

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

ANDERSON MAIDA SIQUEIRA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS NANOESTRUTURADAS PARA
ADSORÇÃO DE ÍONS Mn^{2+} EM MEIO AQUOSO**

Poços de Caldas/MG
2019

ANDERSON MAIDA SIQUEIRA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS NANOESTRUTURADAS PARA
ADSORÇÃO DE ÍONS Mn^{2+} EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Oliveira, Anderson Maida Siqueira.
O48s Síntese e caracterização de zeólitas nanoestruturadas para
adsorção de íons Mn^{2+} em meio aquoso / Anderson Maida Siqueira
Oliveira. -- Poços de Caldas - MG, 2019.
115 f.

Orientadora: Tânia Regina Giraldi.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2019.
Bibliografia.

1. Zeólitas. 2. Síntese. 3. Adsorção. 4. Manganês. I. Giraldi,
Tânia Regina. II. Título.

CDD-620.11

ANDERSON MAIDA SIQUEIRA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS NANOESTRUTURADAS
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS Mn^{2+} EM MEIO AQUOSO**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 19 de julho de 2019



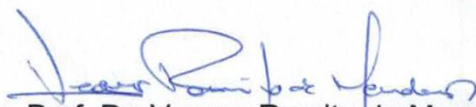
Profª. Drª. Tania Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Profª. Drª. Carolina Del Roveri

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Instituição: Instituto Federal de São Paulo – IFSP

AGRADECIMENTOS

À Deus e aos espíritos de luz do segundo plano por sempre atenderem minhas orações e por serem meus guias, de onde tirei forças para enfrentar todos os obstáculos que surgiram nessa jornada.

À minha mãe Andréa por todo apoio nos momentos difíceis, todas as palavras de coragem e incentivo, e por nunca medir esforços para me ajudar a realizar todos os meus sonhos.

À minha avó Lindalva por ser meu porto seguro, onde sempre me apoiei. Muito obrigado pela educação que me proporcionou e por ser meu maior exemplo de luta, coragem e superação.

Ao meu irmão André que desde criança sempre me inspirou com sua disciplina e determinação, sendo sempre uma referência.

À minha melhor amiga Jamille por nunca deixar de estar ao meu lado e me ouvir, por me mostrar o lado positivo das situações quando eu estava desanimado e por me incentivar a sempre dar o meu melhor.

Aos tios, primos, familiares e amigos de Alfenas e São Paulo que de alguma forma contribuíram para que essa caminhada fosse mais fácil, sempre me encorajando a nunca desistir.

À Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi, minha orientadora, pela confiança depositada em mim e por toda atenção, dedicação, carinho, paciência e apoio. Muito obrigado por ter sido sempre tão disposta e por tudo que me ensinou durante esse tempo. Me faltam palavras para agradecer-lá.

A todos os docentes do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, pelo conhecimento a mim transmitido.

Aos técnicos e auxiliares dos laboratórios pela ajuda prestada.

Aos colegas do mestrado Dener, Raíra, Andreia, Lidi e Letícia, por todos os momentos que passamos juntos, por dividirem comigo as conversas, risadas e aflições e por fazerem desses anos inesquecíveis.

Às amigas e colegas de profissão, engenheiras Alessandra, Andrezza e Luara, com quem tanto compartilhei minhas dúvidas e que sempre me ajudaram a tomar decisões importante na carreira.

Aos professores do grupo de Química de Materiais do ICT por permitirem a utilização de seus equipamentos e pela disponibilidade.

Ao Jeferson (UFSCAR) pelas análises de MEV-FEG.

À EMBRAPA Instrumentação e Controle, em São Carlos, ao LAPOC/CENEM de Poços de Caldas e aos Laboratórios de Cristalografia e de Sistemas de Liberação de Fármacos da UNIFAL-MG em Alfenas, pelas análises concedidas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado, o meu muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Noventa por cento do sucesso se baseia simplesmente em insistir”.

- Woody Allen

RESUMO

Cada vez mais se tem dado atenção ao que diz respeito à poluição dos recursos hídricos por metais pesados. Uma das principais questões ambientais envolvidas na indústria e na mineração é o tratamento dos efluentes gerados por essas atividades. Na atividade mineradora, a drenagem ácida das minas é outro problema comum. É nesse contexto que emerge um crescente interesse no desenvolvimento de metodologias de tratamento de ambientes aquáticos, que promovam eficientemente a remoção dessas substâncias, tal qual o processo de adsorção. Assim sendo, o presente trabalho teve como principal interesse a obtenção de nanopartículas de zeólitas e a avaliação da sua capacidade de adsorção, para íons Mn^{2+} dispersos em meio aquoso. As partículas de zeólita foram sintetizadas na forma de pó, pelo método *sol-gel*, seguido por envelhecimento hidrotérmico sob radiação micro-ondas e várias sínteses foram realizadas. Variou-se durante as sínteses a proporção de reagentes, a temperatura do meio reacional, o tempo de envelhecimento hidrotérmico e a fonte precursora de sílica, de modo a estabelecer a influência desses parâmetros nas características estruturais e morfológicas das partículas. Os primeiros testes de síntese visaram a obtenção de uma nova rota de formação de zeólitas, utilizando dióxido de silício cristalino como reagente e não se mostram eficientes quanto à formação da estrutura zeolítica. A maior parte da sílica cristalina permaneceu sem reagir e algumas partículas de zeólita se apresentaram como uma impureza minoritária. Os valores de área superficial e volume de poros encontrados no material sintetizado foram muito baixos em relação à zeólita comercial. Já nas sínteses seguintes, conduzidas com sílica pirogênica amorfa, houve a formação da estrutura GIS quando a temperatura adota foi de 140°C, com uma hora de tratamento hidrotermal. Testes de adsorção foram conduzidos para avaliar a remoção de íons Mn^{2+} utilizando esta zeólita como adsorvente. A adsorção do íon apresentou-se como altamente favorável para a zeólita Na-P1, com o maior percentual de remoção obtido em pH 8, com uma concentração de partículas de 1g/L e sendo o processo controlado pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem. A isoterma de adsorção teve um bom ajuste ao modelo de Langmuir, sendo a capacidade de adsorção máxima calculada pelo método de 44,05mg de Mn^{2+} por 1 grama de zeólita.

Palavras chave: Zeólitas. Síntese. Adsorção. Manganês.

ABSTRACT

An Increasing attention has been paid to water resources pollution by heavy metals. One of the main environmental issues involved in industry and mining activities is the treatment of effluents generated by them. In mining, acid mine drainage is a quite common problem. In this context, there is a growing interest in the development of methodologies for the treatment of water which efficiently promote the removal of these substances, such as the adsorption process. This work's main interest was the obtaining of zeolite nanoparticles and the evaluation of their adsorption capacity for Mn^{2+} ions dispersed in aqueous solutions. The zeolite particles were synthesized in the powder form by the sol-gel method, followed by a hydrothermal aging under microwave radiation and several syntheses were performed. The proportion of reactants, the reaction medium temperature, the hydrothermal aging time and the source of silica were varied during the syntheses, in order to establish the influence of these parameters on the structural and morphological particles' characteristics. The first tests aimed at the obtaining of a new zeolites formation route, using crystalline silicon dioxide as reagent and did not prove efficient in the formation of the zeolite structure. Most of the crystalline silica remained unreacted and some zeolite particles appeared as a minor impurity. The values of surface area and pore volume founded for the synthesized material were very low compared to the commercial zeolite. In the following syntheses, conducted with pyrogenic amorphous silica, the GIS zeolite structure was formed when the temperature adopted was 140°C and the hydrothermal treatment time was one hour. Adsorption tests were conducted to evaluate the Mn^{2+} ions removal using this zeolite as adsorbent. The ion adsorption was highly favorable for the Na-P1 zeolite, with the highest removal percentage obtained at pH 8, with a particle concentration of 1g/L, and the process was controlled by the pseudo-second order kinetic model. The adsorption isotherm of the processes fitted to the Langmuir model, with the maximum adsorption capacity calculated by the method of 44,05mg of Mn^{2+} per gram of zeolite.

Key words: Zeolites. Synthesis. Adsorption. Manganese.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Disposição dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 na estrutura de rede zeolítica, onde X^+ representa o cátion de compensação.....	23
Figura 2 -	Formação das estruturas a) Linde tipo A; b) Sodalita; c) Faujasita; a partir das unidades primárias, secundárias e terciárias de construção.	25
Figura 3 -	Diagrama de blocos que esquematiza a síntese hidrotérmica típica de zeólitas cristalinas.	28
Figura 4 -	Progressão da mistura reacional: (a) fase preliminar amorfa, (b) segunda fase (formação de “ilhas de ordem”), (c) produtos cristalinos.	29
Figura 5 -	Estrutura da zeólita faujasita, formada pela conexão entre gaiolas de sodalitas e prismas hexagonais.	32
Figura 6 -	Representação da estrutura GIS, mostrando as fitas de 4 anéis conectadas no arranjo conhecido como “dobradiça dupla” (circundado).	34
Figura 7 -	Ilustração do fenômeno adsorção na superfície de um material poroso.	37
Figura 8 -	Exemplo de isoterma de adsorção.....	38
Figura 9 -	Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	40
Figura 10 -	Diagrama de Pourbaix (predominância) do manganês a 25°C para $[\text{Mn}^{2+}] = 0,1$ molar.	45
Figura 11 -	Equipamento micro-ondas utilizado na síntese das zeólitas.....	48
Figura 12 -	Diagrama de blocos que descreve o método de síntese de zeólitas utilizado neste trabalho.	49
Figura 13 -	Metodologia dos ensaios de adsorção.....	59
Figura 14 -	Esquema dos ensaios de adsorção.....	61
Figura 15 -	Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 1 variando a temperatura.....	62
Figura 16 -	Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2 variando a temperatura.....	64
Figura 17 -	Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2 variando o tempo.....	65

Figura 18 - Difratoograma de raios X para as amostras da Síntese 2 variando novamente a temperatura.	66
Figura 19 - Difratoograma de raios X para as amostras da Síntese 2, onde a temperatura do meio reacional foi fixada em 180°C, variando o tempo.	67
Figura 20 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S2T180t60. .	70
Figura 21 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S2T180t90. .	70
Figura 22 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S2T180t120.	71
Figura 23 - Isoterma de adsorção de N ₂ para a amostra SiO ₂ cristalino (quartzo).	71
Figura 24 - Potencial Zeta das amostras em função do pH do meio.	73
Figura 25 - Resultado das Análises Térmicas TG e DSC para a amostra S2T180t60.	74
Figura 26 - Difratoograma de raios X para as amostras da Síntese 2 após tratamento térmico.	75
Figura 27 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S2T180t60 após tratamento térmico.	76
Figura 28 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S2T180t90 após tratamento térmico.	77
Figura 29 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S2T180t120 após tratamento térmico.	77
Figura 30 - Difratoograma de Raios X das amostras da Síntese 3.	79
Figura 31 - Imagens obtidas por MEV-FEG da amostra S3t60T140: (A) Panorama geral das partículas; (B) Imagem aproximada mostrando seu formato alongado.	80
Figura 32 - Imagens obtidas por MET da amostra S3t60T140: (A) Panorama geral das partículas; (B) Imagem obtida com alta resolução e (C) Imagem aproximada da região de um cristalito.	81
Figura 33 - (A) Micrografia de transmissão em campo escuro de um microagregado da zeólita Na-P1 e mapa microquímico obtido por EDS do agregado de A para os elementos (B) Si – azul; (C) Al – rosa e (D) Na – amarelo. .	82
Figura 34 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S3t60T80. ...	84
Figura 35 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S3t60T100. .	85
Figura 36 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S3t60T120. .	85
Figura 37 - Isoterma de adsorção e desorção de N ₂ para a amostra S3t60t140....	86

Figura 38 -	Potencial Zeta da amostra S3t60T140 em função do pH do meio.	87
Figura 39 -	Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do pH.	88
Figura 40 -	Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função da concentração de adsorvente (zeólitas).	90
Figura 41 -	Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do tempo de contato.	91
Figura 42 -	Dados cinéticos da capacidade de adsorção de íons Mn^{2+} das zeólitas.	92
Figura 43 -	Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem.	93
Figura 44 -	Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de pseudosegunda ordem.	93
Figura 45 -	Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função da concentração inicial de Mn^{2+}	95
Figura 46 -	Dados experimentais da isoterma de adsorção de íons Mn^{2+} utilizando zeólitas Na-P1 como adsorvente.	96
Figura 47 -	Dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir.	97
Figura 48 -	Dados experimentais ajustados ao modelo de Freundlich.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Relação das 23 amostras sintetizadas.	53
Tabela 2 -	Área superficial específica, volume e tamanho médio de poro da sílica precursora e das amostras sintetizadas na Síntese 2.	69
Tabela 3 -	Área superficial específica, volume e tamanho médio de poro das amostras sintetizadas na Síntese 2 após pós-tratamento térmico.	76
Tabela 4 -	Área superficial específica, volume e médio tamanho de poro das amostras sintetizadas na Síntese 3.	83
Tabela 5 -	Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do pH.	88
Tabela 6 -	Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função a concentração de partículas.	89
Tabela 7 -	Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do tempo de contato.	91
Tabela 8 -	Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de Mn^{2+} utilizando zeólitas Na-P1 e seus respectivos coeficientes de correlação.....	94
Tabela 9 -	Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função da concentração inicial de Mn^{2+}	95
Tabela 10 -	Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para adsorção de Mn^{2+} utilizando zeólitas Na-P1 e seus respectivos coeficientes de correlação.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Analcita
BET	Brunauer, Emmett e Teller / Análises de Área Superficial por fisissorção de Nitrogênio
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CEM	<i>Chemical, Electrical, Mechanical</i>
CFC	Célula unitária Cúbica de Face Centrada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis,
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
FAU	Faujasita
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
GIS	Gismondina
HR-CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
INB	Indústrias Nucleares do Brasil S.A.
IZA	Associação Internacional de Zeólitas
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standarts</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
PIB	Produto Interno Bruto
PMB	Produção Mineral Brasileira
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
STI	Estibilita
TG	Termogravimetria
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas-MG
UTM-INB	Unidade de Tratamento Mineral das Indústrias Nucleares do Brasil

ZP

Potencial Zeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
5.1	Objetivo Geral:	19
5.2	Objetivos Específicos:	19
3	JUSTIFICATIVAS	20
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1	Zeólitas: Aspectos gerais	23
4.2	Síntese de zeólitas nanocristalinas	27
4.3	Síntese de zeólitas assistida por micro-ondas	30
4.4	Zeólitas FAU	32
4.5	Zeólitas GIS	34
4.6	Processos de adsorção	37
4.6.1	<i>Isotermas de Adsorção</i>	38
4.6.2	<i>Cinética de Adsorção</i>	41
4.7	Zeólitas: Adsorção e troca iônica	41
4.8	O Manganês	43
5	MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1	Síntese das zeólitas nanoestruturadas	47
5.1.1	<i>Síntese 1</i>	49
5.1.2	<i>Síntese 2</i>	50
5.1.3	<i>Síntese 3</i>	51
5.2	Caracterização das nanopartículas de zeólitas	54
5.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	54
5.2.2	<i>Análise da Área Superficial Específica BET</i>	55
5.2.3	<i>Potencial Zeta (ZP)</i>	56
5.2.4	<i>Análises Térmicas (TG e DSC)</i>	56
5.2.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de campo (MEV-FEG)</i>	57
5.2.6	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	57
5.3	Ensaio de Adsorção de íons Mn^{2+}	58
5.3.1	<i>Ensaio de adsorção variando o pH</i>	58
5.3.2	<i>Ensaio de adsorção variando a concentração de zeólita (adsorvente)</i>	59

5.3.3	<i>Ensaio de adsorção variando o tempo de contato.....</i>	60
5.3.4	<i>Ensaio de adsorção variando a concentração de Mn^{2+}.....</i>	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6.1	Caracterização das amostras	62
6.2	Ensaio de adsorção de íons Mn^{2+}	87
6.2.1	<i>Ensaio de adsorção variando o pH.....</i>	88
6.2.2	<i>Ensaio de adsorção variando a concentração de zeólitas.....</i>	89
6.2.3	<i>Ensaio de adsorção variando o tempo de contato.....</i>	90
6.2.4	<i>Ensaio de adsorção variando a concentração de Mn^{2+}</i>	94
7	CONCLUSÃO	100
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERÊNCIAS	102
	APÊNDICES.....	111

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural e essencial para a conservação da vida humana. Além de atuar direta ou indiretamente em processos biológicos diversos, muitas outras atividades fundamentais na sociedade atual requisitam grandes quantidades de água para sua manutenção, como a produção de alimentos e de energia, por exemplo.

Segundo Ribeiro e Rolim (2017), embora seja um recurso abundante em nosso planeta, a maior parte da água está na forma salgada, presente nos oceanos e mares, que cobrem 75% da superfície da Terra – o que representa 97,4% do total de água do planeta. Há ainda, uma expressiva parcela de água doce na forma de gelo ou neve, presente no topo de montanhas e nas calotas polares, que é de difícil captação. Dessa forma, a parcela de água doce, de fácil captação e própria para o consumo humano na forma de rios, lagos, lençol freático, etc., corresponde a menos de 1% do total.

Atualmente, a questão da poluição química do meio ambiente, tanto de natureza orgânica como inorgânica, por fontes industriais e domésticas vem ganhando atenção cada vez maior. Não obstante, o crescimento populacional das últimas décadas tem elevado a demanda por água e alimentos. Isto, somado ao desenvolvimento industrial, ao desperdício e à poluição de águas superficiais e subterrâneas, traz certo temor quanto a uma crise hídrica iminente.

A poluição das águas é resultado da introdução de resíduos que fazem com que esta água se torne prejudicial ao homem e a outras formas de vida, ou imprópria para uma determinada atividade. Os poluentes podem atingir as águas superficiais e subterrâneas de diferentes maneiras, sendo diretamente lançados ou ainda por precipitação, escoamento através do solo ou infiltração (FERNANDES *et al.*, 2008).

Os teores máximos de cada poluente que podem estar presentes na água são estabelecidos em função da sua utilização. Estes padrões são fixados por entidades públicas de modo a garantir que a água a ser utilizada não contenha impurezas que prejudiquem o seu devido uso. No Brasil, a classificação das águas é definida pela resolução número 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, CONAMA, 2005). A resolução nº 357/2005 também descreve as condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpos d'água. Segundo ela, os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados, direta ou indiretamente, após um tratamento adequado e desde que obedeçam às condições padrões e às exigências dispostos na mesma.

Dentre os poluentes aquáticos inorgânicos mais importantes, pode-se citar os metais pesados. Segundo Duffus (2002), em relatório técnico apresentado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), metais pesados são aqueles que apresentam massa específica elevada em relação a um valor de referência pré-estabelecido que, em função de cada publicação, varia entre 3,5 e 7,0g/cm³. Dessa forma, manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), estanho (Sn), chumbo (Pb), entre outros, podem ser citados como exemplos de metais pesados.

Alguns metais pesados são altamente tóxicos e não respondem aos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Apesar de alguns desses metais serem essenciais para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas dos seres vivos, em concentrações elevadas podem se tornar venenos cumulativos para o organismo, promovendo vários danos, que podem ser irreversíveis, à saúde do mesmo.

Dentre as principais fontes deste tipo de poluente encontram-se os efluentes industriais e de mineração. A forma mais comum de contaminação por metais pesados é através do despejo desses efluentes não tratados, ou ainda tratados de forma inadequada, em rios ou lagos (DE AGUIAR *et al.*, 2002). Assim sendo, esses setores têm suas atividades regulamentadas e inspecionadas pelo CONAMA, que estabelece as quantidades máximas permitidas de cada metal pesado que podem estar presentes em um determinado efluente.

A remoção de metais pesados em efluentes pode ser feita de diversas maneiras. A forma com que os metais se encontram em solução define o tipo de tratamento adotado ou a adaptação de um tratamento convencional (DE AGUIAR *et al.*, 2002). Dentre os vários métodos para remoção de íons de metais pesados em efluentes pode-se citar: precipitação química, coagulação-floculação, quelação, filtração por membranas, tratamento eletroquímico e adsorção, com especial destaque para este último, que é caracterizado como um processo emergente, de grande eficiência e baixo custo (SIMSEK; OZDEMIR & BEKER, 2013).

A classe dos minerais do grupo das zeólitas surge então como uma alternativa que merece atenção especial no desenvolvimento dessa técnica, uma vez que uma série de estudos anteriores confirmam a elevada capacidade adsortiva e de troca iônica das zeólitas, devido a certas características morfológicas particulares desses materiais.

Mesmo existindo diversos tipos de zeólitas de ocorrência natural, vários estudos vêm sendo direcionados à obtenção de zeólitas adsorventes sintéticas. A isto se pode atribuir três razões principais: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e não existe um controle acerca da forma, do tamanho e da porosidade dos minerais como existe na síntese em laboratório (WEITKAMP, 2000).

Assim, a escassez dos recursos hídricos e os problemas ambientais gerados pelo descarte de efluentes contendo metais pesados nos corpos d'água, somados às rigorosas normas ambientais estipuladas pelos órgãos regulamentadores, têm estimulado pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de zeólitas sintéticas adsorventes para aplicação no tratamento de efluentes.

Nesse contexto, este trabalho se mostra como uma possível ferramenta no auxílio aos setores industrial e de mineração, de modo que busca o desenvolvimento de um material alternativo, com potencial para um melhor aproveitamento da água, ao mesmo tempo que incentiva o desenvolvimento de forma sustentável e segura.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram os seguintes:

5.1 Objetivo Geral:

- a) Sintetizar nanopartículas de zeólitas e avaliar o seu potencial de adsorção para o íon metálico Mn^{2+} em meio aquoso.

5.2 Objetivos Específicos:

- a) Estudar variáveis de síntese: proporção de reagentes, tempo de reação, temperatura do meio reacional e fonte de sílica;
- b) Caracterizar as nanopartículas sintetizadas;
- c) Avaliar o potencial de adsorção das zeólitas sintetizadas para o íon metálico Mn^{2+} em meio aquoso, utilizando para isso a técnica de Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS);
- d) Estabelecer uma relação entre os parâmetros de síntese e o potencial adsorptivo das nanopartículas.

3 JUSTIFICATIVAS

A atividade mineradora é de extrema importância para a economia do Brasil, sendo que segundo relatório do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) a Indústria Extrativa Mineral representou 1,4% de todo o Produto Interno Bruto (PIB) do país em 2017, empregando cerca de 180 mil trabalhadores diretamente. A Produção Mineral Brasileira (PMB) apurada pelo IBRAM foi de US\$ 32 bilhões nesse mesmo ano (IBRAM, 2017).

Dentre as principais questões ambientais envolvidas nos diversos setores industriais, em particular no setor de mineração, destaca-se o tratamento de efluentes. Segundo Farias (2014), a água é um recurso indispensável para a maioria dos procedimentos e operações básicas de mineração sendo que tanto as atividades de lavra quanto de processamento mineral podem gerar efluentes com resíduos ecologicamente perigosos.

Muitas vezes, as operações de lavra requerem grandes quantidades de água que podem carregar contaminantes, provenientes das operações de perfuração, desmonte e transporte do minério (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Na maioria dos casos, a água da lavra acaba sendo descartada na bacia de rejeitos (FARIAS, 2014).

De acordo com Salomons e Foster (1984) o beneficiamento de minérios, em alguns casos, faz com que espécies de metais pesados atinjam os resíduos líquidos. As concentrações de metais nos efluentes são altamente variáveis.

É importante que as empresas de mineração identifiquem os riscos ambientais gerados pela atividade em questão durante o desenvolvimento do fluxograma de operações da mina, de modo a prever as formas de gerenciamento e tratamento dos efluentes gerados. Se a gestão da atividade mineradora não for adequada ou não houver um controle ambiental, danos incalculáveis podem ser causados, principalmente no que diz respeito à contaminação por metais pesados de lençóis freáticos e águas de superfície. Essa contaminação do ecossistema aquático é um risco para a saúde humana que pode estar exposta à esta água, bem como à vida animal local (MAMBA *et al.*, 2009).

Algumas vezes os efluentes gerados durante o período de atividade da mina, ou mesmo depois de encerradas as atividades, são armazenados para um posterior tratamento antes de serem despejados em algum corpo d'água. Segundo o IBRAM (2013), no Guia para Planejamento de Fechamento de Mina, existe um conjunto de

diretrizes e boas práticas relacionadas ao encerramento de uma jazida mineral, dentre as quais inclui-se o tratamento das águas desses reservatórios. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (2001) as leis e normas atuais se referem ao Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) como sendo a ferramenta básica para o encerramento de empreendimentos de mineração. No entanto, os aspectos ambientais no fechamento são mais abrangentes e exigem planejamento, gestão e provisão de recursos que devem ser garantidos durante a vida útil do empreendimento. O encerramento da mina tem sido considerado como a quarta fase do ciclo de vida de um projeto de mineração.

Nessas circunstâncias, na região do Planalto de Poços de Caldas, onde hoje é o complexo Unidade de Tratamento das Indústrias Nucleares do Brasil (UTM-INB) encontra-se a área que foi primeira mina de extração de minério de urânio do Brasil (Mina de Urânio Osamu Utsumi), que teve suas atividades iniciadas no ano de 1982 (CIPRIANI, 2002). Segundo informações do site de INB (2019), em 1995 a Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB) constatou que não era mais viável continuar com as atividades de mineração na unidade e decidiu encerrá-la. As instalações, o solo e as águas e equipamentos utilizados durante a atividade da antiga mina são constantemente monitorados até os dias de hoje, assim como os materiais radioativos ali presentes, protegendo o meio ambiente e assegurando a saúde dos moradores da região.

Em algumas áreas de mineração, ocorre a formação de efluentes gerados por drenagem ácida de mina (DAM). A DAM constitui um dos principais problemas ambientais envolvidos em mineração, em função do grande volume de efluente gerado (FERRARI, 2010). Segundo Lyew e Sheppard (2001), o efluente de DAM caracteriza-se por apresentar elevada acidez e altas concentrações de sulfatos e alguns tipos de metais comuns.

Nas dependências da UTM/INB a ocorrência de DAM se deve à oxidação do sulfeto metálico pirita (FeS_2), que leva a formação de ácido sulfúrico, o qual ao diluir-se na água promove a solubilização dos minerais existentes nas rochas, caracterizando um efluente com elevada acidez e metais solúveis (FERRARI, 2010). Vale ressaltar, que os tipos de metais que compõem o efluente de DAM dependem diretamente da composição das rochas locais e da exploração mineral em questão.

Na “cava” da antiga mina (Mina Osamu Utsumi), ou seja, na “lagoa” que surgiu devido a mineração do urânio os efluentes procedentes de DAM ficam expostos à céu

aberto. Segundo Nóbrega, Lima e Leite (2008) esses efluentes são tratados com hidróxido e óxido de cálcio, floculantes e em seguida levados para uma bacia de sedimentação para que os metais pesados presentes sejam sedimentados.

O alto teor de alguns metais específicos nesses efluentes torna muito difícil sua remoção de forma satisfatória através de métodos convencionais de tratamento, como a sedimentação. No caso da UTM/INB, pode-se citar o manganês como um dos principais problemas no tratamento de efluentes de DAM. Segundo a legislação brasileira, a concentração máxima de manganês presente na água permitida é de 0,1mg/L (BRASIL, CONAMA, 2005), concentração essa muito abaixo da encontrada nos efluentes da unidade (INB, 2019).

O tratamento convencional de águas residuais contendo essas concentrações de manganês, para adequação à legislação, exige o uso de agentes oxidantes fortes em pH extremamente básico, o que está longe de ser uma solução viável, uma vez que geraria um efluente com outros poluentes também bastante venturosos (FARIAS, 2014).

Conforme mencionado, segundo Simsek, Ozdemir e Beker (2013), dentre os vários métodos alternativos para remoção de íons metálicos do meio aquoso pode-se citar a adsorção. Os estudos recentes cuja finalidade é solucionar esse problema embasam-se em materiais adsorventes e com capacidade de troca iônica, capazes de reter seletivamente os íons por meio da exclusão por tamanho e/ou propriedades químicas (FARIAS, 2014).

Nesse contexto, o presente trabalho tem o intuito de desenvolver um material poroso e adsorativo, com o foco na exploração da técnica de adsorção, com capacidade de promover a remoção do metal pesado manganês, presente em meios aquosos resultantes da atividade mineradora, como no caso da UTM/INB. Vale ressaltar que, nesse caso, a descontaminação desses efluentes assegura a preservação das águas da Represa das Antas, localizada na *sub-bacia* hidrográfica do Ribeirão das Antas, destino final dos efluentes tratados da unidade.

Trata-se, portanto, de uma pesquisa com caráter sustentável que poderá, no futuro, contribuir com essa e outras empresas de mineração que enfrentam esse problema, através de um material relativamente simples e sintetizado em laboratório, com baixo custo e que apresenta potencial mitigador de um problema que repercute diretamente na qualidade de vida de todos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma vez que o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção do íon Mn^{2+} em meio aquoso utilizando-se zeólitas como adsorvente, o estudo dessas espécies e do processo de adsorção é de suma importância.

4.1 Zeólitas: Aspectos gerais

Segundo Klein e Dutrow (2012), as zeólitas compõem um grupo de silicatos hidratados que exibem semelhanças na composição, associação e modos de ocorrência. Trata-se de tectossilicatos com quantidades variáveis de água (H_2O) nos grandes vazios da estrutura. Quando aquecidos, ocorre o pronunciamento da intumescência, um inchaço promovido pela liberação da água durante o aquecimento; daí vem o termo *zeólita* - do grego: *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), ou seja, “*pedra que ferve*”.

Segundo a definição clássica, zeólitas são entendidas como sendo aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica ($[SiO_4]^{4-}$) e alumina ($[AlO_4]^{5-}$), ligados entre si por átomos de oxigênio (O) (GUINET & RIBEIRO, 2004), conforme ilustra a Figura 1.

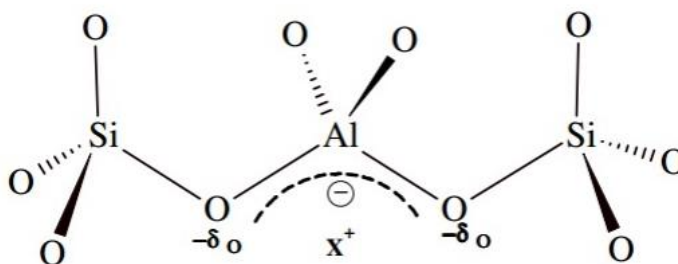


Figura 1 - Disposição dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 na estrutura de rede zeolítica, onde X^+ representa o cátion de compensação.

Fonte: LACERDA, 2015.

Segundo Taylor (2007), quando conectadas, as unidades $[SiO_4]^{4-}$ formam uma estrutura neutra de fórmula SiO_2 . No entanto, a substituição pelo alumínio (Al) (com uma carga menor em relação ao silício (Si)) na estrutura, cria uma vacância de

elétron, tornando toda a estrutura negativa. A carga negativa da estrutura é compensada pela presença de cátions, na maioria das vezes Ca^{2+} , Na^+ ou K^+ , localizados em cavidades da estrutura (FIGURA 1) (DEER; HOWIE & ZUSSMAN, 2008). Estes cátions são mais comumente dos grupos alcalino e alcalino-terroso.

Dessa forma, tal conceito pode ser expandido, incluindo-se um grande número de materiais com estruturas semelhantes e que apresentem em sua composição átomos de outros elementos, além do Si e Al, tais como: lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), boro (B), germânio (Ge), entre outros.

Segundo Deer, Howie e Zussman (2008), uma característica extra que distingue as zeólitas dos minerais de outros grupos é a grande quantidade de H_2O presente nos canais da estrutura.

Dessa forma, as zeólitas mais comuns tem a seguinte fórmula estrutural: $M_{x/n}^{n+}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, em que M é um cátion de valência n para balancear a estrutura de carga x, m é o número de moléculas de água e a soma de x e y indica o número de tetraedros por célula unitária. (TAYLOR, 2007; GIANETTO; MONTES & RODRÍGUEZ, 1990).

Segundo Chaves (2010), cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, onde interações tridimensionais complexas levam à diferentes geometrias. Essas variações de estrutura geram sistemas porosos particulares, que tornam as zeólitas importantes ferramentas em processos como catálise, purificação e adsorção. As diversas maneiras de encadeamento das *unidades primárias de construção* das zeólitas (tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$) dão origem a diferentes *unidades secundárias de construção*. Estas unidades, por sua vez, agrupam-se em poliedros (também chamados de “cavidades”) sendo essas *unidades terciárias de construção* características de certas famílias de zeólitas.

