

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

TAYANE DE SOUSA COSTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITA PARA ADSORÇÃO
DOS ÍONS Mn E Zn EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**POÇOS DE CALDAS/MG
2024**

TAYANE DE SOUSA COSTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITA PARA ADSORÇÃO
DOS ÍONS Mn E Zn EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela 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
2024**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Costa, Tayane de Sousa.

Síntese, caracterização e aplicação de zeólita para adsorção dos íons Mn e Zn em solução aquosa / Tayane de Sousa Costa. - Poços de Caldas, MG, 2024.

92 f. : il. -

Orientador(a): Tânia Regina Girdali Andrade.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. zeólita. 2. Adsorção. 3. Manganês. 4. zinco. I. Girdali Andrade, Tânia Regina, orient. II. Título.

TAYANE DE SOUSA COSTA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITA PARA ADSORÇÃO DOS ÍONS MN E ZN EM SOLUÇÃO AQUOSA

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em: 30 de julho de 2024.

Profa. Dra. Tania Regina Giraldi Andrade
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Carolina Del Roveri
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Dra. Elaine Cristina Paris
Instituição: Embrapa Instrumentação



Documento assinado eletronicamente por **Tania Regina Giraldi Andrade, Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais**, em 02/08/2024, às 13:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1299606** e o código CRC **5BA6796E**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero expressar minha gratidão a Deus, por me conceder saúde, força, paciência e sabedoria para enfrentar os desafios ao longo desta jornada. Sem Tua graça, este trabalho não teria sido possível.

Agradeço ao meu noivo e melhor amigo Mateus, aos meus pais Nilma e Eraldo, familiares e colegas, pelo seu amor, incentivo e apoio incondicionais ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Sem o apoio de vocês, eu não teria alcançado esta conquista.

Também expresso minha gratidão a minha orientadora Doutora Tânia Regina Giraldi, por seu apoio, paciência e dedicação ao longo desse projeto. Suas orientações foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu amadurecimento como pesquisadora. Obrigada por ter me corrigido, me motivado e me dado o precioso exemplo de como ser uma ótima profissional e amiga.

Obrigada aos membros da banca examinadora, por dedicarem seu tempo e expertise na análise deste trabalho e por suas contribuições e a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho e para o meu crescimento acadêmico ao longo deste período, em especial ao Allef, às alunas de IC, Maria Fernanda e Talya e aos técnicos da UNIFAL-MG *campus* de Poços de Caldas, que muito contribuíram com trocas de experiências e realizações de experimentos. O apoio de vocês, foi fundamental para o progresso deste trabalho.

Por fim, agradeço à UNIFAL-MG - UNIFEI, ao CNPq e à EMBRAPA que tornaram possível este trabalho.

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

RESUMO

É grande a atenção ao que diz respeito à poluição dos recursos hídricos por contaminantes inorgânicos, principalmente envolvendo a atividade industrial e nesse contexto cresce o interesse no desenvolvimento de metodologias de tratamento que promovam a remoção dessas substâncias do meio aquoso. A adsorção é uma promissora alternativa para a descontaminação de efluentes contendo íons metálicos, e as zeólitas por sua vez têm demonstrado bom desempenho neste papel. Neste trabalho, buscou-se sintetizar zeólitas pelo método sol-gel, seguido por tratamento hidrotérmico sob radiação micro-ondas, para posteriormente avaliar a capacidade de adsorção de íons metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} do material sintetizado. As tentativas de síntese envolveram variações nos parâmetros de processo, mas não resultaram na formação das zeólitas, conforme confirmado pela ausência de picos cristalinos nos resultados de DRX. Foi portanto, utilizada a zeólita comercial tipo LTA, a qual foi caracterizada e aplicada em adsorção dos íons metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa. Os resultados das análises revelaram que a zeólita comercial estudada possui uma estrutura cristalina bem definida, confirmada por DRX. Por microscopia eletrônica de varredura, observou-se partículas com morfologia cúbica e tamanho médio de 5 μm . O resultado de FTIR revelou a presença de ligações Si-O típicas de aluminossilicatos. Além disso, a isoterma de adsorção de nitrogênio demonstrou um perfil tipo II, indicativo de uma estrutura mesoporosa a macroporosa. O potencial zeta medido foi de -45,0 mV, sugerindo uma carga superficial altamente negativa em meio aquoso, o que é favorável para a adsorção de cátions metálicos. Para a realização dos experimentos de adsorção, foi feito um estudo do pH das suspensões de zeólitas para evitar a precipitação dos cátions como hidróxidos. Em seguida, testes cinéticos variando o tempo de contato entre as partículas de zeólita e as soluções com íons a 10 $mg.L^{-1}$ e 50 $mg.L^{-1}$ foram realizados. Os resultados indicaram que a adsorção de Mn^{2+} e Zn^{2+} atingiu altas porcentagens em todos os tempos de contato. Os ensaios de adsorção foram promissores, demonstrando a alta capacidade de adsorção da zeólita LTA, mostrando que o tempo de equilíbrio foi de obtido já em 1 min e a velocidade de adsorção seguiu a cinética de primeira ordem. Os ensaios de isoterma de adsorção mostraram que a zeólita LTA demonstrou uma capacidade significativa de remoção dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} , mesmo em concentrações mais elevadas. O modelo que melhor se ajustou para Zn^{2+} e para

Mn^{2+} , foi o de Langmuir. Assim, constou-se que a superfície do adsorvente tem boa capacidade de adsorção para os íons, confirmando a maior eficiência do adsorvente para Zn^{2+} em comparação a Mn^{2+} .

Palavras-chave: zeólita; adsorção; manganês; zinco.

ABSTRACT

There is significant attention given to the pollution of water resources by inorganic contaminants, particularly those related to industrial activity, and in this context, the interest in developing treatment methodologies to promote the removal of these substances from aqueous media is growing. Adsorption is a promising alternative for the decontamination of effluents containing metal ions, and zeolites, in turn, have demonstrated good performance in this role. In this work, an attempt was made to synthesize zeolites using the sol-gel method, followed by hydrothermal treatment under microwave radiation, and subsequently evaluate the adsorption capacity of Mn^{2+} and Zn^{2+} metal ions by the synthesized material. The synthesis attempts involved variations in process parameters but did not result in the formation of zeolites, as confirmed by the absence of crystalline peaks in the XRD results. Therefore, commercial LTA-type zeolite was used, which was characterized and applied in the adsorption of Mn^{2+} and Zn^{2+} metal ions in an aqueous solution. The analysis results revealed that the studied commercial zeolite has a well-defined crystalline structure, confirmed by XRD. Scanning electron microscopy showed cubic-shaped particles with an average size of 5 μm . The FTIR results revealed the presence of Si-O bonds typical of aluminosilicates. Furthermore, the nitrogen adsorption isotherm demonstrated a Type II profile, indicative of a mesoporous to macroporous structure. The measured zeta potential was -45.0 mV, suggesting a highly negative surface charge in an aqueous medium, which is favorable for the adsorption of metal cations. To carry out the adsorption experiments, a study of the pH of the zeolite suspensions was conducted to avoid the precipitation of cations as hydroxides. Then, kinetic tests were performed by varying the contact time between the zeolite particles and the ion solutions at 10 $mg.L^{-1}$ and 50 $mg.L^{-1}$. The results indicated that the adsorption of Mn^{2+} and Zn^{2+} reached high percentages at all contact times. The adsorption tests were promising, demonstrating the high adsorption capacity of LTA zeolite, showing that the equilibrium time was achieved in just 1 minute, and the adsorption rate followed first-order kinetics. The adsorption isotherm tests showed that LTA zeolite demonstrated significant removal capacity for Mn^{2+} and Zn^{2+} ions, even at higher concentrations. The model that best fit both Zn^{2+} and Mn^{2+} was the Langmuir model. Thus, it was found that the adsorbent surface has

