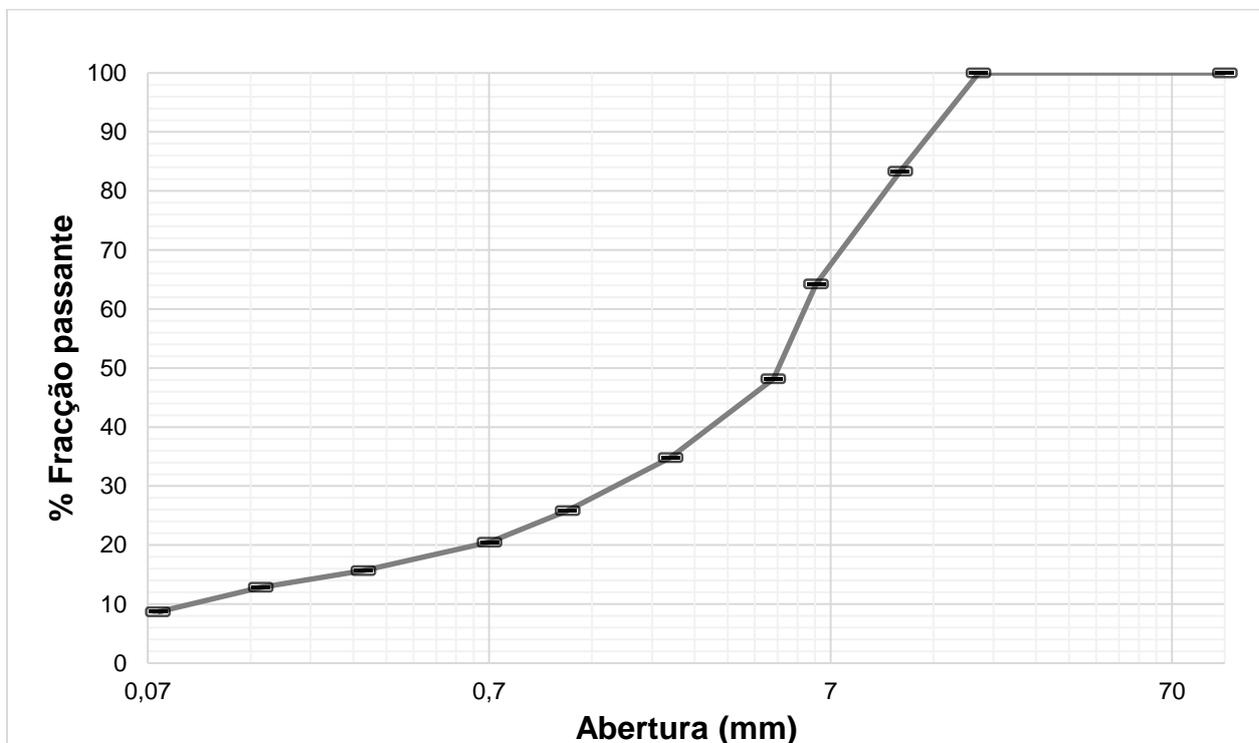


Figura 20 – Curva granulométrica de cinza de carvão mineral.

De acordo com Lancerda (2015) a cinza volante apresenta uma granulometria menor que 0.10mm; Ghassemi (2004) estabelece que a granulometria de cinzas volantes está compreendida entre 0.001 e 0.1mm. portanto a cinza com granulometria menor que 0.1mm foi considerada volante e com granulometria maior que 0.1mm foi considerada pesada. Como se vê na Figura 20, a cinza volante constitui uma fração menor que 10%.

A peneiração permitiu não só a análise gramométrica da cinza, mas também permitiu observar que a cinza gerada pela CDM contem alto teor de carvão o que não é condizente com a literatura (Izodoro, 2013; Prado, 2018), isso deve se a granulometria

de carvão usado pela CDM, por ser o carvão não pulverizado o grau de conversão é baixo devido a menor superfície de contacto, assim dificulta o uso deste resíduo, cinzas, na sua totalidade como na síntese de zeólitas, na construção civil. Porém o processo de peneiração mostrou ser eficaz na separação do carvão não queimado com a cinza devido a diferença de granulometria, onde observou-se altos teores de carvão nas peneiras com malhas maior ou igual 2,38mm. Portanto as cinzas com granulometria maior que 2,38mm foram descartadas devido a alto teor de carvão não queimado.

4.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A composição química da cinza de carvão mineral foi determinada através de FRX e a Figura 21 mostra os resultados obtidos.

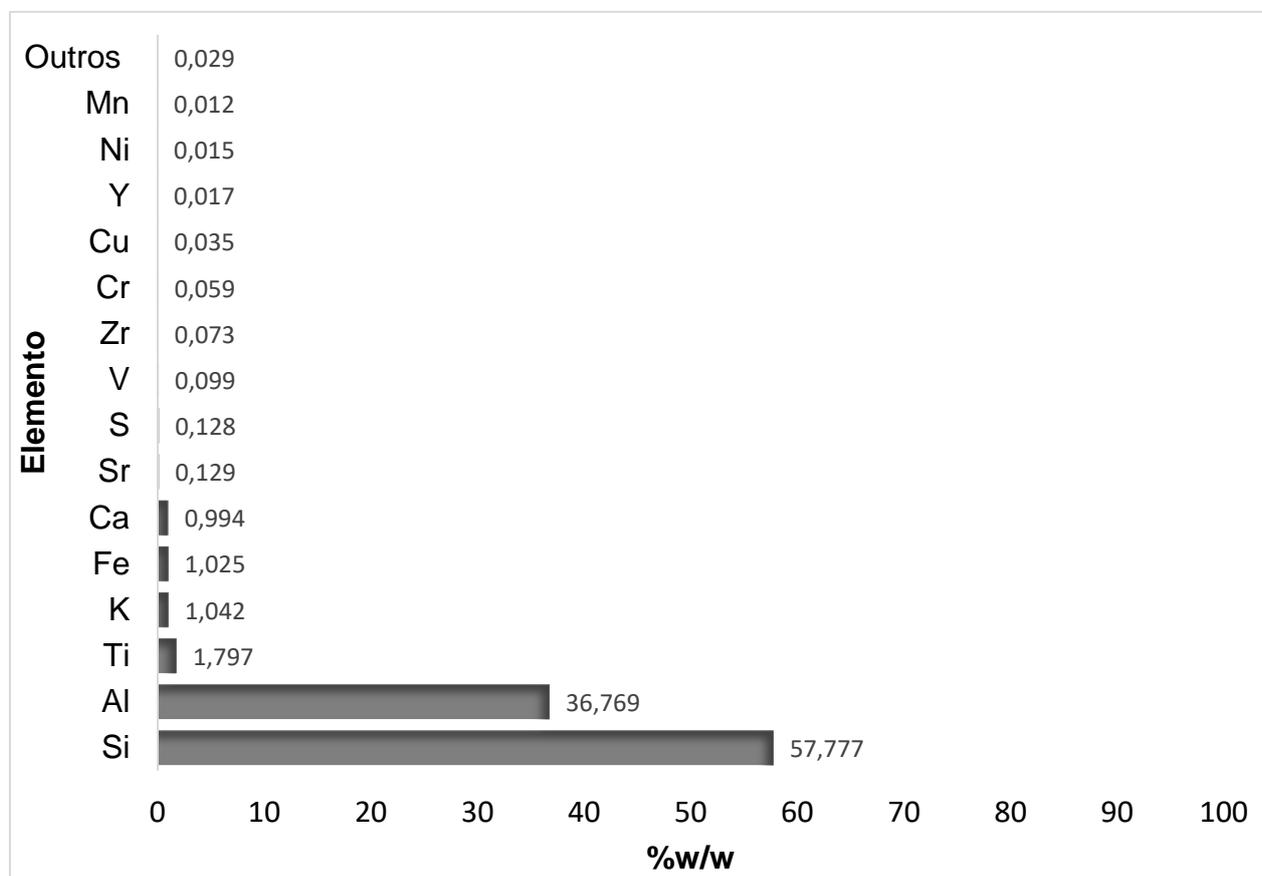


Figura 21 – Composição química da cinza de carvão mineral obtida a partir de FRX.

A partir destes resultados, observa-se que SiO_2 e Al_2O_3 são principais constituintes da cinza analisada, os dois constituintes totalizam 94,5% da composição da cinza, esta quantidade está próxima a quantidade encontrada pelo Chang (1998), $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 93,65\%$. Porém muitos autores relatam uma quantidade de SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3 < 90\%$ (Zen, 2016; Park e Choi, 1995; Molina e Pole, 2004), estes componentes (SiO_2 e Al_2O_3) são

constituintes principais da estrutura das zeólitas. E teor de óxido de ferro é menor que 1,1% este teor é menor que encontrado pelos Querol et al. (2001); Lee et al. (2003); Matsinhe (2017), sendo este último trabalhou com cinzas pesadas e restantes com cinzas volantes. Segundo Querol (2002) o óxido de ferro constitui uma fase não reactiva para síntese de zeólita, o que significa que menor quantidade de óxido de ferro beneficia a síntese de zeólitas.

A razão molar de silício-alumínio, Si/Al = 1,50, esta razão está dentro de intervalo de razão molar encontrado pelos autores Zen (2016), Hui e Chao (2006), Vollmann (2016), Izodoro (2013), Chigondo et al., 2013, Querol (1999) e Koshlak (2023) que sintetizam vários tipos de zeólitas tais como 4A, X, P, Sodalita, entre outros. Portanto esta cinza apresenta uma boa relação silício-alumino que nos permitem a sua aplicabilidade como matéria prima para síntese de zeólita de baixa sílica. Segundo Querol et al. (2002) uma das limitações de zeólitas na sua aplicação como adsorção de cationes de águas residuas é presença de elemento tais como Mo, As, Cr, V, no entanto, o resultado de FRX mostra que o somatório das composições em termo mássico desses elementos da amostra de cinza analisada é menor que 0.65%.

4.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Os resultados da investigação, varredura, de comprimento de onda estão apresentados na Figura 22.

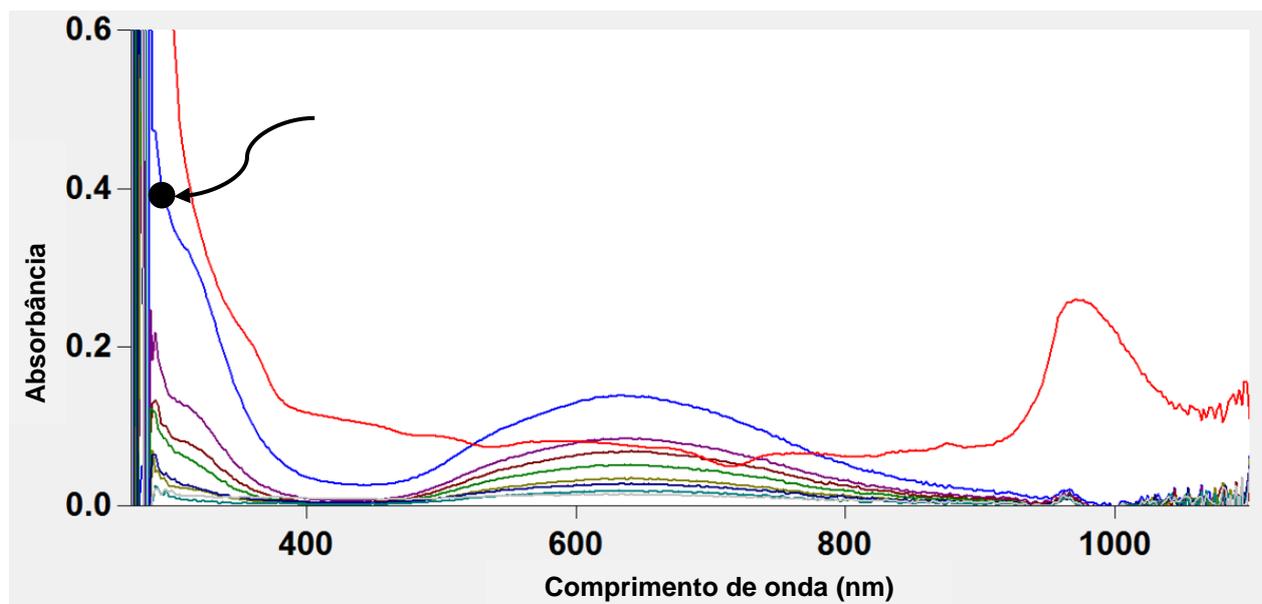


Figura 22 – Varredura.