A Figura 2 ilustra o processo de formação de diferentes tipos de zeólitas, a partir de diferentes combinações entre as unidades primárias, secundárias e terciárias de construção:

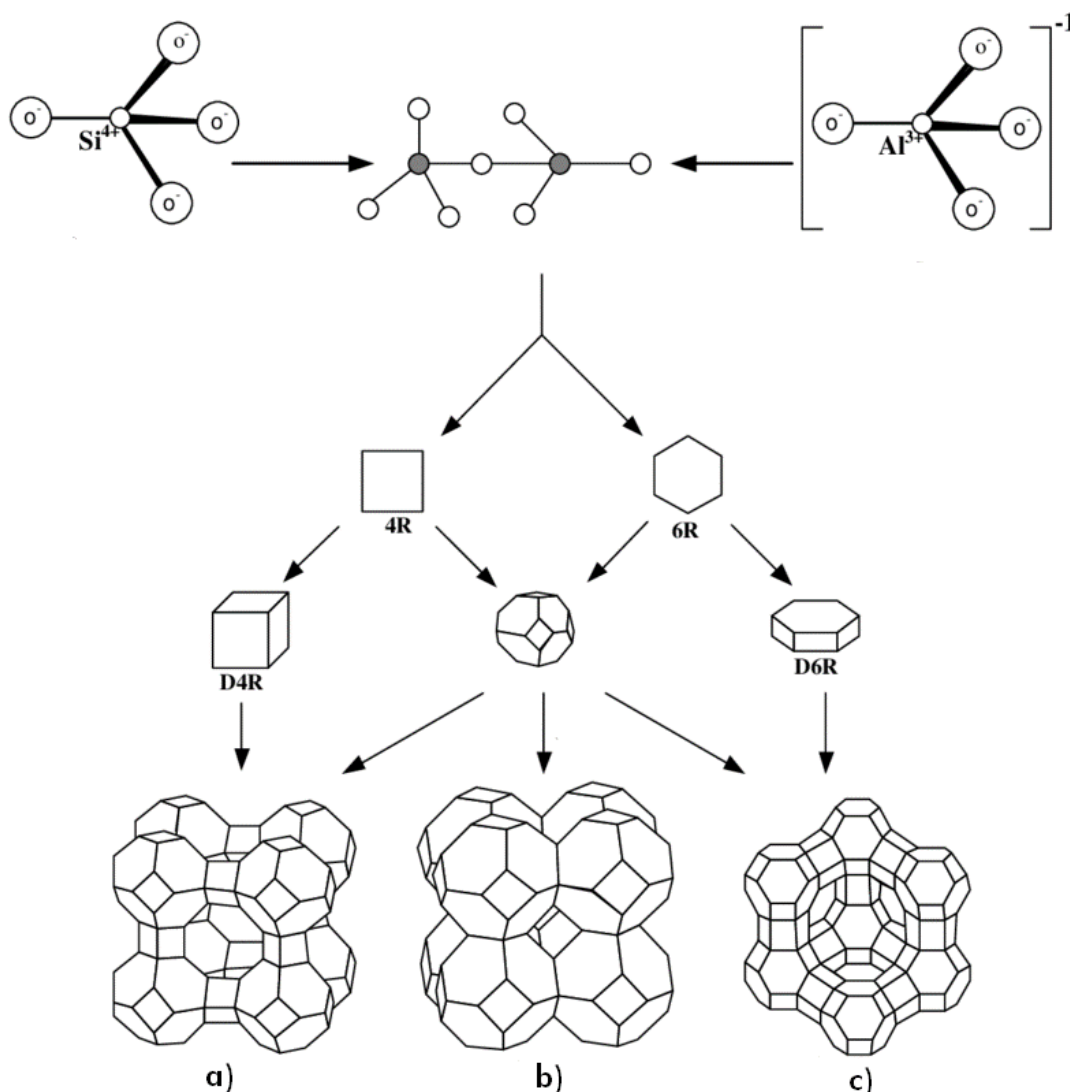


Figura 2 - Formação das estruturas a) Linde *tipo A*; b) Sodalita; c) Faujasita; a partir das unidades primárias, secundárias e terciárias de construção.
Fonte: MASOUDIAN; SADIGHI & ABBASI, 2013 (adaptado).

A *Comissão Estrutural* da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) estabeleceu para as zeólitas uma classificação por um código de três letras maiúsculas para a sua estrutura-tipo. Por exemplo: estibilita = STI, faujasita = FAU, gismondina = GIS, etc. (LUZ & LINS, 2008).

Conforme ilustra a Figura 2, os sistemas de canais nas zeólitas se originam por diferentes arranjos de tetraedros ligados entre si. Quanto mais largos forem esses canais, maiores são os cátions que podem ser introduzidos na estrutura. Os canais que possuem 8 ou 12 elementos são suficientemente largos para admitirem moléculas orgânicas além de cátions (DEER; HOWIE & ZUSSMAN, 2008).

Segundo Klein e Dutrow (2012), dessa forma, as zeólitas podem agir como crivos iônicos ou moleculares, tendo cada uma um limite superior característico para

as dimensões da espécie a qual é permeável. Assim, moléculas muito grandes para passar pelos canais são excluídas, originando a propriedade de “peneira molecular”.

Weigel e Steinhof, em 1925, foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas pequenas em restrição de moléculas grandes. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno como peneiramento molecular e a partir daí as zeólitas passaram a ser alvo de inúmeros estudos e pesquisas em todo o mundo. Até a década de 80 já se conhecia cerca de 40 zeólitas naturais e mais de 10 mil patentes relacionadas à síntese de zeólitas em laboratório (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Segundo Meier e Olson (1992), peneiras moleculares com poros com raios menores ou iguais a 2nm, são classificadas como *microporosas*. Já aquelas com poros entre 2 e 50nm são classificadas como *mesoporosas*. Por fim, peneiras moleculares com poros maiores que 50nm são classificadas como *macroporosas*.

O sistema poroso em uma zeólita pode ser uni, bi ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade de moléculas no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). No entanto, a dimensão dos canais não é o único fator para a permeabilidade, uma vez que a presença de muitos cátions pode levar ao bloqueio dos canais, além de que a difusão de íons também é afetada pelo teor de água na estrutura (DEER; HOWIE & ZUSSMAN, 2008).

Devido a essa estrutura porosa a qual se assemelha a uma “gaiola”, as zeólitas apresentam algumas características importantes como, por exemplo, altos valores de área superficial, interna e externa, da ordem de centenas de metros quadrados por grama de material. Elas ainda possuem elevada capacidade de regeneração e são facilmente modificáveis, podendo ter seu caráter hidrofílico, tamanho de poros, acidez, etc. alterados facilmente (CHAOUATI *et al.*, 2013; TAUFUQURRAHMI *et al.*, 2011).

Por apresentarem tais características, zeólitas sintéticas e naturais têm sido amplamente utilizadas como adsorventes, catalisadores, trocadores de íons, membranas e filtros moleculares. Assim sendo, a obtenção de zeólitas nanoestruturadas se mostra como uma via de estudos que merece atenção, uma vez que desta forma elas podem apresentar valores de áreas superficiais externas e internas ainda mais elevados, sendo possíveis de serem aplicadas em processos de

adsorção de íons metálicos presentes em águas nas quais ainda se tem dificuldade para os removê-los pelos métodos tradicionais.

4.2 Síntese de zeólitas nanocristalinas

As zeólitas naturais podem ser encontradas em uma vasta gama de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (RESENDE; MONTE & PAIVA, 2008). Segundo Klein e Dutrow (2012, p.508):

Tradicionalmente as zeólitas eram consideradas como minerais bem cristalizados encontrados em cavidades e veios de rochas ígneas básicas. Mais recentemente grandes depósitos de zeólitas foram encontrados no oeste dos Estados Unidos e da Tanzânia como alterações de tufos e vidros vulcânicos. Tais zeólitas são produtos de alteração diagenética de tufos silicosos em depósitos lacustrinos cenozoicos, especialmente aqueles que foram depositados em águas altamente salinas e alcalinas.

As primeiras zeólitas foram encontradas a muito tempo em amígdalas e fissuras de rochas vulcânicas, onde aparecem usualmente na forma de cristais bem desenvolvidos. Mais à frente, vieram a ser reconhecidas como constituintes autigênicos importantes e regularmente abundantes de rochas sedimentares (DEER; HOWIE & ZUSSMAN, 2008). Quaisquer que sejam, os processos geológicos que originam as zeólitas naturais levam em geral milhares de anos e envolvem altas temperaturas e pressões. Antigamente, os processos de obtenção de zeólitas em laboratório eram conduzidos assemelhando as condições de síntese às condições naturais, empregando, portanto, pressões e temperaturas elevadas por longos períodos de tempo, muitas vezes demandando meses para a síntese de pequenas quantidades de zeólita. Nos dias de hoje, estes processos foram otimizados por meio da utilização de precursores mais reativos, os quais reagem sob condições mais amenas de pressão e temperatura e formam o material desejado em um menor tempo (MASCARENHAS; OLIVEIRA & PASTORE, 2001).

Segundo Mintova, Gilson e Valtechv (2013), usualmente, o processo de síntese de zeólitas é realizado por meio do tratamento hidrotérmico de um sistema inicial constituído por um gel de aluminossilicato. O aquecimento se dá através da forma convencional ou então por micro-ondas ou sonicação. Pode-se simplificar o processo da Equação 1:



(1).

Conforme já mencionado, dependendo do encadeamento das unidades primárias e secundárias de construção das zeólitas, diferentes tipos de estruturas podem ser formados. Assim sendo, geralmente o sistema inicial contém substâncias direcionadoras de estrutura, que podem ser cátions de metais alcalinos ou moléculas orgânicas positivamente carregadas. Espécies mineralizantes, como íons hidroxila (OH^-), também podem se encontrar presentes (CHAVES, 2010).

Segundo Chaves (2010), uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas esquematizada pela Equação 1 pode ser descrita da seguinte forma: Precursores amorfos contendo sílica e alumina são misturados junto a uma fonte de cátion, direcionadora de estrutura, usualmente em pH elevado; A mistura reacional aquosa é aquecida, a temperaturas que irão depender da estrutura desejada; Após um determinado “tempo de indução” produtos cristalinos começam a ser formados; O material amorfo presente na mistura vai sendo gradualmente transformado em zeólita cristalina. As partículas obtidas são separadas, lavadas e secas. Um diagrama de blocos simples pode ser construído para esquematizar uma síntese clássica desse tipo:

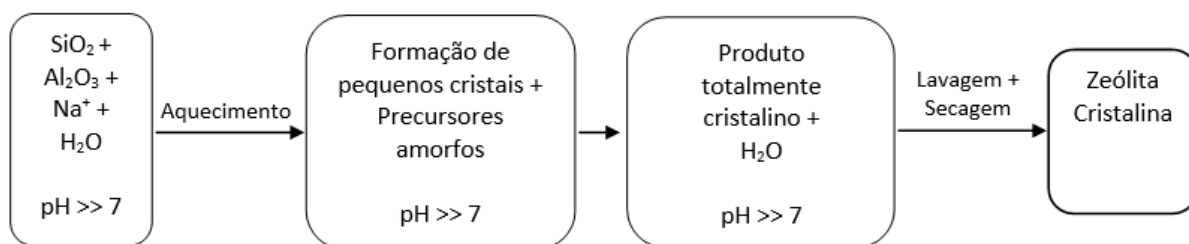


Figura 3 - Diagrama de blocos que esquematiza a síntese hidrotérmica típica de zeólitas cristalinas.

Fonte: Do autor

A mistura dos precursores de sílica e alumina, juntamente com o agente mineralizante, forma uma fase preliminar amorfa a qual se apresenta na forma um gel. Esse gel pode conter: (a) aluminosilicatos amorfos precipitados; (b) sílica e alumina precipitadas a partir das matérias primas que foram desestabilizadas pela mudança do pH; (c) reagentes inalterados. Essa mistura heterogênea é convertida à um

pseudo-estado de equilíbrio devido ao equilíbrio das reações. Com o aquecimento promovido pela etapa de tratamento hidrotermal, essa fase amorfa secundária é convertida em produto cristalino. A Figura 4 ilustra esse processo:

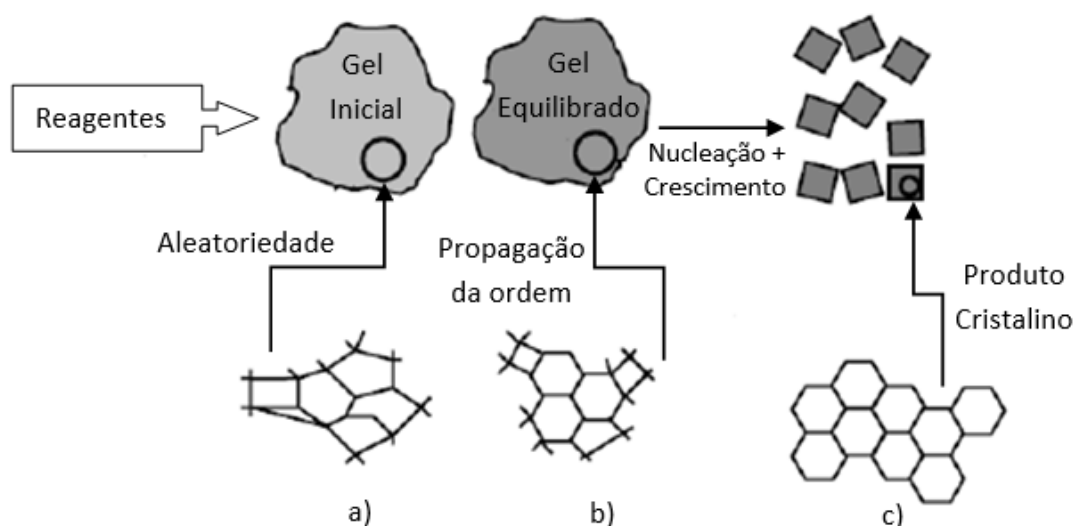


Figura 4 - Progressão da mistura reacional: (a) fase preliminar amorfa, (b) segunda fase (formação de “ilhas de ordem”), (c) produtos cristalinos.

Fonte: CUNDY & COX (2005) (adaptado)

Devido ao equilíbrio das reações, ocorre a formação de “ilhas de ordem” no gel, conforme pode ser observado pela Figura 4 (b). Essas regiões crescem até um ponto crítico a partir do qual é energeticamente favorável principiar o processo de cristalização. Com um núcleo viável formado, ou seja, com tamanho suficiente para iniciar a cristalização, os primeiros produtos cristalinos passam a ser formados. (CUNDY & COX, 2005).

O crescimento dos cristais de zeólita é lento se comparado a cristais iônicos, como sais comuns, ou mesmo moleculares, como açúcares. Isso ocorre devido a complexa estrutura tridimensional que deve ser fabricada “pedaço-por-pedaço”, já que não se tem estudos que comprovem o crescimento por agregação. O crescimento mais aceito, conforme já mencionado, é o a partir de unidades simples.

O entendimento de como se dá a formação dos cristais de zeólita é muito importante para que se possa realizar modificações no meio de síntese, de modo que o material formado apresente as propriedades as quais se busca.

Segundo Deer, Howie e Zussman (2008), “a produção sintética de zeólitos aponta no sentido de adaptar as suas propriedades às necessidades industriais

específicas”. Atualmente, centenas de tipos de zeólitas já foram sintetizadas. O potencial da utilização comercial abrange muitas aplicações possíveis. Dentre os principais usos estão; (a) a remoção do íon amônio no tratamento de esgotos, (b) controle de odores, (c) remoção de íons de metais pesados de efluentes e (d) aplicações na agricultura, como condicionadores de solos (KLEIN & DUTROW, 2012).

Um conjunto de propriedades físicas e químicas desejado pode ser encomendado durante a síntese de zeólitas, de modo que ela pode servir adequadamente para as aplicações mais desejadas. Além disso, elas são mais homogêneas em termos de qualidade do que suas respectivas equivalentes naturais (KLEIN & DUTROW, 2012).

Atualmente, a zeólita faujasita Y, FAU-Y ou somente zeólita Y, é a zeólita mais utilizada em escala industrial. Suas principais aplicações são como catalisador no processo de craqueamento catalítico fluido, FCC (do inglês *Fluid Catalytic Cracking*), e como adsorvente de compostos orgânicos voláteis, COVs, decorrentes de efluentes gasosos (CHAVES, 2010).

Muitas rotas têm sido desenvolvidas para a obtenção de zeólitas nanocristalinas, contudo, muitos dos trabalhos encontrados na literatura utilizam metodologias que precisam ser otimizadas, seja pelo tempo de reação, pelo excesso de direcionadores ou mesmo pela complexidade das próprias metodologias (MUSETTI, 2016).

4.3 Síntese de zeólitas assistida por micro-ondas

Randall e Boot desenvolveram em 1941, na universidade de Birmingham, o magnetron – um dispositivo capaz de intensificar uma frequência fixa de micro-ondas. A capacidade do equipamento de provocar aquecimento rápido em determinadas substâncias foi prontamente reconhecida e nasceu a base para o forno micro-ondas de uso doméstico. Contudo, seu uso não se limitou apenas ao uso doméstico, se espalhando também para os laboratórios de química (TAYLOR, 2007).

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com comprimentos de onda de 1mm a 1m e frequências correspondentes entre 300MHz e 300GHz (SANSEVERINO, 2002). No aquecimento por micro-ondas, também chamado de aquecimento dielétrico, existem dois mecanismos de transformação da energia eletromagnética em calor (KINGSTON & JASSIE, 1988). O primeiro deles,

chamado de rotação de dipolo, está relacionado ao alinhamento das moléculas - que tem dipolos permanentes ou induzidos; com o campo elétrico aplicado. A movimentação das moléculas excitadas perturba as moléculas não-excitadas, fazendo com que todo o sistema se aqueça por meio das colisões geradas. Já no outro mecanismo, chamado de condução iônica, o calor é gerado por meio de perdas por fricção, que ocorrem com a movimentação de íons dissolvidos quando sob influência de um campo eletromagnético (FORTUNY *et al.*, 2008).

Segundo Fortuny *et al.* (2008), no aquecimento por micro-ondas a transferência de calor ocorre desde o interior do material até a superfície. Este tipo de transferência causa o aumento rápido da temperatura do material como um todo. Assim sendo, este tipo de aquecimento difere do convencional, onde as taxas de aquecimento são lentas e dependentes da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura ao longo do material e das correntes convectivas.

Roussy e Chenot foram os primeiros a relatar o aquecimento de zeólitas por micro-ondas, promovendo a desidratação da zeólita 13X, em 1981. Chu, Dwyer e Vartuli receberam uma patente por sintetizar zeólitas com radiação micro-ondas em 1988. Eles alegaram que dezoito tipos de zeólitas poderiam ser produzidos, incluindo as zeólitas A, X e Y (TAYLOR, 2007).

Desde a patente, muitos artigos foram publicados a respeito do uso do aquecimento por micro-ondas na síntese de zeólitas. A maioria dos trabalhos concentra-se na síntese de zeólitas A, Y e Z, contudo, independentemente da estrutura desejada, todos os trabalhos chegam a mesma conclusão: de que as zeólitas podem ser cristalizadas em fornos micro-ondas muito mais rapidamente do que pelos métodos convencionais de aquecimento (JANSEN *et al.*, 1992).

Uma das maiores vantagens da tecnologia de micro-ondas é um fator importante na redução dos tempos de aquecimento é que o meio reacional alcança a temperatura desejada em menos de 3 minutos. Isso ocorre porque, conforme já mencionado, as micro-ondas interagem diretamente com o gel, em contraponto das rotas convencionais onde o aquecimento acontece via condução e convecção. Com a eliminação da “*inércia térmica*” (estimada em até 30 minutos), a cristalização inicia quase que instantaneamente (TAYLOR, 2007).

Segundo Zhao (1997), o aquecimento por micro-ondas também produz menos impurezas a uma dada temperatura, quando comparado com zeólitas sintetizadas em métodos convencionais. Sugere-se que isso ocorre porque o aquecimento lento nos

métodos convencionais permite que as impurezas se cristalizem. Como esse período é praticamente eliminado em fornos micro-ondas, as impurezas não têm tempo para se desenvolver.

Segundo Komarneri *et al.* (1992), o método hidrotérmico assistido por micro-ondas representa uma metodologia rápida de sintetizar cristais de zeólitas e acertadamente controlar sua distribuição de tamanho de partículas, pureza de fase e morfologia. Assim sendo, a tecnologia de micro-ondas na síntese de zeólitas pode ser utilizada para alterar a cinética e seletividade das reações de forma otimizada, reduzindo o tempo de síntese de vários dias a poucos minutos (SIMÕES, 2011).

4.4 Zeólitas FAU

A zeólita faujasita, ou zeólita FAU, foi descoberta em 1842 por Damour e nomeada por Barthélemy Faujas de Saint-Fond, um geólogo e vulcanólogo francês e, por isso, o mineral recebe esse nome (MUSETTI, 2016).

Sua estrutura consiste em gaiolas de sodalita conectadas através de prismas hexagonais e encontra-se esquematizada na Figura 5.

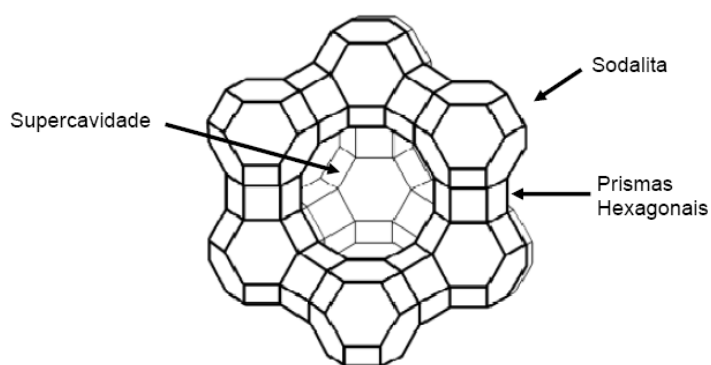


Figura 5 - Estrutura da zeólita faujasita, formada pela conexão entre gaiolas de sodalitas e prismas hexagonais.

Fonte: CHAVES (2010)

Nesse tipo de estrutura, os poros estão dispostos perpendicularmente uns aos outros e são formados por anéis de 12 membros, com diâmetro de cerca de 0,74nm. Esta rede de poros dá acesso às *supercavidades* (ou *cavidades-α*) com diâmetro de cerca de 1,2nm, formadas por 10 gaiolas sodalitas (IZA, 2018).

As zeólitas da família das faujasitas apresentam sistemas de canais tridimensionais, sendo o padrão das células unitárias variável, entre 2,4 e 2,5nm, dependendo da razão Silício/Alumínio (BRECK, 1974). A faujasita pertence ao sistema cúbico, apresentando célula unitária de face centrada (CFC), formada por tetraedros, TO_4 (T=Si ou Al).

Segundo HTUN *et al.* (2012), é a razão molecular SiO_2/Al_2O_3 na estrutura de zeólitas FAU sintéticas que determina o tipo de faujasita, a qual pode ser classificada como X ou Y. Nas zeólitas X, esta razão está entre 1 e 1,5, ao passo que nas zeólitas Y ela é igual ou maior que 1,5. Assim, em termos de razão molar Si/Al, tem-se que:

Zeólita FAU (X): $1 < Si/Al < 1,5$

Zeólita FAU (Y): $Si/Al > 1,5$

A estabilidade da zeólita é, em geral, maior para quanto maior for a razão Si/Al. Quando essa razão é muito baixa, além da baixa estabilidade, existe uma maior carga negativa na estrutura, que é balanceada por cátions em posições não estruturais. Em processos de troca iônica essas zeólitas são bastante estudadas e interessantes (HTUN; HTAY & LWIN, 2012).

Segundo Chaouati, Soualah e Chater (2013), a zeólita do tipo Y possui propriedades de adsorção que a destaca. Isso porque a sua estrutura é bastante ventilada, com poros em forma de gaiolas com grandes aberturas, possuindo assim uma boa acessibilidade aos locais internos.

Dessa forma, a zeólita Y nanoestruturada pode vir a apresentar maior volume de poros, espaço intercrystalino vazio e maior número de sítios ácidos na superfície externa, exibindo maior atividade e estabilidade. Além disso, os altos valores de área superficial externa e a menor limitação difusional, influenciam diretamente nos principais processos nos quais elas são empregadas, tais como catálise e adsorção, fazendo com que a síntese e aplicação de nanozeólitas Y venha se tornando cada dia mais objeto de interesse de pesquisas em diversas áreas (MINTOVA *et al.*, 2013; TAUFUQURRAHMI *et al.*, 2011; CHAVES *et al.*, 2012).

4.5 Zeólitas GIS

A zeólita gismodina ou zeólita GIS, foi nomeada por von Leonhard, em 1817, em homenagem a Carlo Giuseppe Gismondi, mineralogista italiano. Gismondi descobriu o mineral em Capo di Bove, próximo à Roma, na Itália, chamando-o inicialmente de zeagonita, o qual não foi aceito como um novo mineral pois a amostra consistia numa mistura de gismodina e philipsita.

Segundo Betti *et al.*, (2007)

a estrutura GIS é formada pela interseção de fitas de anéis de quatro membros de tetraedros, que correm nas direções *a* e *c* e são ligadas lateralmente para formar dois conjuntos de canais que são delimitados por anéis quase circulares de 8 membros. Esse arranjo conhecido como “dobradiça dupla” forma a estrutura GIS.

A Figura 6 representa a estrutura GIS e as direções *a*, *b* e *c*:

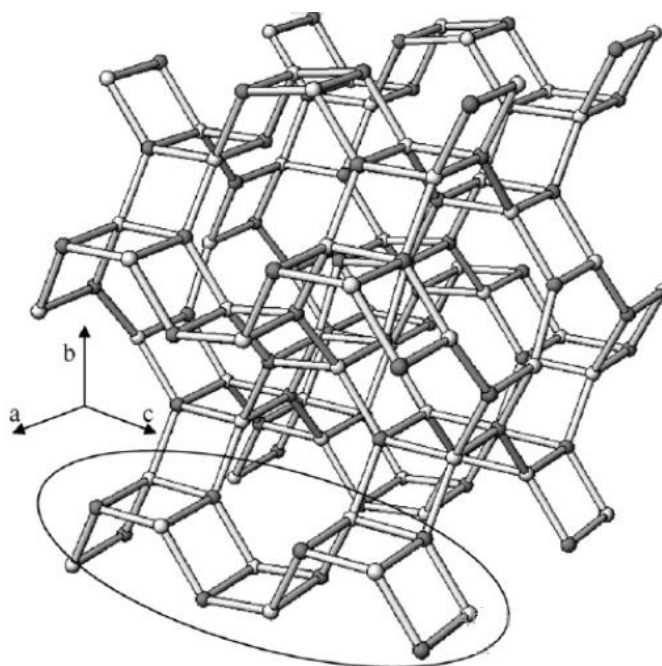


Figura 6 - Representação da estrutura GIS, mostrando as fitas de 4 anéis conectadas no arranjo conhecido como “dobradiça dupla” (circundado).

FONTE: BETTI *et al.*, (2007)

A gismondina natural ocorre em ambientes sub-saturados de sílica, seja em cavidades de basalto ou por alteração hidrotermal. Por estar intimamente associada a philipsita, é provável que a temperatura na qual ocorre a cristalização esteja entre 25°C e 90°C (KRISTMANNSDÓTTIR & TÓMASSON, 1978). Toda gismodina possui

composições dominantes de cálcio apresentando fórmula estrutural do tipo $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, no entanto, existem algumas zeólitas naturais e sintéticas, análogas à gismodina, que apresentam a estrutura GIS e outras composições.

As formas naturais incluem a amicita ($\text{K}_2\text{Na}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), garronita ($\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) e gobbinsita ($\text{Na}_5\text{Si}_{11}\text{Al}_5\text{O}_{32} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), enquanto análogos sintéticos de garronita (P1, P_c ou P cúbico) e gobbinsita (P2, P_t ou P tetragonal) foram relatados (MINDAT, 2019).

Em 1956, Breck *et al.*, reportaram a síntese de espécies muito similares à gismodina. Essas zeólitas foram inicialmente classificadas como parte do grupo das harmotome-philipsitas, sendo algumas vezes chamadas zeólitas P ou zeólitas B (BRECK *et al.*, 1956). Enquanto as pesquisas à cerca de suas propriedades – por exemplo a capacidade de troca iônica – mostravam-se promissoras, a sua definição cristalográfica permanecia questionável, isso devido à falta de cristais não geminados ou amostras bem cristalizadas, bem como por problemas fundamentais relacionados à pseudo-simetria e à flexibilidade pronunciada da estrutura (ALBERT *et al.*, 1997).

Finalmente, em 1972, Baerlocher *et al.* obteve sucesso em explicar a estrutura de um cristal geminado do tipo P, assumindo a composição $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, e estabelecendo que as zeólitas tipo Na-P são cristalograficamente análogas à gismodina. Dessa forma, as zeólitas sintéticas do tipo Na-P são caracterizadas por apresentarem a estrutura GIS e Na (ao invés do Ca) em suas composições. A fórmula, simetria, e estrutura de amostras com diferentes composições – ou seja, diferentes razões Si/Al, concentração de Na e hidratação – são difíceis de se estabelecer (ALBERT *et al.*, 1997).

Conforme mencionado, a estrutura GIS idealizada (da gismodina natural) contém um conjunto de cadeias paralelo à [100] e outro paralelo à [010], num arranjo de “*dobradiça dupla*”, o que corresponde a uma célula unitária tetragonal, com parâmetros de rede $a = 0,98\text{nm}$, $b = 0,98\text{nm}$ e $c = 1,06\text{nm}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (IZA, 2018). Segundo Albert (1997), esta estrutura, com a máxima simetria, é encontrada também em zeólitas sintéticas do tipo Na-P com alto teor de Si ($\text{Na}_{3,6}\text{Al}_{3,6}\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$); Hansen *et al.* (1993), ao estudar a simetria de cristais com diferentes razões Si/Al, estabeleceu que, para zeólitas Na-P com baixas concentrações de Si, espera-se encontrar uma estrutura com menor simetria, do tipo monoclinica. De fato, Albert *et al.*, (1997) ao investigar a estrutura de zeólitas Na-P com baixo teor de Si

($\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 15,2\text{H}_2\text{O}$), encontram uma estrutura cristalina monoclinica, com parâmetros de rede $a = 1,46\text{nm}$, $b = 0,98\text{nm}$ e $c = 1,00\text{nm}$; e $\beta = 134,22^\circ$.

Segundo Morais *et al.* (2011), em zeólitas Na-P com pequenas razões Si/Al (estrutura GIS e célula unitária monoclinica), existe um sistema tridimensional de canais, formados por 8 tetraedros ou 8 anéis (8MR) que possui aberturas nos canais principais da ordem de 0,3 a 0,4nm. Devido a essa estrutura de poros pequenos, sua principal aplicação é como adsorvente.

Tem-se aumentado o interesse em se identificar vias comerciais de produção de zeólitos com poros pequenos (isto é, anéis com 8 membros, 8-MR), uma vez que essas estruturas possuem propriedades únicas em catálise e adsorção, mas são pouco utilizadas na indústria (PRODINGER *et al.*, 2016; MOLINER; MARTÍNEZ & CORMA, 2014).

Goel *et al.*, (2012) desenvolveram um sistema de síntese de zeólitos com estrutura GIS e com uma outra estrutura de poros pequenos, ANA – analcita, através do encapsulamento de metais nobres, usando *transformação inter-cristalina* para converter um zeólito com poros grandes (FAU – faujasita) em estruturas termodinamicamente mais estáveis com poros menores. Estudos catalíticos revelaram que esses materiais são ativos para *desidrogenação oxidativa* de álcoois e para a hidrogenação de eteno e tolueno (GOEL *et al.*, 2012). Na ausência de metais nobres ocluídos, a estrutura GIS exibe baixa estabilidade térmica (HUO *et al.*, 2013), o que dificulta seu uso como catalisador. No entanto, a GIS e outros tipos de estruturas com poros pequenos provaram ser excelentes materiais para aplicações de troca iônica – por exemplo, no amaciamento de água em detergentes. (ADAMS *et al.*, 1997).