good adsorption capacity for the ions, confirming the higher efficiency of the adsorbent for Zn^{2+} compared to Mn^{2+} .

Keywords: zeolite; adsorption; manganese; zinc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Disposição dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 na estrutura de rede zeolítica, onde M^+ representa o cátion de compensação	24
Figura 2 –	Estrutura tridimensional da Zeólita FAU- X/Y (faujazita)	26
Figura 3 –	Estrutura tridimensional da Zeólita GIS.....	27
Figura 4 –	Unidades de construção da zeólita LTA.....	28
Figura 5 –	Estrutura tridimensional da zeólita LTA.....	29
Figura 6 –	Comparação do aquecimento convencional com o aquecimento por micro-ondas	33
Figura 7 –	Representação do fenômeno de adsorção	36
Figura 8 –	Possíveis formas de isotermas de adsorção	38
Figura 9 –	Equipamento micro-ondas utilizado,	44
Figura 10 –	Equipamento reator hidrotermal	46
Figura 11 –	Diagrama esquematizado das etapas de síntese.....	47
Figura 12 –	Espectros de FTIR dos reagentes precursores	51
Figura 13 –	Difratogramas de raios X, das 9 amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.....	52
Figura 14 –	Espectros de FTIR, das 9 amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.....	53
Figura 15 –	Gráfico da análise térmica TG-DSC, do gel precursor	55
Figura 16 –	Difratogramas de raios X, da amostra	56
Figura 17 –	Imagem da amostra fundida,.....	56
Figura 18 –	DRX, das amostras sintetizada em micro-ondas, a 140°C , por 5 horas, utilizando como reagente <i>AEROSIL 300 Evonik®</i> e <i>AEROSIL 380 Evonik®</i>	57
Figura 19 –	DRX, das amostras sintetizada em micro-ondas, a 160°C , por 120 minutos, utilizando como reagente <i>AEROSIL 300 Evonik®</i> e <i>AEROSIL 380 Evonik®</i>	58
Figura 20 –	DRX, das amostras sintetizadas em reator hidrotermal, (a) a 140°C , por 60 minutos e (b) a 150°C , por 60 minutos	58

Figura 21 – DRX, da amostra sintetizada em síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, com potência de 650W, a 140°C, por 60 minutos.....	59
Figura 22 – (a) DRX da amostra de zeólita comercial e (b) padrão do difratograma da zeólita LTA	61
Figura 23 – Micrografia por MEV da amostra de zeólita LTA comercial.....	62
Figura 24 – Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA, mapeamento e micrografias por EDS dos elementos: Na, Al, O e Si ..	63
Figura 25 – FTIR da zeólita comercial tipo LTA	64
Figura 26 – Isoterma de adsorção de N ₂ para a amostra de zeólita comercial tipo LTA.....	65
Figura 27 – Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA, mapeamento e micrografias por EDS dos elementos: Na, Al, O, Si e Zn	68
Figura 28 – Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA, mapeamento e micrografias por EDS dos elementos: Na, Al, O, Si e Mn	69
Figura 29 – Porcentagem de adsorção em função do tempo (a) Zn ²⁺ e (b) Mn ²⁺ para concentração de 50 mg.L ⁻¹	70
Figura 30 – Ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Zn ²⁺	72
Figura 31 – Ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Mn ²⁺	72
Figura 32 – Efeito da concentração inicial de Zn ²⁺ e Mn ²⁺ na adsorção.....	74
Figura 33 – Isoterma de adsorção experimental para o Zn ²⁺ e ajustes não lineares para a isoterma de Langmuir e Freundlich.....	75
Figura 34 – Isoterma de adsorção experimental para o Mn ²⁺ e ajustes não lineares para a isoterma de Langmuir e Freundlich.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos que relatam a utilização de zeólita LTA como adsorvente, e as capacidades de adsorção apresentadas.....	30
Tabela 2 – Zeólitas recentemente relatadas, preparadas sob várias condições de irradiação de microondas.....	34
Tabela 3 – Amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas.....	45
Tabela 4 – Relação das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal convencional.....	46
Tabela 5 – Valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros para a amostra de zeólita LTA comercial.....	64
Tabela 6 – Estudo de pH de suspensões de Mn^{2+} e Zn^{2+} com zeólita LTA.....	67
Tabela 7 – Resultado obtido para o ensaio cinético em função da capacidade de adsorção para Mn^{2+} e Zn^{2+} em concentração 50 mg.L^{-1}	70
Tabela 8 – Capacidade de adsorção em função do tempo para Mn^{2+} e Zn^{2+} para concentração de 50 mg.L^{-1}	71
Tabela 9 – Resultado obtido para o ensaio cinético em função da capacidade de adsorção para Zn^{2+} e Mn^{2+}	71
Tabela 10 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de concentração inicial de Zn^{2+} e Mn^{2+}	74
Tabela 11 – Parâmetros obtidos para os ajustes não lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Área Superficial pelo Método de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Tamanho de Poros pelo Método de Barret, Joyner e Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETEs	Estações de Tratamento de Esgoto
FAU	Faujasita
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier)
GIS	Gismondina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IZA	Associação Internacional de Zeólitas
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
rpm	Rotações Por Minuto
TG	Termogravimetria
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas-MG

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO GERAL.....	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	JUSTIFICATIVA.....	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	19
4.2	METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM EFLUENTES.....	20
4.3	ZINCO E MANGANÊS	21
4.4	ZEÓLITAS	23
4.4.1	Zeólita tipo FAU	26
4.4.2	Zeólitas tipo GIS	27
4.4.3	Zeólita tipo LTA	28
4.5	SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	30
4.5.1	Tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas.....	31
4.5.2	Sínteses sob várias condições de irradiação de micro-ondas	33
4.6	ADSORÇÃO.....	35
4.6.1	Mecanismos envolvidos no processo de adsorção.....	36
4.6.2	Isotermas de adsorção	37
4.6.2.1	Isoterma de Langmuir.....	39
4.6.2.2	Isoterma de Freundlich.....	40
4.6.3	Cinética de adsorção	41
4.6.3.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	41
4.6.3.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS	43
5.1	SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	43
5.1.1	Tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas.....	44
5.1.2	Tratamento hidrotermal convencional	45
5.1.3	Caracterização dos materiais sintetizados	47