A seta na Figura 22 indica a região de máxima absorvância e o comprimento de onda correspondente a esta região é de 290 nm. Na literatura muitos autores (Sarker & Ullaha, 2013; Baird e Bridgewater, 2017; Sari et al., 2019) relatam que absorvância máxima está situada no intervalo de comprimento de onda que varia de 450nm a 600nm, no entanto os reagentes usados pelos esses autores para formar complexos de cobre são diferentes, portanto diferentes comprimentos de absorvância máxima.

A curva de calibração está apresentada na Figura 23, o valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,990$) apresentado nesta figura permite nos concluir que a absorvância e a concentração apresentam uma relação linear, o que está de acordo com a lei de Lambert-Beer que diz a absorvância (a quantidade da luz absorvida) é proporcional a concentração de espécie na solução (Gomes et al., 2008). Sendo assim, pode se empregar a equação gerada pelos dados experimentais para determinar as concentrações após a adsorção.

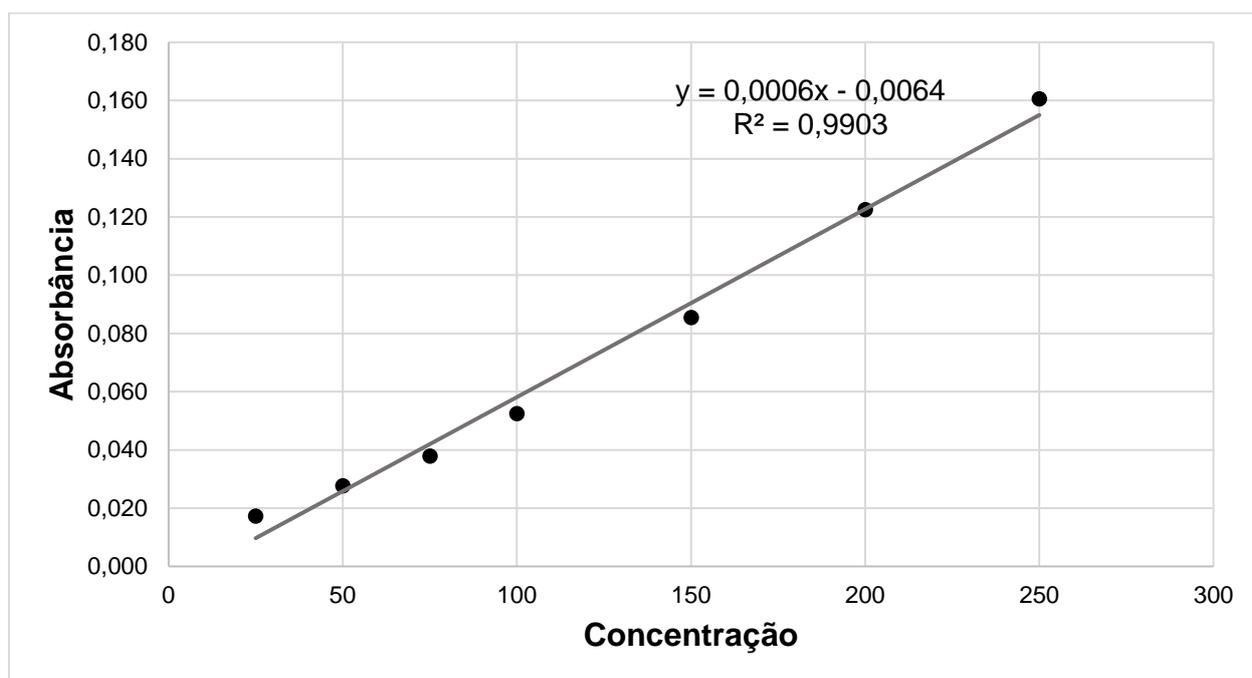


Figura 23 – Curva de calibração de absorvância em função de concentração.

4.4. PERCENTAGEM DE REMOÇÃO DE IÕES DE COBRE

4.4.1. Zeólitas sintetizadas com adição de alumínio

A Figura 24 apresenta os resultados do teste de remoção de iões de cobre, desta vê se que a zeólita B1 apresentam maior percentagem de remoção e esta capacidade de remoção assemelha-se com a do Wang e Querol (2003) que tiveram 51% de remoção

dos íons de cobre, porém, eles efetuaram a adsorção com pH igual a 7 em comparação com 4.8 – 5.2, isso mostra que o adsorvente B1 tem capacidade de remoção relativamente maior uma vez segundo os mesmos autores e Lee et al. (2003) a percentagem de remoção de íons de cobre reduz com redução de pH.

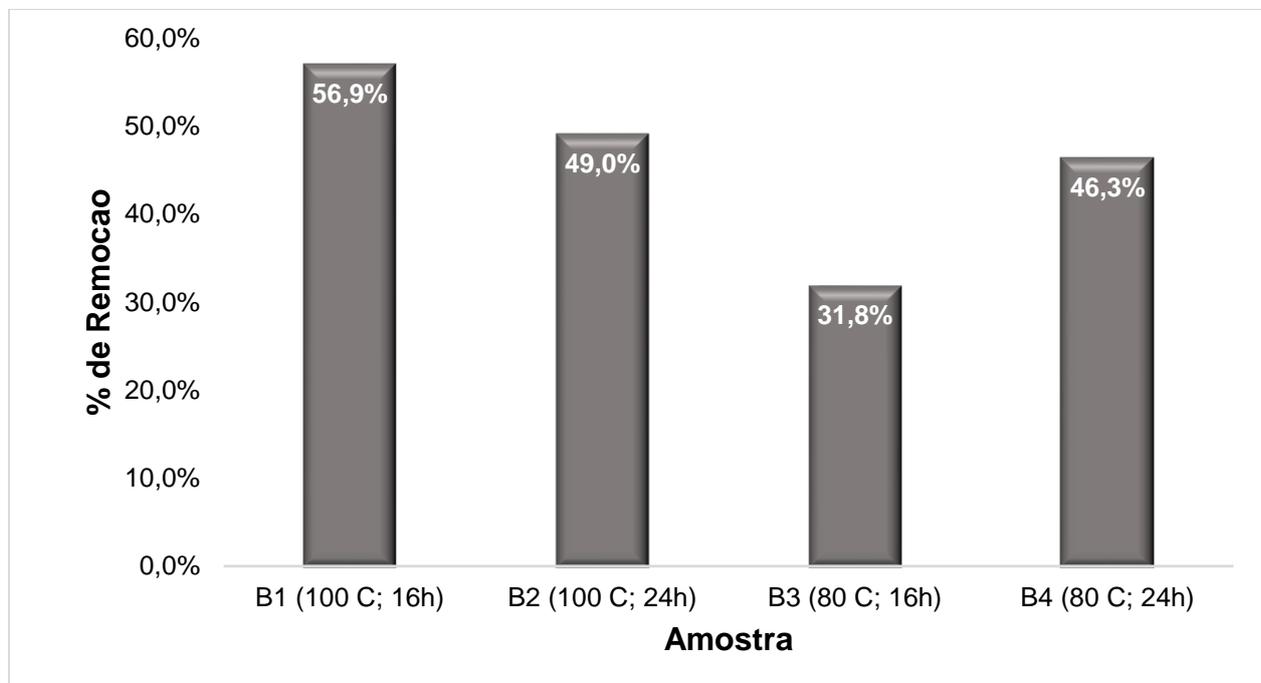


Figura 24 – Percentagem de remoção de íons de cobre em função do tipo da amostra.

Efeito da temperatura e tempo de síntese: Da figura acima as zeólitas sintetizadas a 100° C tem maiores taxas de remoção, este facto está relacionado ao tipo de zeólita sintetizada, o que significa que a temperatura 100° C favorece a formação de zeólitas com maior capacidade de troca iônica, como zeólita A, X, P1. Segundo Hu e Lee (1990) as taxas de nucleação e cristalização de Zeolite A aumentam como o aumento da temperatura, no entanto, esse aumento deve ser dentro de um intervalo, uma vez que segundo Andrades (2018) certas zeólitas são sintetizadas em faixa específica de temperatura. A zeólita B2 apesar de ter sido sintetizada a 100° C ela possui uma taxa de remoção de íons de cobre menor que B1, isto deve a diferença de tempo de síntese. uma vez que a zeólita B2 teve um tempo longo de síntese que B1 pode ser que algumas fases desta zeólita, como zeólita A ou zeólita X, converteram-se em zeólitas mais estáveis e isto está em conformidade com regra de Ostwald citado pelo Souza (2021).

Zeólitas B3 e B4 apresentaram menores percentagem de remoção de íons de cobre em relação a B1 e B2, com isto pode se dizer que a temperatura de 80° C, tem menor efeito

de dissolução dos compostos obtidos depois da fusão de cinza misturada com NaOH. Contudo, a zeólita B4 apresenta maior percentagem de remoção em comparação com B3, a partir desta observação pode-se dizer que a dissolução dos reagentes é muito lenta a esta temperatura, portanto necessitando longo de reacção. Estes resultados podem ser comparados aos de Chang (2000) que sintetizou misturas de zeólitas A e X com o tempo de síntese de 3 dias a temperatura de 60°C. As zeólitas sintetizadas estão apresentadas no apêndice 4.

4.4.2. Zeólitas sintetizadas sem adição de alumínio

A Figura 25 mostra resultados de teste de remoção de íons de cobre, novamente, observa-se o mesmo comportamento quanto ao efeito de temperatura e tempo de síntese na percentagem de remoção de íons. No entanto, no geral, as zeólitas “B” possuem uma percentagem de remoção de íons de cobre relativamente maior que Zeólitas “A”, isso deve-se a diferença de razão Si/Al, pois a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio (Aguiar e Novaes, 2002) e esta carga é compensada, neste caso, pelos íons de sódio. O que significa as zeólitas “B” apresentam menor razão Si-Al por ter sido adicionado aluminato de sódio, consequentemente maior troca iónica. As zeólitas sintetizadas estão apresentadas no apêndice 4.

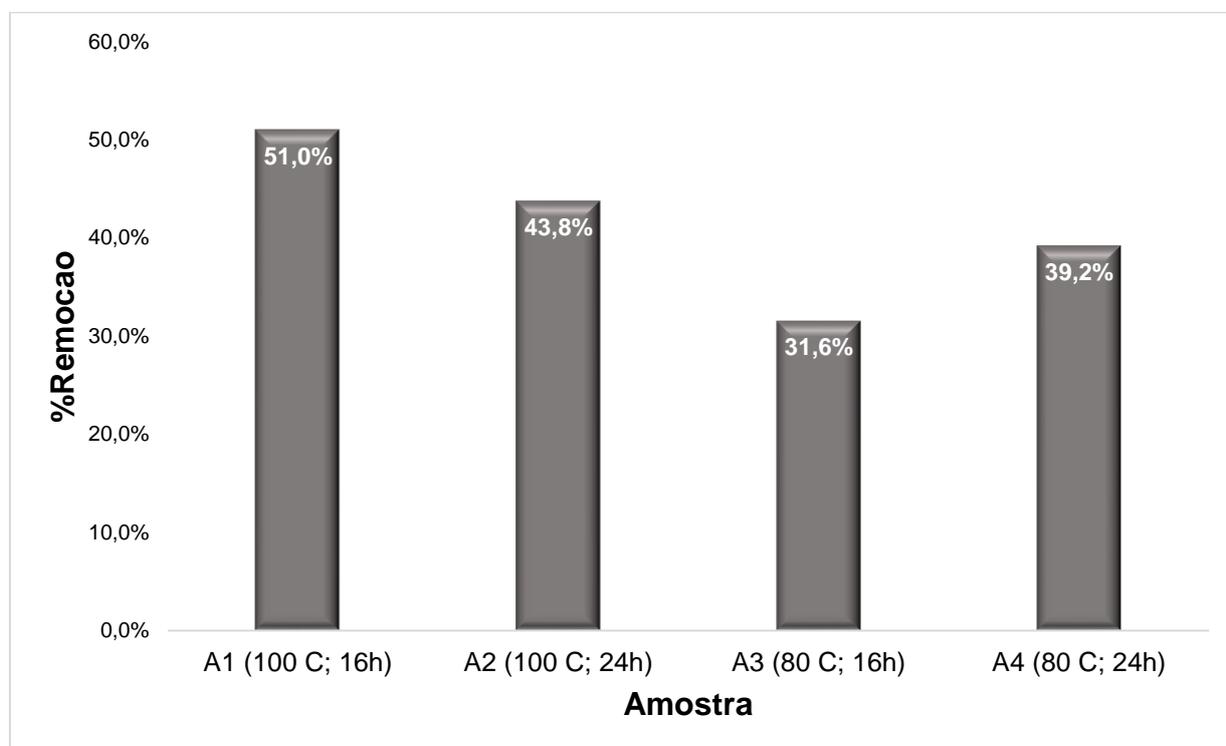


Figura 25 – Percentagem de remoção de íons de cobre em função da amostra.