Estudos teóricos mostram que várias zeólitas com poros pequenos são excelentes candidatas para a separação de dióxido de carbono (CO_2), (FIRST; HASAN & FLOUDAS 2014) sendo as GIS identificadas como sendo um dos adsorventes de zeólita mais promissores (FISHER & BELL, 2013) para esse fim. Notavelmente, Fischer e Bell (2013) compararam aproximadamente 40 tipos de zeólitas e constataram que as do tipo GIS exibem a maior capacidade de adsorver CO_2 entre as estruturas analisadas. Eles também propuseram que o GIS é um dos zeólitos mais seletivos para a separação de CO_2/N_2 .

4.6 Processos de adsorção

A adsorção refere-se a um fenômeno essencialmente superficial no qual uma espécie classificada como adsorbato, que pode estar no estado gasoso ou dissolvida em solução, entra em contato com um sólido, o adsorvente, interagindo com este e depositando-se em sua superfície por meio de interações intermoleculares ou ligações químicas (ATKINS & PAULA, 2008). A Figura 7 ilustra este processo:

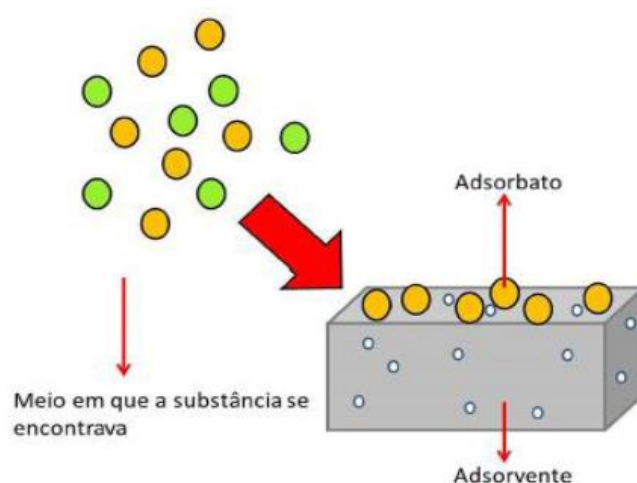


Figura 7 - Ilustração do fenômeno adsorção na superfície de um material poroso.
Fonte: SANTOS *et al.* (2016)

A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química, sendo a energia de ligação estabelecida entre adsorvente e adsorbato o fator de diferenciação.

Na adsorção física, ou fisissorção, as espécies envolvidas se ligam por meio de interações intermoleculares, tendo suas identidades preservadas, e as energias de ligação são da ordem de $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Já na adsorção química, ou quimissorção, estabelecem-se ligações químicas entre adsorbato e adsorvente. Em geral, estas ligações são do tipo covalente, com energias em torno de $200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ATKINS & PAULA, 2008).

Pode-se citar como principais fatores que influenciam o processo de adsorção: A área superficial e distribuição do tamanho de poros do adsorvente, (em geral, quanto maior a área superficial do adsorvente empregado, mais elevada é sua capacidade de adsorção), a natureza do adsorvente e do adsorbato, o tamanho do adsorbato, a

temperatura do meio, o tipo de solvente, a taxa de agitação, concentração das espécies, pH, etc. (FERNANDES, 2005).

Segundo Santos *et al.* (2016), uma vez que o processo de adsorção se inicia, ele decorre até o que um *equilíbrio* de adsorção/dessorção do adsorbato seja estabelecido. Quando um determinado volume de um fluido contendo o adsorbato entra em contato com uma dada quantidade do adsorvente, a adsorção ocorre até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (C_e). Nesse estágio, o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é determinada.

Representações gráficas envolvendo q e C_e podem ser feitas a partir de dados experimentais. Fixando-se a massa de adsorvente e variando as concentrações iniciais do adsorbato, obtém-se o que é chamado de uma *isoterma de adsorção* (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Figura 8 representa um exemplo de isoterma de adsorção para um sistema imaginário.

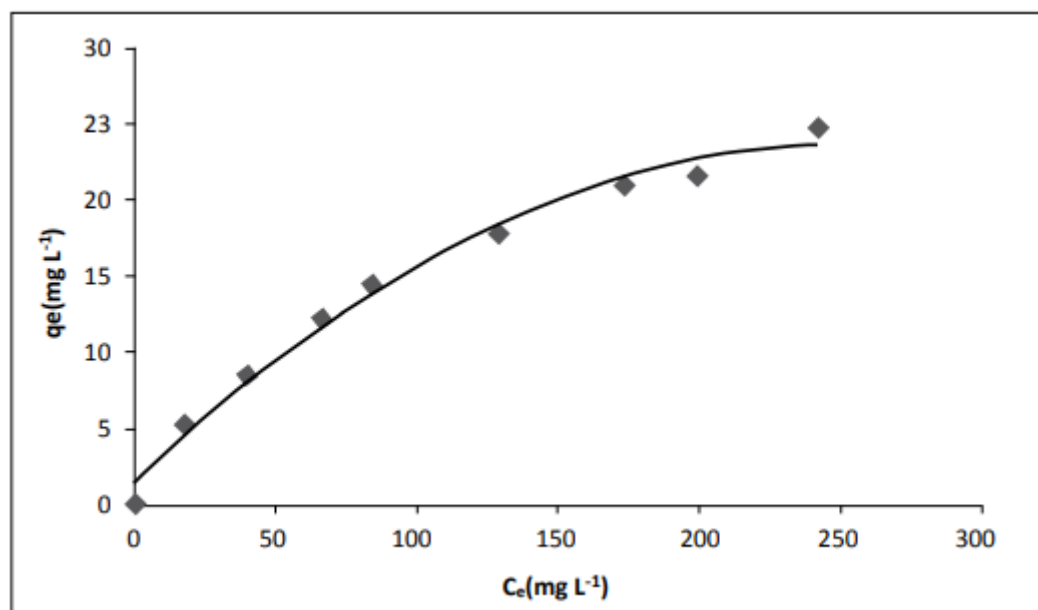


Figura 8 - Exemplo de isoterma de adsorção.

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

4.6.1 Isotermas de Adsorção

Segundo Fogler (2009), “dados sobre adsorção são frequentemente reportados na forma de *isotermas de adsorção*”.

A isoterma de adsorção expressa a relação de equilíbrio entre as concentrações de adsorbato na fase fluida e nas partículas do adsorvente, em uma determinada temperatura. Para gases a concentração é dada em porcentagem molar, como uma pressão parcial. Para líquidos, ela é usualmente dada em unidades de massa (PINO, 2005).

Segundo Nascimento *et al.*, (2014),

a obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorbato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, podemos obter um gráfico de q versus C_e .

A concentração de soluto na fase fluida no equilíbrio (C_e) pode ser determinada por métodos analíticos (como a espectrometria de absorção atômica); já os valores de q são determinados através de um balanço de massa, conforme a Equação 2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2),$$

onde:

q é a capacidade de adsorção;

C_0 é a concentração inicial do adsorbato;

C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio;

V é o volume da solução e;

m é a massa do adsorvente.

Uma vez determinados os valores de q e C_e , é possível construir um gráfico dos valores de q versus C_e , ou seja, a *isoterma de adsorção*.

A forma das isotermas de adsorção indica a forma como um adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. Segundo Moreira (2008), uma isoterma linear diz que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio na fase líquida; já a isoterma favorável indica que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio; e as isotermas irreversível e desfavorável revelam que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente independe da

concentração de equilíbrio e que é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio, respectivamente (FIGURA 9) (MOREIRA, 2008).

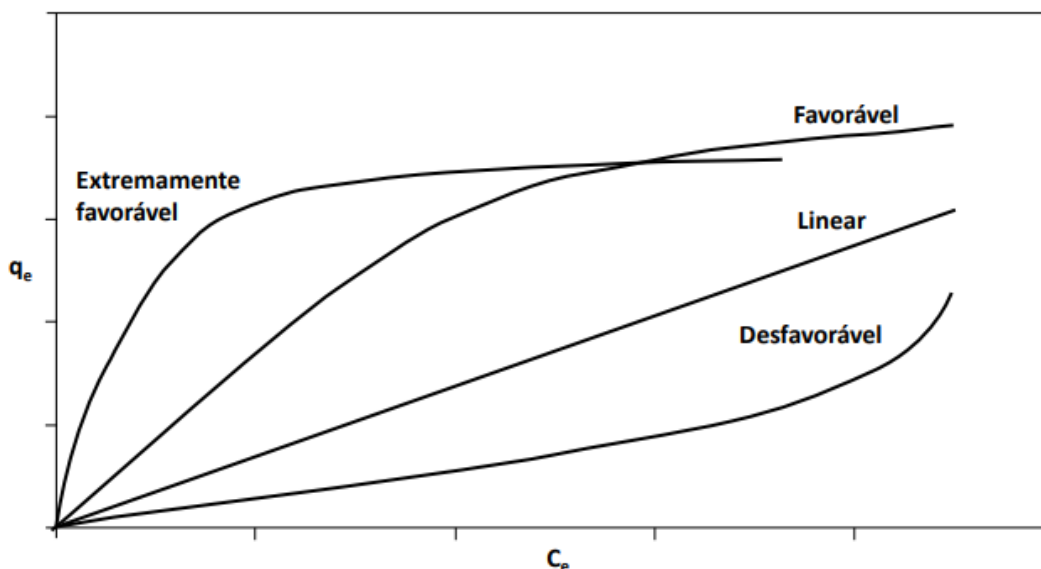


Figura 9 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.
Fonte: NASCIMENTO *et al.*, (2014)

Muitas equações de isotermas foram propostas para ajustar os valores experimentais sobre os valores de q versus C_e . O processo é feito da seguinte maneira: Inicialmente, um modelo de adsorção é proposto e então a isoterma obtida para aquele modelo é comparada com os dados experimentais. Se os dados experimentais concordarem com a curva prevista pelo modelo proposto, pode-se dizer que o modelo descreve razoavelmente o que está ocorrendo fisicamente no sistema. Caso contrário, o modelo é falho em expressar a situação física real em, no mínimo, uma característica importante (FOGLER, 2009).

Em outras palavras, os modelos de isotermas representam o comportamento experimental e ilustram e explicam o comportamento de sorção para outros sistemas, com base na compreensão do mecanismo (WANG *et al.*, 2007).

Os modelos derivados teórica ou empiricamente podem, geralmente, ser expressos por equações simples, que relacionam de forma direta a capacidade de adsorção do adsorvente com a quantidade final de adsorbato na solução. Entre os modelos mais utilizados estão o de *Langmuir* e o de *Freundlich* (FLOGER 2009).

Coincidentemente, segundo Peruzzo (2003), as isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* são as mais utilizadas para descrever os processos de remoção de íons metálicos por um adsorvente e, assim sendo, são as mais utilizadas para demonstrar

os mecanismos de adsorção envolvendo zeólitas. Estes modelos estão descritos detalhadamente nos Apêndice C e D, respectivamente.

4.6.2 Cinética de Adsorção

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção pode ser entendida como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em função do tempo, envolvendo transferência de massa do componente contido na massa fluida externa para o interior da partícula do adsorvente.

A velocidade da adsorção é influenciada por alguns fatores tais como: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas, distribuição e tamanho dos poros e tempo de contato. Um parâmetro importante é o tempo de contato, uma vez que este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diversos modelos cinéticos lineares são utilizados para expressar o mecanismo de adsorção. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898) e de pseudossegunda ordem (HO & MCKAY, 1999). Estes modelos estão descritos detalhadamente nos Apêndices A e B, respectivamente.

4.7 Zeólitas: Adsorção e troca iônica

Materiais porosos, tais como, alumina, carvão ativado e argilas são os adsorventes mais comuns. A adsorção é um dos principais métodos empregados para a remoção de contaminantes de meio aquoso, sendo o carvão ativado o adsorvente mais amplamente utilizado, devido a sua excelente capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos, a qual é atribuída aos seus elevados valores de volume de poros, porosidade e área superficial (SANTOS *et al.*, 2016).

Os altos valores de áreas superficiais das zeólitas, assim como sua boa regularidade nos tamanhos e distribuição de poros, excelente capacidade de troca iônica e seletividade, fazem desses materiais adsorventes também muito interessantes.

Muito do interesse comercial nas zeólitas advém dos seus sistemas de canais e das moléculas de água e das quantidades variáveis de cátions que são abrigadas nesses canais (KLEIN & DUTROW, 2012). As moléculas de água têm ligações relativamente fracas com a estrutura, assim como os cátions, podendo ser removidas e substituídas sem romperem as ligações estruturais (DEER; HOWIE & ZUSSMAN, 2008). Quando a zeólita é aquecida, a água intraporo é fácil e continuamente liberada, porém a estrutura permanece intacta. Como resultados dessa liberação, formam-se novos minerais geralmente anidros. Vale ressaltar que a estrutura pode ser completamente reidratada uma vez imersa em água. (KLEIN & DUTROW, 2012).

Em seu uso industrial, essa capacidade de reidratação faz com que as zeólitas atuem como dissecadores, como na remoção de H₂O em hidrocarbonetos gasosos e no petróleo. Além disso, no estado desidratado as zeólitas podem adsorver outras moléculas, desde que as dimensões dos canais sejam suficientes para acomodá-las. Moléculas muito grandes são excluídas, originando a propriedade de “*peneira molecular*”, apresentada pela grande maioria dos zeólitos, conforme mencionado anteriormente (KLEIN & DUTROW, 2012).

Segundo CHAOATI *et al.* (2013), o emprego de aluminossilicatos, como as zeólitas, para remoção de íons de metais pesados em meio aquoso, tais como Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, etc., têm se apresentado promissor, uma vez que esses materiais possuem alta capacidade de troca catiônica, ou seja, elevada capacidade de adsorver e trocar cátions.

Conforme já mencionado, os cátions compensadores de carga não são uma parte da estrutura física do material. Em zeólitas hidratadas esses cátions encontram-se fracamente ligados à estrutura e águas intraporos, enquanto que em zeólitas desidratadas estes encontram-se um pouco mais fortemente ligados à estrutura (TAYLOR, 2007).

Segundo Deer, Howie e Zussman (2008), uma vez que o esqueleto estrutural dos zeólitos é quase que independente dos cátions e uma vez que estes não preenchem todas as cavidades, podem acontecer trocas do tipo $\text{Ca} \leftarrow \rightarrow 2(\text{Na}, \text{K})$, bem como as mais frequentes $\text{CaAl} \leftarrow \rightarrow (\text{Na}, \text{K})\text{Si}$. Segundo Barrer (1982), é por isso que é possível trocar estes cátions por diferentes cátions, agitando-se partículas do material em uma solução aquosa ou ainda, menos comumente, via troca iônica do estado sólido, que consiste em moer e aquecer a zeólita juntamente com um sal adequado.

Klein e Dutrow (2012) alegam que cátions (tais como Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) podem ser retirados ou trocados facilmente por lavagem com forte solução de ouro íon.

Segundo Klein e Dutrow (2012),

esta capacidade de troca de cátions é a base para o “amolecimento” da água, no qual a água dura (com alta concentração de Ca^{2+}) é amolecida pela troca do Ca^{2+} (na água) pelo Na^+ (fornecido por uma zeólita natural ou sintética como $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A água dura, é passada por um tanque contendo grãos de zeólita rica em sódio. Os íons Ca^{2+} substituem os íons Na^+ na zeólita, formando $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e fornecendo Na^+ para a solução. A água que contém Na não faz espuma e é dita “leve”.

Esse princípio também é aplicado nos filtros de água e purificadores, onde os íons Na^+ da zeólita são deixados na água, enquanto os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água são adsorvidos em seu lugar (SMART & MOORE, 1992). Analogamente, muitos outros íons podem ser substituídos pelos cátions de metais alcalinos na estrutura das zeólitas. Segundo Klein e Dutrow (2012), essa capacidade de troca catiônica é usada na remoção de íons nocivos de resíduos radioativos, ou amônia de efluentes de esgoto e de resíduos agrícolas.

A carga, o tamanho e a posição do cátion na estrutura da zeólita afetam as propriedades do material, principalmente em relação à troca iônica e à catálise. Além disso, aplicação de zeólitas sintéticas e zeólitas quimicamente modificadas para remoção de poluentes orgânicos, tais como fenol, álcoois polivinílicos, corantes, etc., também vem sendo explorada nos últimos anos (RIDA *et al.*, 2013; KAWAY, 2014).

4.8 O Manganês

O manganês é o 12º elemento (em massa) mais abundante na superfície da Terra, não sendo encontrado naturalmente em seu estado elementar; ocorrendo combinado a outros elementos na forma óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos.

A química do manganês se destaca por esse ser um elemento que apresenta 11 números de oxidação (alguns bastante incomuns), de (-3) até (+7). O mais estável deles é o (+2), correspondendo ao íon Mn^{2+} ou Mn(II) . O íon Mn^{2+} possui configuração eletrônica $3d^5$, que corresponde a um nível d semipreenchido; devido a isso, ele é mais estável que outros íons divalentes de metais de transição, sendo mais difícil de oxidar que os íons Cr^{2+} e Fe^{2+} , por exemplo. O Mn(II) é estável no estado sólido e em soluções ácidas à fracamente básicas. Em pH alcalino, entretanto, precipita-se na

forma de hidróxido $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ (branco) que é rapidamente oxidado pelo oxigênio à $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (marrom) (ROCHA & AFONSO, 2012).

Em solução aquosa, o Mn(III) ocorre apenas na forma de íons complexos. De outra forma, sofre *desproporcionamento* em Mn(II) e Mn(IV). Compostos de Mn(IV) e Mn(V) somente são encontrados sólidos, e decompõem-se em contato com soluções aquosas. O íon no estado de oxidação (+4) é encontrado no principal minério de manganês, a pirolusita, MnO_2 . O elemento no estado (+7) é encontrado no KMnO_4 , um dos agentes oxidantes mais fortes em solução. Os estados de oxidação (+3) e (+6) tendem a se desproporcionar (SANTOS, 2013).

O manganês é muito sensível às variações de pH e de potencial de redução (Eh). O diagrama de Eh-pH ou diagrama de *Pourbaix* (FIGURA 10) é um modelo termodinâmico que mostra as possíveis formas de um elemento no estado de equilíbrio químico (LOVETT, 1997). Desta forma, a química de muitos elementos no ambiente superficial pode ser representada por um diagrama de Eh-pH. A Figura 10 representa o diagrama de *Pourbaix* de predominância do Mn a 25°C e para uma concentração de Mn de 0,1molar.

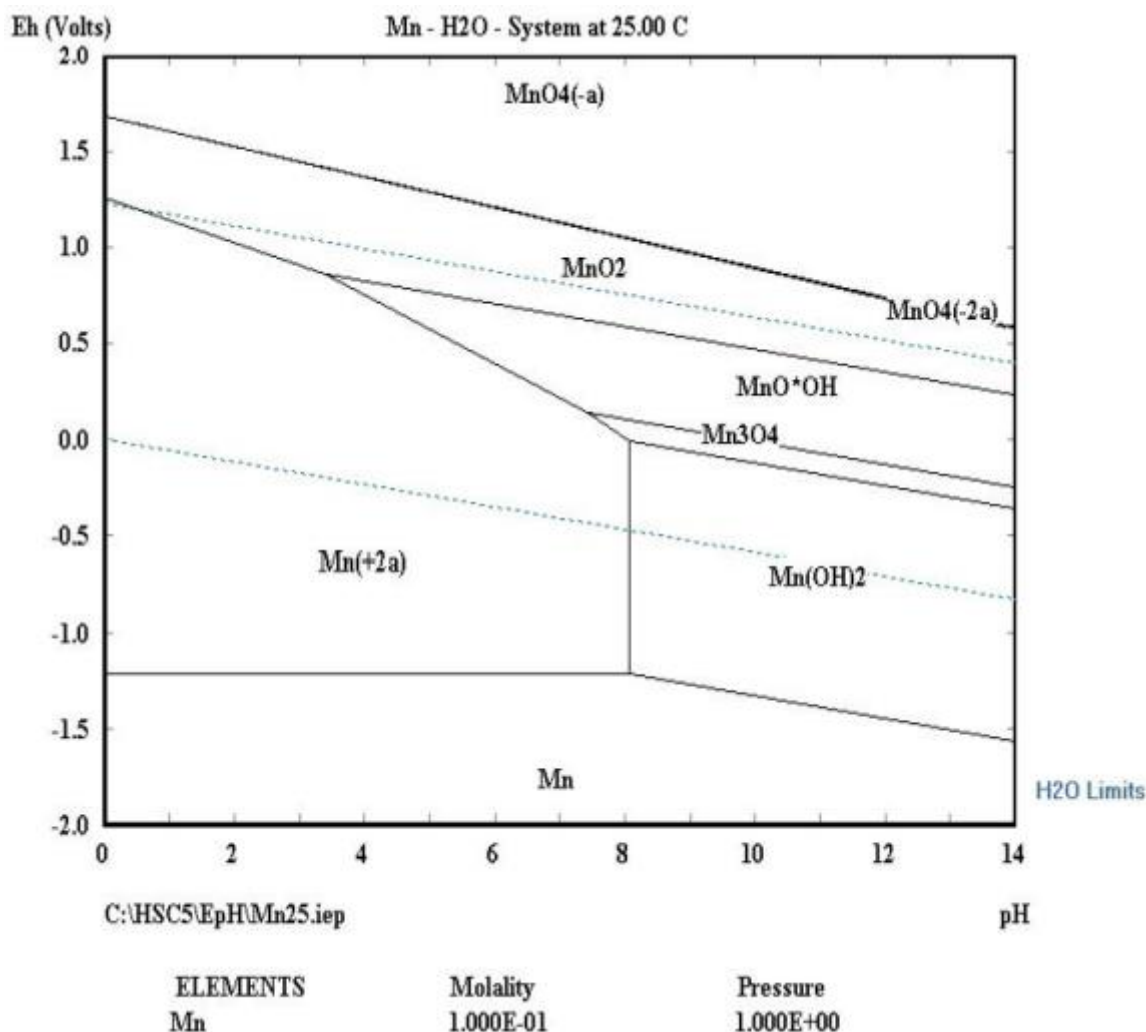


Figura 10 - Diagrama de Pourbaix (predominância) do manganês a 25°C para $[Mn^{2+}] = 0,1$ molar.
Fonte: QUEIROZ, 2013

O diagrama de *Pourbaix* (FIGURA 10) é uma ferramenta que descreve as formas termodinamicamente estáveis de um elemento em função das variações de Eh e do pH, entretanto, a influência cinética não é levada em consideração (LICHT, 2001). O emprego desses diagramas deve ser muito criterioso, haja visto que em muitas situações reais o controle do potencial redox e das reações de dissolução e precipitação são muito mais dependentes da cinética que dos fatores de equilíbrio.

Conforme pode-se observar pela Figura 10, em sistemas aquosos o manganês se apresenta dissolvido como os íons Mn^{2+} e MnO_4^- podendo também ser encontrado na sua forma precipitada como $Mn(OH)_2$, $MnO.OH$ e MnO_2 . Em valores de pH neutros (pH 7) as velocidades de reação são baixas, sendo necessário um forte oxidante para a oxidação do Mn(II). Em valores de pH superiores a 8, no entanto, as velocidades de

reação são elevadas, podendo-se obter a oxidação do manganês mesmo utilizando-se de oxidantes mais fracos (QUEIROZ, 2013).

Assim sendo, em estudos envolvendo adsorção de manganês o controle das variáveis pH e Eh deve ser bastante minucioso, para que não ocorra alterações no estado de oxidação do íon e/ou precipitação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi estruturado em três etapas: 1) a síntese de nanopartículas de zeólitas assistida por micro-ondas; 2) a caracterização dos materiais sintetizados e, por fim; 3) a avaliação do poder adsorativo dos mesmos para íons do metal Mn.

Os materiais e métodos utilizados em cada etapa encontram-se descritos nos subitens subsequentes.

5.1 Síntese das zeólitas nanoestruturadas

Para a obtenção das nanopartículas de zeólitas foram testadas diferentes rotas de síntese nas quais variou-se as proporções dos reagentes precursores e a fonte de sílica. Inicialmente, como fonte de sílica, foi testado o dióxido de silício cristalino e posteriormente a sílica amorfa.

As amostras de zeólita foram obtidas na forma de pó, pelo método *sol-gel*. Como reagentes foram utilizados dióxido de silício cristalino P.A. - SiO_2 (Neon Comercial Ltda.) ou sílica pirogênica hidrofílica amorfa – SiO_2 (AEROSIL 380 Evonik Degusa®); hidróxido de sódio P.A. – NaOH (Synth®) foi usado como fonte parcial de íons Na^+ ; e aluminato de sódio - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Fisher Chemical®) como fonte de íons Al^{3+} e, também, como fonte parcial de íons Na^+ .

As quantidades em massa de cada reagente utilizadas durante as sínteses foram determinadas de acordo com a metodologia escolhida e encontram-se descritas nos itens subsequentes desse trabalho.

As metodologias de síntese consistiram em adaptações das metodologias utilizadas por Chaves *et al.* (2012) e Taylor (2007), sendo que as proporções estequiométricas dos reagentes foram seguidas rigorosamente de acordo com as sínteses propostas por cada um. Independentemente da metodologia adotada, todas as sínteses propostas procederam-se da seguinte maneira:

Inicialmente o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, sob forte agitação magnética, até a obtenção de uma solução de caráter translúcido. Em seguida, o aluminato de sódio foi adicionado à esta mistura, ainda sob agitação, até sua completa dissolução e obtenção de um novo meio translúcido. Após esta etapa, o dióxido de silício foi adicionado gradativamente, até a formação de um gel

homogêneo. Ressalta-se que, quando utilizado o SiO_2 cristalino, esse gel permaneceu sob agitação magnética à 650rpm por 4 horas para permitir a completa dissolução e reação entre os precursores; quando utilizada a sílica amorfa, o gel foi agitado manualmente até a obtenção da homogeneidade, devido ao caráter mais viscoso que este apresentou.

Cessada a agitação, os géis assim obtidos foram submetidos à etapa de envelhecimento estático, por um período entre 24 horas em repouso sob bancada. Em seguida, as amostras foram submetidas à um tratamento hidrotérmico no micro-ondas.

A etapa de tratamento hidrotérmico foi realizada em sistema fechado, com a disposição dos géis em recipientes de Teflon® e capacidade para até 110mL, posicionados num rotor com capacidade para até 24 recipientes, dentro de um aparelho micro-ondas da marca CEM®, modelo Mars 6. Cerca de 25mL de cada gel foi despejado no interior de cada frasco.

O equipamento micro-ondas utilizado conta com uma interface digital em que se pode, por meio do software *One Touch™*, estabelecer os parâmetros os quais foram de interesse para esse trabalho: A temperatura no interior dos frascos (meio reacional) e o tempo de permanência dentro do equipamento (tratamento hidrotérmico). A potência utilizada foi de 650W.



Figura 11 - Equipamento micro-ondas utilizado na síntese das zeólitas.

Fonte: CEM® (2019)

Com o objetivo de avaliar a influência desses parâmetros na microestrutura e morfologia do material sintetizado, foram realizados diferentes tratamentos no micro-ondas, nos quais tais parâmetros foram alterados de maneira pré-estabelecida; conforme será detalhado mais adiante, nos itens subsequentes desse trabalho.

Terminado o tratamento hidrotérmico, as suspensões obtidas foram submetidas cerca de 3 a 4 ciclos de lavagem e centrifugação e, em seguida, deixadas em estufa a 60°C, por cerca de 24 horas, para serem secadas e posteriormente caracterizadas.

O diagrama de blocos a seguir esquematiza como se deu o processo de síntese das zeólitas:

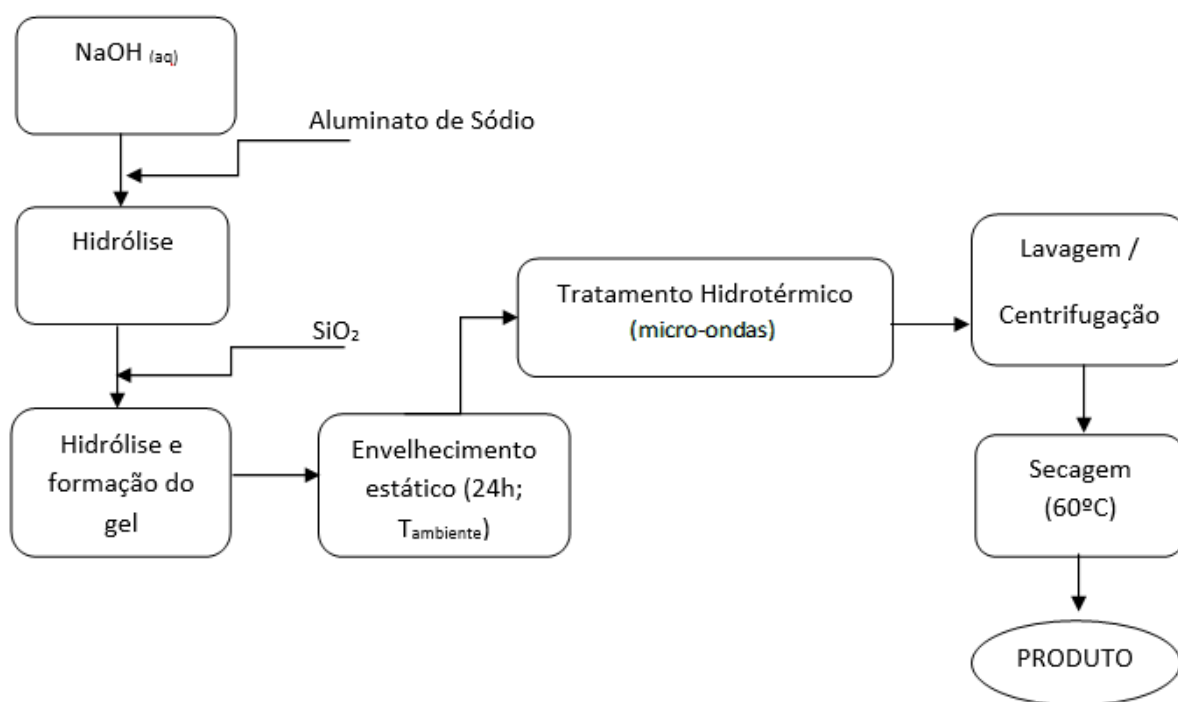


Figura 12 - Diagrama de blocos que descreve o método de síntese de zeólitas utilizado neste trabalho.

Fonte: Do autor

5.1.1 Síntese 1

Visando obter uma rota de síntese nunca estudada, adotou-se o SiO₂ cristalino como reagente precursor. A sílica cristalina apresenta, em geral, um custo muito mais baixo que a sílica amorfa e, embora apresente uma estrutura cristalina energeticamente mais estável (menos reagente), sob a influência da radiação micro-

ondas - que tem uma alta capacidade energética – aparenta ter potencial para ser convertida em zeólitas. Dessa forma, a síntese de zeólitas por essa via representa uma alternativa não só mais rápida, mas também economicamente mais viável.

Assim sendo, na primeira síntese de zeólitas, utilizou-se das mesmas proporções que Chaves (2012) para a síntese de zeólitas Y, porém, como fonte de SiO_2 foi avaliado nessa síntese o dióxido de silício cristalino (Chaves (2012) utilizou a sílica pirogênica amorfa).

Trata-se da composição molar típica para a síntese da zeólita Y, similar a disposta no *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (MINTOVA *et al.*, 2016), contendo a seguinte proporção: $5,5\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$.

Para a formação de cada 30g de gel foram pesados 2,34g de NaOH (Synth[®]), 1,30g de $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fisher Chemical[®]) e 4,14g de SiO_2 cristalino (Neon Comercial Ltda.). 22,22mL de água deionizada foram utilizados para dissolução dos precursores. Os reagentes foram misturados sempre seguindo os passos descritos na Figura 12.

Foram preparados 4 géis de zeólita segundo este método de síntese, os quais foram posteriormente submetidos à tratamentos hidrotérmicos distintos no micro-ondas. Para todos os géis o tempo de envelhecimento estático, antes do tratamento, foi de 24 horas e o tempo dentro do micro-ondas de 60 minutos. O único parâmetro que se variou para esses géis foi a temperatura do meio reacional, a qual foi estabelecida em 60, 80, 120 e 140°C.

5.1.2 Síntese 2

Ainda na busca por uma nova rota de síntese, que utilizasse o SiO_2 cristalino como reagente precursor, uma segunda síntese foi realizada, adotando-se uma nova proporção de reagentes, sendo esta a mesma utilizada por Taylor (2007) para a síntese de zeólitas Y e contendo a seguinte proporção: $4\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:325\text{H}_2\text{O}$.