5.1.4	Ensaio de Adsorção	49
5.1.4.1	Estudo de pH das suspensões	49
5.1.4.2	Ensaio variando tempo (estudo cinético)	49
5.1.4.3	Ensaio variando a concentração de íons (isotermas de adsorção)	50
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1.1	Síntese das zeólitas	51
6.1.2	Estratégias para obtenção de zeólita cristalina	55
6.2.	UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA COMERCIAL	60
6.2.1	Caracterização	60
6.2.2	Ensaio de adsorção	66
6.2.2.1.	Ensaio variando o tempo de contato (estudo cinético)	67
6.2.2.2.	Ensaio variando a concentração do adsorvato (isoterma de adsorção)	74
7	CONCLUSÃO	79
8	TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

A gestão e conservação dos recursos hídricos, bem como a conservação e manutenção do equilíbrio destes, são temas de bastante relevância e que ganham cada dia mais atenção. O devido cuidado com a água é de grande importância para fornecer e garantir a saúde e o bem-estar de todos, além de que a manutenção das águas limpas é imprescindível para o equilíbrio do ecossistema.

A poluição das águas é resultado da introdução de resíduos que fazem com que a mesma se torne prejudicial as diversas formas de vida. Na indústria da mineração, por exemplo, a água é um recurso indispensável para muitos dos procedimentos, podendo gerar efluentes com altas concentrações de contaminantes inorgânicos.

Alguns contaminantes inorgânicos podem ser altamente tóxicos e podem também não responder aos tratamentos convencionais de efluentes já existentes. Destes contaminantes, os metais merecem destaque. Apesar de sabermos que alguns desses metais são essenciais para o bom funcionamento do metabolismo dos seres vivos, em concentrações elevadas podem se tornar tóxicos para o organismo, promovendo vários danos à saúde.

Os teores máximos de cada poluente, que podem estar presentes na água são estabelecidos em função da sua utilização e determinados por entidades públicas de modo a garantir que a água a ser utilizada esteja de acordo e adequada para o seu devido uso. No Brasil, as condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpos d'água são definidos pela resolução número 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011).

As indústrias que empregam metais em seus processos, posteriormente, precisam efetuar o descarte correto, fato este que motiva numerosos estudos dedicados ao tratamento destes efluentes, removendo/reduzindo a presença íons metálicos a limites aceitáveis do ponto de vista ambiental.

É importante, portanto, investigar maneiras eficientes de remover os íons metálicos do meio aquoso visando à diminuição do efeito nocivo de sua presença.

Assim sendo, o principal interesse deste trabalho foi desenvolver rotas sintéticas otimizadas, que levam à formação de zeólitas, uma vez que essas estruturas têm elevado potencial de adsorção, e podem reter os íons metálicos, possibilitando assim tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos.

Devido a certas características texturais e morfológicas particulares das zeólitas, elas surgem como uma alternativa que merece interesse especial para aplicação como adsorvente. Como as zeólitas possuem estruturas altamente porosas, apresentam altos valores de área superficial e possuem capacidade de troca catiônica elas se tornam importantes em processos de adsorção, possibilitando a remoção de íons metálicos dos efluentes, por meio de mecanismos de troca catiônica, adsorção física e adsorção química, por exemplo.

Para isso, inúmeras estratégias de síntese de zeólita foram adotadas, porém, sem sucesso. Em vista disso, foi utilizada zeólita comercial do tipo LTA para aplicação em adsorção dos íons metálicos Mn e Zn. A zeólita foi caracterizada e seu potencial de adsorção foi avaliado.

2 OBJETIVO GERAL

- a) Sintetizar zeólitas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e avaliar sua utilização para adsorção dos íons metálicos Mn e Zn.
- b) Utilizar zeólita comercial para adsorção dos íons metálicos Mn e Zn.
- c) Analisar a eficiência do processo de adsorção dos íons metálicos Mn e Zn a fim de avaliar a viabilidade desse método de tratamento para a remoção destes metais potencialmente tóxicos de águas residuais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Verificar as fases cristalinas, presença de grupos funcionais e comportamento térmico dos produtos das sínteses propostas. Para isso, estes produtos serão caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e análise Termogravimétrica (TG) e de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- b) Verificar as fases cristalinas, presença de grupos funcionais, morfologia, carga superficial e área superficial da zeólita comercial. Para isso, este material será caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão em Campo acoplado ao EDS (MEV-FEG) e fisissorção de N₂.
- c) Avaliar o potencial da zeólita comercial para a aplicação em adsorção de íons metálicos Mn e Zn em meio aquoso.
- d) Aplicar modelos matemáticos para um estudo aprofundado dos modelos cinético e isoterma envolvidos no mecanismo de adsorção.
- e) Relacionar as características cristalinas e estruturais da zeólita, aos seus respectivos desempenhos na adsorção de íons metálicos.

3 JUSTIFICATIVA

É crescente a preocupação com o meio ambiente e os recursos hídricos, sendo a escassez de água e sua contaminação um tema de grande relevância. No Brasil, o tratamento de efluentes gerados ainda está longe da condição ideal e os estudos que abordam operações para remover contaminantes inorgânicos adequadamente desses efluentes ganham força.

Na indústria de mineração, por exemplo, é grande a produção de efluentes contendo contaminantes inorgânicos, principalmente advindos da drenagem ácida de mina, que constitui um dos principais problemas ambientais envolvidos em mineração, em função do grande volume de efluente gerado. 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.

Estudos enfatizam que a contaminação proveniente da indústria de minério representa um desafio significativo para o tratamento de águas residuais, exigindo abordagens eficazes para mitigar os impactos ambientais. (Rahman; El-Kamash; Hung, 2022).

Nesse contexto, o presente trabalho tem o intuito de aplicar um material, visando a utilização da técnica de adsorção, com capacidade de promover a remoção de íons metálicos presentes em meios aquosos.

As zeólitas, são materiais que apresentam características texturais e morfológicas que se mostram eficazes na remoção de íons metálicos em soluções aquosas, sendo, portanto, um material que merece atenção (Rahman; El-Kamash; Hung, 2022).