4.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.5.1. Zeólitas sintetizadas com adição de alumínio

Duas amostras de zeólitas (A1 e B1) foram usadas para proceder com estudo de adsorção, esta escolha foi baseada na percentagem de remoção de íões de cobre.

As curvas de isotermas de adsorção referentes à remoção de íões de cobre estão apresentadas (Figura 26), observa-se que a curva da zeólita “A1” e “B1” se intersectam em um determinado ponto. Este fenómeno atribui-se a presença de impurezas nas zeólitas sintetizadas com adição de aluminato de sódio, pelo facto de aluminato de sódio ter sido sintetizado a partir de uma barra de alumínio que não era pura, e as impurezas afectam a medição de concentração quando se emprega a técnica de espectrofotometria. Para elucidar este fenómeno os resultados foram apresentados em termo de percentagem de remoção (Figura 27).

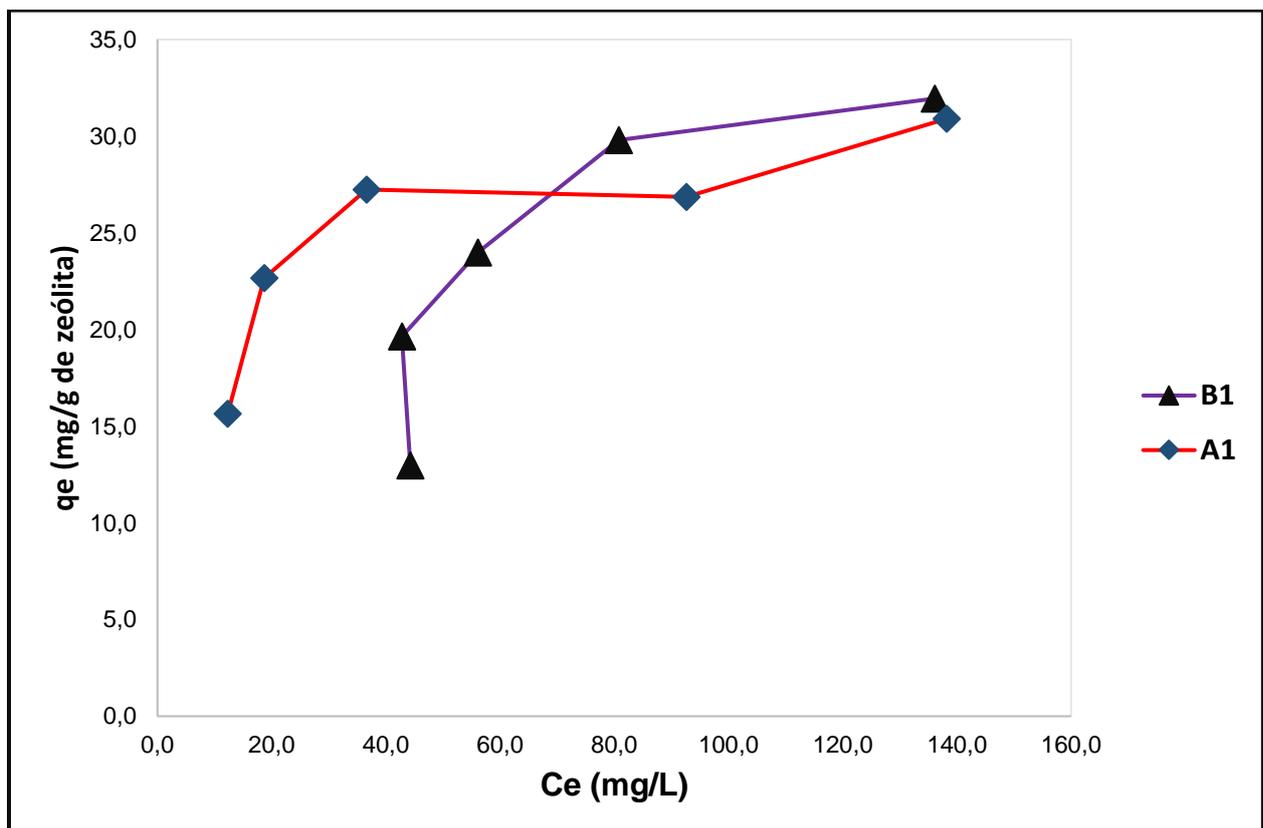


Figura 26 – Isotermas de adsorção de íões de cobre em zeólitas A1 e B1.

A Figura 27 apresenta os resultados das isotermas de adsorção para A1 e B2, para massa de 0.1g e 0.2g a zeólita B1 apresenta maior percentagem de remoção, porém, para massa superior a 0.2g a zeólita A1 apresenta maior percentagem de remoção de íões de cobre, este facto é incomum uma vez que a zeólita B1 foi sintetizada com adição

de aluminato de sódio, e segundo Aguiar e Novaes (2002) a cada substituição de Si por Al gera-se uma carga que é compensada pelo, neste caso, íon de sódio que será trocado durante adsorção, o que significa que a zeólita B1 deveria apresentar maior capacidade de remoção de íons em relação a zeólita A1.

Por outro lado, a percentagem de remoção de íons de cobre usando zeólita B1 tendem a diminuir com aumento da massa, um ensaio extra foi feito usando massa de zeólita de 0.7g para estudar esse comportamento e a percentagem de remoção de íons foi de 73% conforme a Figura 27 (última barra) que é menor a de massa igual a 0.6g. Uma vez que não se observa o mesmo comportamento para zeólita A1, portanto pode-se dizer que essa observação está relacionada com a fonte do aluminato de sódio, por se tratar de uma “barra de alumínio impura” pode ser que zeólita B1 contém impurezas que durante adsorção elas são dissolvidas na solução e a medida que a massa do adsorvente aumenta a quantidade dessas impurezas aumenta assim criando interferência durante a medição de concentração no espectrofotômetro UV-VIS, consequentemente maior absorvância.

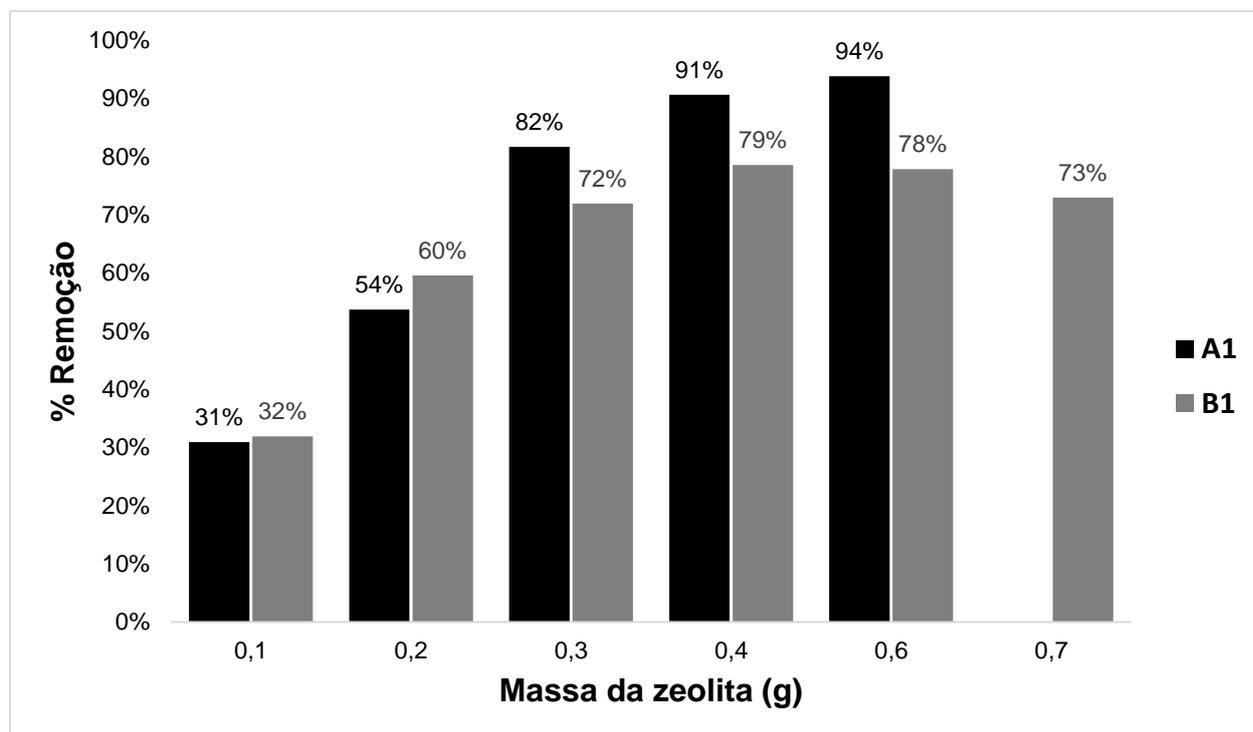


Figura 27 – Percentagem de remoção em função de massa do adsorvente.

A Figura 28 apresenta a linearização dos dados usando modelo de Langmuir tanto para A1 assim como para B1. Dos coeficientes de correlação (Tabela 12) nota-se que os dados de A1 se adequam mais ao modelo de Langmuir. A fraca adequação dos dados de B1

atribui-se a interferência de impurezas, como foi discutido anteriormente, é de esperar que os dados não adequem ao modelo. A adsorção de iões por zeólitas é feita através de troca iónica (Aguiar e Novaes, 2002), portanto espera-se os dados se adequem ao modelo de Langmuir, uma vez que esse modelo parte do princípio de que existe um número de sítios limitados para adsorção. No entanto o valor de R^2 da A1 tem um desvio considerável, cerca de 0,11, esse desvio pode ser devido a existência de misturas de zeólitas.

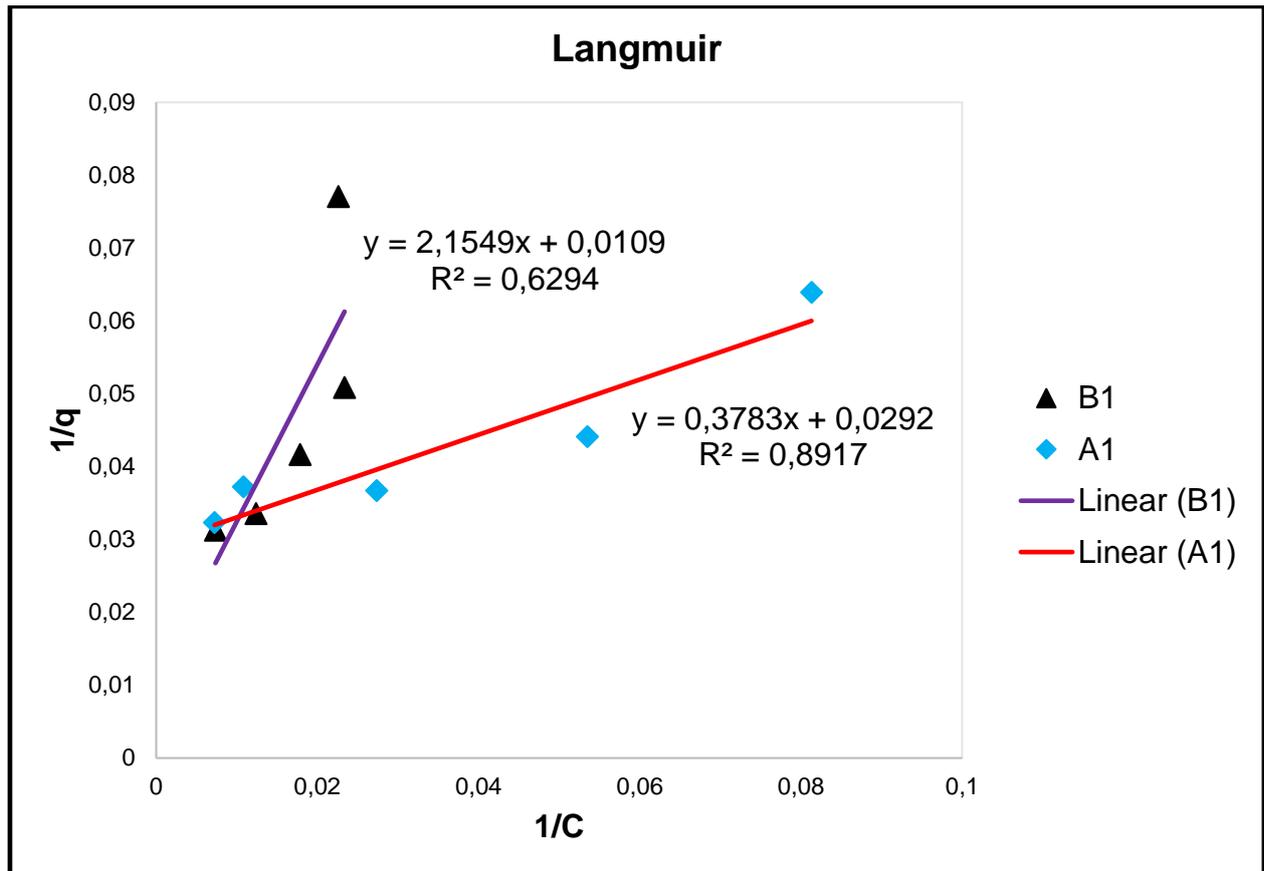


Figura 28 – Linearização dos dados experimentais usando o modelo de Langmuir.