Novamente, como fonte de sílica foi avaliado nessa síntese o SiO_2 , ao passo que Taylor (2007) utilizou a sílica pirogênica amorfa.

Foram pesados 5,39g de de NaOH (Synth[®]), 4,00g de $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fisher Chemical[®]) e 13,49g de SiO_2 cristalino (Neon Comercial Ltda.). 93,06mL de água deionizada foram utilizados para dissolução dos precursores, resultando em cerca de

100mL de gel. Os reagentes foram misturados sempre de acordo com os passos descritos na Figura 12.

A partir desse gel, foram preparados 4 géis de zeólita os quais também foram posteriormente submetidos à tratamentos hidrotérmicos distintos no micro-ondas. Para todos os géis o tempo de envelhecimento estático, antes do tratamento, foi de 24 horas e o tempo dentro do micro-ondas de 60 minutos. Novamente, o único parâmetro que se variou para cada um desses géis foi a temperatura do meio reacional, a qual foi de 60, 80, 120 e 140°C.

Os materiais sintetizados foram lavados, secos e caracterizados.

Um comparativo entre os difratogramas obtidos para cada material analisado por DRX (a serem apresentados nos *Resultados e Discussões* do presente trabalho) permitiu estabelecer qual temperatura do meio reacional levou a uma possível melhor formação de zeólitas, bem como definir qual foi a melhor síntese adotada até então.

Assim sendo, a Síntese 2 foi repetida, fixando-se, dessa vez, a temperatura dos géis em 140°C e variando-se o tempo do tratamento hidrotérmico em 60 (novamente), 120, 180 e 240 minutos. Todos os outros parâmetros e etapas de síntese foram os mesmos.

Afim de comparar qual parâmetro, entre a temperatura do meio e o tempo de tratamento hidrotérmico, tem mais influência na formação das zeólitas, a Síntese 2 foi repetida uma terceira vez, fixando-se o tempo novamente em 60 minutos e variando-se a temperatura em 140 (novamente), 160, 180 e 200°C para cada gel. Todos os outros parâmetros e etapas de síntese foram exatamente os mesmos.

Por fim, ao analisar os difratogramas de raios X de todas as amostras sintetizadas até então (*Resultados e Discussões*), a temperatura de 180°C - uma vez que apresentou melhores resultados - foi selecionada e fixada, e uma última Síntese 2 realizada; utilizando os tempos de 60, 90 e 120 minutos.

Essas três últimas amostras foram submetidas a análise por DRX e posteriores etapas de caracterização (conforme será apresentado no subitem subsequente *Caracterização das nanopartículas de zeólitas*).

5.1.3 Síntese 3

Afim de avaliar a influência da fonte de sílica na formação das zeólitas, uma terceira síntese foi realizada adotando-se a mesma proporção de reagentes da

Síntese 2, ou seja, a mesma utilizada por Taylor (2007), porém substituindo-se a sílica cristalina pela sílica pirogênica amorfa (AEROSIL 380 Evonik Degusa®).

Foram pesadas as mesmas quantidades de cada reagente, assim como na Síntese 2, resultando dessa vez em cerca de 100mL de gel, com um aspecto mais viscoso que o anterior. Os reagentes foram misturados conforme esquematizado na Figura 12.

Dividiu-se o gel de zeólita obtido segundo este terceiro método de síntese em 4 partes, as quais também foram posteriormente submetidas à tratamentos hidrotérmicos distintos no micro-ondas. Para todos os géis o tempo de envelhecimento estático, antes do tratamento foi de 24 horas e o tempo de permanência dentro do micro-ondas de 60 minutos. O único parâmetro que foi variado para cada um desses géis foi a temperatura do meio reacional, a qual foi estabelecida em 80, 100, 120 e 140°C. Os materiais sintetizados foram lavados, secos e caracterizados.

Após as sínteses acima descritas, foi obtido um total de 23 amostras, conforme apresentado na Tabela 1. As amostras foram catalogadas em códigos onde: os números que acompanham as letras S, t e T indicam o método de síntese, o tempo de tratamento hidrotérmico e a temperatura do meio reacional respectivamente.

Exemplo: A amostra *S1t60T60* foi sintetizada pelo método de síntese 1 e tratada no micro-ondas por 60 minutos a 60°C.

Tabela 1 - Relação das 23 amostras sintetizadas.

Código da Amostra	Síntese	Tempo de tratamento hidrotérmico (min)	Temperatura do meio reacional (°C)
<i>S1t60T60</i>	1	60	60
<i>S1t60T80</i>	1	60	80
<i>S1t60T120</i>	1	60	120
<i>S1t60T140</i>	1	60	140
<i>S2t60T60</i>	2	60	60
<i>S2t60T80</i>	2	60	80
<i>S2t60T120</i>	2	60	120
<i>S2t60T140*</i>	2	60	140
<i>S2T140t60</i>	2	60	140
<i>S2T140t120</i>	2	120	140
<i>S2T140t180</i>	2	180	140
<i>S2T140t240</i>	2	240	140
<i>S2t60T140*</i>	2	60	140
<i>S2t60T160</i>	2	60	160
<i>S2t60T180*</i>	2	60	180
<i>S2t60T200</i>	2	60	200
<i>S2T180t60*</i>	2	60	180
<i>S2T180t90</i>	2	90	180
<i>S2T180t120</i>	2	120	180
<i>S3t60T80</i>	3	60	80
<i>S3t60T100</i>	3	60	100
<i>S3t60T120</i>	3	60	120
<i>S3t60T140</i>	3	60	140

Fonte: Do autor

Nota: O (*) indica amostras diferentes sintetizadas sob as mesmas condições de síntese.

Todas as 23 amostras catalogadas na Tabela 1 foram caracterizadas por Difração de Raios X. Além da caracterização por DRX, algumas amostras específicas foram selecionadas para análise por outras técnicas de caracterização, as quais encontram-se brevemente detalhadas no item a seguir:

5.2 Caracterização das nanopartículas de zeólitas

Com a finalidade de caracterizar os materiais sintetizados, fez-se as seguintes análises: Difração de raios X (DRX), Análise da Área Superficial Específica (BET), Potencial Zeta (ZP), Análises Térmicas (TG-DSC) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Um pouco sobre a metodologia cada uma dessas técnicas de análise encontra-se descrito nos subitens a seguir:

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Difração de Raios X é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de sólidos cristalinos. Basicamente a técnica consiste em incidir um feixe de raios X sobre um material e avaliar os picos de difração desse raio, os quais estão relacionados, de acordo com a *Lei de Bragg* ($n\lambda = 2d_{(hkl)}\cdot\sin\theta$) e com a posição dos átomos em planos cristalográficos do material.

Cada tipo material possui um padrão de difração único e, assim sendo, é possível identificar as fases presentes no material estudado, através da comparação com fichas cristalográficas de um banco de dados como o JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), por exemplo.

Todas as 23 amostras (TABELA 1) foram analisadas por DRX para a verificação das fases presentes nos materiais sintetizados. Foi utilizado um equipamento Shimadzu XRD-6000, de 40kV, a 30mA, com monocromador de grafite, instalado no *Laboratório de Cristalografia* do campus Santa Clara da UNIFAL-MG, em Alfenas-MG. Realizou-se varredura padrão, com intervalo de 2θ de 5 a 80° e passo de 0,1. Pequenas quantidades de amostra na forma de pó foram dispostas em um porta amostras de inox com cavidade de 2,4mm de profundidade para realização das análises. Algumas análises foram realizadas em um equipamento idêntico (e sob os

mesmos parâmetros) instalado na *Embrapa Instrumentação Agropecuária*, em São Carlos - SP.

Os dados obtidos pelas análises foram tratados nos softwares Origin®2019b e Crystallographica Search-Math. Além desses dois softwares, os dados também foram tratados na plataforma digital da International Zeólite Association (IZA, 2018).

5.2.2 Análise da Área Superficial Específica BET

O método de fisissorção de nitrogênio permite a análise da área superficial específica de um material através da adsorção em mono ou multicamadas das moléculas de um gás, sobre a superfície da amostra. A equação desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET) é utilizada para relacionar os parâmetros medidos e, por isso, a análise recebe esse nome.

Haja visto que um dos objetivos do presente trabalho é o emprego do material sintetizado na adsorção de íons metálicos, fenômeno esse que é influenciado diretamente pela área superficial e porosidade do adsorvente, essa análise se fez essencial. Para tanto, foi utilizado um equipamento da marca *Micromeritics*, modelo Gemini®VII Surface Area and Porosity, instalado na Universidade Federal de Alfenas-MG, *campus* Poços de Caldas, para medir a área superficial e o volume e tamanho de poros de determinadas amostras.

Foram submetidas à essa análise as amostras S2T180t60, S2T180t90, S2T180t120, S3t60T80, S3t60t100, S3Tt60t120 e S3t60T140. Antes de realizar as análises, cerca de 500mg de cada amostra foi submetido a secagem no equipamento *Micromeritics* Vap Prep 061 (Sample Degas System) também instalado na UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas, por 2 horas a 100°C a vácuo. Essa etapa foi necessária para garantir que o material estivesse totalmente seco e livre de impurezas adsorvidas na superfície antes das medidas.

Em alguns casos, uma pré-secagem foi necessária para promover a desidratação completa das zeólitas. Assim sendo, algumas amostras foram secas em um forno mufla por 2 horas a 400°C, antes de serem submetida à secagem à vácuo.

5.2.3 Potencial Zeta (ZP)

Partículas em suspensão adquirem cargas elétricas superficiais (positivas ou negativas), gerando forças de atração e repulsão eletrostáticas. A natureza e a magnitude dessas cargas podem ser estudadas através do Potencial Zeta (ZP). Assim sendo, esse tipo de análise avalia a estabilidade de suspensões coloidais.

Afim de estudar a ara esta análise foram selecionadas as amostras S2T180t60, S2T180t90, S2T180t120, S3t60T80, S3t60T100, S3t60T120 e S3t60T140. Suspensões com 1mg/mL destas amostras foram preparadas. As medidas foram feitas em um equipamento Zetasizer® Nano da *Malvern Instruments*, instalado no campus sede da UNIFAL-MG, em Alfenas-MG, e correu-se uma curva variando o pH de 1 até 12. O Potencial Zeta foi medido em cada pH, em intervalos de 1 em 1, na forma de triplicatas.

5.2.4 Análises Térmicas (TG e DSC)

Entende-se por análises térmicas um grupo de técnicas nas quais uma ou mais propriedades de uma amostra são monitoradas em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é aumentada, de forma controlada sob uma atmosfera específica.

Tais métodos refletem mudanças tanto de natureza física quanto química na amostra, permitindo obter-se informações com respeito à variações de massa, estabilidade térmica, água livre e ligada, pureza, ponto de fusão e ebulição, calor de fusão e calor específico, transições vítreas e etc.

O princípio da termogravimetria (TG ou TGA) consiste no monitoramento da massa da amostra em função da temperatura a qual ela é submetida em uma atmosfera controlada. Um gráfico, chamado termograma ou curva de decomposição térmica, é gerado, registrando a massa (ou percentual da massa) em função da temperatura.

Já o princípio da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) consiste no monitoramento de eventos que envolvam troca de calor com a amostra - eventos endotérmicos e exotérmicos. Na técnica DSC a diferença nos fluxos de calor da amostra e de um material de referência é medida em função da temperatura da

amostra, enquanto os dois (amostra e referência) são submetidos a um programa controlado de temperatura.

Uma vez identificada a presença de resíduos de síntese nas amostras, as análises térmicas permitem a determinação de um tratamento térmico que pode melhorá-las - através da eliminação de tais resíduos e sem comprometer as propriedades do material.

A amostra S2T180t60 foi submetida a essas análises. As medidas foram feitas em um analisador térmico STA 449 F3 Jupiter®, instalado na Universidade Federal de Alfenas - campus Poços de Caldas, e utilizou-se a faixa de 30 a 550°C e taxa de aquecimento padrão de 10°C/min. A amostra foi disposta em cadinho de platina e o gás de purga utilizado foi o Nitrogênio, com um fluxo padrão de 100mL/min em atmosfera inerte.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de campo (MEV-FEG).

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial da amostra.

Esta análise permitiu verificar a morfologia da zeólita obtida. Para o preparo da amostra, a mesma foi dispersa e sonificada em álcool isopropílico e gotejada em um porta amostra pré-aquecido a 150°C. Foi utilizado um microscópio FEI Magellan 400L, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, em São Carlos-SP.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A MET permite o estudo do tamanho e cristalinidade das partículas obtidas. Esta técnica é uma ferramenta necessária e poderosa para caracterizar materiais nanoestruturados, e sua vantagem principal é prover uma imagem real, formada da interação de elétrons colimados com a amostra. Para o preparo da amostra a ser analisada, a mesma foi dispersa e sonificada em álcool isopropílico, e gotejada em tela de carbono. O equipamento utilizado foi um TECNAI G2F20, operado em 200kV,

e para as imagens de alta-resolução, a resolução de linha usada foi de 0.144nm. Associada a técnica, também foram realizadas análises de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) para os elementos Si, Al e Na.

5.3 Ensaios de Adsorção de íons Mn^{2+}

Após as etapas de síntese e caracterização das nanopartículas de zeólitas, ensaios de adsorção para o íon Mn^{2+} foram realizados. Diante dos resultados obtidos nessas etapas, a amostra S3t60T140 foi selecionada para a realização desses ensaios.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C) e foram avaliados alguns parâmetros envolvidos na adsorção tais como: 1) pH; 2) concentração do adsorvente (zeólita); 3) tempo de contato (estudo cinético) e 4) concentração do adsorbato - Mn^{2+} (estudo de isoterma).

5.3.1 Ensaio de adsorção variando o pH

Inicialmente, objetivando determinar as melhores condições de sorção, foi testada a variável pH do meio. Os valores de pH testados variaram entre 5 e 8.

Apenas valores inferiores a 8 foram testados uma vez que em valores acima de 8 ocorre a precipitação do manganês sob a forma de hidróxido de manganês(II) ($Mn(OH)_2$), o que tornaria inviável a realização do ensaio, como pode ser observado na Figura 10, que mostra as espécies de manganês ao longo do diagrama de Pourbaix. Em pH acima desse valor, pode haver tanto a adsorção do metal pelas zeólitas quanto a precipitação, o que tornaria o estudo impreciso.

Foram preparadas 8 suspensões de 15mL contendo 2g/L de zeólita e 10mg/L de Mn^{2+} , as quais tiveram o pH ajustado com pequenas quantidades de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido nítrico (HNO_3) de baixa molaridade, sendo que foram produzidas duplicatas para os pHs: 5, 6, 7 e 8. O pH foi medido com auxílio de um pHmetro mPA210 (MS Tecnopon Instrumentação). Essas suspensões foram deixadas em agitação, no modo “rápido” em um agitador para frascos KJ-202 (Global Trade Technology) pelo período de 1 hora (tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato).

Cessada a agitação, as suspensões foram centrifugadas em centrífuga SL-700 (Solab) a 3500rpm por 15min. O sobrenadante foi coletado e levado para análise em um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, ContrAA®300 (Analytik Jena), instalado no *campus* Poços de Caldas da UNIFA-MG, afim de se determinar as concentrações de Mn^{2+} . A figura 13 descreve como foi realizado o ensaio:

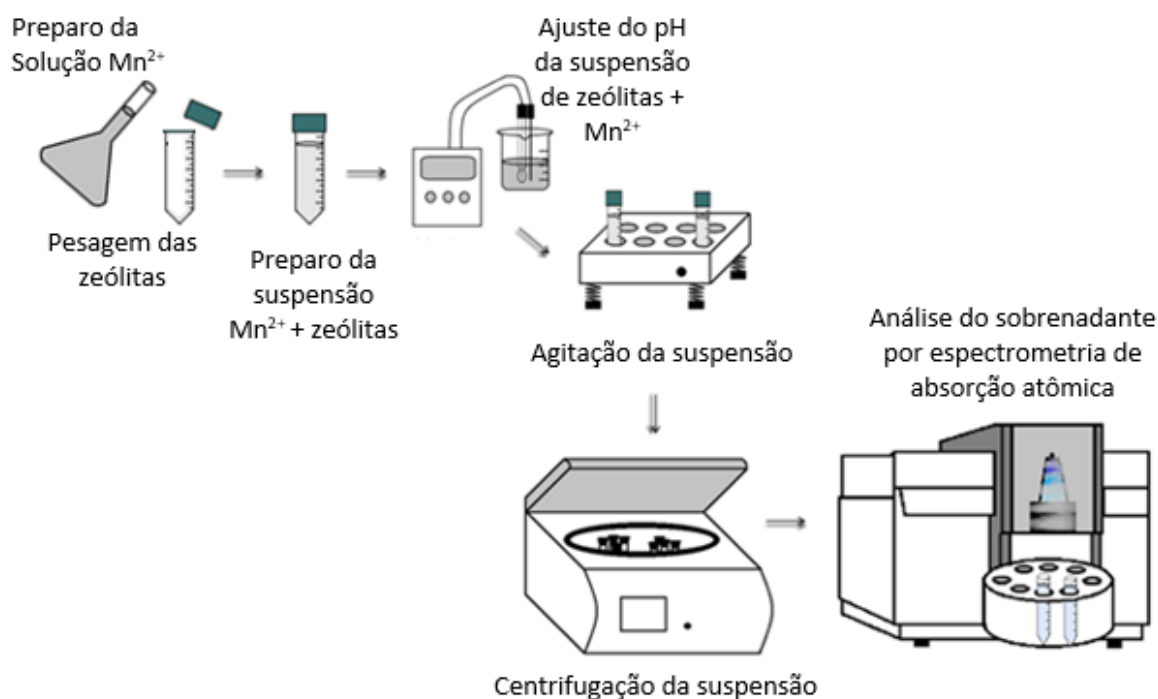


Figura 13 - Metodologia dos ensaios de adsorção.
Fonte: Do autor

5.3.2 Ensaio de adsorção variando a concentração de zeólita (adsorvente)

Uma vez estabelecido o melhor pH para a adsorção dos íons no material, foi realizado um ensaio variando a concentração de partículas do adsorvente.

Foram preparadas 8 novas suspensões de 15mL com concentração de 10mg/L de Mn^{2+} e diferentes concentrações de zeólita cada, as quais tiveram o pH ajustado para 8, sendo que o ajuste foi feito da mesma forma que no ensaio anterior. Foram produzidas duplicatas de suspensões contendo: 2,0; 1,5; 1,0 e 0,5g/L de zeólita.

As suspensões foram agitadas por 1 hora, centrifugadas e tiveram o sobrenadante analisado da mesma forma que no ensaio anterior (FIGURA 13).

5.3.3 Ensaio de adsorção variando o tempo de contato (estudo cinético)

Após definir o pH e a concentração de adsorvente mínima para uma adsorção razoável dos íons Mn^{2+} , foi realizado o estudo cinético da adsorção.

Desta vez foram preparadas 16 suspensões de 10mL contendo 10mg/L de Mn^{2+} e 1,0g/L de zeólitas, as quais tiveram o pH ajustado para 8. Variou-se o tempo de contato entre as partículas e a solução, sendo estes fixados em: 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos.

Ao final do tempo de contato de todas as suspensões a agitação foi cessada e as mesmas foram centrifugadas e tiveram o sobrenadante analisado da mesma forma que nos outros ensaios (FIGURA 13).

A partir dos resultados obtidos, foi realizado um estudo à cerca da cinética de adsorção, conforme estabelecido no item 4.6.2.

5.3.4 Ensaio de adsorção variando a concentração de Mn^{2+} (estudo de isoterma)

Por fim, definidos o pH e a concentração de adsorvente mínima para uma adsorção razoável dos íons Mn^{2+} , e feito o estudo cinético da adsorção, foi realizado um ensaio variado a concentração do adsorbato (íons Mn^{2+}), ou um estudo de isoterma. Foram preparadas 14 suspensões de 15mL com 1,0g/L de zeólita, as quais tiveram o pH ajustado para 8. Para o estudo da isoterma, foram fixadas concentrações de Mn^{2+} em 10, 15, 20, 50, 75, 100 e 150mg/L de Mn^{2+} , na forma de duplicatas.

As suspensões foram agitadas por 30 minutos, centrifugadas e tiveram o sobrenadante analisado da mesma forma que nos ensaios anteriores (FIGURA 13).

A partir dos resultados obtidos, foi realizado um estudo à cerca da isoterma de adsorção, conforme estabelecido no item 4.6.1.

A Figura 14 esquematiza como se deu a sequência de ensaios de adsorção. Vale ressaltar que em todos os ensaios foram preparadas amostras em duplicatas e que soluções padrões de Mn^{2+} foram preparadas para a leitura da absorbância no espectrômetro de absorção atômica.

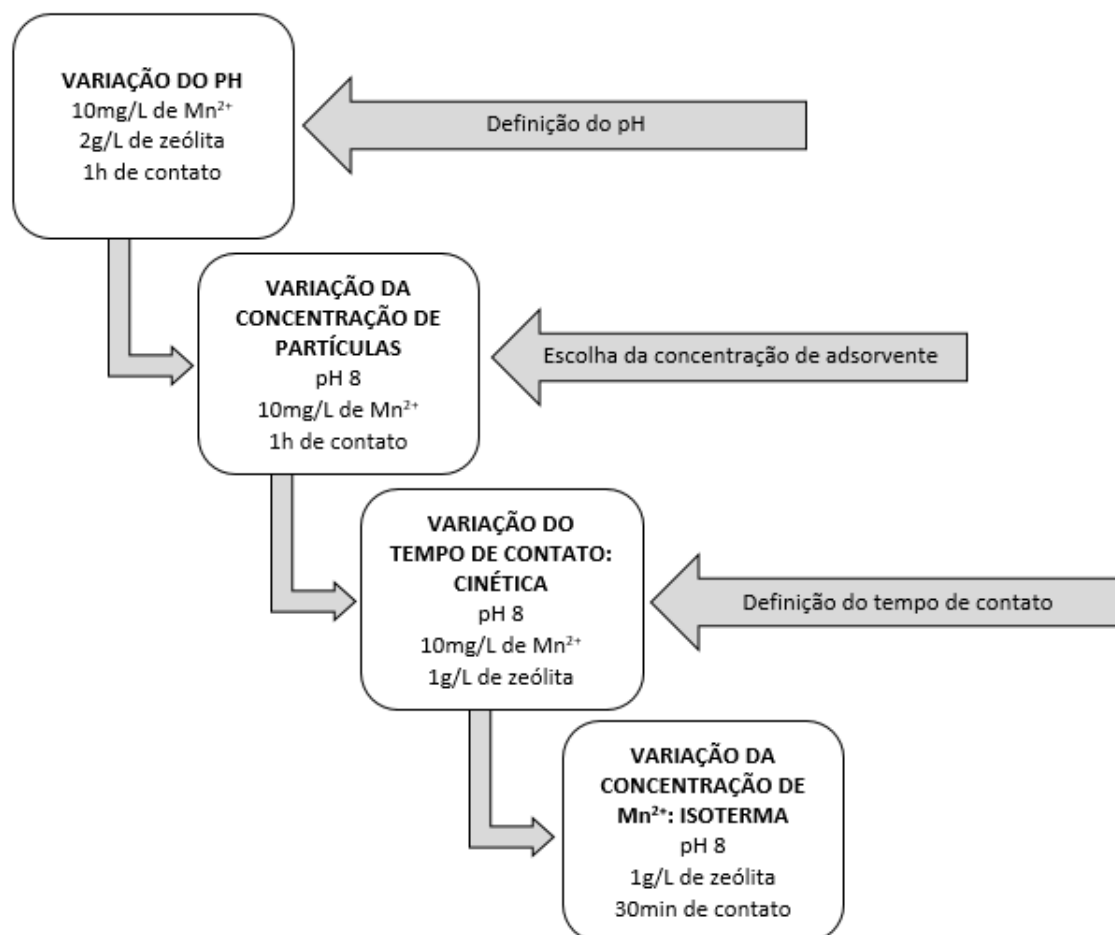


Figura 14 - Esquema dos ensaios de adsorção.
Fonte: Do autor

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises dos materiais são apresentados a seguir:

6.1 Caracterização das amostras

Conforme mencionado anteriormente, inicialmente buscava-se uma rota de síntese de zeólitas a partir do SiO_2 cristalino. Os difratogramas de raios X das amostras obtidas com a *Síntese 1* estão representados na Figuras 15. O tempo do tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas destas amostras foi de 60 minutos, sendo a temperatura do meio reacional o único parâmetro que foi variado. A proporção dos reagentes nessa síntese foi $5,5\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$, tendo sido, portanto, utilizada a sílica cristalina.

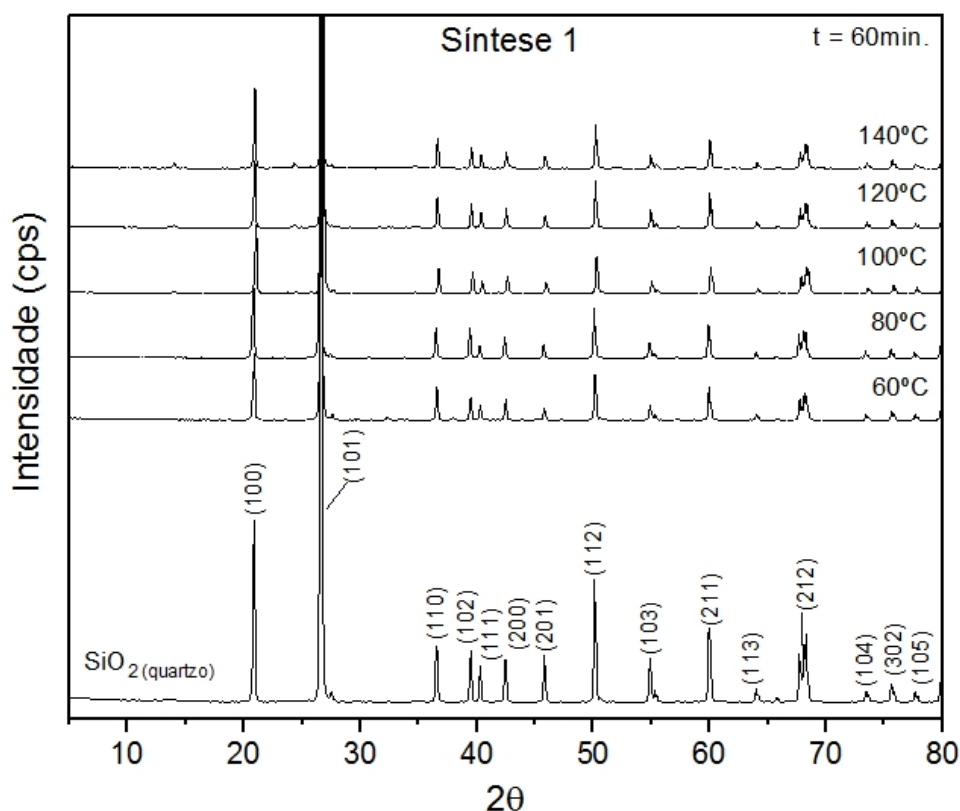


Figura 15 - Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 1 variando a temperatura.

Fonte: Do autor

Observa-se pela Figura 15 que o aumento da temperatura de 60 até 140°C, quando o tempo de tratamento hidrotermal foi de uma hora, não gerou alterações significativas entre os difratogramas das amostras. Além disso, o difratograma mais abaixo da Figura 15 é referente ao SiO₂ cristalino utilizado como precursor durante a síntese e, conforme pode-se notar, as posições angulares dos picos observados nele e nos difratogramas das amostras em questão são as mesmas, as quais referem-se aos planos de difração (hkl) indexados do SiO₂-quartzo (PDF 1-649).

Tal observação leva a crer que não ocorreu a reação química esperada, visto que o composto, que foi um dos reagentes utilizado, permaneceu inalterado. Isto é, sob as condições empregadas, não houve o surgimento de uma fase cristalina que pudesse caracterizar a formação de zeólitas.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas na primeira parte da *Síntese 2* estão representados na Figuras 16. O tempo do tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas destas amostras também foi de 60 minutos e a temperatura do meio reacional foi o parâmetro que foi variado. A proporção dos reagentes nessa síntese foi 4Na₂O:1Al₂O₃:10SiO₂:325H₂O, e também avaliou-se o SiO₂ cristalino, conforme mencionado anteriormente.

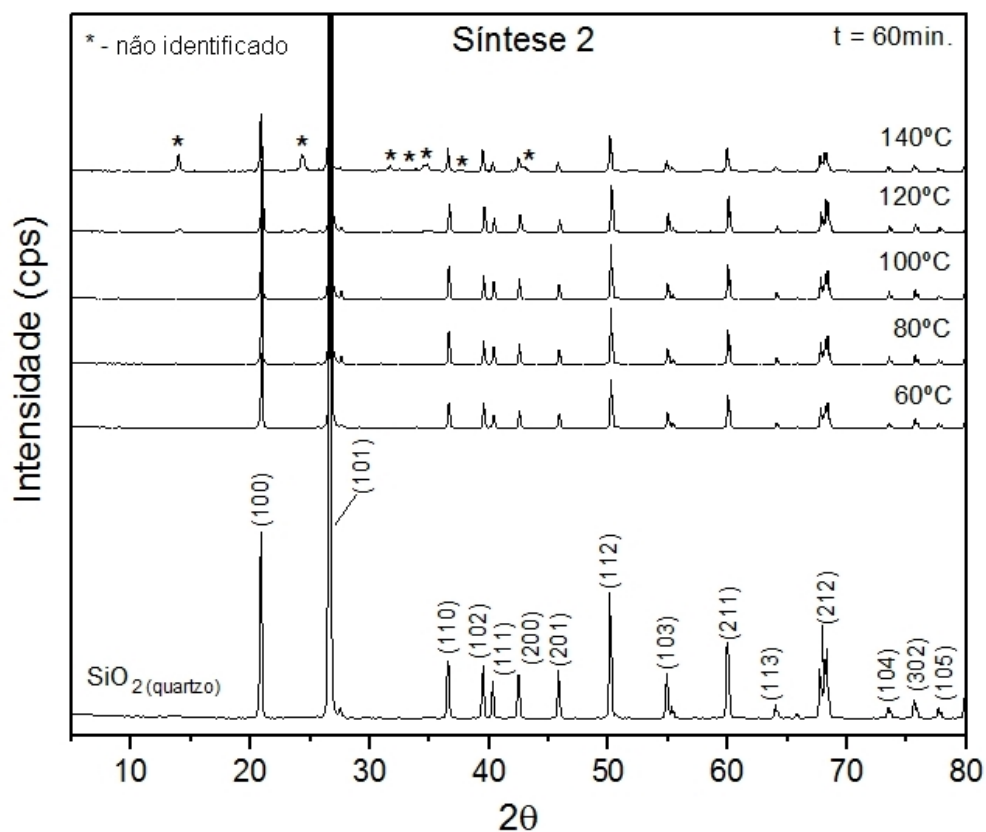


Figura 16 - Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2 variando a temperatura.

Fonte: Do autor

Nota-se que a tendência de não ocorrência da reação foi a mesma que para a *Síntese 1*, contudo, na *Síntese 2*, para a temperatura de 140°C - amostra S2t60T140 - observou-se a evidência de pequenos picos, identificados pelo sinal de (*) na Figura 16. Tais picos também podem ser observados para as amostras S1t60T140 e S2t60T120, entretanto não de maneira tão evidente. Segundo Simões (2012) as posições angulares desses pequenos picos encontram-se na faixa onde aparecem os picos que são característicos da maioria das zeólitas, de $2\theta = 5$ a 35° , podendo indicar, portanto, o início da formação do material desejado.

Em seus estudos, Simões (2012) realizou em 1 hora a síntese de zeólitas cristalinas à 100°C, utilizando micro-ondas. Entretanto, a sílica amorfa foi utilizada como precursora e as proporções dos reagentes não foram especificadas pelo autor. Ressalta-se que diversos fatores influenciam na formação de zeólitas; não somente o tempo e a temperatura, como também os reagentes utilizados, a estequiometria, dentre outros.

Baseando-se nas evidências mostradas nesses difratogramas (FIGURAS 15 e 16), a *Síntese 2* foi adotada para dar sequência ao trabalho, uma vez que esta apresentou maior potencial de formação do material desejado para a rota de síntese testando o SiO_2 cristalino como precursor. Logo, a proporção de reagentes escolhida para todas as sínteses posteriores foi a mesma da *Síntese 2*: $4\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:325\text{H}_2\text{O}$.