É, portanto, uma pesquisa com caráter sustentável e que poderá contribuir para a solução de problemas relacionados à contaminação das águas com contaminantes inorgânicos, utilizando um material com potencial adsortivo, possibilitando ainda sua reutilização em processo de dessorção.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A água ocupa aproximadamente três quartos da superfície do planeta Terra, porém apenas 2,5% se encontram na forma de água doce, cuja maior parte está em forma de gelo nas regiões do Ártico e Antártica (Silva; Pereira, 2019).

Segundo dados apresentados na Pesquisa nacional de saneamento básico, feita pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2020), a cobertura do esgotamento sanitário por rede coletora no ano de 2017 era de 60,3%, ou seja, pouco mais da metade do que era gerado e quanto ao tratamento, 62,8% dos municípios com serviço em funcionamento possuíam Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) em operação.

Nahar *et al.* (2018), ressaltam que, no século passado, a condição ambiental mundial se tornou mais adversa para os seres vivos do que nunca antes. Essa mudança se deve à industrialização densa e à produção de vários resíduos perigosos. Acrescido a isto, a demanda por água doce, de acordo com Silva; Pereira (2019), crescerá nas próximas décadas para atender às necessidades de crescimento das populações e das economias, o que irá aumentar significativamente as pressões sobre recursos naturais limitados e sobre os ecossistemas.

A contaminação de ambientes aquáticos, se dá além de outros contaminantes, a partir de efluentes com presença de contaminantes inorgânicos. Águas residuais contendo metais potencialmente tóxicos, são liberadas diariamente no meio ambiente sem tratamento adequado, fato que leva irreparáveis impactos ambientais (Castro, 2020).

Várias correntes de águas residuais industriais podem conter metais potencialmente tóxicos, como Sb, Cr, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, etc., se essas águas residuais forem descarregadas diretamente em águas naturais, isso constituirá um grande risco para o ecossistema aquático, enquanto o despejo direto no sistema de esgoto pode afetar negativamente o subsequente tratamento biológico de águas residuais (Hui; Chao; Kot, 2005).

4.2 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM EFLUENTES

Manganês (Mn), ferro (Fe), zinco (Zn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), estanho (Sn), chumbo (Pb), entre outros, podem ser citados como exemplos de contaminantes inorgânicos. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências normativas. A resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, estabelece as quantidades máximas permitidas de cada contaminante inorgânico que possam estar presentes em um determinado efluente. Para Mn e Zn, por exemplo, os valores máximos padrões de lançamento de efluentes, são, respectivamente, 1,0 mg.L⁻¹ e 5,0 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2011).

Atualmente vários são os meios de contaminação da água por efluentes com metais potencialmente tóxicos. Um exemplo está na atividade de mineração. Neste tipo de atividade, a água é um recurso indispensável para a maioria dos procedimentos básicos, podendo gerar efluentes com altas concentrações de contaminantes inorgânicos, esses efluentes podem ser problema, por terem um efeito severo sobre o meio ambiente e principalmente nos países em desenvolvimento devido à inadequação do gerenciamento de resíduos da mina (Obiora; Chukwu; Davies, 2018).

Indústrias têxteis também geram uma quantidade considerável de efluentes, lodo de esgoto e resíduos sólidos todos os dias, que, em alguns locais, são descarregados diretamente em corpos d'água. Nahar *et al.* (2018), analisaram teores de Ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr), manganês (Mn) e de chumbo (Pb) efluentes de tinturarias manuais de diferentes indústrias de tinturaria em Madhabdi, Bangladesh, as concentrações médias de Fe, Cr, Cu, Pb, Mn e Zn foram de 3,81, 1,35, 1,70, 0,17, 0,75 e 0,73 mg.L⁻¹, sendo que as concentrações de Fe, Cr, Cu, Pb e Mn excediam os padrões de descarga de efluentes industriais (Nahar *et al.*, 2018).

Segundo Hui, Chao e Kot (2005), os líquidos residuais gerados por indústrias de acabamento de metais ou indústrias de processamento de minerais podem conter metais pesados como Sb, Cr, Cu, Pb, Zn, Co, Ni etc., os metais tóxicos, provavelmente existindo em altas concentrações (até 500 mg.L⁻¹).

A bacia do rio Conceição, no Quadrilátero Ferrífero, Brasil, apresentou riscos ecológicos potenciais, foram avaliados valores anômalos para: As (92,5 mg.kg⁻¹), Cd

(22,49 mg·kg⁻¹), Cr (2582 mg·kg⁻¹), Cu (65,9 mg·kg⁻¹), Pb (58,6 mg·kg⁻¹) e Zn (133,4 mg·kg⁻¹). Os índices EF (Fator de Enriquecimento) e CF (Fator de Contaminação) indicaram contaminação por Cd, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn, com os valores mais altos para Fe e Mn a jusante das minas de ferro, e Cr e Ni próximos às minas de ouro (Leão *et al.*, 2021).

Fornecer água potável de boa qualidade tende a se tornar uma tarefa estratégica tanto em países desenvolvidos quanto em países em desenvolvimento no mundo, devido ao número de fontes potenciais de contaminação. Um dos principais problemas está relacionado à presença de metais potencialmente tóxicos, resultantes de atividades industriais (Badillo-Almaraz *et al.*, 2003).

4.3 ZINCO E MANGANÊS

O zinco representado pelo símbolo Zn, é classificado na Tabela Periódica como um metal de transição. Pertence ao Grupo 12, junto com o cádmio e o mercúrio, tem número atômico 30 e é um metal macio de cor cinzenta. Muito utilizado nos processos de galvanização e também tem papel biológico crucial para humanos, animais e plantas (Medeiros, 2012).

De acordo com a *National Minerals Information Center*, 2023, o zinco é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre, ele tem uma ampla gama de aplicações, que incluem produtos de metal, borrachas e medicamentos. Três quartos do zinco produzido são consumidos na forma metálica, especialmente como revestimento para proteger o ferro e o aço da corrosão em processos de galvanização. A parcela restante é usada para produção de compostos de zinco, principalmente para as indústrias de borracha, química, de tintas e na agricultura.

Esse metal é encontrado principalmente combinado a enxofre e oxigênio, sob a forma de sulfeto e óxido, associado a chumbo, cobre, prata e ferro. O sulfeto de zinco (ZnS), também conhecido como blenda de zinco ou esfalerita, ocorre principalmente em rochas calcárias, sendo um importante minério (Medeiros, 2012).

O zinco é um elemento, que também se encontra amplamente distribuído em todo o corpo humano, e participa de muitas reações do metabolismo celular, incluindo processos fisiológicos, tais como função imune, defesa antioxidante, crescimento e desenvolvimento, isto claro, nos teores indicados para o organismo (Mafra; Cozzolino, 2004).

De acordo com Torres *et al.* (2018), o manganês é uma substância metálica, normalmente encontrado em estado sólido, é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre. Faz parte do grupo 7 da Tabela Periódica e é representado pelo símbolo Mn. Na água do mar, a concentração de manganês é aproximadamente 10 mg·L⁻¹ (Afonso, 2019).