Como esperado, a capacidade máxima de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$, da B1 é maior que de A1, contudo, este valor de $q_{m\acute{a}x}$ da B1 não é confiável devido ao baixo valor de coeficiente de correlação apresentado pelos dados, portanto, fornecendo erros na estimação das constantes Langmuir.

Tabela 12 – Constantes de Langmuir e coeficientes de correlação.

| Amostra | $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) | K (g/L) | R^2 |
|---------|--------------------------|---------|-------|
| A1 | 34.247 | 0.01105 | 0.892 |
| B1 | 91.743 | 0.00012 | 0.629 |

No tocante a zeólita A1, as constantes de Langmuir são menores que encontradas por Andrade (2018) que teve 65mg/g e 1,287g/L e Lee et al. (2003) que teve capacidade máxima de adsorção de 50,8mg/g a pH= 5.5. Essa diferença deve estar relacionada ao tipo de zeólita e as condições de adsorção. Andrade (2018) empregou uma mistura de zeólitas A e SOD, porém, não está especificada as condições de adsorção e também o autor defende que a remoção de íons pode ter sido influenciada, em parte, pela precipitação de íons de cobre. Lee et al. (2003) empregou uma mistura de zeólitas (faujasita, analcima, SOD, NaP1, Cancrinita) e as condições de adsorção foram: pH= 5.5 (próximo ao valor utilizado neste trabalho 4.8 a 5.2) e temperatura ambiente, porém, o coeficiente de correlação foi de 0.688. Wang et al. (2003) empregou uma mistura de zeólitas (NaP1, analcima e chabasita) e obteve a capacidade de adsorção de 9,95mg/g, e condições de adsorção foram: pH = 7 e temperatura ambiente. Portanto, baixa capacidade em relação ao Lee et al (2003) e Andrade (2018) pode ser atribuída a existência de zeólitas do tipo SOD e valores de pH baixos. Alta capacidade de adsorção em relação ao Wang et al. (2003) pode ser atribuída ao tipo de zeólita, uma vez que a mistura de zeólitas empregada por este autor não continha as zeólitas de maior capacidade de troca iônica como Zeólita A e Zeólita do tipo faujasita.

Um outro factor que pode ter influenciado a capacidade de adsorção é o método usado para medir a concentração, pois, dos trabalhos mencionados a medição da concentração foi feita através espectrofotómetro de absorção atômica, ao passo que neste trabalho foi empregue espectrofotómetro UV-VIS por se tratar de um equipamento que mede a concentração através da absorbância, a existência de substâncias que podem absorver a luz no mesmo comprimento de onda interferem na medição de absorvância assim fornecendo altos valores de absorbância.

Como pode ser visto que a capacidade de adsorção esta relacionada ao tipo de zeólitas e as condições de adsorção. Apesar de não ter sido feito DRX, pode se dizer que o tipo de zeólita sintetizado não é puramente A, ou X, mas sim, uma misturas de zeólitas de baixa sílicas (A, X, P1, Chabasita, SOD).

Os dados também foram linearizados usando modelo de Freundlich (Figura 29) é evidente que tanto para B1 assim com A1 apresentam coeficiente de correlação muito baixos apesar de coeficiente de correlação de B1 ter aumentado um pouco.

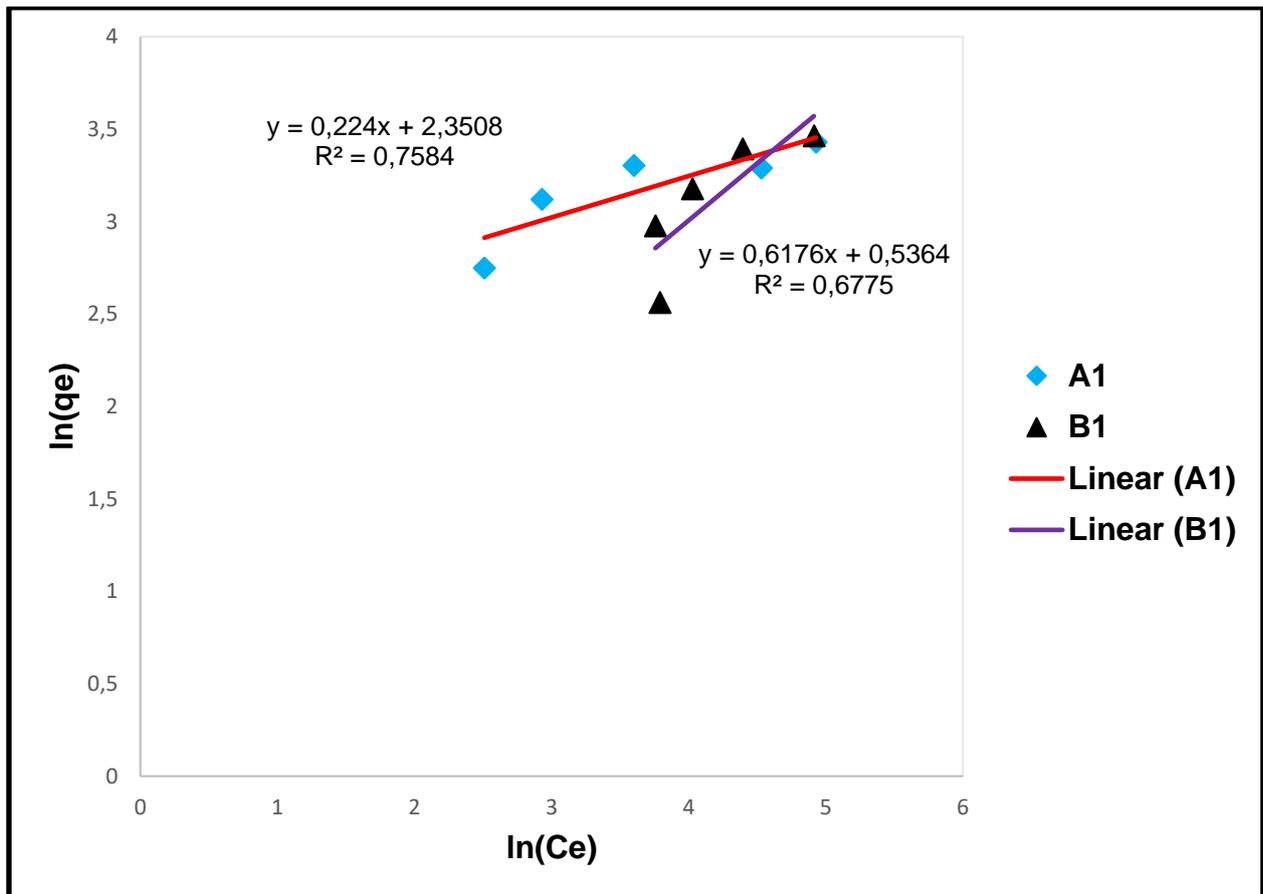


Figura 29 – Linearização dos dados experimentais usando o modelo de Freundlich.

Portanto, o modelo de Langmuir descreve melhor o processo de adsorção que de Freundlich. Essa inadequação do modelo é comum por se tratar de inexistência de sobreposição de camadas.

4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As curvas referentes a quantidade adsorvidas em função de tempo de contacto estão apresentadas na Figura 30. Do gráfico observa-se que no intervalo de 80 a 100min a quantidade adsorvida em função do tempo é quase constante em ambas as curvas, isso quer dizer que em 100min o equilíbrio é atingido tanto para B1 assim como para A1, portanto as duas zeólitas apresentam mesmas eficiências. No tocante ao tempo de equilíbrio esses resultados são comparáveis com os do Lee et al (2003) em que o equilíbrio foi atingido em 2 horas. Contudo, a quantidade adsorvida pela zeólita B1 é maior que A1, isto é, devido a menor razão Si/Al apresentado pela zeólita B1, assim promovendo maior troca iônica.

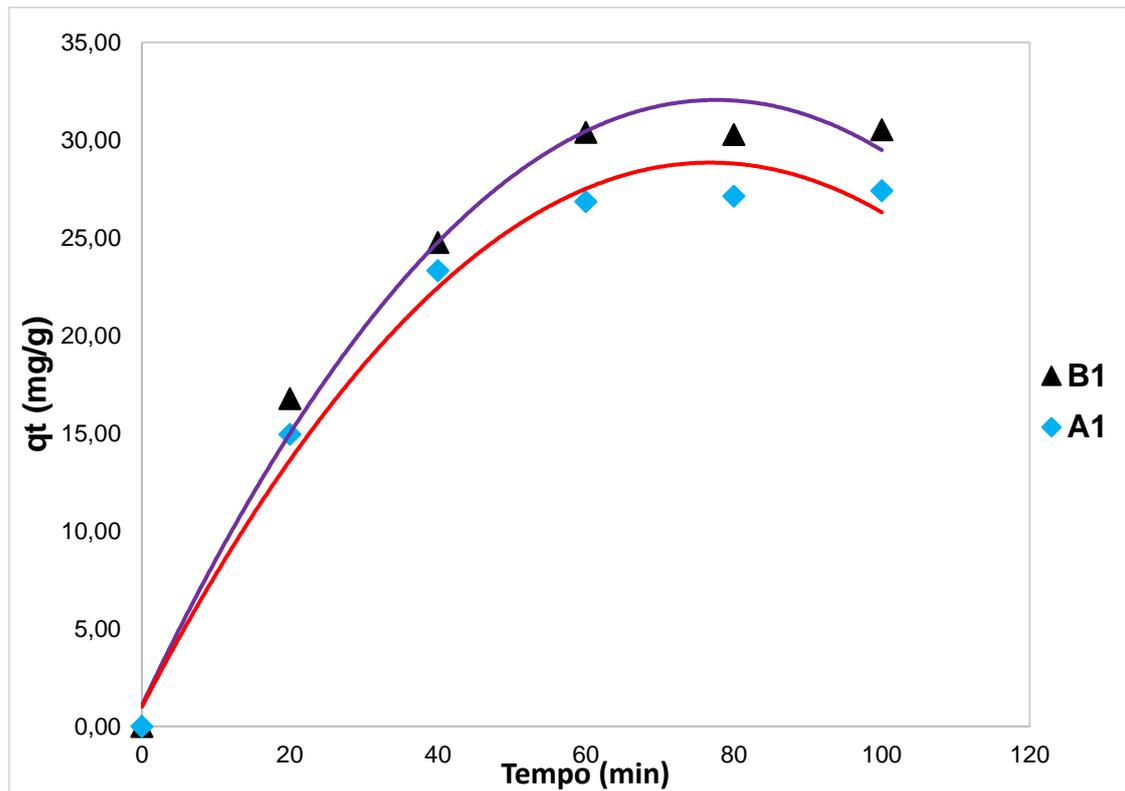


Figura 30 – Quantidade adsorvida em função do tempo de contacto.

Os dados foram linearizados usando os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Figura 31) e modelo pseudo segunda ordem (Figura 32), e os parâmetros desses modelos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – As constantes dos modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

| Amostra | Pseudo primeira ordem | | | | Pseudo segunda ordem | | | |
|---------|-----------------------|---------------------|----------------------|----------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| | K | q _e cal. | q _e expe. | R ² | K | q _e cal. | q _e exp. | R ² |
| A1 | 0.067 | 47.82 | 27.42 | 0.969 | 0.0014 | 34.13 | 27.42 | 0.984 |
| B1 | 0.079 | 68.09 | 30.53 | 0.787 | 0.0012 | 38.46 | 30.53 | 0.983 |

O modelo cinético pseudo segunda ordem descreve melhor a cinética de adsorção para as duas zeólitas, visto que os valores de coeficiente de correlação (Tabela 13) fornecidos pelo modelo pseudo segunda ordem são superiores em relação aos fornecidos pelo modelo pseudo primeira ordem (a Figura 31 e Figura 32 mostram os dados linearizados usando modelos pseudo primeira e segunda ordem), além disso as capacidades de adsorção no equilíbrio calculados são próximas as capacidades experimentais. Portanto, o tipo de adsorção é adsorção química, pois acordo com Ho e MckY (2000) este modelo

descreve bem o processo de adsorção química, envolvendo a troca ou a doação de electrões entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica.