Assim sendo, afim de investigar a influência do tempo do tratamento hidrotermal na formação das fases de zeólitas (indicadas por * na Figura 16), a temperatura de 140°C foi fixada e novas amostras foram sintetizadas, dessa vez submetendo-as a tempos de tratamento maiores, entre 60 e 240 minutos. Os difratogramas de raios X dessas amostras encontram-se representados na Figura 17:

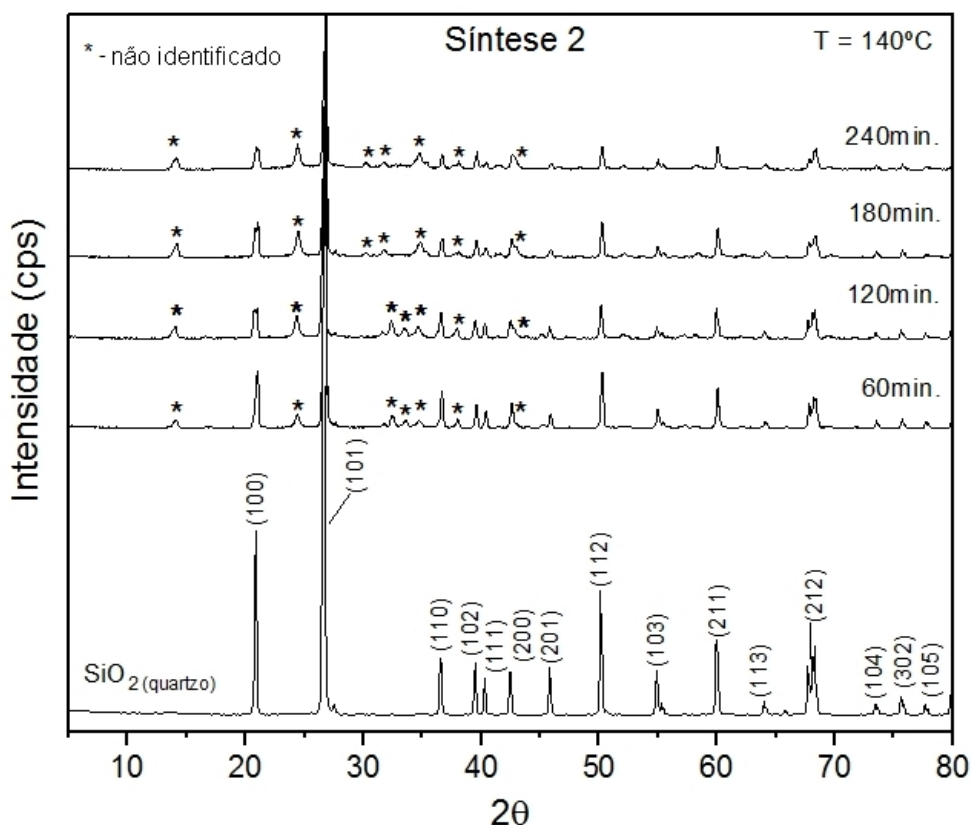


Figura 17 - Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2 variando o tempo.

Fonte: Do autor

A análise dos difratogramas acima leva à conclusão de que o aumento do tempo sob o qual os géis passaram sob a ação da radiação micro-ondas não influenciou significativamente na formação de novas fases, tão pouco favoreceu a

formação das fases já evidenciadas, haja visto que o surgimento de novos picos não foi observado e nem a intensidade dos picos variou significativamente de uma amostra para a outra. Além disso, os picos referentes ao SiO_2 utilizado como precursor continuaram bastante evidentes, indicando a não ocorrência da reação como desejado.

Dessa forma, para a síntese de zeólitas utilizando micro-ondas, o aumento da temperatura do meio reacional mostrou-se mais eficiente do que o aumento do tempo de exposição do gel à radiação.

Simões (2012) obteve a zeólita Y com sucesso à uma temperatura mínima de 90°C , porém utilizando o mesmo tempo e 100°C o material obtido apresentou uma cristalinidade maior. Logo, o próximo passo consistiu em fixar o tempo do tratamento hidrotermal em 60 minutos e aumentar a temperatura do meio reacional para além de 140 até 200°C , quando o material começou a amorfizar, conforme mostra os difratogramas da Figura 18:

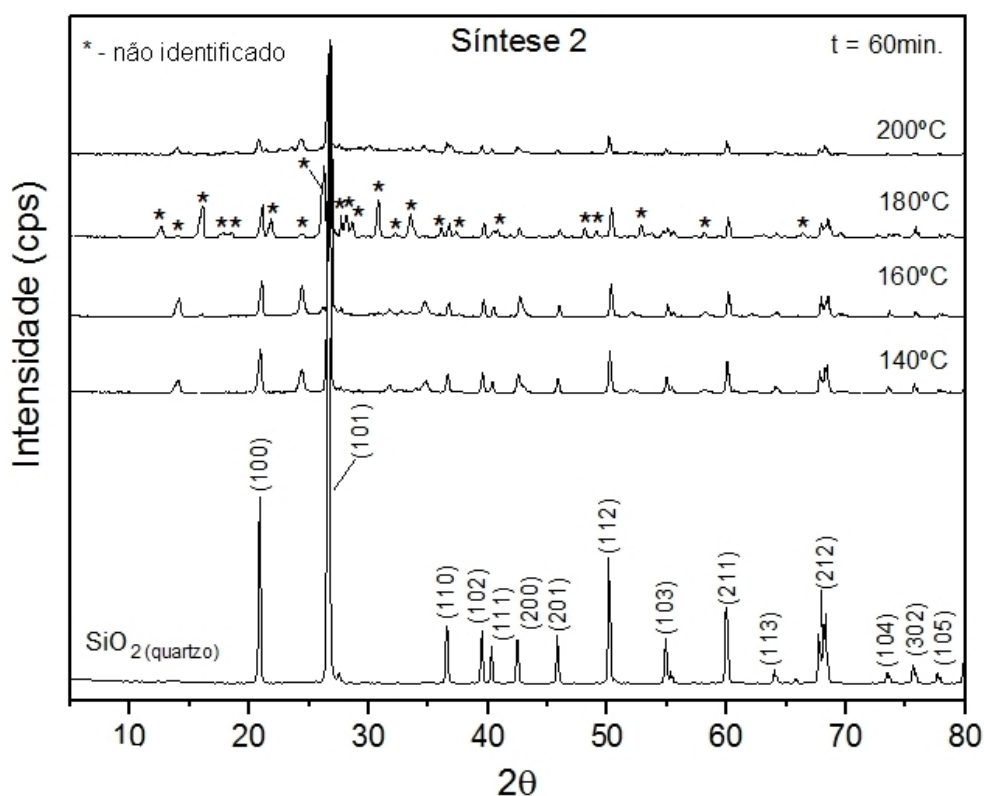


Figura 18 - Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2 variando novamente a temperatura.

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, o aumento da temperatura levou a formação de algumas fases com picos em 2θ de 5 a 40° - indicadas pelo sinal de (*) na Figura 18 - faixa na qual a literatura retrata a presença de picos característicos das zeólitas (TAYLOR, 2007). Além disso, observou-se uma diminuição na intensidade dos picos referentes à fase cristalina SiO_2 -quartzo, indicando um maior consumo da sílica precursora para o início da formação do que podem ser zeólitas. Observa-se ainda, que a 180°C esses picos ficaram mais evidenciados; portanto, essa temperatura foi adotada como a melhor temperatura para a ocorrência da reação assistida por micro-ondas no tempo de uma hora, utilizando a sílica cristalina como fonte de SiO_2 .

Afim de melhorar a cristalinidade e a pureza do material promovendo a reação, novas sínteses foram realizadas utilizando a temperatura de 180°C . Adotou-se, para tal, os tempos de 60, 90 e 120 minutos. Os difratogramas de raios X referentes à essas amostras são apresentados na Figura 19. Além dos difratogramas das amostras, a Figura 19 traz ainda o difratograma da zeólita FAU comercial (MUZZETTI, 2016).

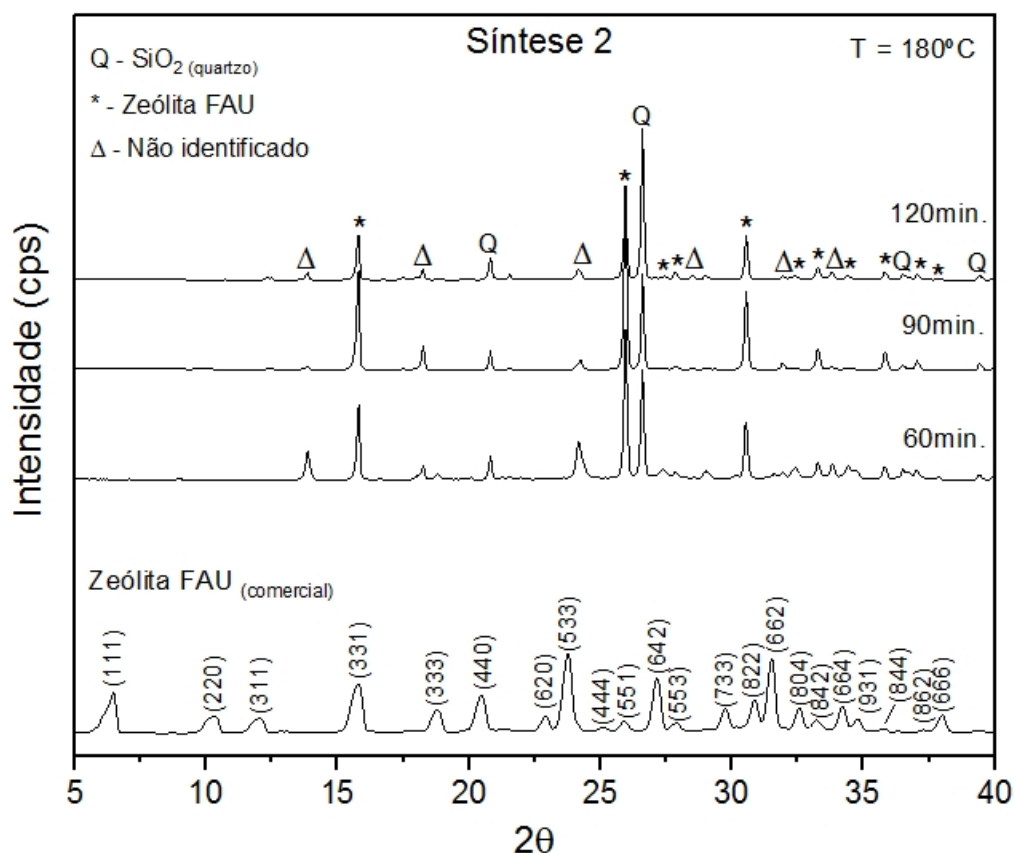


Figura 19 - Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2, onde a temperatura do meio reacional foi fixada em 180°C , variando o tempo.

Fonte: Do autor

Observa-se que o aumento do tempo de incidência da radiação micro-ondas sob o gel não acarretou mudanças significativas nas fases referentes à zeólita presentes no material (*), tão pouco favoreceu a formação de novas fases, porém levou à diminuição da intensidade de picos referentes a fases que não foram identificadas, provavelmente referentes à contaminantes ou fases metaestáveis.

Tais fatores evidenciam o início da formação de cristais de zeólita, no entanto, ainda não são suficientes para afirmar que ocorreu a completa reação, uma vez que os picos referentes ao SiO_2 – indicados por Q - continuam presentes. Além disso, picos que são bastante característicos das zeólitas, como os referentes aos planos (111), (220) e (311) não apareceram nos difratogramas das amostras. Isso leva a crer que a fonte de sílica testada não é adequada para a síntese de zeólitas.

Em seus estudos Jansen (1992) discutiu como a área superficial específica da fonte de sílica causou diferentes taxas de nucleação e cristalização para zeólitas. Quanto maior a área específica de sílica, mais rápida a formação de um maior número de cristalitos, no entanto, seu tamanho foi menor quando comparado a aqueles cristais formados a partir de sílica com uma área específica menor. O SiO_2 cristalino apresenta área específica baixa e pouca solubilidade em água, o que dificultou a formação das zeólitas pelo método hidrotermal. Além disso, a estrutura cristalina da sílica é bastante estável, sendo mais difícil de reagir-la com os outros precursores do que se comparada à estrutura amorfa.

Assim sendo, a continuidade do estudo pela busca da formação de zeólitas utilizando a sílica cristalina como fonte de SiO_2 , se deu à cerca de um processo de investigação das 3 amostras obtidas a 180°C - S2T180t60, S2T180t90 e S2T180t12.

Os valores de área superficial específica obtidos por fisissorção de nitrogênio, utilizando o método de cálculo BET (Brunauer, Emmett e Teller), além dos volumes e tamanhos médios de poro, calculados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para as três amostras e para a sílica precursora encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Área superficial específica, volume e tamanho médio de poro da sílica precursora e das amostras sintetizadas na Síntese 2.

Amostra	Área superficial específica (m²/g)	Volume de poro (cm³/g)	Tamanho médio de poro (nm)
S2T180t60	1,70	0,00043	3,74
S2T180t90	0,47	0,00004	4,04
S2T180t120	0,63	0,00003	4,42
SiO ₂ (quartzo)	0,46	0,00000	-

Fonte: Do autor

Para as três amostras, os valores obtidos e apresentados na Tabela 2, não são satisfatórios em se tratando das zeólitas.

Nota-se que os valores obtidos para as amostras se aproximam dos obtidos para o SiO₂ cristalino utilizado como precursor.

A esses desconformes atribui-se a presença da sílica que não reagiu, bastante presente ainda no material analisado, conforme constatado pelo DRX.

Dado que a fisissorção é realizada a uma temperatura constante, é possível obter gráficos das isotermas de adsorção e desorção do processo, ou seja, a medida da quantidade de N₂ adsorvida nas diferentes pressões de equilíbrio do gás (SING, 2004), e cuja forma depende das propriedades da superfície, como a porosidade e do adsorbato (FULVIO, 2009).

Dessa forma, as isotermas de adsorção de N₂ para as amostras analisadas e para o SiO₂ usado como reagente foram as seguintes:

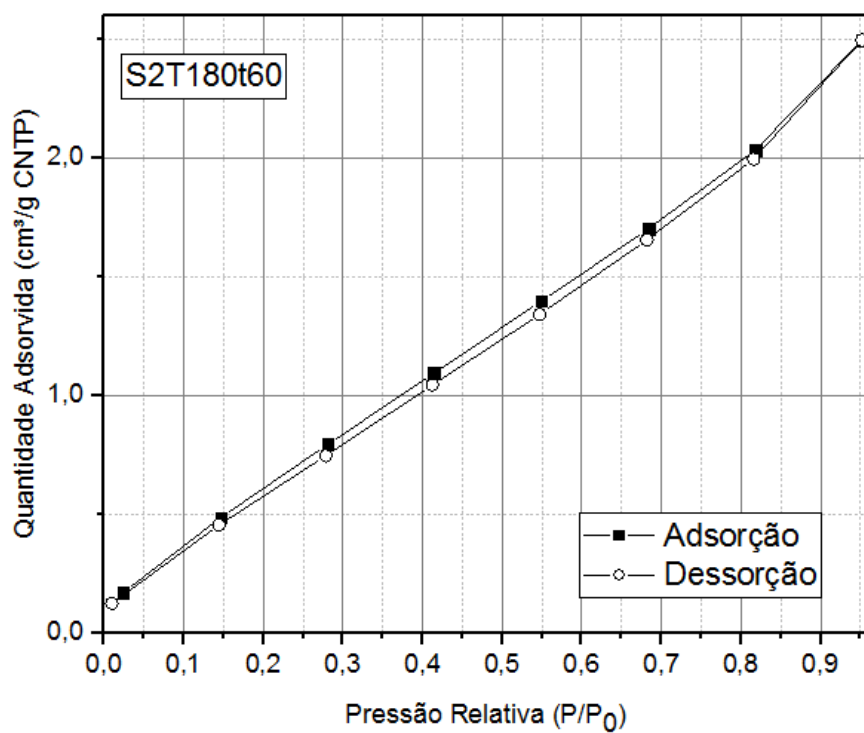


Figura 20 - Isoterma de adsorção e desorção de N_2 para a amostra S2T180t60.

Fonte: Do autor

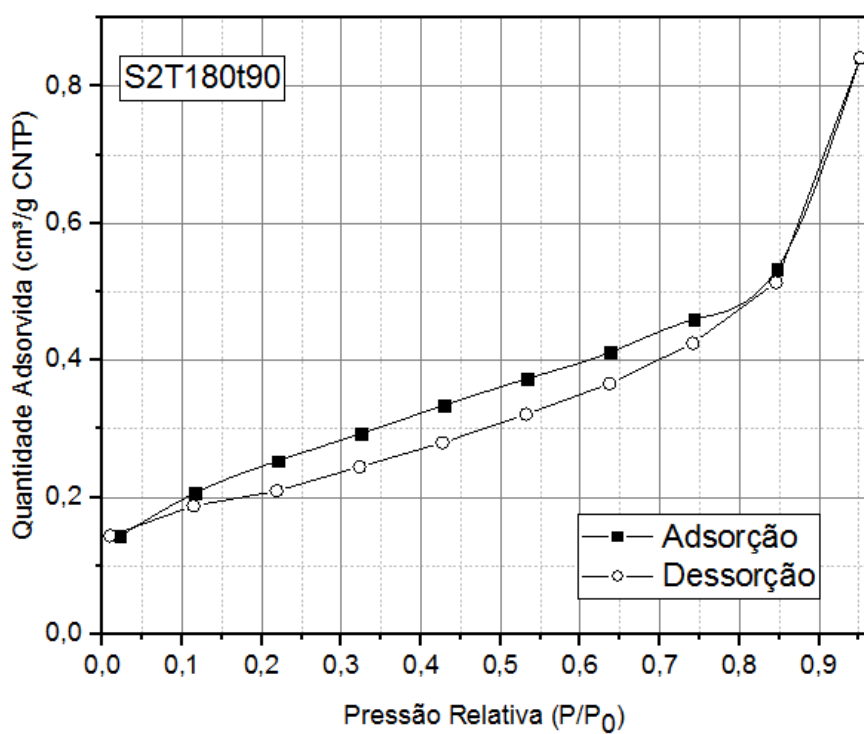


Figura 21 - Isoterma de adsorção e desorção de N_2 para a amostra S2T180t90.

Fonte: Do autor

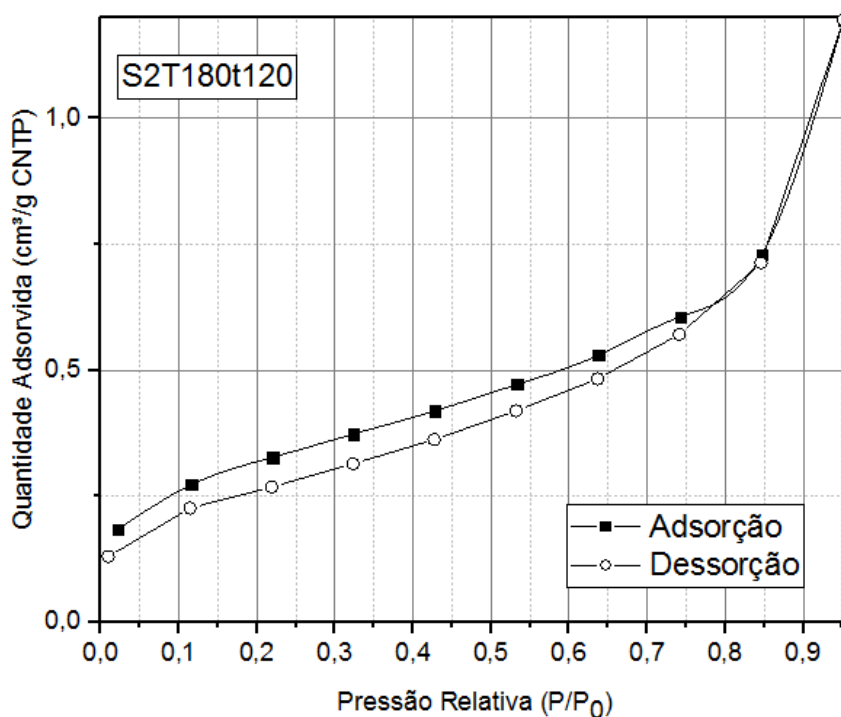


Figura 22 - Isotherma de adsorção e desorção de N₂ para a amostra S2T180t120.

Fonte: Do autor

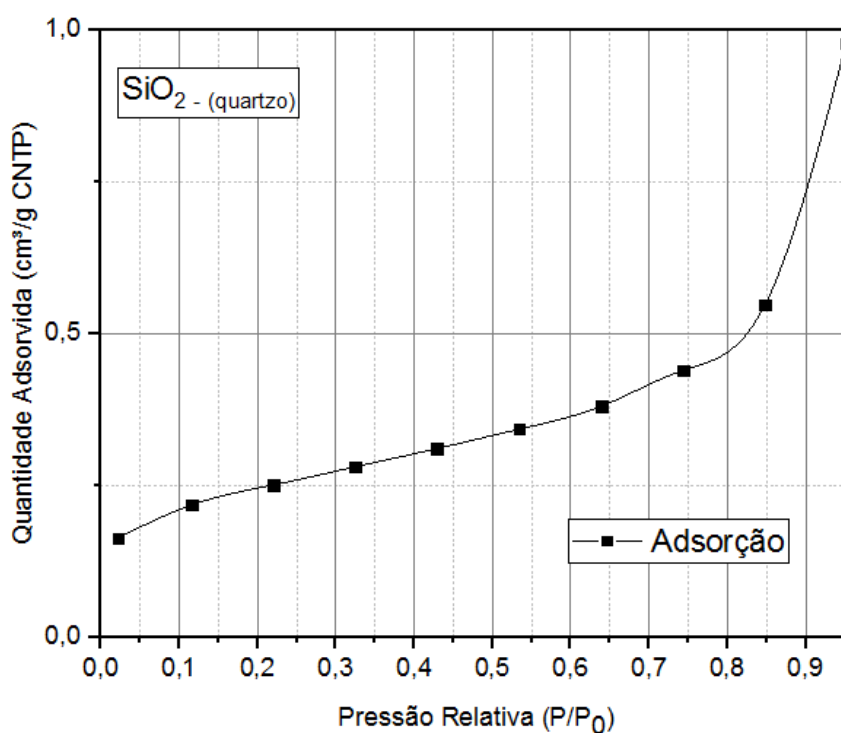


Figura 23 - Isotherma de adsorção de N₂ para a amostra SiO₂ cristalino (quartzo).

Fonte: Do autor

Essas isotermas são curvas que representam o volume de nitrogênio adsorvido por grama de adsorvente (medido em cm^3/g) versus a pressão relativa do gás (P/P_0), onde P é a pressão de vapor do nitrogênio e P_0 é a pressão de saturação de N_2 adsorvível e que foi registrada continuamente durante a adsorção/desorção (HERNÁNDEZ, 2003).

Analisando as Figuras 20, 21 e 22, percebe-se uma tendência linear na adsorção do gás para as três amostras, sendo que, para as amostras S2T180t90 e S2T180t120, quando a pressão relativa atinge valores em torno de 0,8, percebe-se uma inflexão na curva. Segundo McCabe *et al* (1993), esse formato de curva (desfavorável) indica que as quantidades de gás adsorvidas por unidades de massa do adsorvente são baixas, mesmo para uma alta pressão de equilíbrio.

Em geral, as isotermas de materiais porosos como as zeólitas apresentam forma de S, na qual a parte em baixas pressões é côncava em relação ao eixo de pressão e a parte em altas pressões é convexa em relação ao eixo de pressão; já a parte central é paralela a este eixo (BRUNAUER; EMMETT & TELLER, 1938). A forma específica que as isotermas de adsorção possuem na região de muito baixas pressões se deve às fortes interações adsorvato/adsorvente que ocorrem em poros de dimensões moleculares. Este processo ocorre devido aos microporos (ROUQUEROL; ROUQUEROL & SING, 1999).

Se a isoterma possui um patamar horizontal, isso indica que elas possuem área superficial externa muito baixa e ausência de microporos, ou seja, os materiais sintetizados não apresentaram as características de porosidade esperadas das zeólitas.

Vale ressaltar que as isotermas das amostras S2T180t90 e S2T180t120 (FIGURAS 21 e 22) apresentam ainda um laço (ou loop) de histerese após a inflexão (em $P/P_0 = 0,8$), que surge quando as curvas de adsorção e desorção não coincidem e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam desorção em pressão menor do que a respectiva adsorção. O tipo de laço de histerese apresentados nessas isotermas é típico de poros estreitos tipo fenda (SING, 2004).

Por fim, comparando-se os perfis das isotermas de adsorção das amostras (FIGURAS 20, 21 e 22) com a da sílica precursora (FIGURA 23), nota-se uma grande semelhança. Isto indica que o processo de adsorção do gás nas amostras foi

controlado majoritariamente pela sílica não reagida do que pelas supostas partículas de zeólita, evidenciando uma quantidade majoritária do precursor nas amostras.

Através da análise de potencial zeta é possível conhecer quais as cargas superficiais ao redor das partículas e, dessa forma, determinar o quão estáveis essas se apresentam quando em suspensão. Essa propriedade está relacionada às interações coulombianas entre as partículas e as espécies contidas no meio. Para o estudo da adsorção de íons metálicos tais informações são de grande importância.

A Figura 24 esboça o potencial zeta das amostras em função do pH do meio, para uma faixa de pH entre 1 e 12.

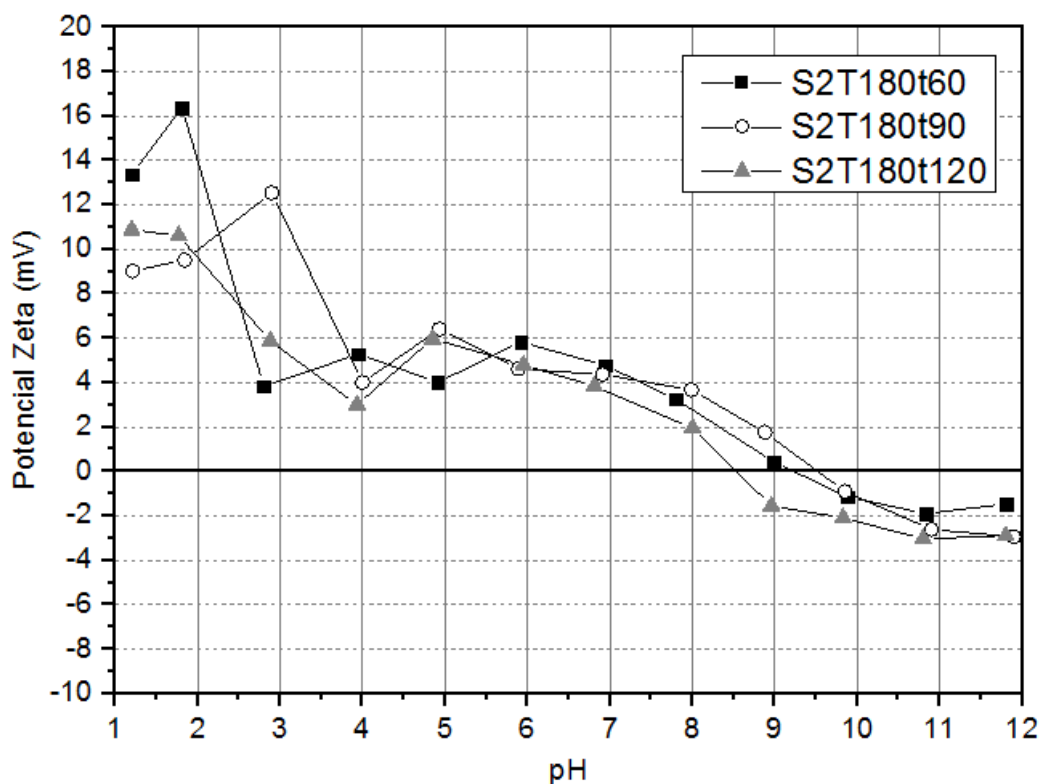


Figura 24 - Potencial Zeta das amostras em função do pH do meio.
Fonte: Do autor

Analisando da Figura 24, pode-se observar que estes materiais apresentam baixa estabilidade em suspensão. Segundo Hunter (1981), pode-se afirmar que as partículas são estáveis em suspensão quando o valor do potencial zeta for acima de 30mV e/ou abaixo de -30mV. Estes valores não foram verificados para nenhuma das amostras em nenhum dos pHs analisados.

As curvas de potencial zeta referentes as três amostras têm todas um perfil semelhante com ponto isoelétrico em pH em torno de 9. Verifica-se ainda que, em

praticamente toda a faixa de pH estudada, as três amostras apresentaram potencial zeta positivo, ou seja, a carga superficial positiva é predominante nesses materiais.

Diante dos resultados acima apresentados, os quais não foram os esperados, acreditou-se que as propriedades estudadas poderiam apresentar melhorias com a realização de um tratamento térmico nas amostras.

Para fins investigativos, foram realizadas análises térmicas na amostra S2T180t60. A Figura 25 ilustra os resultados obtidos por TG-DSC.

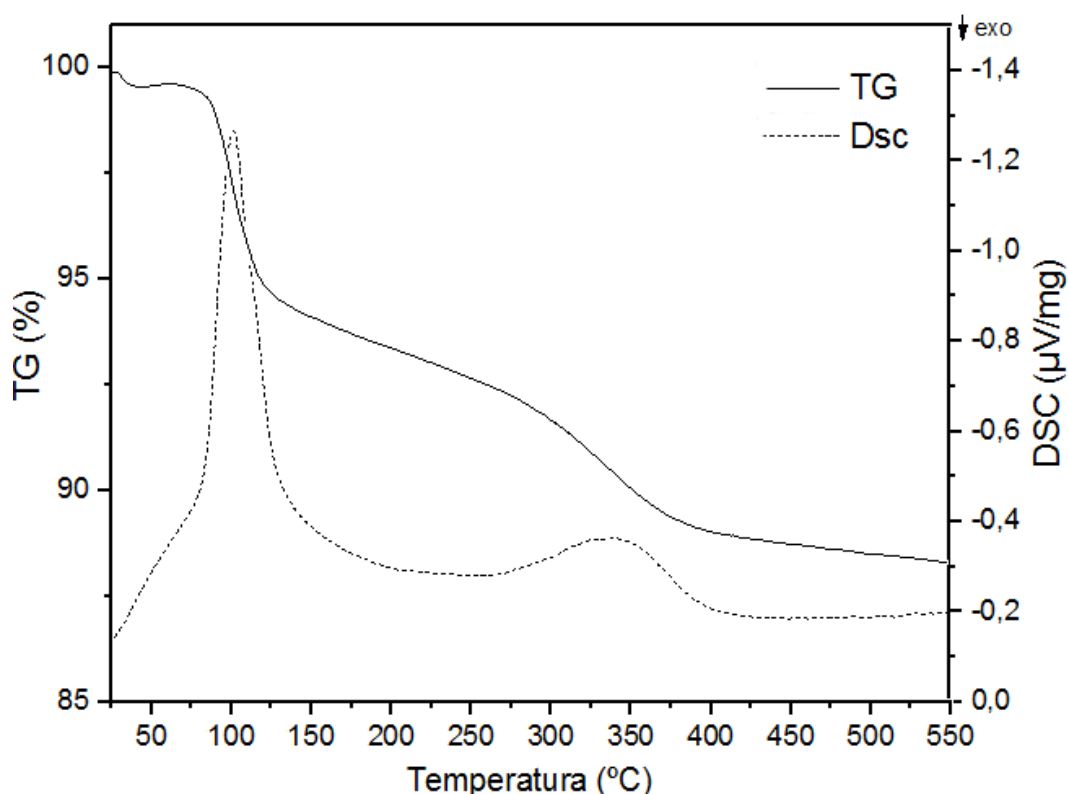


Figura 25 - Resultado das Análises Térmicas TG e DSC para a amostra S2T180t60.

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, existem dois pontos nos quais são observadas perdas de massa na amostra. O primeiro, característico de aluminossilicatos (a 100°C), indica a eliminação de água intraporo, presente no material e que não foi removida durante a secagem, enquanto o segundo, a cerca de 330°C, muito provavelmente representa a eliminação de resíduos de síntese ou impurezas adsorvidas na superfície do material. Segundo Klein e Dutrow (2012), como resultado dessa perda de água podem-se formar novos minerais, geralmente anidros.