Segundo Rocha e Afonso (2012) o manganês é o 12º elemento 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, possui um elevado grau de dureza, apresentando-se como metal cinza escuro e brilhante e é caracterizado por sua dureza e fragilidade. Tem um ponto de fusão de 1247 °C e um ponto de ebulição de 2061 °C. Sua densidade é de 7,43 g/cm³, o que é semelhante à densidade do aço inoxidável comum (7,86 g/cm³) e do ferro (7,874 g/cm³) (Afonso, 2019).

Em termos de aplicação, o manganês é utilizado na produção de tintas, na coloração e descoloração de vidro, na indústria cerâmica, na fabricação de reagentes químicos, na produção de fertilizantes para a agricultura, etc. Além disso, o manganês tem uma ampla utilização na fabricação de ligas metálicas e, mais recentemente, está sendo cada vez mais empregado na produção de baterias para veículos elétricos (Torres *et al.*, 2018).

Quimicamente o manganês é bastante reativo. Na forma de pó, é lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico, chegando mesmo a ser pirofórico. Na forma maciça, o manganês somente reage com O₂ quando aquecido. Decompõe lentamente a água à temperatura ambiente e mais rapidamente a quente. É facilmente dissolvido em soluções diluídas de ácidos, formando íons Mn²⁺, que é o mais estável (Afonso, 2019).

Os resíduos gerados pelas indústrias têxtil, química, mineração e metalúrgica são os principais responsáveis pela contaminação de águas, esta água contaminada contém efluentes não biodegradáveis, como íons de metais potencialmente tóxicos, sendo Mn e Zn exemplos desses íons metálicos. (Singh; Barick; Bahadur, 2013).

É importante, portanto, investigar maneiras eficientes de retirar os íons metálicos do meio aquoso visando o tratamento adequado a efluentes que contenham tais íons.

4.4 ZEÓLITAS

Existem inúmeros adsorventes em uso comercial ou laboratorial, e alguns exemplos comuns são os carvões ativos, zeólitas, sílica e alumina ativada (Saleem *et al.*, 2019). Os adsorventes são classificados em três tipos, incluindo adsorventes orgânicos, inorgânicos e compósitos (Rad; Anbia, 2021).

Dentre os vários adsorventes comerciais empregados, o carvão ativo tem grande destaque, pois pode apresentar característica ácido/base, relacionado com a oxidação na sua superfície. Este caráter é dependente das condições de fabricação do carvão e da temperatura do processo de oxidação. Tal caráter é utilizado na adsorção de quantidades apreciáveis de bases ou ácidos. (Nascimento *et al.*, 2014).

Alguns estudos apresentam também que nanopartículas magnéticas estão ganhando importância, pois podem ser utilizadas como adsorventes altamente eficazes, eficientes e economicamente viáveis, com a vantagem adicional de sua fácil separação sob um campo magnético para reutilização (Singh; Barick; Bahadur, 2013).

As zeólitas possuem estruturas altamente porosas, e apresentam algumas características importantes como, por exemplo, altos valores de área superficial, isto as tornam ferramentas importantes em processos como adsorção (Jiang *et al.*, 2020). No entanto, o que torna as zeólitas um material diferenciado em relação aos demais, é apresentar diâmetros de poros controlados com estrutura microporosa ordenada, sendo assim tidas como adsorventes inovadores (Yu *et al.*, 2023).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, suas unidades de construção elementares são SiO_4 e AlO_4 , em uma geometria molecular tetraédrica (Braga; Morgon, 2007). Os tetraedros adjacentes estão ligados por meio de um átomo de oxigênio comum, e este resulta em uma macromolécula inorgânica com uma estrutura tridimensional totalmente distinta. A estrutura de uma zeólita contém canais e intersecções com dimensões de 0,2 a 1,0 nm (Weitkamp, 2000).

De acordo com Chaves (2010), cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina, onde a união dos tetraedros pode levar a interações tridimensionais complexas, gerando diferentes geometrias. Essas variações de estrutura geram sistemas porosos particulares, que tornam as zeólitas importantes ferramentas em processos como catálise, purificação e adsorção.

Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação (Martins; Cardoso, 2006). A quantidade de alumínio presente na estrutura é um fator importante a ser considerado, afetando a distribuição da densidade de carga negativa na rede (Braga; Morgon, 2007). Na Figura 1, temos a representação da estrutura da rede zeolítica e a presença de Al^{3+} contribui para a formação de sítios de adsorção específicos. Esses sítios são capazes de estabelecer interações mais fortes com as espécies adsorvatas, aumentando a eficiência da adsorção. Além disso, a substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} na rede leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion (M^+), geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso (Chaves, 2010).

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



Fonte: Martins; Cardoso (2006, p. 359).

Devido a certas características texturais e morfológicas particulares das zeólitas, como diâmetro de poros com tamanho controlado, elas surgem como uma alternativa que merece interesse especial para aplicação como adsorvente. Parte desse potencial está na possibilidade de ajuste das suas propriedades catalíticas, suas atividades, seletividades e estabilidades, através do controle da sua composição química e por tratamentos químicos posteriores às sínteses (Martins; Cardoso, 2006).

As zeólitas apresentam uniformidade de tamanho de seus poros em função do seu alto grau de cristalinidade (Morais *et al.*, 2011). A elevada superfície interna em relação à externa, dada pela estrutura microporosa das zeólitas, permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo (Simões *et al.*, 2011).

Dentre as peneiras moleculares, as zeólitas são umas das mais estudadas, por serem sólidos microporosos, compostos principalmente por uma rede tridimensional de tetraedros de silício que compartilham vértices onde no mínimo, um tetraedro SiO_4 por cela unitária é substituído pelo tetraedro AlO_4 (Pastore, 2018).

As zeólitas naturais podem ser encontradas em uma vasta gama de ambientes geológicos, Segundo Klein e Dutrow (2012), as zeólitas eram consideradas como minerais bem cristalizados encontrados em cavidades e veios de rochas ígneas básicas. São conhecidos há quase 250 anos (Weitkamp, 2000), e apresentam alto número impurezas indesejáveis; sua composição química pode variar significativamente de um depósito para outro e não existe naturalmente uma otimização acerca da forma, tamanho entre outras características dos minerais. Neste sentido, a produção sintética de zeólitas ganha destaque, indo em busca de materiais puros e otimizados e com propriedades mais adequadas para aplicações específicas.

A literatura reporta a síntese de zeólitas a partir de condições hidrotermais, que levam a sua cristalização a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante (Simões *et al.*, 2011).

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 metálicos de efluentes e (d) aplicações na agricultura, como condicionadores de solos (Klein; Dutrow, 2012).