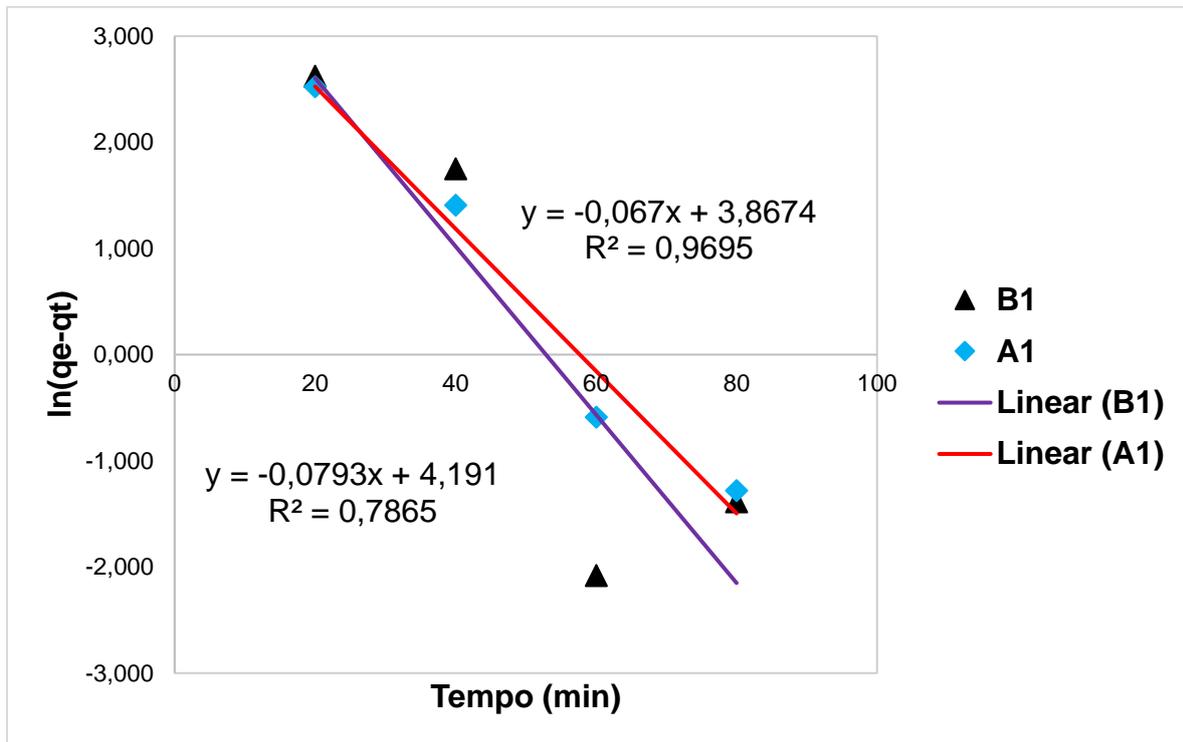


Figura 31 – Modelo cinético de pseudo primeira ordem para as zeólitas A1 e B1

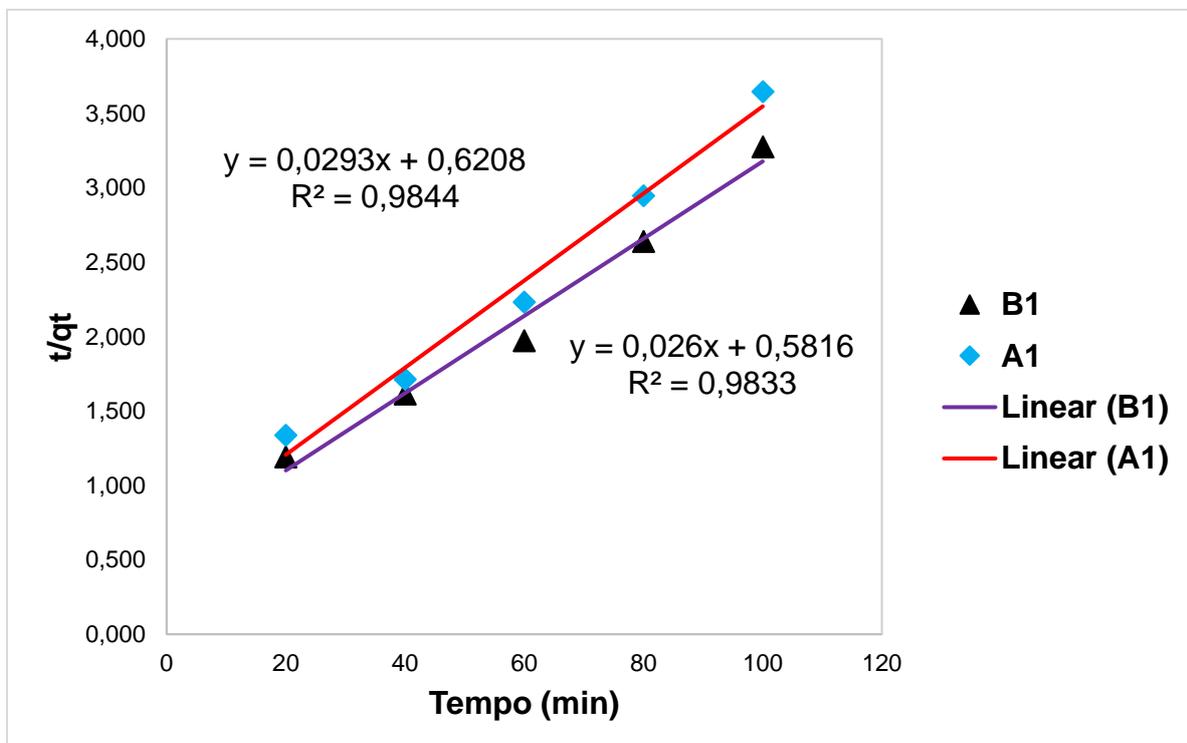


Figura 32 – Modelo cinético de pseudo segunda ordem para as zeólitas A1 e B1.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÕES

Os resultados observados durante a realização deste trabalho, tendo em conta os objectivos traçados, permitem concluir que:

- A cinza empegada como matéria-prima para síntese de zeólitas deve ser precedida por uma operação unitária que permita separar o carvão da cinza. E a análise granulométrica permitiu concluir que esta cinza se trata de mistura de cinzas volantes, cinzas pesadas e escórias, sendo cerca de 10% cinzas volante e 90% cinzas pesadas e escórias;
- Dos resultados de fluorescência de raio x, verificou-se que o teor de SiO_2 e Al_2O_3 é, extremamente, elevado, mais de 94% da cinza é composta por SiO_2 e Al_2O_3 , e também razão molar $\text{Si}/\text{Al} = 1,5$, com isso, pode se dizer que esta cinza é ideal para síntese de zeólita de baixa sílica (Zeólita A, X, P1, chabasita);
- A percentagem de remoção de Cu^{2+} foi usada para estudar os parâmetros de sínteses, verificou-se que as zeólitas sintetizadas a temperatura de 100° e tempo de síntese de 16h apresentam maior percentagem de remoção, portanto, estas condições de síntese apresentam maior efeito na dissolução das fases obtidas após a fusão de cinzas com NaOH, conseqüentemente maior rendimento. O tempo de síntese maior que 16 horas leva a diminuição da capacidade de troca iónica, e a temperatura de 80° C tem menor efeito na dissolução dos compostos obtidos após a fusão. Portanto, zeolitização é mais rápida a 100° C, assim a esta temperatura quando o tempo for maior que 16 horas as zeólitas instáveis se transforma em outras zeólitas mais estáveis.
- A temperatura e o tempo de síntese afectam de igual forma tanto para síntese com adição de aluminato de sódio assim como síntese sem aluminato de sódio;
- Para massa menor que 0,2g a zeólita B1 apresenta maior capacidade de adsorção que zeólita A1, no entanto, para massa superior a 0,2g de adsorvente a zeólita A1 tem maior capacidade de adsorção, este fenómeno deve se a dificuldade de medir a concentração devido a interferência das impurezas. Portanto, a zeólita B1 tem maior capacidade de troca iónica, porém, as capacidades são muito próximas podendo a zeólita A1 fornecer uma vantagem económica;

- O modelo de isoterma de adsorção que melhor descreveu a remoção de íons de cobre foi de Langmuir para zeólita A1 com $R^2 = 0,892$, o pequeno desvio atribui-se a existência de misturas de zeólitas. No entanto, a zeólita B1 teve menores coeficientes de correlação tanto para modelo de Langmuir assim com freundlich está inadequação atribui-se a dificuldade de medir a concentração. As capacidades máximas de adsorção foram: 34,24 mg/g para zeólita A e 91.7 mg/g para zeólita B1, o valor de capacidade da zeólita B1 foi influenciado pela fraca adequação ao modelo;
- As duas zeólitas atingem o equilíbrio de adsorção quase ao mesmo tempo, com isso, pode se dizer que a eficiência das duas zeólitas é a mesma, mas no equilíbrio a q_e da zeólita B1 é maior que q_e da zeólita A1, isso deve se a menor razão Si/Al apresentada pela zeólita B1;
- O modelo cinético pseudo segunda ordem descreve melhor a cinética de adsorção, pois os q_e 's calculados aproximam mais aos q_e 's experimentais, portanto, o tipo de adsorção é quimissorção;
- A percentagem máxima de remoção de íons de cobre da zeólita A1 foi de 94%, portanto, é possível aplicar zeólitas sintetizadas sem adição de aluminato de sódio na remoção de desses íons de cobre.

5.2. RECOMENDAÇÕES

- Uso de reagente de alta pureza como fonte de alumínio;
- Caracterizar material zeolíticos sintetizados pelo método DRX de modo a identificar o tipo ou os tipos de zeólitas presentes;
- Aplicar zeólitas sintetizadas sem adição alumínio da fonte externa para adsorver íons de metais pesado como íons de chumbo, cádmio, cromo, níquel, mercúrio.

6. BIBLIOGRAFIA

6.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, M. R. M. de, & Novaes, A. C. (2002). Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*, 25(6B), 1145–1154.
- Almohammadi, S., & Mirzaei, M. (2016). Removal of copper (II) from aqueous solutions by adsorption onto granular activated carbon in the presence of competitor ions. *Advances in Environmental Technology*, 2(2), 85–94. <https://doi.org/10.22104/AET.2016.392>
- Andrades, R. C. (2018). Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção em metais pesados. Universidade De São Paulo.
- Aquino, T. F. de. (2018). Síntese de zeólitas do tipo x a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de co2. Universidade Federal De Santa Catarina.
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of ecology*, 60 – 65. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., & Díaz, I. (2015). Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.022>
- Baird, R., & Bridgewater, L. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater. In Washington, D.C.: American Public Health Association (23rd ed.). <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- Braga, A. A. C., & Morgon, N. H. (2007). Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. *Quim. Nova*, 30(1), 178–188.
- Breck, D. W. (1974). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use (99th ed.). Wiley. <https://doi.org/http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>
- Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2015). Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. In *Fuel* (Vol. 140, pp. 250–266). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.077>
- Cabral, R. P. B. (2003). “Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e rutênio suportado na zeólita beta.” Universidade Federal De Campina Grande.