Desse modo, as amostras S2T180t60, S2T180t90 e S2T180t120 foram submetidas a um tratamento térmico em forno mufla, à temperatura de 400°C por 2 horas e, posteriormente, caracterizadas novamente por DRX e BET. A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios X das amostras após esse tratamento térmico.

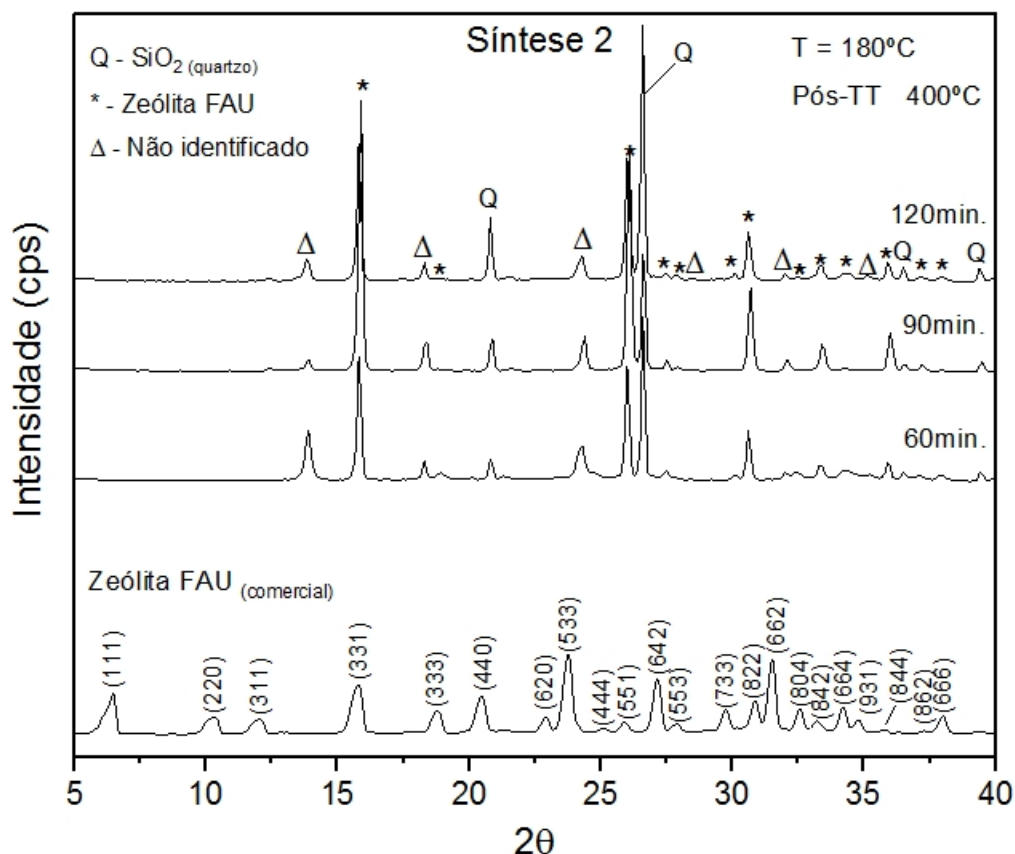


Figura 26 - Difratograma de raios X para as amostras da Síntese 2 após tratamento térmico.

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, os difratogramas das amostras após tratamento térmico à 400°C (FIGURA 26) em quase nada diferem dos das amostras antes do tratamento (FIGURA 19). Com isso, pode-se inferir que o tratamento térmico não alterou a estrutura cristalina do material.

Os valores de área superficial específica dos materiais pós tratamento térmico, bem como de volume e tamanho médio de poro, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Área superficial específica, volume e tamanho médio de poro das amostras sintetizadas na Síntese 2 após pós-tratamento térmico.

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho médio de poro (nm)
S2T180t60 ^{TT}	0,48	0,000034	3,70
S2T180t90 ^{TT}	0,21	0,000037	3,55
S2T180t120 ^{TT}	0,55	0,000050	4,10

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar comparando os valores das Tabelas 2 e 3, o tratamento térmico não surtiu efeitos significativos sobre a área específica do material analisado e tão pouco sobre o volume e tamanho médio de poro.

As isotermas de adsorção para as amostras analisadas após o tratamento térmico foram as seguintes:

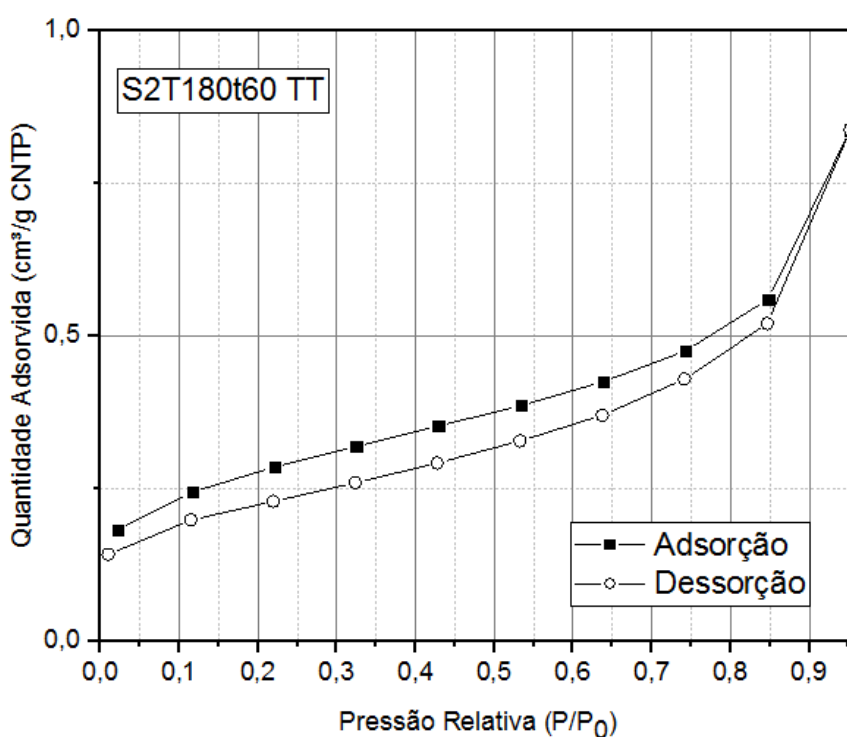


Figura 27 - Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ para a amostra S2T180t60 após tratamento térmico.

Fonte: Do autor

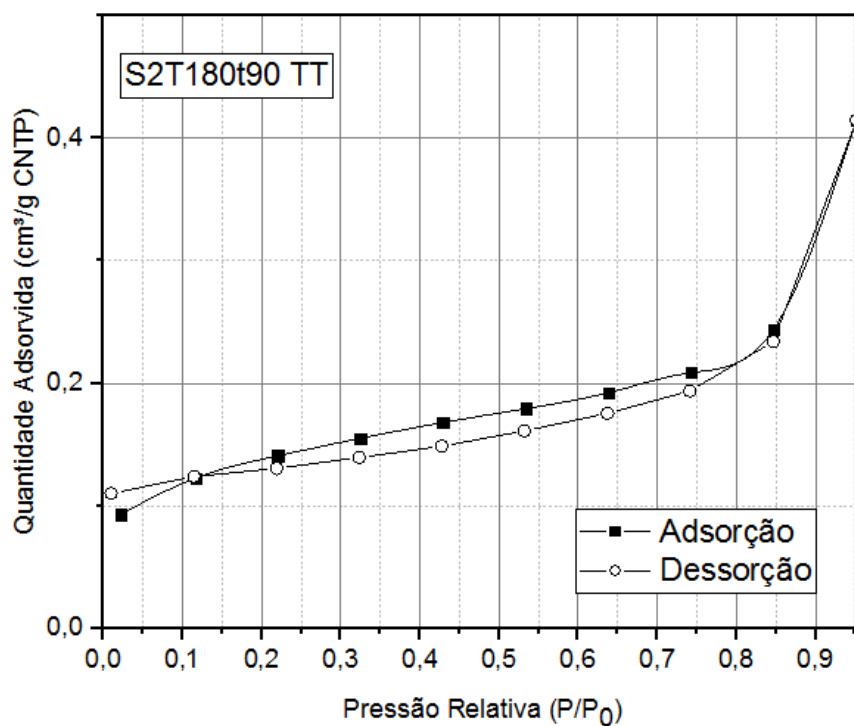


Figura 28 - Isoterma de adsorção e desorção de N_2 para a amostra S2T180t90 após tratamento térmico.

Fonte: Do autor

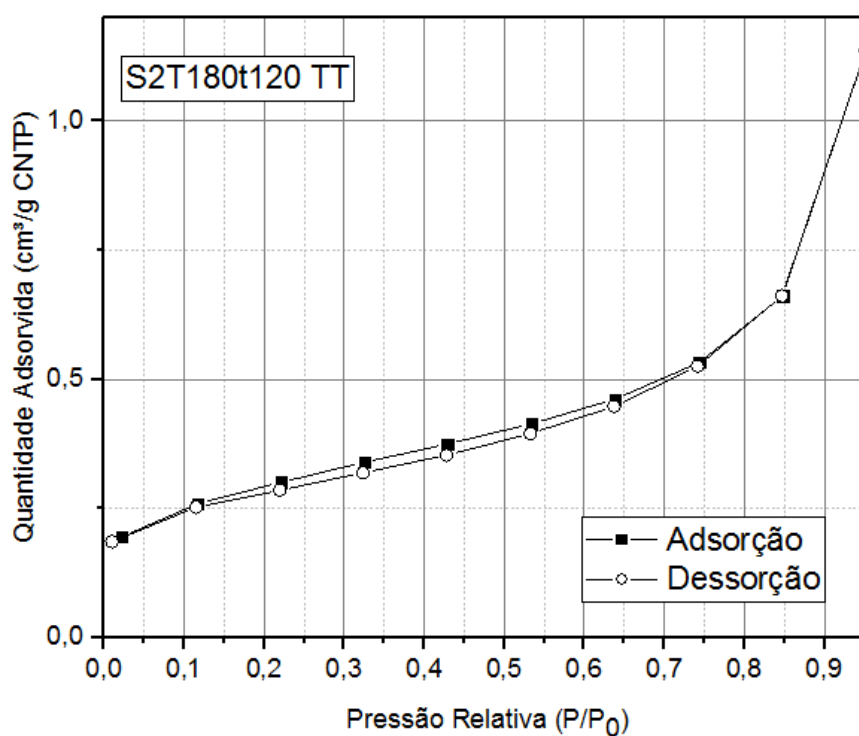


Figura 29 - Isoterma de adsorção e desorção de N_2 para a amostra S2T180t120 após tratamento térmico.

Fonte: Do autor

Comparando-as com as isotermas das Figuras 27, 28 e 29 com as isotermas antes do tratamento térmico (FIGURAS 20, 21 e 22) percebe-se que não houve alterações no formato das curvas, exceto para a amostra S2T180t60 que passou a de uma configuração linear para não-favorável. Vale ressaltar que houve uma diminuição na histerese, ou seja, a aproximação das curvas de adsorção e desorção, para as amostras S2T180t90 e S2T180t120, indicando um menor preenchimento em multicamadas.

Em suma, o tratamento térmico não melhorou significativamente as propriedades de superfície das amostras. Uma vez que as mesmas são constituídas majoritariamente pela sílica cristalina precursora (TABELA 2 e FIGURA 23), logo, ainda que tivesse ocorrido mudanças na superfície das partículas de zeólitas presentes, isso seria insignificante diante da proporção SiO_2 /zeólitas nas amostras.

Diante dos maus resultados obtidos na síntese usando a sílica cristalina, e objetivando avaliar a interferência da fonte de sílica nas propriedades das zeólitas, uma terceira rota de síntese foi testada, com a sílica amorfa (*Síntese 3*). O tempo de tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas destas amostras foi de 60 minutos, tendo sido a temperatura do meio reacional o parâmetro variado. A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X dessas amostras.

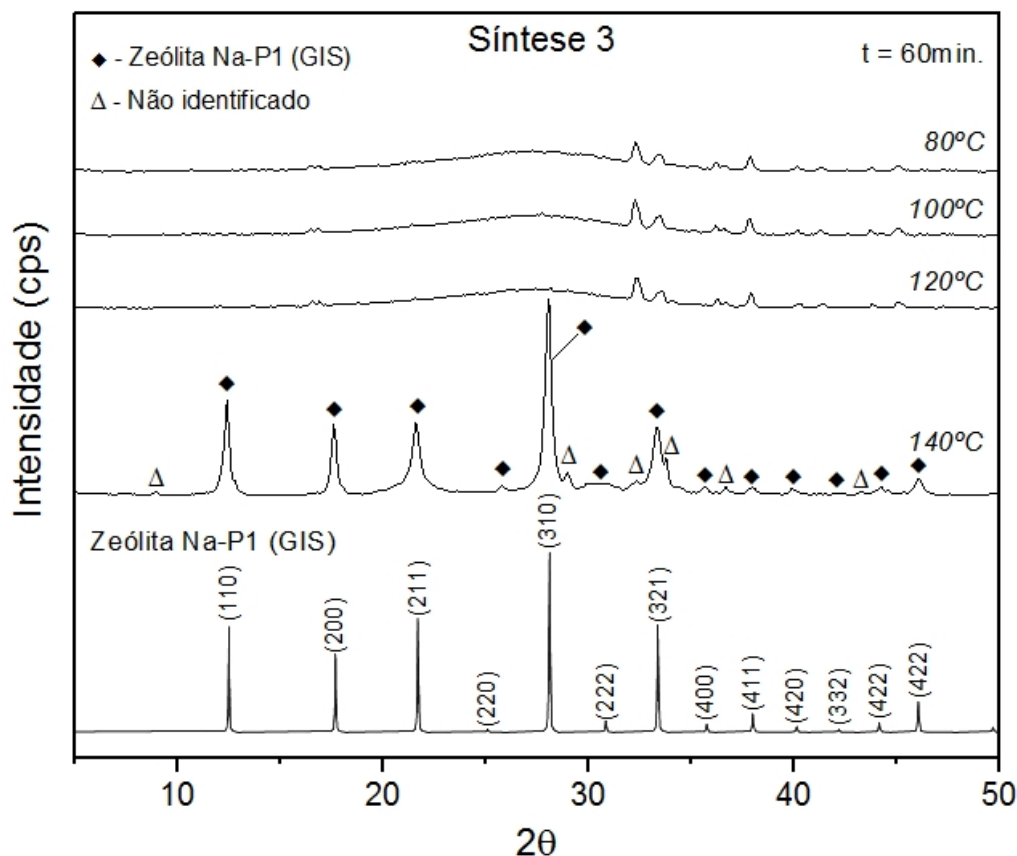


Figura 30 - Difratoograma de Raios X das amostras da Síntese 3.
 Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, para as amostras que foram sintetizadas a 80, 100 e 120°C não houve diferença entre os difratogramas, ficando evidente uma grande quantidade de material amorfo. Uma vez que a sílica utilizada nestas sínteses foi a sílica amorfa, pode-se inferir que, em 60 minutos, não houve formação de zeólitas nessas temperaturas, ou seja, a reação não ocorreu.

Contudo, quando a temperatura do meio reacional foi de 140°C, ocorreu a formação de zeólitas do tipo Na-P1 (GIS), a qual apresenta os picos de difração para os planos (hkl) indexados no difratograma mais abaixo da Figura 30. Chaves *et al.*, (2012), utilizando o método convencional de síntese zeólitas – com tratamento hidrotermal em autoclaves – observaram a formação de zeólitas do tipo GIS durante a síntese de zeólitas Y (FAU). As zeólitas GIS foram obtidas como uma forma de impureza na síntese com tratamento hidrotermal de 24 horas a 100°C.

A zeólita GIS é uma concorrente comum da FAU, formando-se a partir desta durante o processo de cristalização (SIMÕES *et. al.*, 2012). Faghihian e Godazandeha (2009) estudaram a competição entre a formação das duas zeólitas de acordo com

diferentes parâmetros de síntese empregados. Para a obtenção da zeólita Y nanoparticulada, pura e com alta cristalinidade é essencial manter o controle minucioso de vários parâmetros de síntese, como concentração de NaOH, tempo de envelhecimento estático, tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, entre outros.

Vale ressaltar que não só o tipo de estrutura é alterado pelos parâmetros de síntese, como também o tamanho e formato dos cristais. Em geral, um maior tempo de exposição ao tratamento hidrotérmico em temperaturas relativamente elevadas proporciona o crescimento dos mesmos (SIMÕES et al., 2012).

As partículas da amostra S3t60T140 foram caracterizadas morfologicamente através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 31 apresenta as imagens reveladas por MEV-FEG da amostra:

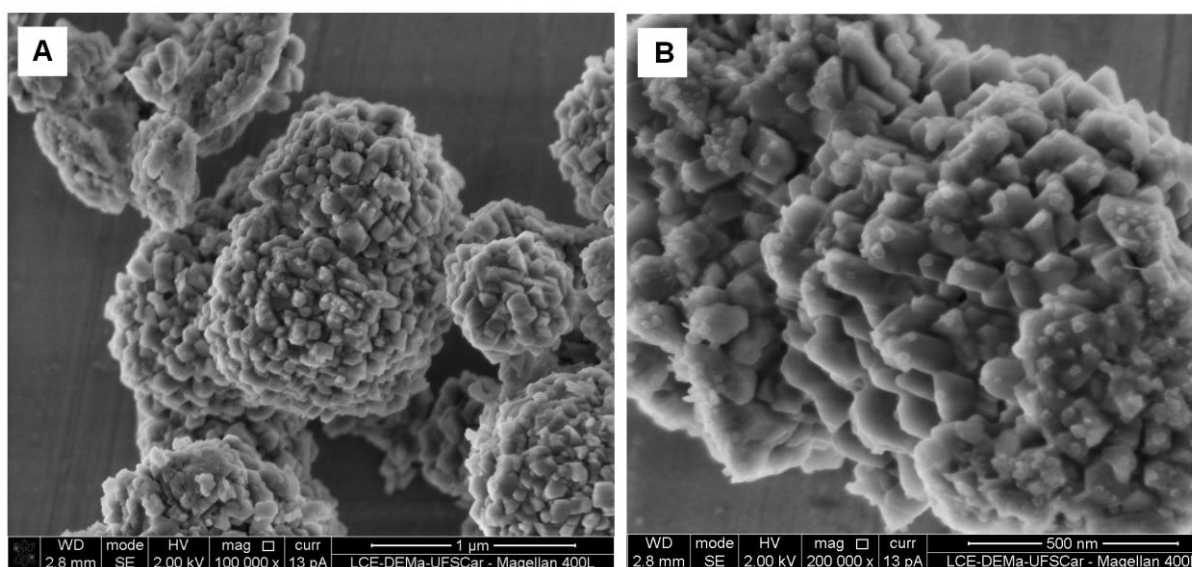


Figura 31 - Imagens obtidas por MEV-FEG da amostra S3t60T140: (A) Panorama geral das partículas; (B) Imagem aproximada mostrando seu formato alongado.

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, as micrografias revelam a estrutura da zeólita Na-P1, sendo esta caracterizada por pequenos aglomerados compostos por grãos alongados. Esta morfologia característica é reportada em outros trabalhos na literatura (QUEROL et al., 1997; FERRET et al., 1999; UMANÃ, 2002;). A grosso modo, pode-se estimar o tamanho médio da base destes grãos alongados, através da Figura 31

(A), que apresenta um valor aproximado de 9nm, enquanto que o comprimento médio das partículas obtido através da Figura 31 (B) é de 170nm.

A Figura 32 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra S3t60T140:

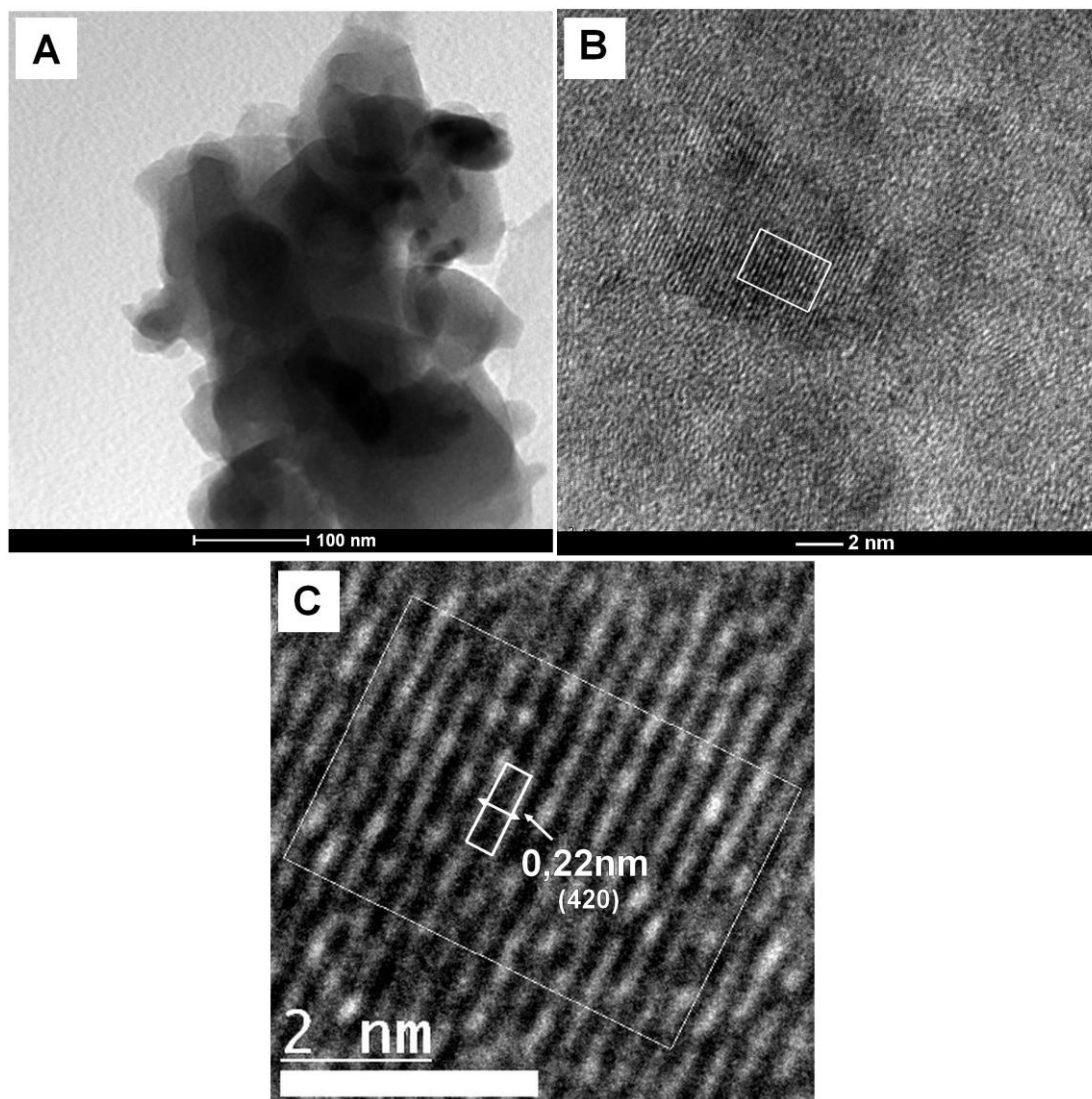


Figura 32 - Imagens obtidas por MET da amostra S3t60T140: (A) Panorama geral das partículas; (B) Imagem obtida com alta resolução e (C) Imagem aproximada da região de um cristalito.

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar pela Figura 32 (A), as partículas de zeólita Na-P1 formaram aglomerados, de modo que as imagens se sobrepõem. Contudo, aproximando-se a imagem de modo que seja selecionada uma parte onde não ocorre sobreposição (FIGURA 32 B), é possível observar em uma partícula individual regiões

bem definidas nas quais os átomos encontram-se dispostos em uma mesma orientação cristalográfica, ou seja, os cristalitos.

Dessa forma, foi possível estimar através da micrografia (FIGURA 32 B) o tamanho de cristalito que é da ordem de 8,70nm. Além disso, fazendo-se uma aproximação na imagem de modo que fossem revelados os planos atômicos no cristal (FIGURA 32 C), foi possível determinar a distância interplanar nessa região e, desse modo, através do difratograma de raios X (FIGURA 30) e da lei de Bragg, verificar à quais planos de difração se refere. A distância (hkl) obtida para esse cristalito foi de 0,22nm, que corresponde ao plano (420) da zeólita NaP-1 (IZA, 2018).

A Figura 33 apresenta os resultados de microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) de um agregado policristalino da zeólita Na-P1 (amostra S3t60T140) captado por MET.

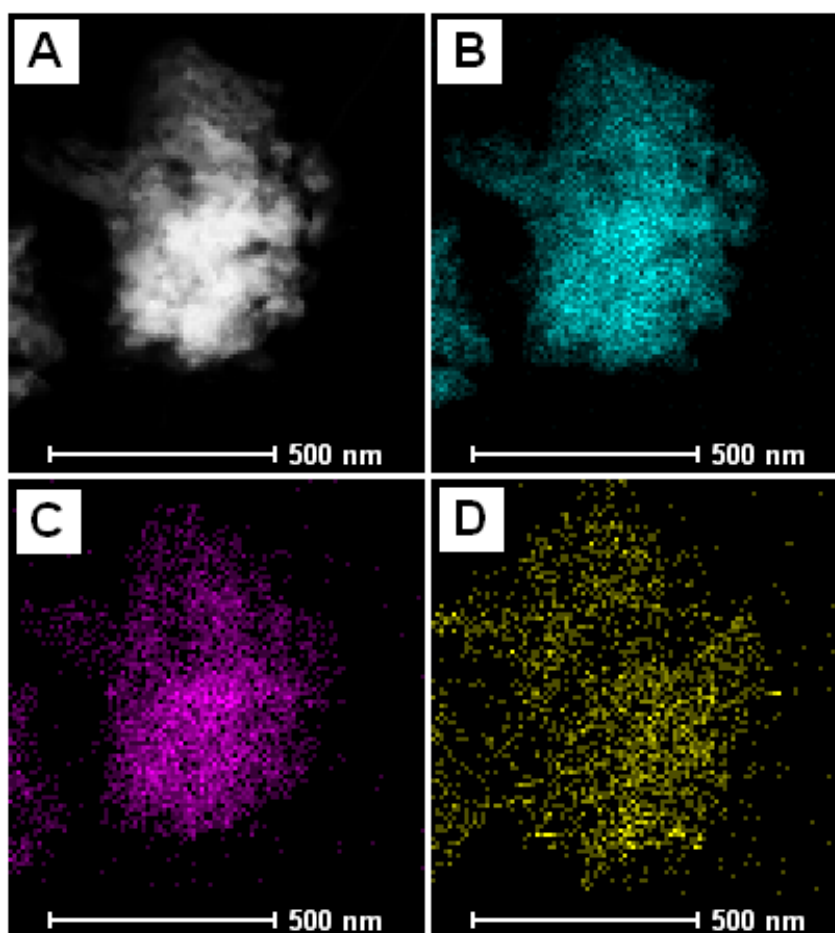


Figura 33 - (A) Micrografia de transmissão em campo escuro de um microagregado da zeólita Na-P1 e mapa microquímico obtido por EDS do agregado de A para os elementos (B) Si – azul; (C) Al – rosa e (D) Na – amarelo.

Fonte: Do autor

Observa-se, através do mapeamento, que as distribuições do Si, Al e Na foram muito semelhantes, o que constata a formação do zeólito Na-P1. As zeólitas sintéticas do tipo Na-P são caracterizadas por apresentarem a estrutura da gismodina com Na (ao invés do Ca) em suas composições. A fórmula, simetria, e estrutura de amostras com diferentes composições – ou seja, diferentes razões Si/Al, concentração de Na e hidratação – são difíceis de se estabelecer (ALBERT *et. al.*, 1997). Nota-se ainda que os átomos de Si, Al e Na encontram-se distribuídos homogeneamente no material. A existência de átomos de Na sobre toda a área das zeólitas é um indicativo de potencial para a remoção de íons metálicos em meio aquoso envolvendo o processo de troca iônica.

Foram realizadas análises da superfície das partículas e os valores de área superficial específica BET dos materiais obtidos pela Síntese 3, bem como de volume e tamanho médio de poro, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Área superficial específica, volume e médio tamanho de poro das amostras sintetizadas na Síntese 3.

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho médio de poro (nm)
S3t60T80	9,90	0,00071	4,52
S3t60T100	8,96	0,00058	4,53
S3t60T120	5,94	0,00044	4,49
S3t60T140	16,54	0,01241	4,07

Fonte: Do autor

Observa-se que a amostra S3t60T140, a qual corresponde à formação da zeólita NaP1-GIS, apresentou a maior área superficial e maior volume de poros, não só entre as amostras da *Síntese 3*, como dentre todas as amostras obtidas neste trabalho (TABELA 1). Pode-se afirmar que esse resultado é reflexo de uma maior quantidade de zeólitas formada, o que fica evidenciado pelo consumo da sílica precursora, indicando que a reação ocorreu, o que não é observado nas outras amostras (FIGURA30).

Ressalta-se que o volume total de poros da amostra S3t60T140 é cerca de 100 vezes maior do que o das outras amostras, indicando a formação de um material muito mais poroso. No entanto o tamanho médio de poro é semelhante para todas condiz com a estrutura GIS (OLEKSIK *et al.*, 2016).

As isotermas de adsorção de N_2 para as amostras da *Síntese 3* foram as seguintes:

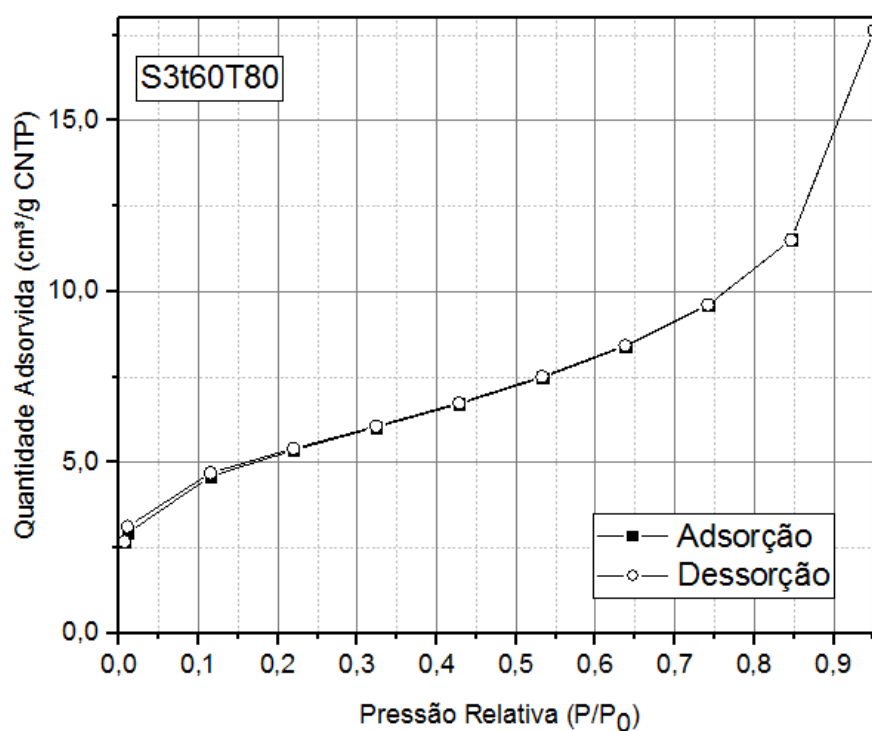


Figura 34 - Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra S3t60T80.