Um conjunto de propriedades físicas e químicas das zeólitas desejado, pode ser obtido por sínteses com condições controladas, de modo que ela desempenhe adequadamente as necessidades específicas das aplicações desejadas. Zeólitas estruturalmente diferentes, podem ser obtidas ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, entre outros (Braga; Morgon, 2007).

No presente trabalho, o objetivo inicial foi sintetizar zeólitas GIS e FAU pelo método sol-gel acompanhado por tratamento hidrotermal assistido por microondas, no entanto, estes objetivos não foram alcançados. Assim, foi adquirida zeólita comercial (com estrutura LTA), a qual foi caracterizada e aplicada para adsorção de Mn e Zn em meio aquoso. Sendo assim, a seguir serão abordadas características dos três tipos de zeólitas: GIS, FAU e LTA.

4.4.1 Zeólita tipo FAU

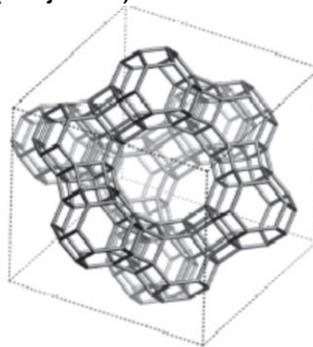
Atualmente, a zeólita Faujasita (FAU) é a mais utilizada em escala industrial. São extensamente utilizadas como adsorventes, devido a seus poros regulares e estabilidade térmica que são características comuns nas zeólitas de modo geral. Sua estrutura consiste em gaiolas de sodalita conectadas através de prismas hexagonais e encontra-se esquematizada na Figura 2 (Chaves, 2010).

As zeólitas do tipo Faujasita (FAU) apresentam sítios ácido-básicos conjugados, sendo que a força de um aumenta quando a do outro diminui (Martins; Cardoso, 2006).

O alto volume de microporos e os canais de anel de 12 membros, da zeólita FAU, podem contribuir para suas altas capacidades de adsorção. (Yu *et al.*, 2023).

A estrutura da FAU é extremamente ventilada, com poros em forma de gaiola com grandes aberturas, o que promove boa acessibilidade ao seu interior (Chaves; Pastore; Cardoso, 2012).

Figura 2 – Estrutura tridimensional da Zeólita FAU- X/Y (faujasita)



Fonte: Adaptado de Braga e Morgon (2007, p.184).

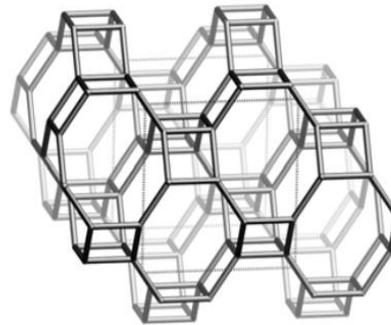
Nesse tipo de estrutura, os poros são dispostos perpendicularmente uns aos outros, sendo formados por anéis de 12 membros, com diâmetro de cerca de 0,74nm. Esta rede de poros dá acesso às supercavidades com diâmetro de cerca de 1,2nm, formadas por 10 gaiolas sodalitas (Baerlocher *et al.*, 2007).

4.4.2 Zeólitas tipo GIS

A zeólita tipo Gismondine (GIS) é uma fase concorrente comum da zeólita tipo FAU, formando-se a partir desta durante o processo de cristalização prolongado (Chaves, 2010). Possui estrutura com uma célula unitária monoclinica e um sistema tridimensional de canais, formados por 8 tetraedros ou 8 anéis, que possui as aberturas, nos canais principais, variando entre 3 a 4Å (Morais *et al.*, 2011).

A estrutura GIS idealizada, contém um conjunto de cadeias paralelo à [100] e outro paralelo à [010], o que corresponde a uma célula unitária tetragonal, com parâmetros de rede aproximados $a = 0,98\text{nm}$, $b = 0,98\text{nm}$ e $c = 1,06\text{nm}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Baerlocher *et al.*, 2007).

Figura 3 – Estrutura tridimensional da Zeólita GIS (Gismondine)



Fonte: Adaptado de Baerlocher *et al.* (2007, p.146)

Toda zeólita tipo gismodine possui composições dominantes de cálcio, apresentando fórmula estrutural do tipo $[\text{Ca}_4 (\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$, no entanto, existem algumas zeólitas naturais e sintéticas, análogas à gismodine, que apresentam a estrutura GIS. (Baerlocher *et al.*, 2007).

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, Pc ou P cúbico) e gobbinsita (P2, Pt ou P tetragonal) foram relatados (Mindat, 2023).

Por exemplo, apesar de ter proporções variáveis de Si/Al, todas as zeólitas P são caracterizadas pela mesma tipologia de estrutura, que é a rede GIS, Gismondine (Novembre; Gimeno; Vecchio, 2021).

4.4.3 Zeólita tipo LTA

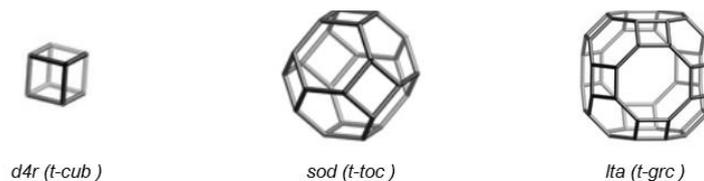
A zeólita tipo LTA, assim como as demais, também é aplicada em diferentes áreas, como adsorvente, aditivo em detergente, peneira molecular, agricultura e ração animal (Santos, 2020).

Segundo Monteiro *et al.* (2020), a zeólita LTA é uma das zeólitas industriais mais importantes, oferecendo alta capacidade de troca iônica (devido à sua baixa razão Si/Al ~1) e por ser facilmente sintetizada sem o uso de agentes direcionadores de estrutura orgânica de alto custo.

A Zeólita LTA possui morfologia cúbica. É conhecida por LTA, zeólita NaA e zeólita 4A (Vollmann *et al.*, 2014). O sistema cristalino é cúbico com raio cristalino de 24.555 Å.

De acordo Youssef *et al.* (2015), a zeólita LTA é a zeólita sintética mais simples, com porosidade na faixa de 3,5 – 4,5 Å. É construída a partir de unidades cúbico-octaédricas, que são ligadas por anéis cúbicos para formar cavidades maiores. Suas unidades de construção, permitem a formação de gaiolas de sodalita (ou gaiolas β) e gaiola LTA (ou gaiola α) com unidades de quatro anéis duplos (D4R), conforme Figura 4:

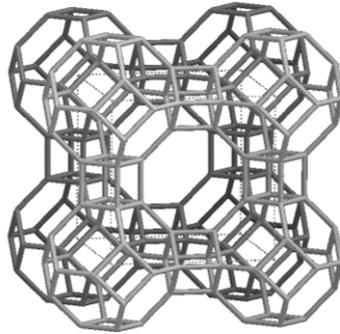
Figura 4 – Unidades de construção da zeólita LTA



Fonte: Adaptado de *International Zeolite Association* (2023).