- Chigondo, M., Guyo, U., Shumba, M., Chigondo, F., Nyamunda, B., Moyo, M., & Nharingo, T. (2013). Synthesis and Characterisation of Zeolites From Coal Fly Ash (CFA). *An International Journal (ESTIJ)*, 3(4), 2250–3498.
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756–768. <https://doi.org/http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>
- Duffus, J. H. (2002). “Heavy Metals”- A Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 809–807. www.iupac.org/publications/pac/2002/7405/
- Dutta, B. K. (2009). Principles of mass transfer and Separation processes.
- Elias, D. D. S. (2018). Caracterização de cinzas de carvão mineral e sua aplicação como barreira impermeabilizante.
- Elliot, A. D. (2006). An investigation into the hydrothermal process of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertiliser applications. Curtin University of Technology.
- Elliot, A. D., & Zhang, D.-K. (2005). Controlled release zeolite fertilisers: A value added product produced from fly ash.
- Ferret. (2004). zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.
- Fortunato, J. M. (2009). Comportamento dos íons chumbo, cobre, níquel e zinco em área de manguezal associado a antigo lixão no município de santos-sp. Universidade de São Paulo.
- Ghassemi, M., Andersen, P. K., Ghassemi, A., & Chianelli, R. R. (2004). Hazardous Waste from Fossil Fuels. In *Encyclopedia of Energy* (Vol. 3, pp. 119–131).
- Gross, M., Soulard, M., Caullet, P., Patarin, J., & Saude, I. (2007). Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104(1–3), 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.006>
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

- Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, 34(3), 735–742. www.elsevier.com/locate/watres
- Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., Zan, Q., & Li, R. (2019). Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal*, 359, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.087>
- Hu, H. C., & Lee, T. Y. (1990). Synthesis Kinetics of Zeolite A. In *Ind. Eng. Chem. Res* (Vol. 29).
- Hui, K. S., & Chao, C. Y. H. (2006). Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1–3), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.005>
- Izidoro, J. de C. (2013). Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão.
- Jansen, J. C. (2001). The preparation of molecular sieves. A-synthesis of zeolites. In V. H. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, & J. C. Jansen (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (2nd ed., Vol. 137, pp. 175–224).
- José, D. S., & Sampaio, C. H. (2011). Estado da arte da mineração em Moçambique: caso carvão de moatize, Tete. <http://www.africatoday.com>
- Joseph, I. V. (2021). Water purification using zeolites prepared from clay and ash - derived waste materials. Manchester Metropolitan University.
- Julbe, A., & Drobek, M. (2016). Zeolite A type. In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes* (pp. 2055–2056). www.allitebooks.com
- Kihara, Y. (1983). O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem caracterização e qualidade. Universidade de São Paulo.
- Kiran, Bharti, R., & Sharma, R. (2021). Effect of heavy metals: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 51, 880–885. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.278>
- Koshlak, H. (2023). Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash Using Alkaline Fusion and Its Applications in Removing Heavy Metals. *Materials*, 16(13). <https://doi.org/10.3390/ma16134837>

- Lacerda, L. V. (2015). Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul .
- Lee, M.-G., Cheon, J.-K., & Kam, S. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash. 9(2), 174–180.
- Luz, A. B. da. (1995). Zeólitas: propriedades e usos industriais. In Série Tecnologia Mineral, 68.
- Maesen, T., & Marcus, B. (2001). The zeolite Scene - An overview. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137, 1–9. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80242-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80242-1)
- Mainganye, D. (2012). Synthesis of zeolites from South African coal fly ash: Investigation of scale-up conditions.
- Matsinhe, J. V. (2017). Síntese de zeólitas do tipo faujasita a partir de cinzas pesadas de carvão mineral e aplicação na adsorção de tiofeno. Universidade Federal Santa Catarina.
- Maes, T. C. de L., da Rocha Junior, C. A. F., & Souza, J. A. da S. (2017). Hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash of mineral coal: Application of ion ammonium adsorption. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 23(5), 979–986. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018167685>
- Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, J., Ramirez, J., & Fernandez, J. (1990). New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials*. 263–266.
- Nakano, T., Mizukane, T., & Nozue, Y. (2010). Insulating state of Na clusters and their metallic transition in low-silica X zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(4), 650–653. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.059>
- Nakano, T., & Nozue, Y. (2007). Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 7(5–6), 443–462. <https://doi.org/10.3233/jcm-2007-75-610>

- Norma Portuguesa. (2006). EN 450-1: Cinzas volantes para betão, parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade. www.ipq.pt
- Ojha, K., Pradhan, N. C., & Samanta, A. N. (2004). Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci*, 27(6), 555–564.
- Paprocki, A. (2009). síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- Prado, P. F. (2018). Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão em sistemas abertos para adsorção de manganês. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Prado, P. F., Nascimento, M., Yokoyama, L., & Cunha, O. G. C. (2017). Use of Coal Ash in Zeolite Production and Applications in Manganese Adsorption. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 6(12), 394–403. www.ajer.org
- Prawiyanto, Y., Shofiyani, A., & Zaharah, T. A. (2018). Synthesis and Characterization of Zeolite Materials from Power Plant Fly Ash. *Asian Journal of Chemistry*, 30(5), 993–997. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21089>
- Qiu, W., & Zheng, Y. (2009). Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 483–488. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.001>
- Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., & Plana, F. (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 50, 413–423. <http://www.aaaa-usa.org/>
- Querol, X., Umana, J. C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J., & Garcia-Rojo, E. (2001). Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel*, 80, 857–865. www.elsevier.com/locate/fuel
- Saleh, T. A. (2022). Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. In *Interface Science and Technology* (Vol. 34, pp. 99–126).
- Sari, I., Merdaliani, R., Mariadi, P. D., & Sebayang, R. (2019). The Differences of the Result of Copper Test Using UV-Vis Spectrophotometry with Neocuproine

Complexing Agent and AAS. Proceedings of the 2nd International Conference Postgraduate School, 351–355. <https://doi.org/10.5220/0007542703510355>

Sarker, K. C., & Ullaha, M. (2013). Determination of Trace Amount of Cu (II) Using UV-Vis. Spectrophotometric Method. 1, 2321–4902. <https://www.researchgate.net/publication/305461449>

Sharma, R. K., & Agrawal, M. (2005). Biological effects of heavy metals: An overview. Article in Journal of Environmental Biology, 25, 301–313. <https://www.researchgate.net/publication/7435890>

Souza, G. S. de. (2021). Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano aplicado para separação CO₂/N₂ por adsorção. Universidade Federal de Santa Catarina.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In EXS (Vol. 101, pp. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Vollmann, K. (2016). Obtenção de zeólita 4a a partir de caulim proveniente da região do juazeirinho (paraíba) e aplicação na remoção de arsênio de soluções aquosas. Universidade Federal de Santa Catarina.

Wang, Y., Hesheng, C., & Querol, X. (2003). SCIENCE IN CHINA (Series D) Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters (Vol. 46, Issue 9).

Zen, B. P. (2016). Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

6.2. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Norma ASTM D3860 – 98. 2020. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/106305/c532b80a53854643be378b92ba9ef9fb/ASTM-D3860-98-2020-.pdf>

6.3. SITES CONSULTADOS

Antslab. How To Use Hydrothermal Autoclave Reactor [Step By Step Guide]. (2019).

[How To Use Hydrothermal Autoclave Reactor \[Step By Step Guide\] - AntsLAB.](#)

Acesso em 20/03/2023

Cambridge Energy Solutions. Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor with PTFE

Lined Vessel. Disponível em: [Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor with](#)

[PTFE Lined Vessel – Cambridge Energy Solutions Ltd. \(cam-energy.com\).](#)

Acesso em 22/03/ 2023.

Digiqua. Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor. [Hydrothermal Autoclave](#)

[Reactor | Synthesis Autoclave \(digiqualsystems.com\).](#) Acesso em 22/03/2023.

Wikipedia. (última atualização 17/10/2021). Aluminato de sódio. [Aluminato de sódio](#)

[– Wikipédia, a enciclopédia livre \(wikipedia.org\).](#) Acesso em 20/04/2023.

APÊNDICE

Apêndice 1: Fabricação de reactor hidrotérmico (autoclave)



Figura A1-1: (1) Tubo de aço galvanizado e (2) chapa da base e a tampa do reactor.

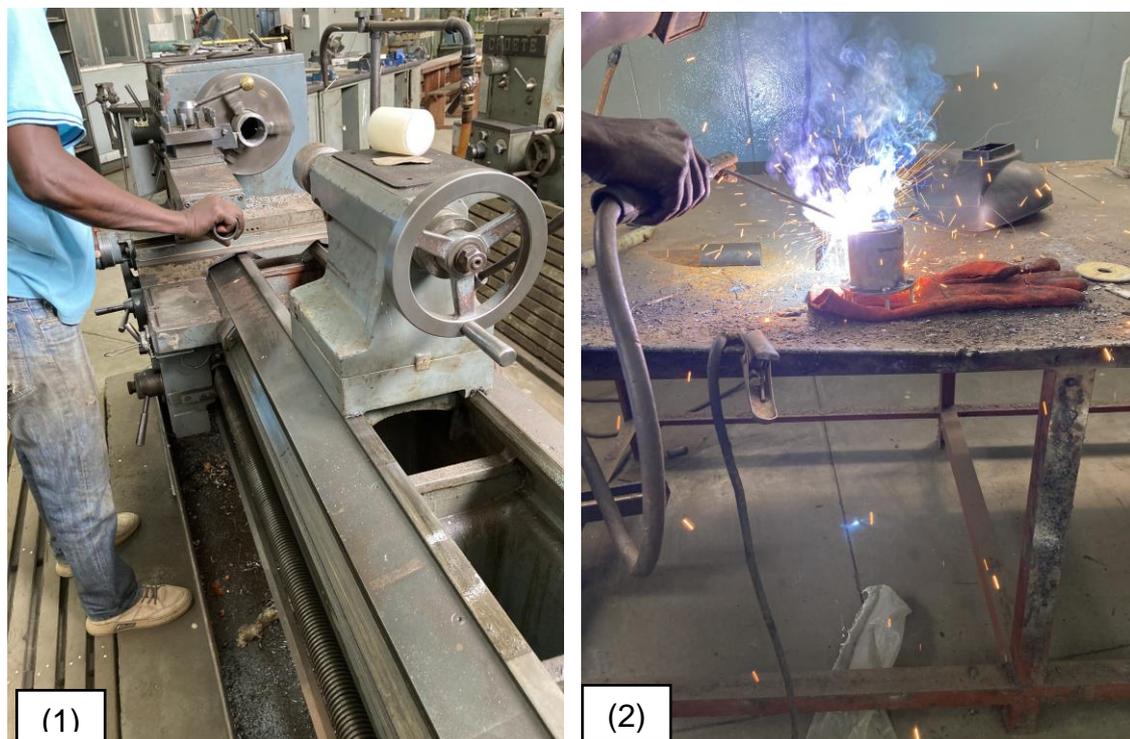
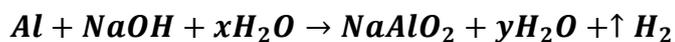


Figura A1-2: (1) facejamento da extremidade do tubo e (2) soldagem das peças.

Apêndice 2: Síntese de aluminato de sódio, síntese de zeólitas e Curva de calibração

2.1. Síntese de aluminato de sódio

A reacção de síntese:



Massas molares

$$M_{Al} = 27\text{g/mol}$$

$$M_{NaOH} = 40\text{g/mol}$$

$$1\text{mol Al} \quad \text{_____} \quad 1\text{mol NaOH} \quad \text{_____} \quad 1\text{mol NaAlO}_2$$

Então,

$$27\text{g/mol} \quad \text{_____} \quad 40\text{g/mol}$$

A massa de alumínio utilizado foi de 57.66g, partindo deste dado determinou-se a massa NaOH.

$$m_{Al} = 57.66\text{g}$$

$$27\text{g/mol} \quad \text{_____} \quad 40\text{g/mol}$$

$$57.66\text{g} \quad \text{_____} \quad x$$

$$x = \frac{57,66\text{g} \times 40\text{g/mol}}{27\text{g/mol}} = 85,42\text{g de NaOH}$$

2.2. Planejamento estatístico de ensaios

Tabela – A2-1: síntese de zeólitas sem aluminato de sódio.

| Ensaio | T (°C) | Tempo S. (h) | Massa (g) | V. de água | Tempo E. (h) |
|--------|--------|--------------|-----------|------------|--------------|
| A1 | 100 | 16 | 12,0460 | 66ml | 2,5 |
| A2 | 100 | 24 | 11,9999 | 66ml | 2,5 |
| A3 | 80 | 16 | 12,0567 | 66ml | 2,5 |
| A4 | 80 | 24 | 12,0046 | 66ml | 2,5 |

Tabela – A2-1: Síntese de zeólitas com aluminato de sódio.

| Ensaio | T (oC) | Tempo S. (h) | Massa (g) | V. de NaAlO₂ | Tempo E. (h) |
|---------------|---------------|---------------------|------------------|--------------------------------|---------------------|
| B1 | 100 | 16 | 12,0010 | 66ml | 2.5 |
| B2 | 100 | 24 | 12,0000 | 66ml | 2.5 |
| B3 | 80 | 16 | 12,0004 | 66ml | 2.5 |
| B4 | 80 | 24 | 12.0056 | 66ml | 2.5 |

Apêndice 3: Resultados

3.1. Análise granulométrica

Tabela – A3-1: análise granulométrica de cinzas de carvão.