Fonte: Do autor

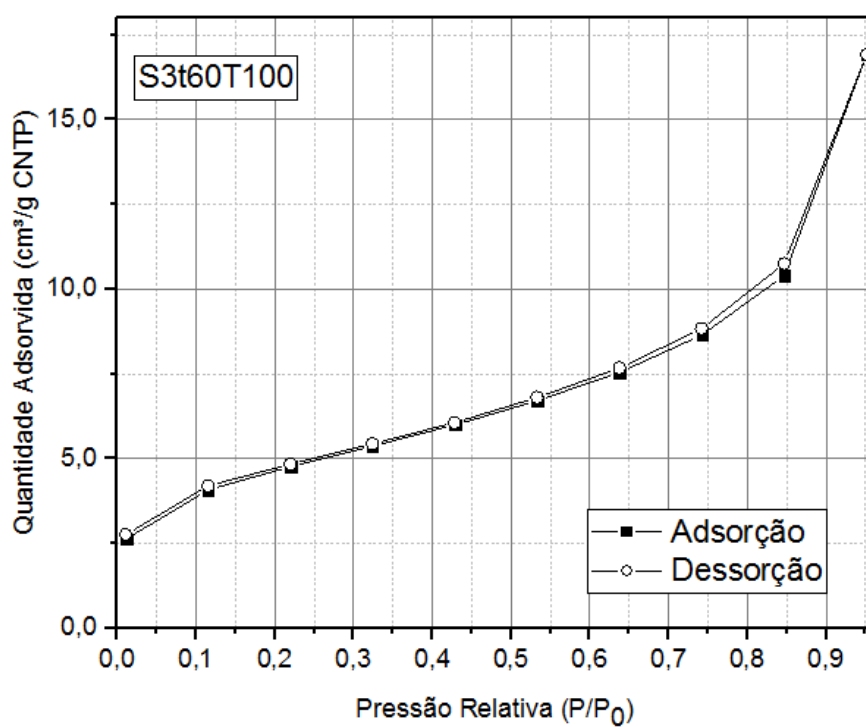


Figura 35 - Isoterma de adsorção e desorção de N_2 para a amostra S3t60T100.

Fonte: Do autor

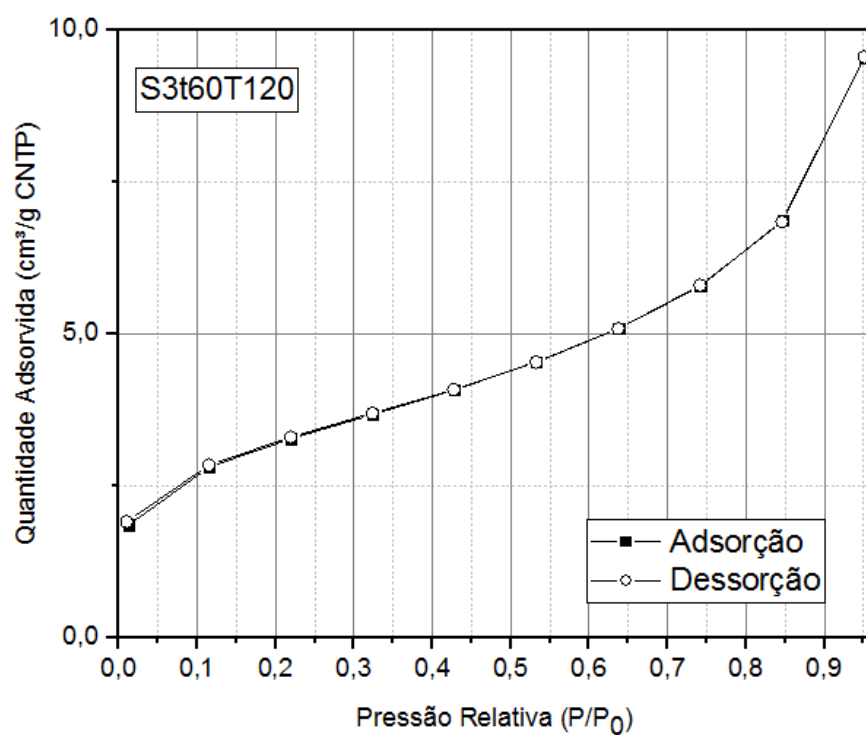


Figura 36 - Isoterma de adsorção e desorção de N_2 para a amostra S3t60T120.

Fonte: Do autor

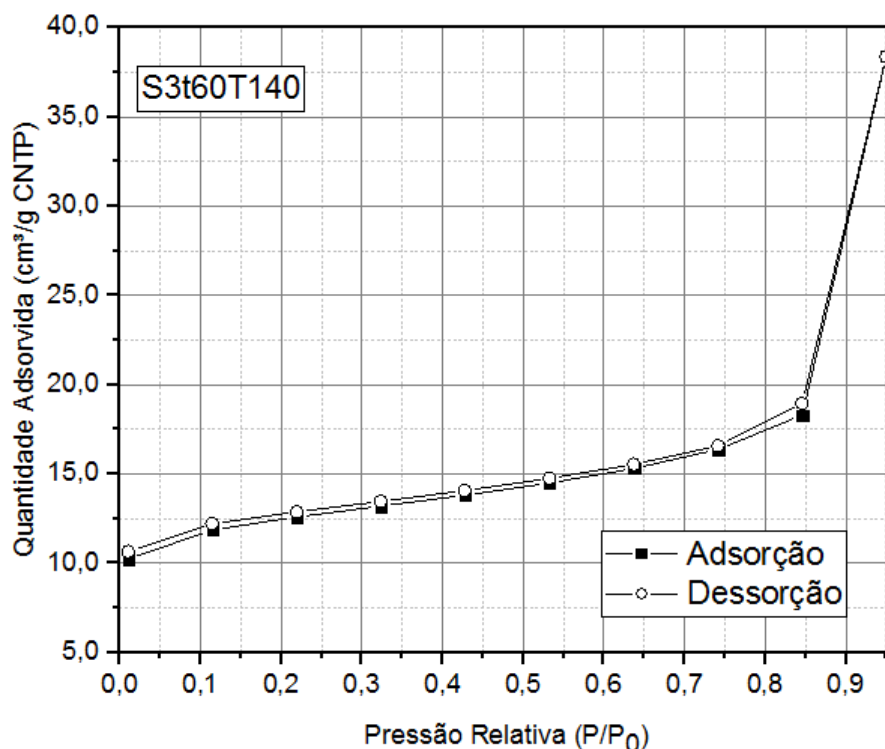


Figura 37 - Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra S3t60T140.

Fonte: Do autor

Analisando as Figuras 34, 35, 36 e 37, percebe-se que a quantidade de N_2 adsorvida ao longo de todo o processo é semelhante para as três primeiras amostras, porém muito maior para a amostra S3t60T140. Isto se deve a maior porosidade dessa amostra (TABELA 4), sendo que os vazios dos poros são ocupados pelo gás durante a análise.

Além disso, a forma das isotermas apresenta um caráter menos linear do que as isotermas das amostras da síntese 2 (FIGURAS 20, 21 e 22), apresentando uma concavidade discreta em relação ao eixo x a baixas pressões. Esta é uma característica de materiais porosos.

Uma vez que em processos de adsorção de íons é importante conhecer a carga superficial das partículas, foi feita uma análise de potencial zeta da amostra S3t60T40. A Figura 38 esboça o potencial zeta da amostra em função do pH do meio, para uma faixa de pH entre 1 e 12.

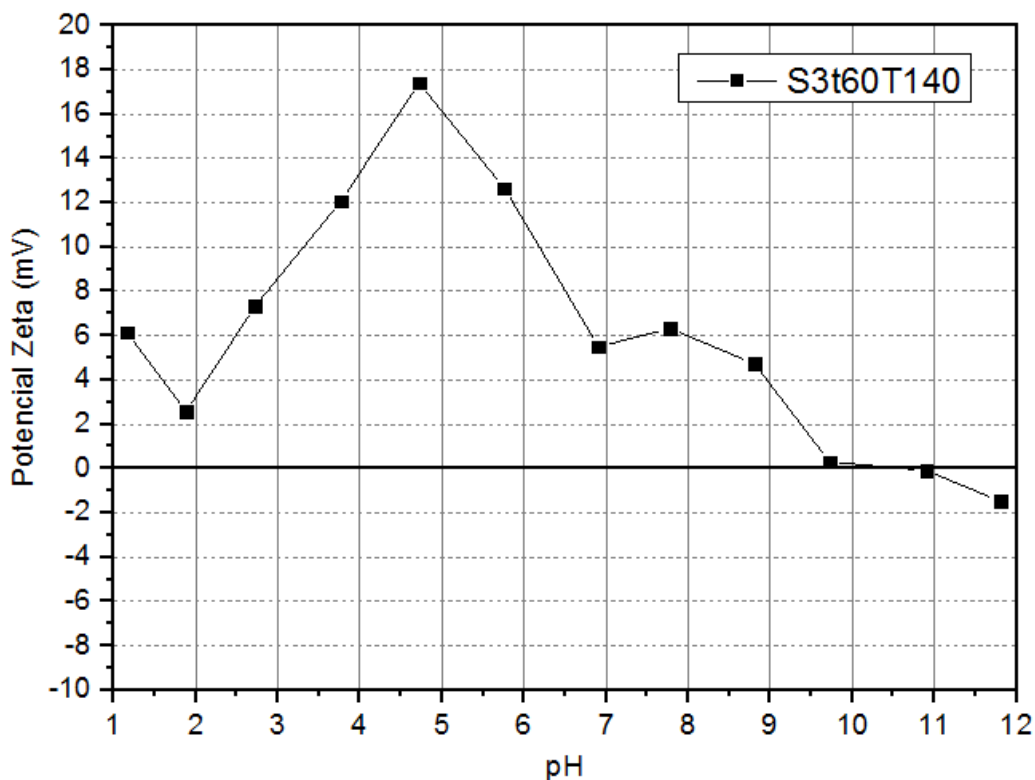


Figura 38 - Potencial Zeta da amostra S3t60T140 em função do pH do meio.

Fonte: Do autor

Analisando da Figura 38, pode-se observar que o material apresentou baixa estabilidade, em suspensão em toda a faixa de pH estudada, e uma predominância de carga superficial positiva, até o valor de pH em torno de 9,5, quando o foi atingido o ponto isoelétrico.

6.2 Ensaios de adsorção de íons Mn^{2+}

Conforme mencionado no item 5.2 deste trabalho, o estudo da adsorção do íon Mn^{2+} teve um caráter investigativo, por meio do qual inicialmente buscou-se a determinação de alguns parâmetros envolvidos na adsorção – como o melhor pH e a quantidade ideal de adsorvente – para, em seguida, realizar um estudo cinético e de isoterma de adsorção para as espécies envolvidas.

A zeólita NaP1-GIS (S3T140t60) foi a amostra estudada nos testes de adsorção. A sequência dos resultados é apresentada a seguir:

6.2.1 Ensaio de adsorção variando o pH

Os resultados do ensaio de adsorção de Mn^{2+} com a zeólita Na-P1 (GIS), considerando-se o efeito do pH, são apresentados na Tabela 5 e na Figura 39:

Tabela 5 - Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do pH.

pH	5	6	7	8
Adsorção (%)	86,54	92,32	94,04	100
Desvio padrão $\pm$ (%)	0,34	0,69	0,70	2,17

Fonte: Do autor

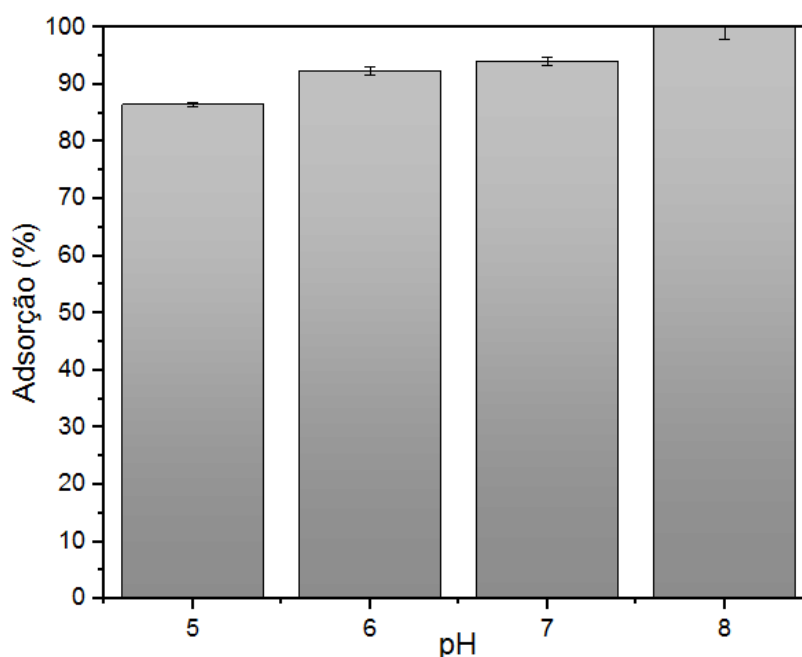


Figura 39 - Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do pH.

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, é evidente que o pH é um fator determinante na adsorção de íons metálicos como o Mn^{2+} . Nota-se que a adsorção foi mais expressiva em pHs mais básicos; sendo que em pH 8 apresentou uma eficiência de 100% para a remoção do cátion. Gonçalves *et. al.* (2019), realizaram um estudo de adsorção de Mn^{2+} utilizando partículas de SiO_2 como adsorvente. Ao realizar estudos variando-se pH, os autores verificaram a mesma tendência descrita no presente estudo. Isto

porque cargas superficiais negativas promovem maior atração de cátions, facilitando assim o processo de adsorção.

Nota-se ainda que a adsorção foi menor em pHs cuja carga superficial das partículas é maior. A isso atribui-se o efeito das cargas repulsivas uma vez que, tanto o íon quanto as partículas, apresentam cargas positivas nos pHs estudados. Adicionalmente, segundo Ishimine (2002) em meios ácidos e em ambientes redutores o manganês é extremamente solúvel e os íons H^+ competem com os cátions pelos sítios do adsorvente.

Mesmo diante da ação dessas forças repulsivas, a adsorção foi relativamente alta em toda a faixa de pH estudada. Acredita-se que o mecanismo de adsorção envolvido tenha sido o de troca iônica, por meio do qual íons Mn^{2+} passaram a ocupar espaços deixados por íons Na^+ na estrutura, de modo que o efeito das cargas repulsivas não fosse tão eloquente.

Se comparadas a adsorção do Mn^{2+} com a fisissorção de N_2 , das análises de área superficial BET, nota-se que o processo de adsorção do íon (troca iônica) foi maior, ou seja, o material adsorveu melhor o cátion que as moléculas do gás.

Valores de pH acima de 8 não foram testados devido a ocorrência de precipitação do Mn, conforme mencionado anteriormente; logo o pH 8 foi definido como o pH de estudo para as próximas análises.

6.2.2 Ensaio de adsorção variando a concentração de zeólitas (adsorvente)

Ajustando-se o pH da solução para 8, estudou-se na sequência a influência da quantidade de adsorvente na adsorção do íon Mn^{2+} . Os resultados do ensaio de adsorção em função da concentração de zeólitas Na-P1 (GIS) são apresentados na Tabela 6 e na Figura 40:

Tabela 6 - Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função a concentração de partículas.

Concentração de partículas (g/L)	0,5	1	1,5	2
Adsorção (%)	99,269	99,279	99,278	99,278
Desvio padrão $\pm$ (%)	0,000	$5,62 \cdot 10^{-04}$	$2,01 \cdot 10^{-03}$	$6,47 \cdot 10^{-04}$

Fonte: Do autor

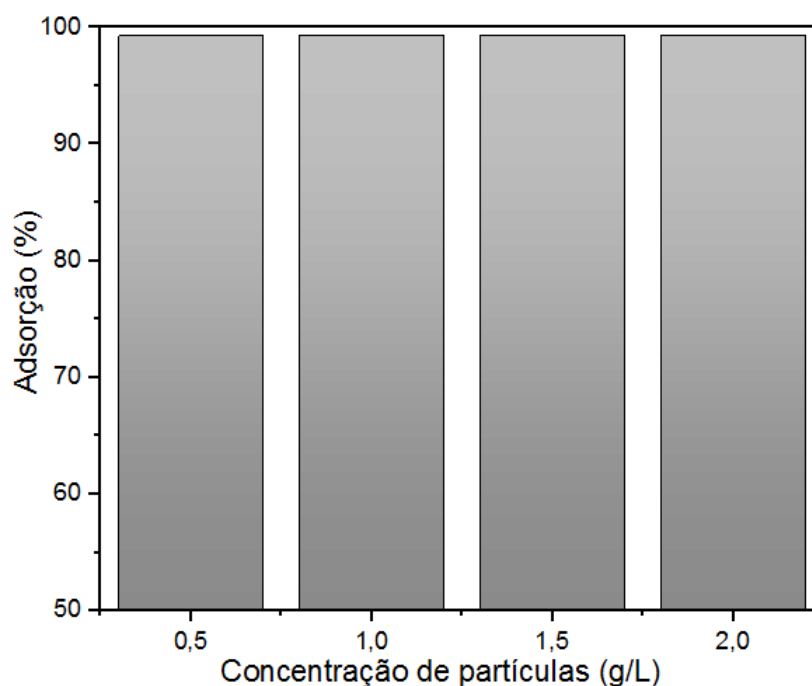


Figura 40 - Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função da concentração de adsorvente (zeólitas).

Fonte: Do autor

Conforme pode-se observar, a adsorção foi elevada mesmo com as quantidades menores de adsorvente, sendo que, considerando-se o desvio padrão, foi a mesma para as 3 últimas concentrações avaliadas.

Assim sendo, em termos do valor médio a concentração de 1g/L de zeólitas Na-P1 (GIS), em pH 8, resultou numa maior remoção de Mn^{2+} e, portanto, esta foi a concentração escolhida para a condução dos estudos cinético e de isoterma.

6.2.3 Ensaio de adsorção variando o tempo de contato (estudo cinético)

Ajustando-se o pH da solução para 8, e utilizando uma concentração de zeólitas de 1g/L, estudou-se na sequência a influência do tempo de contato entre as partículas e o Mn^{2+} em suspensão no processo de adsorção. Os resultados do ensaio de adsorção em função do tempo de contato são apresentados na Tabela 7 e na Figura 41:

Tabela 7 - Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do tempo de contato.

Tempo de contato (min.)	1	3	5	10	20	30	45	60
Adsorção (%)	85,04	94,02	97,54	95,53	97,67	98,81	99,15	99,19
Desvio padrão $\pm$ (%)	3,43	1,19	0,00	2,87	0,50	0,22	0,00	0,00

Fonte: Do autor

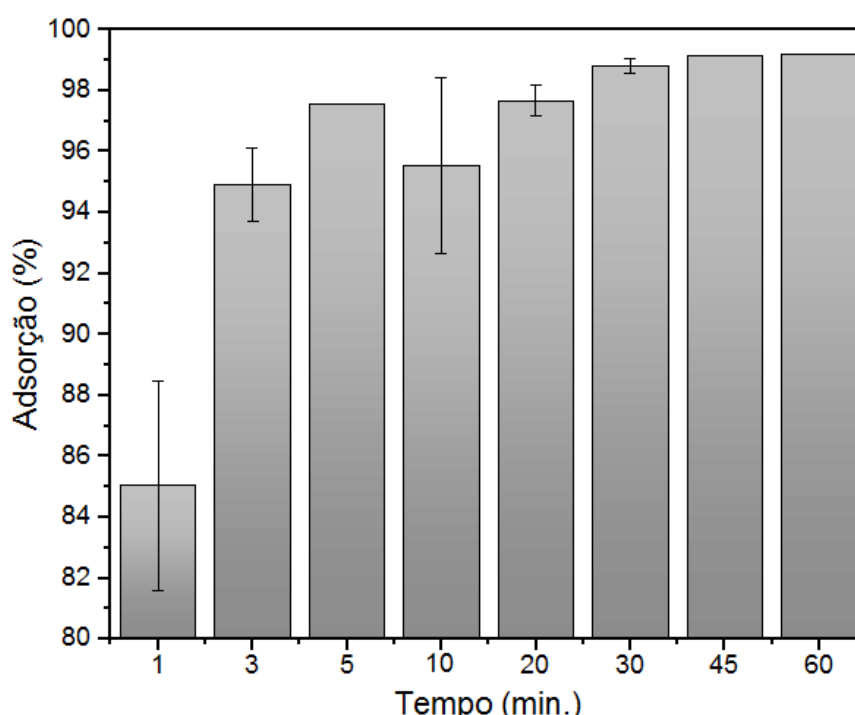


Figura 41 - Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função do tempo de contato.

Fonte: Do autor

Observa-se que o equilíbrio de adsorção/desorção foi atingido aos 30 minutos de contato, ou seja, após este tempo a porcentagem de remoção do íon Mn^{2+} permaneceu constante. No equilíbrio, a porcentagem de manganês removido do meio foi de $(98,81 \pm 0,22)\%$. Vale ressaltar que esses dados de equilíbrio se referem à uma concentração inicial de Mn^{2+} de 10mg/L, conforme mencionado no item 5.3 deste trabalho.

Analisando os dados da Tabela 7 e o gráfico da Figura 41 pode-se notar que a adsorção é rápida nos primeiros instantes de contato, e que a velocidade da adsorção diminui à medida que o tempo transcorre. Este fato pode ser explicado pela maior

disponibilidade de sítios no início do processo, que diminui ao longo do tempo à medida que o equilíbrio da troca iônica vai sendo atingido.

Esse comportamento reflete na forma da curva de adsorção (FIGURA 42), que apresenta um aumento nos instantes iniciais e é, em seguida, inclinada lentamente com o tempo até atingir um patamar horizontal no equilíbrio.

Para estudo da cinética de adsorção, os dados contidos no gráfico da Figura 41 podem ser transcritos em termos da capacidade de adsorção (q_t) versus o tempo. Considerando que a concentração inicial de Mn^{2+} foi de 10mg/L de solução e a concentração de zeólitas de 1g/L, tem-se a seguinte relação:

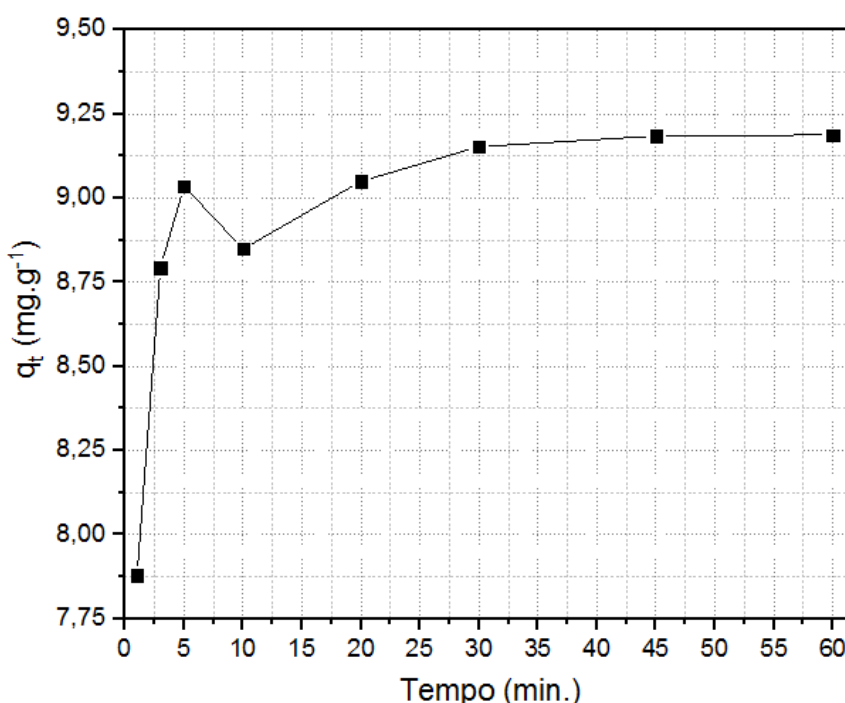


Figura 42 - Dados cinéticos da capacidade de adsorção de íons Mn^{2+} das zeólitas.

Fonte: Do autor

Com o objetivo explicar o mecanismo cinético da adsorção, esses dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (APÊNDICES A e B). As figuras 43 e 44 representam as respectivas curvas dos modelos ajustadas aos dados:

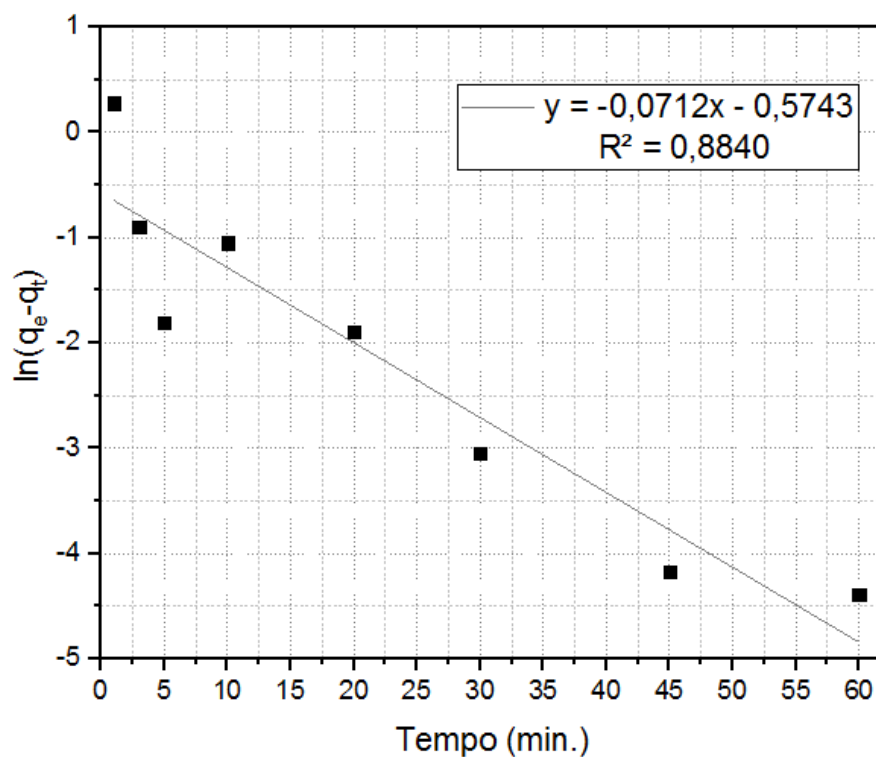


Figura 43 - Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

Fonte: Do autor

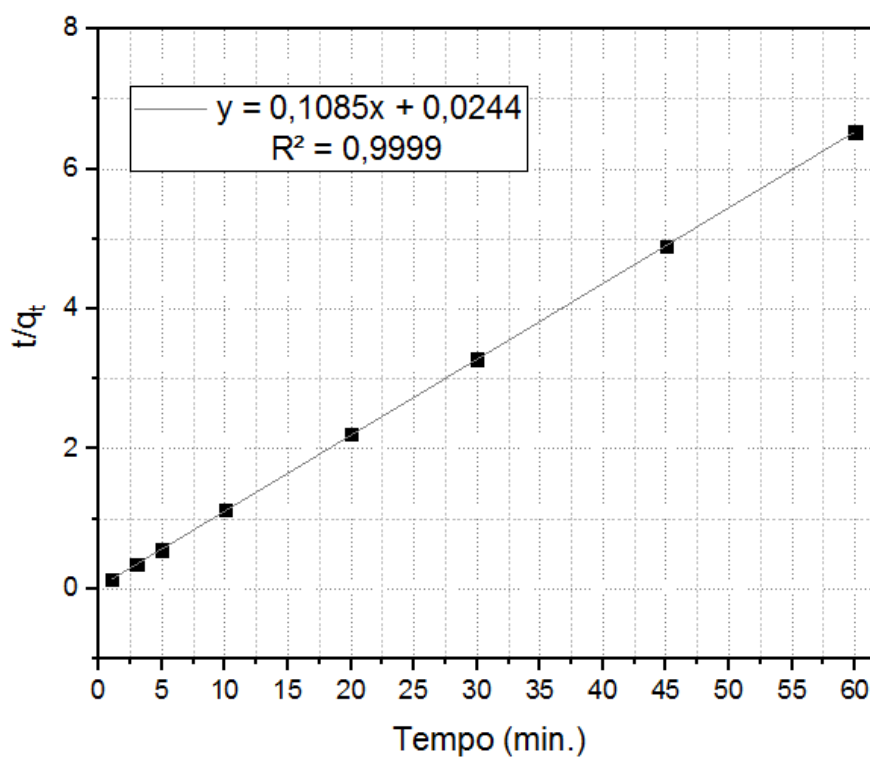


Figura 44 - Dados experimentais ajustados ao modelo cinético de pseudosegunda ordem.

Fonte: Do autor

Com base nos ajustes e na regressão linear, foi possível obter os valores de capacidade de adsorção teórica no equilíbrio (q_e) e as constante da taxa de adsorção (k_1 e k_2), segundo as Equações 4 e 7. Além disso, foi calculado o coeficiente de correlação (R^2) para cada um dos modelos. Esses dados encontram-se dispostos na Tabela 8:

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de Mn^{2+} utilizando zeólitas Na-P1 e seus respectivos coeficientes de correlação.

Modelo Cinético	q_e (mg.g ⁻¹)	k (min. ⁻¹)	R^2
Pseudoprimeira ordem (1)	-	0,0712	0,8840
Pseudosegunda ordem (2)	9,1266	0,4920	0,9999

Fonte: Do autor

Analizando o ajuste das retas e os coeficientes de correlação de cada modelo, percebe-se que o modelo cinético de pseudosegunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez que o valor de R^2 é o mais próximo de 1. Além disso, o valor de q_e calculado pelo método é bastante condizente com os dados experimentais (FIGURA 42). A capacidade de adsorção calculada pelo método foi de 9,13mg/g, enquanto que o valor experimental, considerando o equilíbrio atingido em 30 minutos, foi de 9,15mg/g.

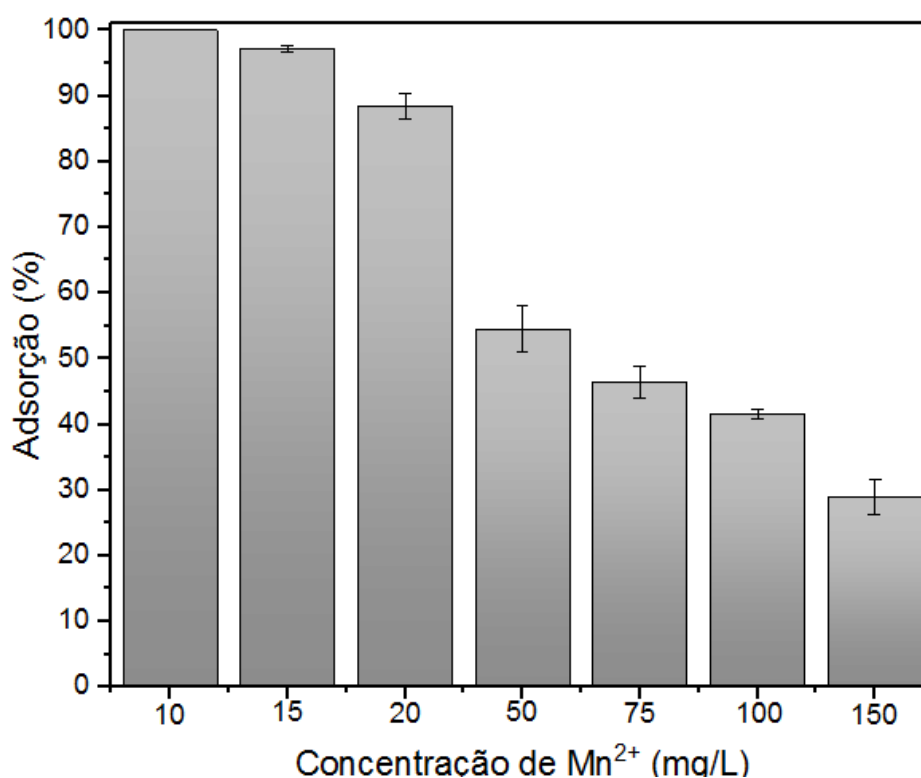
6.2.4 Ensaio de adsorção variando a concentração de Mn^{2+} (estudo de isoterma)

Ajustando-se o pH da solução para 8, utilizando uma concentração de zeólitas de 1g/L, e deixando as partículas em contato com a solução por 30 minutos (equilíbrio), estudou-se na sequência a influência da concentração de Mn^{2+} no processo de adsorção. Os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 9 e na Figura 45:

Tabela 9 - Porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função da concentração inicial de Mn^{2+} .

Concentração inicial de Mn^{2+} (mg/L)	10	15	20	50	75	100	150
Adsorção (%)	100,00	97,19	88,44	54,51	46,46	41,52	28,99
Massa adsorvida (mg)	10	14,58	17,69	27,25	34,85	41,52	43,48
Desvio padrão ($\pm$)	-	0,51	1,90	3,54	2,36	0,75	2,68

Fonte: Do autor

Figura 45 - Representação gráfica da porcentagem de remoção de íons Mn^{2+} em função da concentração inicial de Mn^{2+} .