A classificação da zeólita LTA quanto ao tamanho do poro, segundo Rouquerol *et al.* (2013), é de tamanho de poro pequeno, estando entre 3 e 5 angstroms. A Figura 5 representa a estrutura tridimensional da zeólita LTA.

Figura 5 – Estrutura tridimensional da zeólita LTA



Fonte: Adaptado de *International Zeolite Association* (2023).

É sabido que, a troca iônica ocorre quando íons que estão balanceando uma deficiência de carga da estrutura do material sólido são trocados por outros. No caso das zeólitas, que possuem uma estrutura cristalina tridimensional composta por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si, dentro dessa estrutura, os átomos de alumínio substituem os átomos de silício, criando cargas negativas que precisam ser neutralizadas por íons positivos, normalmente Na^+ , que estão suscetíveis de serem trocados por outros cátions por um processo simples de troca iônica (Gianneto; Montes; Rodriguez, 2000).

Nas zeólitas o desequilíbrio de cargas que atrai o cátion mais próximo, com o objetivo de manter a neutralidade, resulta na grande capacidade de troca catiônica das mesmas. Sendo a zeólita LTA uma das zeólitas com maior capacidade de troca catiônica, sua composição química típica é $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]27\text{H}_2\text{O}$ (Santos, 2020).

Com base em sua estrutura e composição, a zeólita LTA possui alta condutividade iônica e capacidade de troca iônica elevada, sendo introduzida em várias aplicações, como, adsorção, separação e troca iônica (Youssef; Hegazy; Abo-Almaged, 2015).

A literatura reporta estudos de remoção de íons metálicos utilizando-se zeólita LTA. Como exemplo, Bezerra *et al.* (2016), realizou um estudo da capacidade de remoção dos metais presentes na água produzida de petróleo em função do tempo, ele utilizou como adsorvente a zeólita A comercial, para o tratamento da água e foi comparada sua capacidade de adsorção em função do tempo de contato com a água produzida. Os elementos estudados foram Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn e

constatou-se que o tempo ótimo foi de 4 horas, cujos valores encontrados nesse período foram inferiores aos valores máximos permitidos.

A Tabela 1 cita alguns estudos que utilizaram zeólita LTA para adsorção:

Tabela 1 – Estudos que relatam a utilização de zeólita LTA como adsorvente, e as capacidades de adsorção apresentadas

Referência	Material adsorvido e Quantidade adsorvida
Bezerra <i>et al.</i> , 2016	Co: 122,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd: 310,35 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cr: 43,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, Mo: 72,35 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb: 67,95 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn: 131,55 $\mu\text{g L}^{-1}$
Andrades, 2018	Cd: 79 mg/g, Cu: 65 mg/g, Ni: 32 mg/g
Küçük <i>et al.</i> , 2023	Cu(II): 140,1 mg/g, Cd(II): 223,5 mg/g
Logar <i>et al.</i> , 2021	Cu ²⁺ : 100 mg L ⁻¹
Dizadji <i>et al.</i> , 2012	Cu(II): 27,03 mg/g
BAO <i>et al.</i> , 2013	Cu ²⁺ : 156,74 mg/g, Ni ²⁺ : 53,02 mg/g, Pb ²⁺ : 224,72 mg/g, Cd ²⁺ : 118,34 mg/g,

Fonte: Autor (2024).

4.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Na síntese de zeólitas, são utilizados geralmente soluções de silicatos e aluminatos alcalinos que são preparadas a partir de óxidos de silício (por exemplo: sílica aerosil) e alumínio (por exemplo: aluminato de sódio) com o uso de uma base alcalina, geralmente NaOH (Bieseki *et al.*, 2013). A zeólitas podem ser sintetizadas a partir de vários métodos, como por exemplo o método hidrotérmico, a técnica de microondas e o processo sol-gel (Novembre; Gimeno; Vecchio, 2021).

De acordo com Alfaya e Kubota (2002), processo de sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde em um determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. Sol-gel, portanto, é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel. O principal objetivo do método sol-gel, é a preparação de uma solução precursora

homogênea que leve à formação de um gel que apresente homogeneidade em escala atômica.

Vários fatores podem afetar o processo sol-gel, incluindo o tipo de alcóxido metálico, o pH da solução, a relação água/alcóxido, a temperatura, a natureza do solvente e estabilizantes. Variando estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com tamanho, morfologia e estado de aglomeração controlados (Giraldi, 2007).

O processo de formação sol-gel pode ser dividido em várias etapas sequenciais dependentes do pH, incluindo hidrólise de precursores, policondensação de monômeros para formar partículas sólidas, crescimento e agregação de partículas para formar uma rede de gel, e envelhecimento ou maturação do gel. (Lei *et al.*, 2020).

Existem três diferentes tipos de rotas sintéticas baseadas no Método sol-gel: sol-gel coloidal, géis poliméricos inorgânicos derivados de compostos organometálicos, e géis envolvendo formação de cadeias poliméricas orgânicas (Giraldi, 2007).

Lei *et al.* (2020), diz que, em termos simples, independente da rota sintética baseada, o processo sol-gel envolve a transição de um sol (uma suspensão coloidal de partículas sólidas ou polissilanos com diâmetros de 1 a 1000 nm em líquido) para um gel (uma rede interconectada e rígida de partículas sólidas que formam uma entidade contínua com poros de escala submicrométrica por todo o líquido).

O processo sol-gel permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso (que é o mais comum) é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos desejados, por tratamento térmico ou hidrotermal (Giraldi, 2007).

No presente estudo, foi utilizado o método sol-gel acompanhado hidrotermal assistido por micro-ondas e de tratamento hidrotermal convencional, sendo estes mais detalhados a seguir.

4.5.1 Tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas

As micro-ondas constituem a parte do espectro eletromagnético com o comprimento de onda (λ) entre 1mm e 1m que corresponde à faixa de frequência entre 300 MHz ($\lambda = 1\text{m}$) e 300 GHz ($\lambda = 1\text{mm}$) (Vollmer, 2004).