| Abertura (mm) | Massa da fracção retida (g) | | | | %m | %acumulada | % Passante |
|------------------|-----------------------------|--------|--------|-----------|--------|------------|---------------|
| | m1 | m2 | m3 | \bar{m} | | | |
| 19.000 | 0 | 0 | 0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.0 |
| 11.200 | 68.00 | 62.00 | 70.00 | 66.67 | 16.67 | 16.67 | 83.3 |
| 6.350 | 73.00 | 84.00 | 72.00 | 76.33 | 19.08 | 35.75 | 64.3 |
| 4.760 | 69.00 | 54.00 | 70.00 | 64.33 | 16.08 | 51.83 | 48.2 |
| 2.380 | 54.00 | 52.00 | 54.00 | 53.33 | 13.33 | 65.17 | 34.8 |
| 1.190 | 36.00 | 34.00 | 38.00 | 36.00 | 9.00 | 74.17 | 25.8 |
| 0.702 | 19.00 | 25.00 | 20.00 | 21.33 | 5.33 | 79.50 | 20.5 |
| 0.300 | 19.00 | 21.00 | 18.00 | 19.33 | 4.83 | 84.33 | 15.7 |
| 0.150 | 10.00 | 11.00 | 13.00 | 11.33 | 2.83 | 87.17 | 12.8 |
| 0.075 | 14.00 | 26.00 | 10.00 | 16.67 | 4.17 | 91.33 | 8.7 |
| Base | 38.00 | 31.00 | 35.00 | 34.67 | 8.67 | 100.00 | 0.0 |
| Total | 400.00 | 400.00 | 400.00 | 400.00 | 100.00 | | |



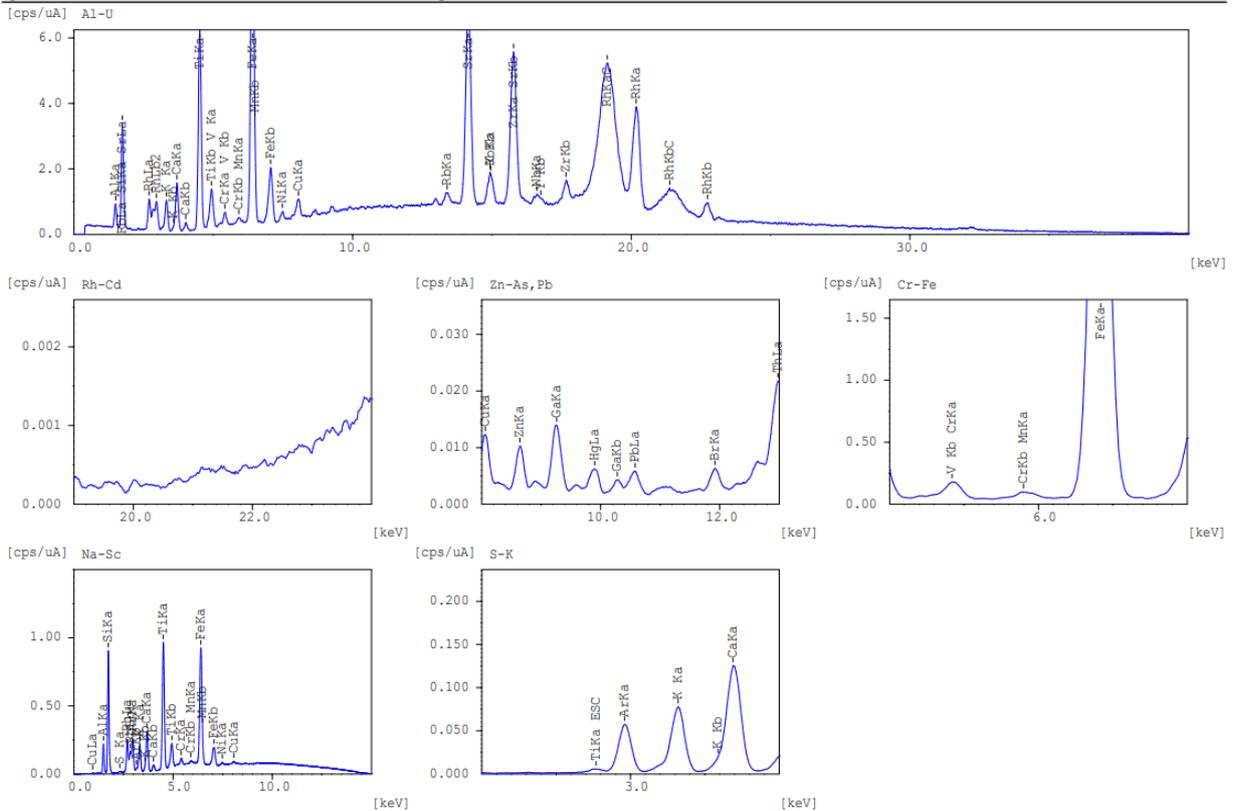
Figura – A2-1: (1) Massa retida na peneira de 11,2mm e (2) Massa retida na peneira de 2,38mm.

3.2. Caracterização de cinza de carvão mineral: FRX.

Quantitative Result

| Analyte | Result | [3-sigma] | Proc.-Calc. | Line | Int. (cps/uA) |
|---------|--------------|-----------|-------------|------|---------------|
| Si | 577723.0 ppm | [5907.21] | Quan-FP | SiKa | 7.6850 |
| Al | 367688.2 ppm | [7721.11] | Quan-FP | AlKa | 1.7444 |
| Ti | 17966.23 ppm | [305.804] | Quan-FP | TiKa | 38.6235 |
| K | 10419.94 ppm | [143.181] | Quan-FP | K Ka | 0.7845 |
| Fe | 10251.27 ppm | [90.592] | Quan-FP | FeKa | 33.7822 |
| Ca | 9943.279 ppm | [144.293] | Quan-FP | CaKa | 3.3803 |
| Sr | 1290.165 ppm | [14.907] | Quan-FP | SrKa | 68.0575 |
| S | 1279.920 ppm | [234.373] | Quan-FP | S Ka | 0.0819 |
| V | 992.213 ppm | [116.996] | Quan-FP | V Ka | 3.0649 |
| Zr | 729.429 ppm | [8.839] | Quan-FP | ZrKa | 44.5157 |
| Cr | 586.351 ppm | [49.775] | Quan-FP | CrKa | 0.7881 |
| Cu | 352.457 ppm | [27.904] | Quan-FP | CuKa | 5.0080 |
| Y | 173.633 ppm | [10.712] | Quan-FP | Y Ka | 9.8494 |
| Ni | 152.598 ppm | [25.301] | Quan-FP | NiKa | 1.8512 |
| Mn | 123.019 ppm | [25.570] | Quan-FP | MnKa | 0.2616 |
| Rb | 79.937 ppm | [10.884] | Quan-FP | RbKa | 3.7804 |
| Ga | 76.398 ppm | [3.670] | Quan-FP | GaKa | 0.1018 |
| Zn | 62.879 ppm | [6.119] | Quan-FP | ZnKa | 0.0586 |
| Nb | 43.148 ppm | [8.443] | Quan-FP | NbKa | 2.6309 |
| Th | 29.205 ppm | [2.059] | Quan-FP | ThLa | 0.1372 |
| Hg | 28.969 ppm | [4.254] | Quan-FP | HgLa | 0.0337 |
| Br | 7.743 ppm | [1.207] | Quan-FP | BrKa | 0.0322 |

Sample : MAPIRE-cinzas carvao mineral Group : detail Date : 2023-04-21 11:11:50
 Operator: Comment : Quick&easy Air-Metal 01/01



3.3. Curva de calibração: Espectrofotômetro UV-VIS

Tabela – A3-2: Concentração e absorbância media

| Concentracao (mg/L) | Absorbância |
|---------------------|-------------|
| 25 | 0.017 |
| 50 | 0.028 |
| 75 | 0.038 |
| 100 | 0.053 |
| 150 | 0.085 |
| 200 | 0.123 |
| 250 | 0.161 |

1.7727
Abs

 **Read**
 **Stop**

Setup ...

Zero

Clear report

Print ...

Simple Reads Report

Collection Time: 3/22/2024 1:16:07 PM

Method:

Version 5.0.0.999

Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6721) | 290.0 |
| Zero | (1.6736) | 290.0 |
| Zero | (1.6734) | 290.0 |
| 1 | 0.0163 | 290.0 |
| 2 | 0.0173 | 290.0 |
| 3 | 0.0171 | 290.0 |
| 4 | 0.0290 | 290.0 |
| 5 | 0.0289 | 290.0 |
| 6 | 0.0285 | 290.0 |
| 7 | 0.0355 | 290.0 |
| 8 | 0.0352 | 290.0 |
| 9 | 0.0347 | 290.0 |
| 10 | 0.0498 | 290.0 |
| 11 | 0.0500 | 290.0 |
| 12 | 0.0504 | 290.0 |
| 13 | 0.0820 | 290.0 |
| 14 | 0.0829 | 290.0 |
| 15 | 0.0828 | 290.0 |
| 16 | 0.1197 | 290.0 |
| 17 | 0.1191 | 290.0 |
| 18 | 0.1192 | 290.0 |
| 19 | 0.1581 | 290.0 |
| 20 | 0.1576 | 290.0 |
| 21 | 0.1629 | 290.0 |

Simple Reads Report

Collection Time: 4/12/2024 4:13:16 PM

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6648) | 290.0 |
| Zero | (1.6653) | 290.0 |
| Zero | (1.6645) | 290.0 |
| 1 | 0.0178 | 290.0 |
| 2 | 0.0178 | 290.0 |
| 3 | 0.0175 | 290.0 |
| 4 | 0.0261 | 290.0 |
| 5 | 0.0256 | 290.0 |
| 6 | 0.0259 | 290.0 |
| 7 | 0.0409 | 290.0 |
| 8 | 0.0409 | 290.0 |
| 9 | 0.0400 | 290.0 |
| 10 | 0.0549 | 290.0 |
| 11 | 0.0552 | 290.0 |
| 12 | 0.0548 | 290.0 |
| 13 | 0.0874 | 290.0 |
| 14 | 0.0888 | 290.0 |
| 15 | 0.0887 | 290.0 |
| 16 | 0.1261 | 290.0 |
| 17 | 0.1253 | 290.0 |
| 18 | 0.1256 | 290.0 |
| 19 | 0.1619 | 290.0 |
| 20 | 0.1610 | 290.0 |
| 21 | 0.1616 | 290.0 |

3.4. Teste de remoção de íões de cobre (síntese com NaAlO₂): Espectrofotómetro UV-VIS

3.4.1. Amostra B1

Simple Reads Report

Collection Time: 4/12/2024 1:27:59 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6708) | 290.0 |
| Zero | (1.6705) | 290.0 |
| Zero | (1.6707) | 290.0 |
| 1 | 0.0462 | 290.0 |
| 2 | 0.0451 | 290.0 |
| 3 | 0.0448 | 290.0 |

3.4.2. Amostra B2

Simple Reads Report

Collection Time: 4/11/2024 3:06:15 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6638) | 290.0 |
| Zero | (1.6636) | 290.0 |
| Zero | (1.6627) | 290.0 |
| 1 | 0.0797 | 290.0 |
| 2 | 0.0793 | 290.0 |
| 3 | 0.0782 | 290.0 |
| 4 | 0.0554 | 290.0 |
| 5 | 0.0539 | 290.0 |
| 6 | 0.0552 | 290.0 |

3.4.2. Amostra B3

Simple Reads Report

Collection Time: 4/12/2024 3:19:21 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.7065) | 290.0 |
| Zero | (1.7031) | 290.0 |
| Zero | (1.7018) | 290.0 |
| 1 | 0.0755 | 290.0 |
| 2 | 0.0749 | 290.0 |
| 3 | 0.0761 | 290.0 |

3.4.3. Amostra B4.

Simple Reads Report

Collection Time: 4/10/2024 8:16:47 AM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6418) | 290.0 |
| Zero | (1.6415) | 290.0 |
| Zero | (1.6417) | 290.0 |
| 1 | 0.0973 | 290.0 |
| 2 | 0.0971 | 290.0 |
| 3 | 0.0979 | 290.0 |
| 4 | 0.0584 | 290.0 |
| 5 | 0.0583 | 290.0 |
| 6 | 0.0576 | 290.0 |

3.5. Teste de remoção de iões de cobre (síntese sem NaAlO_2): Espectrofotómetro UV-VIS

3.5.1. Amostra A1

Simple Reads Report

Collection Time: 4/15/2024 4:54:22 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.5789) | 290.0 |
| Zero | (1.5796) | 290.0 |
| Zero | (1.5790) | 290.0 |
| 1 | 0.0527 | 290.0 |
| 2 | 0.0522 | 290.0 |
| 3 | 0.0523 | 290.0 |