Fonte: Do autor

Analisando os dados da Tabela 9 e o gráfico da Figura 45 nota-se que a adsorção tem uma eficiência maior na remoção do íon para concentrações mais baixas e que essa eficiência diminui com o aumento da concentração de Mn^{2+} disperso na solução. Este fato pode ser explicado pela ocupação dos sítios disponíveis no adsorvente, sendo que a partir do momento que todos os sítios estão ocupados fica impossibilitada a adsorção em monocamadas.

Esse comportamento reflete na forma da isoterma de adsorção (FIGURA 46), que apresenta um formato côncavo em relação ao eixo da concentração inicial de

Mn^{2+} . Este formato indica que, após a saturação da superfície, o adsorbato passa a ter mais afinidade com a fase líquida do que com as moléculas já adsorvidas.

Para explicar o processo da adsorção de Mn^{2+} na zeólita fez-se um estudo de isoterma de adsorção. Os dados experimentais contidos no gráfico da Figura 45 foram transcritos em termos da quantidade de Mn^{2+} adsorvida por unidade de massa de zeólita (q_t) versus a concentração de Mn^{2+} restante na solução após o equilíbrio (C_e), expressos no gráfico da isoterma de adsorção:

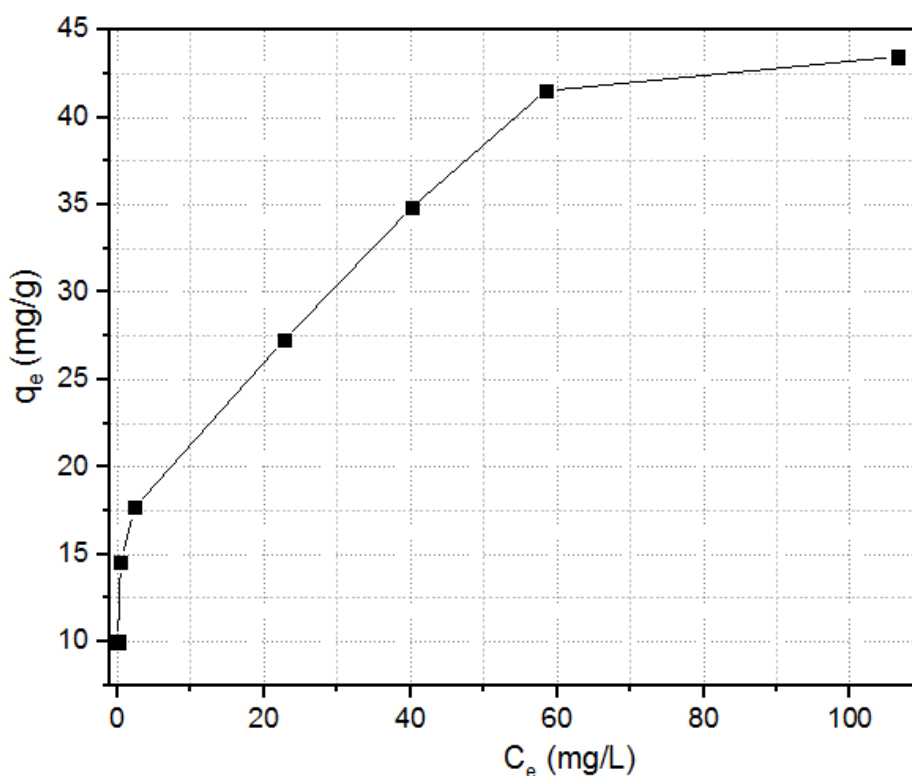


Figura 46 - Dados experimentais da isoterma de adsorção de íons Mn^{2+} utilizando zeólitas Na-P1 como adsorvente.

Fonte: Do autor

Nota-se, pela Figura 46, que a isoterma de fato apresenta um formato côncavo que, segundo McCabe *et al.* (1993), significa que a adsorção é *altamente favorável*, ou seja, grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de adsorbato. No caso, a quantidade em massa de manganês retida por unidade de massa de zeólita foi quase que total para as concentrações mais baixas do íon (C_e próximo de 0). De acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960) a isoterma obtida é do tipo H (*high affinity*), indicando alta afinidade entre as espécies (adsorbato e

adsorvente). A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é encontrado.

Para melhor descrever o mecanismo de adsorção envolvido, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich (APÊNDICES C e D). Os gráficos das Figuras 47 e 48 apresentam os respectivos modelos ajustados:

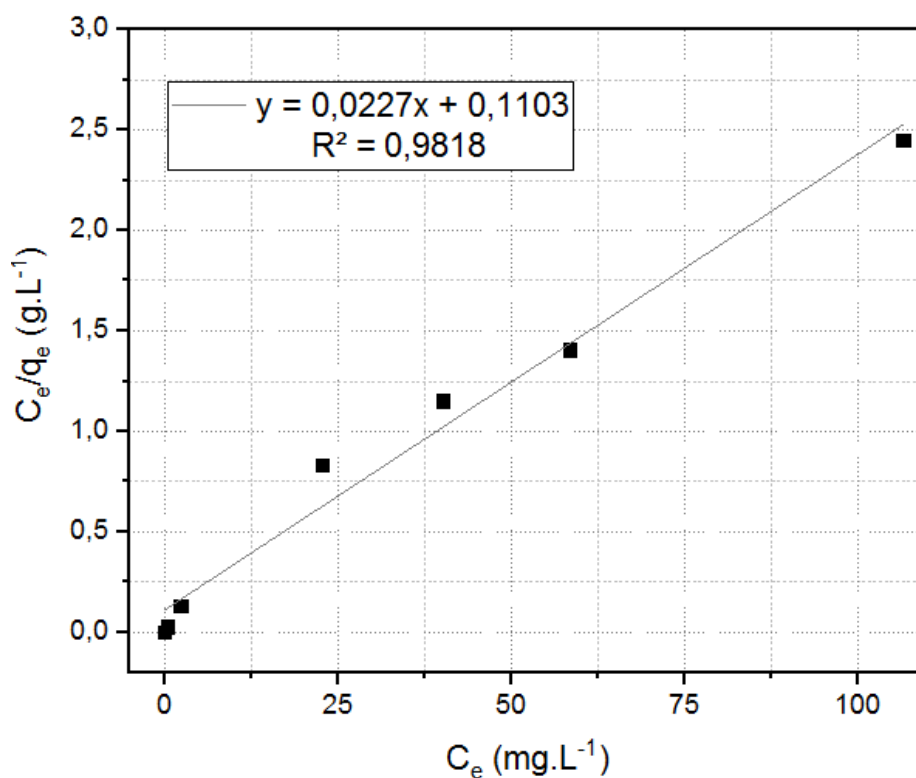


Figura 47 - Dados experimentais ajustados ao modelo de Langmuir.
Fonte: Do autor

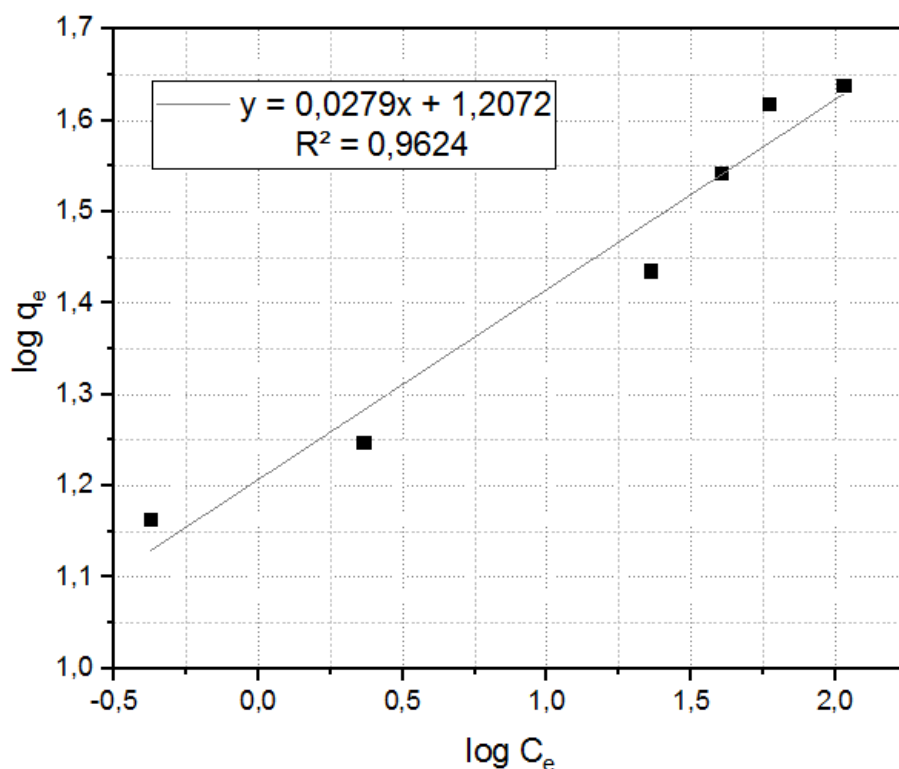


Figura 48 - Dados experimentais ajustados ao modelo de Freundlich.
Fonte: Do autor

Com base nos ajustes e na regressão linear, foi possível obter os valores dos parâmetros de Langmuir e Freundlich, segundo as Equações 9 e 12. Além disso, foi calculado o coeficiente de correlação (R^2) para cada um dos modelos. Esses dados encontram-se dispostos na Tabela 10 que segue:

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para adsorção de Mn^{2+} utilizando zeólitas Na-P1 e seus respectivos coeficientes de correlação.

Modelo	Parâmetro
Langmuir	$q_{\max} = 44,053 \text{ (mg/g)}$
	$K_L = 0,206 \text{ (L/mg)}$
	$R_L = 0,031 \text{ a } 0,327$
	$R^2 = 0,9818$
Freundlich	$n = 35,842$
	$K_F = 16,114 \text{ (mg/g).(L/mg)}$
	$R^2 = 0,9624$

Fonte: Do autor

Analisando o ajuste das retas e os coeficientes de correlação de cada modelo, percebe-se que o modelo de Langmuir melhor descreveu o processo sendo que o valor de R^2 calculado foi o mais próximo de 1 ($R^2 = 0,9818$). Além disso, o valor de $q_{\max}$ calculado pelo método é condizente com os dados experimentais (Figura 46). A capacidade de adsorção máxima calculada pelo método foi de 44,05mg/g, enquanto que o valor experimental observado foi em torno de 43mg/g.

Vale ressaltar que os valores de R_L calculados indicam que a adsorção é favorável, ou seja, o íon Mn^{2+} prefere à superfície da fase sólida (zeólita) à fase líquida (APÊNDICE C).

Por fim, o material sintetizado no presente trabalho apresentou propriedades de superfície semelhantes à reportada na literatura para a zeólita Na-P1, com poros suficientemente grandes para acomodar íons metálicos, o que permitiu a obtenção de resultados satisfatórios no estudo de adsorção de íons Mn^{2+} .

7 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que a síntese de zeólitas, assistida por micro-ondas e utilizando dióxido de silício cristalino como fonte precursora de sílica, nas condições de síntese aplicadas, não produziu zeólitas puras e cristalinas. Os produtos foram, em geral, predominantemente a sílica (sem reagir) com algumas zeólitas malformadas, como uma impureza minoritária.

Ao utilizar sílica amorfa como fonte precursora, houve formação de zeólita Na-P1 (GIS), com um tratamento hidrotermal sob micro-ondas de 60 minutos à 140°C. Este foi o produto que apresentou as melhores propriedades de área superficial BET e volume de poros, além de alta cristalinidade.

Quanto a adsorção do íon Mn^{2+} , verificou-se que o melhor pH foi 8. Nesse pH, a carga superficial das partículas revelada por análise de ZP é menor que para pHs mais ácidos, o que diminui o efeito de forças repulsivas entre as espécies, facilitando a adsorção.

O modelo cinético que melhor se ajustou ao processo foi o de pseudosegunda ordem, sendo o equilíbrio atingido em 30 min. de contato entre as espécies, para uma concentração inicial de Mn^{2+} de 10mg/L e de zeólitas 1g/L, com adsorção de cerca de 99% do adsorbato.

A isoterma de adsorção se ajustou ao modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamadas e alta afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. A capacidade de adsorção máxima calculada pelo método foi de 44,05mg/g, enquanto que o valor experimental observado foi em torno de 43mg/g.

Em suma, conclui-se que o aquecimento por micro-ondas é uma técnica de síntese útil no sentido de formar zeólitas em tempos bastante inferiores aos dos métodos tradicionais, haja visto que a estrutura GIS foi obtida em apenas 60 minutos.

Diante dos resultados, entende-se que é essencial manter o controle minucioso de vários parâmetros de síntese quando se almeja uma estrutura zeolítica específica.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Continuação dos estudos para a obtenção de zeólitas utilizando a sílica cristalina como reagente precursor;
- b) Estudo termodinâmico da adsorção do íon Mn^{2+} nas zeólitas;
- c) Estudo da adsorção de outros íons metálicos nas zeólitas.

REFERÊNCIAS

- ACORSI, M.; PENHA, F.; PERGHER, S. Obtenção de zeólita P a partir de caulins para futuro emprego como dessecante. In: *Encontro de Química da Região Sul 16.*, 2008
- ADAMS, C. J. et al. Zeolite map: The new detergent zeolite, *Elsevier Science*. v. 105, Amsterdam, p. 1667–1674, 1997
- ALBERT, B. R.; CHEETHAM, A. K.; ADAMS, C. J. Investigations on P zeolites: Synthesis and structure of the gismondine analogue, highly crystalline low-silica CaP. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 127-132, 1997
- ATKINS, P.; PAULA, J. D. *Físico-Química*. Vol. 2 Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008
- BARQUIST, K.; LARSEN, S. C. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 130, n. 1-3 p. 197, 2010
- BARRER, R. M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites, *Academic Press Inc.*, London, 1982
- BETTI, C. et al. Gismondine under HP: Deformation mechanism and re-organization of the extra-framework species. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 103, p. 190-209, 2007
- BRASIL, *Resolução CONAMA nº 357* de 17 de março de 2005. Classificação de águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Seção 2. Publicado no D.O.U n. 053 de 18 de março de 2005, p. 58-63, Brasília, 2005.
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. *Jhon Wiley & sons Inc*. 3. ed. Print Edition, p. 784, 1974
- BRUNAUER, S.; EMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* v. 60, p. 309-319, 1938
- CEM®. *Microwave Digestion System*. Disponpivel em: < <http://cem.com/mars-6>> Acesso em: 25 de Out. 2018
- CHAOUATI, N.; SOUALAH, A.; CHATER, M. Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation. *C. R. Chim.*, v. 16, n. 3 p. 222, 2013
- CHAVES, T. F. et al. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 161 67, 2012
- CHAVES, T. F. *Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais manométricos*. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010

CIPRIANI, M. *Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio*. 2002. 360f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002

CUNDY, C. A.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporus and Mesoporus Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, 2005

DE AGUIAR, M. R. P. A.; NOVAES, A C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN J. *Minerais Constituintes das Rochas: Uma introdução*. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008

DORNELLAS, M. A. et al. Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, *Revista Tecnológica*, Ed especial, p. 65-72, 2000

DUFFUS, J. H. Heavy Metals: a meaningless term. *Pure and Applied Chemistry, Research*, Triangle Park, NYC, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002

ELEMEN, S. et al. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes and Pigments*, v. 95, n. 1, p. 102–111, 2012

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA – EMBRAPA *Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura*. Portal Embrapa, 2002

FAGHIHIAN, H.; GODAZANDEHA, N. Syntesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite. *Journal of Porous Materials*, v. 16, n.3, p. 331-335, 2009

FARIAS, E. M. Adsorção de manganês com a utilização de zeólita Y para tratamento de efluentes provenientes de mineração. 2014. 59f. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2014

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FERNANDES, R. *Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. 2005. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005

FERRARI, C. R. *Avaliação de efeitos ambientais de efluentes radioativos de mineração de urânio sobre as características físicas, químicas e diversidade da Comunidade Zooplânctônica na Unidade de Tratamento de Minérios, Represa Ribeirão das Antas e Represa Bortolan, Poços de Caldas (MG)*. 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010

FERRET, L. S. et al. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal. *In: International Ash Utilization Symposium: 1999. Proceedings of the International Ash Utilization Symposium*, 1999

FIRST, E. L.; HASAN, M.; LOUDAS, C. A. *AICHE J.*, v. 60, p 1767–1785, 2014

FISCHER, M.; BELL, R. G. *J. Phys. Chem.*, v. 117, p. 17099–17110, 2013

FOGLER, S. C. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2002

FORTUNY, M. et al, *Química Nova* 31 p. 1553, 2008

FRANCO, M. *Reações de carbocátions em zeólitas: rearranjo dos íons biciclobutônio e bornila*. 2008. 215f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008

FULVIO, P. F. *Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Anion: Exchange Inorganic/Organic Hybrid Resins for Radionuclide Separation*, Kent State University, 2009.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. 3. ed. Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 1960

GISMONDI, C.G. Osservazioni sopra alcuni fossili particolari de' contorni di Roma. *Giornale Enciclopedico di Napoli*, v. 2, p. 3-15, 1817

GOEL, S. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Metal Clusters Encapsulated within Small-Pore (SOD, GIS, ANA) Zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, Washington DC, 2012

GONÇALVES, P. et al. Evaluation of the Mn(II) adsorption potential of SiO₂ obtained by different wet chemical methods. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, p. 1-9, 2019

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. *Qnesc*, v. 1, 2001.

GUINET, M; RIBEIRO, F. R. *Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian, 255f., 2004.

HANSEN, S. et al. On the crystal chemistry of NaP zeolites. *Zeolites*, v. 13, n. 4, p. 276-280, 1993

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, v. 29, n. 2, p. 189–232, 1999

HTUN, M. M. H.; HTAY, M. M.; LWIN, M. Z. Preparation of Zeolite (NaX, Faujasite) from Pure Silica and Alumina Sources. In: *International Conference on Chemical Processes and Environmental issues* p. 15, 2012.

HUNTER, R. J. Zeta Potential In Colloid Science: Principles and Applications. Sydney: *Academic Press*, 1981.

HUO, Z. et al. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012

IBRAM, Guia para o Planejamento do Fechamento de Mina. 1. ed. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 224 p. 2013.

IBRAM, Relatório Anual de Atividades: junho de 2017 – junho 2018. 1. ed. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 40p. 2018

INB. *INB Caldas – Unidade de Tratamento de Minérios*. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/A-INB/Onde-estamos/Caldas>>. Acesso em: 25 de mar. 2019

ISHIMINE V. Avaliação hidrogeológica e hidrogeoquímica em área contaminada por manganês na região de Suzano, SP. 2002. 98f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002

IZA. International Zeolite Association. Disponível em: <<http://www.iza-online.org>> Acesso em: 12 de Jan. 2018.

JANSEN, J.C. et al. In *Synthesis of Microporous Materials Vol. 1: Molecular Sieves*, OCCELI, M.C. and ROBSON, H. (Eds.), v. 1, p. 507–521, New York, 1982

KAWAI, T. Adsorption characteristics of polyvinyl alcohols on modified zeolites. *Colloid Polym. Sci.*, v. 292, n.2, p. 533, 2014

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B., Introduction to Microwave Sample Preparation, *ACS Prof. Ref. Book*, Washington D.C., p. 93, 1988

KLEIN, C.; DUTROW, B. *Manual de Ciência dos Minerais*. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012

KOMARMENI, S.; ROY, R.; LI Q. H., *Mater. Res. Bull.* v. 27 p. 1393, 1992

KRISTMANNSDÓTTIR, H; TÓMASSON, J. Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. *Zeolite* 76, Tucson, Arizona, 1978

KURNIAWANT, T. A.; CHANG, G. Y. S.; LO, W; BABEL, S. Comparacions of low cost absorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of Total Enviroment*, p. 409-426, 2006

LACERDA, L. V. *Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS*. 2015. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898

LICHT, O. A. B. A. *Geoquímica elementar na questão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis a prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná*. 2001. 194f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino da Química. *Química Nova na Escola*, v. 33, n.4, 2011

LOVETT, R. J. Removal of manganese from acid mine drainage, *Journal of Environmental Quality*, v. 26, n. 4, p. 1017-1024, 1997

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 885, 2001

LUZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. *Rochas & minerais industriais: usos e especificações*. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 867, 2008

LYEW, D.; SHEPPARD, J. Use of conductivity to monitor the treatment of acid mine drainage by sulfate-reducing bacteria. *Water Research* v. 35 n.8, 2001

MAMBA, B. B.; DLAMINI, N. P.; NYEMBE, D. W.; MULABA-BAFUBIANDI, A. F. Metal adsorption capabilities of clinoptilolite and selected strains of bacteria. *Physic and Chemistry of the Earth*, p. 830-840, 2009

MARTUCCI, A. et al. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 148, n. 1, p. 174, 2012

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 2001

MASOUDIAN, S. K.; SADIGHI, S.; ALI, A. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 8, p. 54-60, 2013

MCCABE, W.L. et. al. *Units operations of chemical engineering*. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. Atlas of zeolite structure types. *Zeolites*, v. 17, 1996

MINDAT. Zeolite group. Disponível em: <www.mindat.org/min-4395.html> Acesso em: 21 de Mai. 2019

MINTOVA, S. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 3. ed. IZA: Caen, France, 2016

MINTOVA, S.; GILSON, J. P.; VALTCHEV, V. Advances in nanosized zeolites. *Nanoscale*, v. 5, n.15, 2013

MOGICA, E.; PEDRAZA, F.; HERNÁNDEZ, F. Obención de Zeólita Tipo-P a partir de Ceniza de Carbón Mineral. *Journal of the Mexican Chemical Society*, Distrito Federal, México, v. 42, n. 4, p. 186-188, 1988

MOLINER, M. MARTÍNEZ, C; CORMA, A. *Chem. Mater.*, v. 26, p. 246–258, 2014

MORAIS, M. R. C. *Estudo do desenvolvimento de processo da zeólita P: aplicação como adsorvente na secagem de ar*. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011

MORAIS, M. R. C. et al. Síntese de zeólita P utilizando como precursor rejeito de caulim da região amazônica: Aplicação como adsorvente na secagem de gases. In: *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 29 de maio a 01 de junho de 2011, Porto de Galinhas, 2011

MOREIRA, S. A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

MUNIZ, D. H. F.; FILHO, E. C. O. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1/2, p. 83-100, 2006

MUSETTI, H. C. *Síntese de zeólita FAU e obtenção de composto magnético: funcionalização de superfície e adsorção de poluentes em meio aquoso*. 2016. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2016

NASCIMENTO *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014

NÓBREGA, F. A.; LIMA, H. M.; LEITE, A. L. Análise de Múltiplas variáveis no fechamento de mina: estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais. *Rev. Esc. Minas*, v. 60, n. 2, Ouro Preto, 2008

OLEKSIK, M. D. et al. Synthesis Strategies for Ultrastable Zeolite GIS Polymorphs as Sorbents for Selective Separations. *Chemistry European Journal*, v. 22, p. 16078-16088, 2016

OLIVEIRA, A. P.; LUZ, A. B. Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, (Série Tecnologia Ambiental, 24) 36 p. 2001

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

PAPROCKI A. *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina*. 2009. 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009

PERUZZO L. C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. 2003. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003

PINO, G. A. H. *Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de coco verde*. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005

PLANT, J. A.; RAISWELL, R. Principles o environmental geochemistry. In: THORNTHON, I. *Applied Environmental Geochemistry*. London: Academic Press, p. 1-38, 1983

PRODINGER, S. et al. *New J. Chem.* v. 40, p. 4375–4385, 2016

QUEIROZ, J. P. L. *Remoção de manganês de águas e efluentes por precipitação*. 2013. 108. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013

QUEROL, X. et al. A Fast Method For Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, n. 9, p. 2527, 1997

QUEROL, X. et al. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale: Example of potential environmental applications. *Fuel*, v. 80, p. 857-865, 2001

QUEROL, X. et al. Synthesis of Zeolites by Alkaline Activation of Ferro-Aluminous Fly-Ash. *Fuel*, v. 74, n. 8, p. 1226-1231, 1995

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. Zeólitas Naturais. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 889-915, 2008

RIBEIRO, L. G. G.; ROLIM, N. D. Planeta água de quem e para quem: uma análise da água doce como direito fundamental e sua valoração mercadológica. *Revista Direito Ambiental e Sociedade*, v. 7, n. 1, p. 7-33, 2017

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl. Clay Sci.*, v. 99, p. 83-84, 2013

ROCHA, R. A.; AFONSO, J. C. Elemento Químico: manganês. *Química Nova na Escola*, v. 34, n. 2, p. 103-105, 2012

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. SING; K. Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications, *Academic Press*, London, p. 166-168, 1999

ROUSSY, G.; CHENOT, P.; J. *Phys. Chem.*, v. 85, p. 2199–2203, US, 1981.

SALOMONS, W.; FOSTER, U. Metals in the hydrocycle. Springer: Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 349p.1984

SALVADOR, G. *Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio*. 2009. 40f. Relatório de Estágio – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009

SANHUEZA, V.; KELM, U.; ALFARO, G. Síntesis de zeolita NaP-GIS, con diferentes morfologías, a partir de dos diatomitas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Concepción, Chile, v. 10, n. 1, p. 117-123, 2011

SANSEVERINO A. M., *Química Nova* v. 25 p. 660, 2002

SANTOS, A. V. et al. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos: Características, Propriedades e Aplicações. *Qnesc*. v. 38, n.1, p. 4-11, 2016

SANTOS, O. S. H. *Reciclagem de um resíduo proveniente do beneficiamento de minério de manganês*. 2013. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013

SIMÕES A. N. *Síntese de Zeólita Y via tratamento hidrotérmico convencional e assistido por micro-ondas*. 2011. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande - PB, Campina Grande, 2011

SIMÕES, A. et al. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. *REMAP*, v. 6, p. 35, 2011

SIMÕES, A. et al. Influence of temperature on the hydrothermal synthesis of zeolite Y obtained by microwave. *Cerâmica*, v. 58 p. 444, 2012

SIMSEK, E. B.; OZDEMIR, E.; BEKER, U. Process Optimization for Arsenic Adsorption onto Natural Zeolite Incorporating Metal Oxides by Response Surface Methodology. *Water Air and Soil Poll.*, 2013

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. *Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials*. School of Chemistry, University of Exeter, p. 773-782, 2004

SMART, L.; MOORE, E. *Solid State Chemistry: An Introduction*. 1. ed. Chapman and Hall, 1982

SUKSABYE, et al. Column Study of Chromium(VI) Adsorption From Electroplating Industry by Coconut Coir Pith. *Journal of hazardous materials*, v. 160, n.1 p. 56-62, 2008

TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Characterization. In: *Conference on Advanced Materials and Nanotechnology*, 2011

UMAÑA, J. C. *Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termeléctricas de carbon*. 2002. 254f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas e Recursos Naturais) Universid. UPC Espanha, Barcelona, 2002

VAUGHAN, D. E. W. The Synthesis and Manofature of zeolites. *Chem. Eng. Prog.*, v. 84, n. 2, 1988

WANG, et al. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containg heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 127-136, 2009

WANG, Y. et al. Synthesis of magadiite using a natural diatomite material. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 1894-1898, 2007

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, n. 1, p. 175, 2000

ZHAO, J.; CUNDY, C.; DWYER, J. Stududy pf Surfaces Science. *Catal.*, v. 105, p. 181–187, 1997

ZHAO, J.; YAN, W., Microwave-assisted Inorganic Syntheses. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. p. 173-195, 2011

ZHDANOV, S. P.; KHVOSCHEV, S. S.; KEOKTISTOVA, N. N. *Synthetic Zeolites: Crystalization*. 1. ed. Gordon and Breach Science: v.1, 296p., 1990

APÊNDICE A – MODELO CINÉTICO DE PSEUDOPRIMEIRA ORDEM

A cinética de adsorção de um sistema pode ser analisada de maneira simples, através da equação de Lagergren de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, dada pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3),$$

onde:

k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e;
 q_e e q_t são as quantidades de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg/g).

Integrando-se a Equação 3 e aplicando-se as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$, obtém-se a Equação 4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4).$$

O valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t .

Este modelo parte do princípio de que a velocidade de remoção do adsorbato ao longo do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no adsorvente (LAGERGREN, 1898).

APÊNDICE B – MODELO CINÉTICO DE PSEUDOSEGUNDA ORDEM

O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay (1999) e pode ser expresso de acordo com a Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5),$$

onde:

k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mg.min) e;
 q_e e q_t são as quantidades de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg/g).

Integrando a Equação 5, similarmente à Equação 3, obtém-se a Equação 6:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6).$$

Linearizando a Equação 6, têm-se a Equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7).$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico $\frac{t}{q_t}$ versus t . Se o modelo cinético de pseudosegunda ordem for aplicável, a plotagem de $\frac{t}{q_t}$ versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

Este modelo considera que a velocidade de adsorção depende da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, além disso, esse modelo essencialmente envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

APÊNDICE C – ISOTERMA DE LANGMUIR

Em 1916 Langmuir propôs um modelo bastante simples para prever o grau de adsorção de um gás na superfície do carvão ativado. Segundo Pino (2005), esse modelo pode ser aplicado a processos de adsorção envolvendo outras espécies e considera implicitamente que:

- 1) A superfície contém um número fixo de sítios de adsorção;
- 2) As espécies adsorvidas não interagem entre si;
- 3) A adsorção é limitada à monocamada;
- 4) A energia de adsorção de cada sítio independe da ocorrência de adsorção nos sítios vizinhos, sendo idêntica para todos os sítios;
- 5) A adsorção é reversível.

Ou seja, a isoterma de Langmuir descreve a adsorção em sítios homogêneos de um adsorvente, em monocamadas. Feitas essas considerações, o modelo pode ser descrito da seguinte maneira (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8),$$

onde:

q é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg ou L/mmol);

e C_e é a concentração de adsorbato na solução quando em equilíbrio (mg/L).

A Equação 8 é conhecida como Equação de Langmuir e considera que a atividade dos sítios é proporcional à sua concentração e que o número total de sítios é constante.

Os valores de q_{max} e K_L podem ser determinados graficamente linearizando-se a Equação 8 da seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (9).$$

A representação gráfica de $\frac{C}{q}$ versus C é uma função de primeira ordem (linear), cujo coeficiente angular é dado por $\frac{1}{q_{\max}}$ e o coeficiente linear (interseção com o eixo $\frac{C}{q}$) é igual a $\frac{1}{(q_{\max} \cdot K_L)}$.

Por fim, através dos parâmetros da reta tracejada pode-se obter o valor de $q_{\max}$, que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se monocamada e, a partir desse valor, calcular o valor da constante de adsorção K_L para o sistema.

A partir do modelo de Langmuir também pode-se calcular o fator de separação (R_L), que é obtido a partir dos resultados de $q_{\max}$ e K_L , como mostra a Equação (10) (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (10),$$

onde:

C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg/L).

A partir de R_L é possível descrever o processo de adsorção: Se $R_L > 1$ o adsorbato apresenta maior afinidade em relação à fase líquida que à sólida; Se $0 < R_L < 1$ o adsorbato prefere a fase sólida à fase líquida, portanto a adsorção é favorável; Quando $R_L = 1$ a isoterma é linear, ou seja, a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e quando $R_L = 0$ o processo é irreversível (ELEMEN *et al.*, 2012).

APÊNDICE D – ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich, a qual é uma formulação empírica, descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, assim sendo, assume adsorção em multicamadas. Essa isoterma sugere que a concentração de soluto na superfície do adsorvente aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução (SUKSABYE *et. al.*, 2008).

A Isoterma de Freundlich é dada por:

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11),$$

onde:

q é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);

C_e é a concentração de adsorbato na solução quando em equilíbrio (mg/L) e;

K_F e n são constantes experimentais;

K_F indica a capacidade de adsorção do adsorvente e n o efeito da concentração na capacidade de adsorção, ou seja, a intensidade da adsorção (SALVADOR, 2009).

A Equação 11 pode ser linearizada, tomando o logaritmo dos dois lados:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12).$$

Assim, os valores de K_F e n podem ser obtidos a partir de regressão linear, através de um gráfico de q versus $\log C_e$ que terá um coeficiente angular igual a $\frac{1}{n}$ e um intercepto em $\log K_F$ (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Um fato que deve ser considerado quando este modelo for ajustado aos dados experimentais é que a equação é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção em faixas de concentração elevadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).