3.5.2. Amostra A2

Simple Reads Report

Collection Time: 4/15/2024 4:12:35 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6186) | 290.0 |
| Zero | (1.6188) | 290.0 |
| Zero | (1.6192) | 290.0 |
| 1 | 0.0648 | 290.0 |
| 2 | 0.0686 | 290.0 |
| 3 | 0.0662 | 290.0 |

3.5.3. Amostra A3

Simple Reads Report

Collection Time: 4/15/2024 4:47:05 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.5737) | 290.0 |
| Zero | (1.5744) | 290.0 |
| Zero | (1.5742) | 290.0 |
| 1 | 0.0763 | 290.0 |
| 2 | 0.0759 | 290.0 |
| 3 | 0.0750 | 290.0 |

3.5.4. Amostra A4

Simple Reads Report

Collection Time: 4/15/2024 3:50:59 PM
 Method:
 Version 5.0.0.999
 Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6251) | 290.0 |
| Zero | (1.6246) | 290.0 |
| Zero | (1.6257) | 290.0 |
| 1 | 0.0610 | 290.0 |
| 2 | 0.0609 | 290.0 |
| 3 | 0.0613 | 290.0 |

3.6. Isotermas de adsorção

3.5.1. Amostra A1

| A1 | | | | | | | |
|----------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|----------|
| Massa da zeólita (g) | C inicial (mg/L) | Absorbância | | | | C final (mg/L) | %Remoção |
| | | A ₁ | A ₂ | A ₃ | \bar{A} | | |
| 0.1 | 200 | 0.0757 | 0.0758 | 0.0780 | 0.0765 | 138.2 | 31% |
| 0.2 | 200 | 0.0498 | 0.0492 | 0.0484 | 0.0491 | 92.6 | 54% |
| 0.3 | 200 | 0.0159 | 0.0145 | 0.0163 | 0.0156 | 36.6 | 82% |
| 0.4 | 200 | 0.0049 | 0.0054 | 0.0041 | 0.0048 | 18.7 | 91% |
| 0.6 | 200 | 0.0012 | 0.0007 | 0.0010 | 0.0010 | 12.3 | 94% |

Simple Reads Report

Collection Time: 4/29/2024 11:40:46 AM
 Method:
 Version: 5.0.0.999
 Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6261) | 290.0 |
| Zero | (1.6257) | 290.0 |
| Zero | (1.6263) | 290.0 |
| 1 | 0.0757 | 290.0 |
| 2 | 0.0758 | 290.0 |
| 3 | 0.0780 | 290.0 |
| 4 | 0.0498 | 290.0 |
| 5 | 0.0492 | 290.0 |
| 6 | 0.0484 | 290.0 |
| 7 | 0.0159 | 290.0 |
| 8 | 0.0145 | 290.0 |
| 9 | 0.0163 | 290.0 |
| 10 | 0.0049 | 290.0 |
| 11 | 0.0054 | 290.0 |
| 12 | 0.0041 | 290.0 |
| 13 | 0.0012 | 290.0 |
| 14 | 0.0007 | 290.0 |
| 15 | 0.0010 | 290.0 |

3.6.1. Amostra B1

| B1 | | | | | | | |
|----------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| Massa da zeólita (g) | C inicial (mg/L) | Absorbância | | | | C final (mg/L) | % Remoção |
| | | A ₁ | A ₂ | A ₃ | \bar{A} | | |
| 0.1 | 200 | 0.0709 | 0.0776 | 0.0773 | 0.0753 | 136.1 | 32% |
| 0.2 | 200 | 0.0402 | 0.0427 | 0.0434 | 0.0421 | 80.8 | 60% |
| 0.3 | 200 | 0.0285 | 0.0276 | 0.0257 | 0.0273 | 56.1 | 72% |
| 0.4 | 200 | 0.0184 | 0.0200 | 0.0195 | 0.0193 | 42.8 | 79% |
| 0.6 | 200 | 0.0203 | 0.0202 | 0.0200 | 0.0202 | 44.3 | 78% |
| 0.7 | 200 | 0.0265 | 0.0255 | 0.0261 | 0.0260 | 54.1 | 73% |

Simple Reads Report

Collection Time: 4/25/2024 10:04:11 AM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6396) | 290.0 |
| Zero | (1.6402) | 290.0 |
| Zero | (1.6402) | 290.0 |
| 1 | 0.0709 | 290.0 |
| 2 | 0.0776 | 290.0 |
| 3 | 0.0773 | 290.0 |
| 4 | 0.0402 | 290.0 |
| 5 | 0.0427 | 290.0 |
| 6 | 0.0434 | 290.0 |
| 7 | 0.0285 | 290.0 |
| 8 | 0.0276 | 290.0 |
| 9 | 0.0257 | 290.0 |
| 10 | 0.0184 | 290.0 |
| 11 | 0.0200 | 290.0 |
| 12 | 0.0195 | 290.0 |
| 13 | 0.0203 | 290.0 |
| 14 | 0.0202 | 290.0 |
| 15 | 0.0200 | 290.0 |
| 16 | 0.0265 | 290.0 |
| 17 | 0.0255 | 290.0 |
| 18 | 0.0261 | 290.0 |

3.6. cinética de adsorção

3.6.1. Amostra A1

| A1 | | | | | | | |
|----------------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|----------|
| Massa da zeólita (g) | Tempo (min) | Absorbância | | | | C final (mg/L) | %Remoção |
| | | A ₁ | A ₂ | A ₃ | \bar{A} | | |
| | 0 | | | | | | 0.0% |
| 0.1 | 20 | 0.0780 | 0.0762 | 0.0790 | 0.0777 | 140.2 | 29.9% |
| 0.1 | 40 | 0.0573 | 0.0574 | 0.0581 | 0.0576 | 106.7 | 46.7% |
| 0.1 | 60 | 0.0495 | 0.0501 | 0.0478 | 0.0491 | 92.6 | 53.7% |
| 0.1 | 80 | 0.0481 | 0.0476 | 0.0497 | 0.0485 | 91.4 | 54.3% |
| 0.1 | 100 | 0.0480 | 0.0486 | 0.0468 | 0.0478 | 90.3 | 54.8% |

| t (min) | q _t | q _e | ln(q _e -q _t) | t/q |
|---------|----------------|----------------|-------------------------------------|-------|
| 0 | 0.000 | 27.417 | 3.311 | |
| 20 | 14.944 | 27.417 | 2.524 | 1.338 |
| 40 | 23.333 | 27.417 | 1.407 | 1.714 |
| 60 | 26.861 | 27.417 | -0.588 | 2.234 |
| 80 | 27.139 | 27.417 | -1.281 | 2.948 |
| 100 | 27.417 | 27.417 | | 3.647 |

Simple Reads Report

Collection Time: 5/17/2024 3:40:39 PM
 Method:
 Version 5.0.0.999
 Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6386) | 290.0 |
| Zero | (1.6390) | 290.0 |
| Zero | (1.6381) | 290.0 |
| 1 | 0.0780 | 290.0 |
| 2 | 0.0762 | 290.0 |
| 3 | 0.0790 | 290.0 |
| 4 | 0.0573 | 290.0 |
| 5 | 0.0574 | 290.0 |
| 6 | 0.0581 | 290.0 |
| 7 | 0.0495 | 290.0 |
| 8 | 0.0501 | 290.0 |
| 9 | 0.0478 | 290.0 |
| 10 | 0.0481 | 290.0 |
| 11 | 0.0476 | 290.0 |
| 12 | 0.0497 | 290.0 |
| 13 | 0.0480 | 290.0 |
| 14 | 0.0486 | 290.0 |
| 15 | 0.0468 | 290.0 |

3.6.2. amostra B1

| B1 | | | | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|--------|--------|-----------|----------------|----------|
| Massa da zeólita (g) | Tempo (min) | Absorbância | | | | C final (mg/L) | %Remoção |
| | | A1 | A2 | A3 | \bar{A} | | |
| | 0 | | | | | | 0.0% |
| 0.1 | 20 | 0.0735 | 0.0742 | 0.0723 | 0.0733 | 132.889 | 33.6% |
| 0.1 | 40 | 0.0526 | 0.0544 | 0.0554 | 0.0541 | 100.889 | 49.6% |
| 0.1 | 60 | 0.0405 | 0.0412 | 0.0401 | 0.0406 | 78.333 | 60.8% |
| 0.1 | 80 | 0.0404 | 0.0413 | 0.0410 | 0.0409 | 78.833 | 60.6% |
| 0.1 | 100 | 0.0399 | 0.0409 | 0.0401 | 0.0403 | 77.833 | 61.1% |

| t (min) | q _t | q _e | ln(q _e -q _t) | t/q |
|---------|----------------|----------------|-------------------------------------|-------|
| 0 | 0.00 | 30.542 | 3.419 | |
| 20 | 16.78 | 30.542 | 2.622 | 1.192 |
| 40 | 24.78 | 30.542 | 1.752 | 1.614 |
| 60 | 30.42 | 30.542 | -2.079 | 1.973 |
| 80 | 30.29 | 30.542 | -1.386 | 2.641 |
| 100 | 30.54 | 30.542 | | 3.274 |

Simple Reads Report

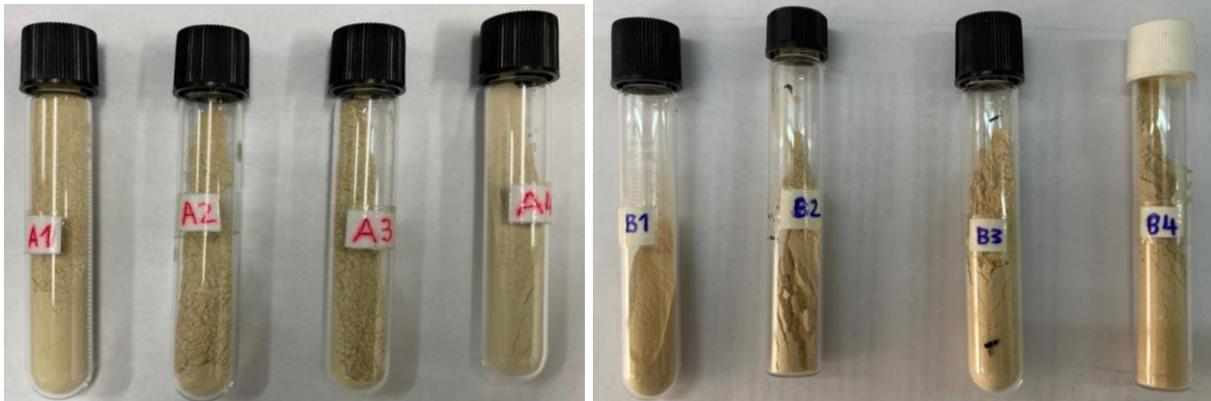
Collection Time: 5/17/2024 1:15:44 PM
Method:
Version 5.0.0.999
Instrument: Cary 60

Ave Time (sec) 1.0000

| Read | Abs | nm |
|------|----------|-------|
| Zero | (1.6355) | 290.0 |
| Zero | (1.6352) | 290.0 |
| Zero | (1.6345) | 290.0 |
| 1 | 0.0735 | 290.0 |
| 2 | 0.0742 | 290.0 |
| 3 | 0.0723 | 290.0 |
| 4 | 0.0526 | 290.0 |
| 5 | 0.0544 | 290.0 |
| 6 | 0.0554 | 290.0 |
| 7 | 0.0405 | 290.0 |
| 8 | 0.0412 | 290.0 |
| 9 | 0.0401 | 290.0 |
| 10 | 0.0404 | 290.0 |
| 11 | 0.0413 | 290.0 |
| 12 | 0.0410 | 290.0 |
| 13 | 0.0339 | 290.0 |
| 14 | 0.0409 | 290.0 |
| 15 | 0.0401 | 290.0 |

Apêndice 4: Zeólitas sintetizadas pelo autor e zeólitas encontradas na literatura

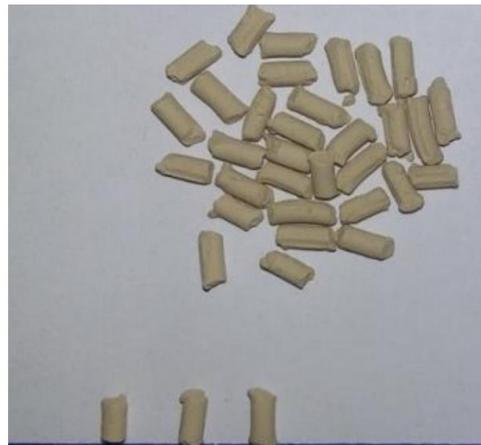
4.1. Zeólitas sintetizadas pelo autor



4.2. Zeólitas encontradas na literatura



Fonte: Koshlak (2023).



Fonte: Aquino (2018).