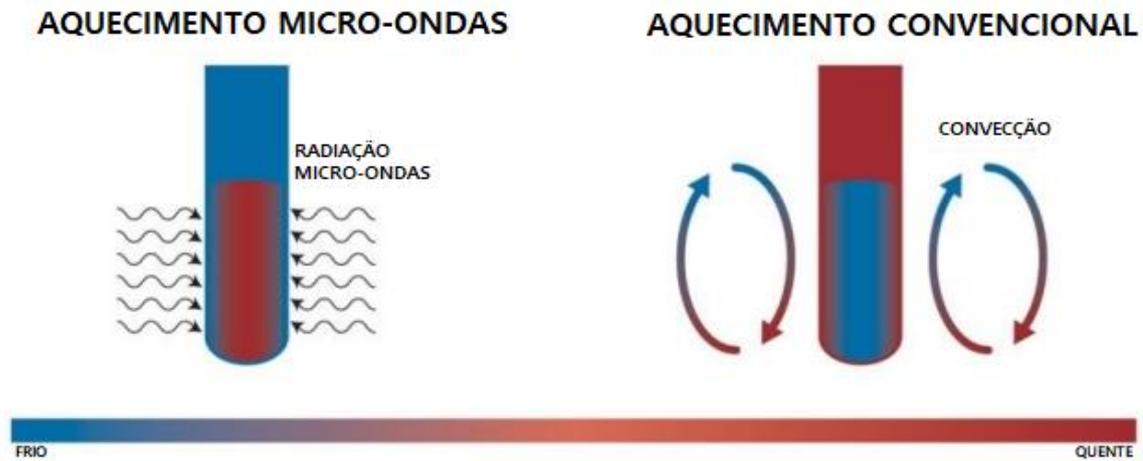
O aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Durante este tipo de aquecimento, que é diferente do convencional, a radiação penetra no material de forma que a transferência de calor acontece desde o interior do material até a superfície, causando o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (Simões *et al.*, 2012).

A fonte de energia do método micro-ondas pode alterar a cinética das reações de forma otimizada, sendo uma eficiente maneira de sintetizar variados materiais com diferentes estruturas cristalinas e racionalmente controlar sua distribuição de tamanho de partículas. Portanto, a tecnologia de micro-ondas na síntese de zeólitas pode reduzir o tempo de síntese de vários dias a poucos minutos (Simões *et al.*, 2011).

O aquecimento utilizando micro-ondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas. A partir disto, existem dois mecanismos possíveis: a rotação de dipolo, que está relacionada 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 mecanismo 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).

O aquecimento por micro-ondas é caracterizado por tempos de aquecimento mais curtos em relação ao método convencional. A matéria pode ser aquecida de forma rápida e uniforme devido ao aquecimento molecular direto, dado pela energia das micro-ondas, sendo definido como um aquecimento como endógeno, que significa que o calor pode ser gerado dentro de toda a massa do precursor ao invés de transferido de uma fonte de calor externa, conforme representado na Figura 6 (Wojnarowicz; Chudoba; Lojkowski, 2020).

Figura 6 – Comparação do aquecimento convencional com o aquecimento por micro-ondas



Fonte: Adaptado de Wojnarowicz; Chudoba e Lojkowski, (2020, p.12).

De acordo com Liang *et al.* (2016), o método hidrotermal assistido por micro-ondas geralmente envolve reações químicas heterogêneas em meio aquoso acima da temperatura ambiente sob níveis de pressão superiores a 1 atm.

Ao definir criteriosamente as condições de reação, como, formas e tamanhos de autoclaves, potência de micro-ondas, temperatura de microondas, taxa de aquecimento, fonte do precursor, concentração dos cátions de interesse, solventes, concentração do mineralizador e tempo de reação, a morfologia e estrutura da zeólita pode ser controlada. (Zeng *et al.*, 2021)

Segundo Braga *et al.* (2012), o uso da radiação de micro-ondas na síntese das zeólitas oferece vantagens em relação a síntese convencional, incluindo: maior taxa de aquecimento, rápida dissolução do precipitado de géis, e, eventualmente, um menor tempo de cristalização, além de ser um aquecimento limpo e econômico.

4.5.2 Sínteses sob várias condições de irradiação de micro-ondas

A irradiação de microondas é aplicada para preparar várias estruturas de zeólita devido ao seu curto tempo de reação e sua cristalinidade uniforme. A Tabela 2 apresenta diferentes tipos de zeólitas, sintetizadas em diferentes parâmetros de síntese.

Tabela 2 – Zeólitas recentemente relatadas, preparadas sob várias condições de irradiação de microondas

Tipos	Substratos	Composições	Condições (temperatura e tempo)
Zeólita X	Chapas de aço inoxidável	70Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 15SiO ₂ : 100H ₂ O	353 K, 18-48 h
FAU	α-Al ₂ O ₃ poroso	70Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 20SiO ₂ : 2000H ₂ O	363 K, 20 min
Zeólita NaA	ZrO ₂	3Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 2SiO ₂ : 150H ₂ O	363 K, 15-30 min
Zeólita NaA	α-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ : 2SiO ₂ : 2,2Na ₂ O: 240H ₂ O	393 K, 30 min
Zeólita CHA	Chapas de aço inoxidável	1SiO ₂ : 0,2Al ₂ O ₃ : 0,17K ₂ O: 0,08SrO: 0,67KNO ₃ : 65H ₂ O	373-448 K, 4-30 h
Zeólita LTA	α-Al ₂ O ₃ revestido com titânio	5SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 50Na ₂ O: 1000H ₂ O	363 K, 15 min
Zeólita NaA	Cerâmica de α-Al ₂ O ₃	50Na ₂ O: (TMA) ₂ O: 4,5 SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 950H ₂ O	363 K, 25 min
SAPO-5	α-Al ₂ O ₃ poroso	1Al ₂ O ₃ : 1,3P ₂ O ₅ : 0,15TEOS: 2,4TEA: 150H ₂ O	453 K, 1 h

Fonte: Adaptado de Zeng *et al.* (2021).

As zeólitas são sintetizadas sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Variando a composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. A singularidade da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em termos de taxa de reação, uniformidade do produto e gama de composição, promove conquistas na modificação de zeólitas. (Zeng *et al.*, 2021)

Ainda segundo Zeng *et al.* (2021), em comparação com as zeólitas obtidas de sínteses com aquecimento convencional, as zeólitas sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas mostram propriedades melhoradas. Muitos tipos de zeólitas são preparadas pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, alguns exemplos citados por Zeng *et al.* (2021), são: zeólitas tipo EMT, tipo HZSM-5, SAPO-34, etc., o tempo de irradiação micro-ondas influencia a morfologia e a potência de irradiação influencia a estrutura e tamanho do cristal.

Xia *et al.* (2019), sintetizaram a zeólita EMT com a combinação de aquecimento por micro-ondas e aquecimento hidrotérmico e verificaram o aumento da cristalinidade e a área de superfície das zeólitas, ao utilizarem esse método,

comparando a zeólita preparada por aquecimento hidrotérmico convencional, a zeólita sintetizada por micro-ondas apresentou maior cristalinidade, melhor morfologia e superfícies mais lisas.

Além disso, a irradiação de micro-ondas também pode ser usada na síntese de zeólita de fase pura com propriedades aprimoradas. Por exemplo, Cheng *et al.* (2013) obtiveram zeólita do tipo FAU de escala nanométrica com elevada área de superfície, em micro emulsões de água em óleo usando método de irradiação de micro-ondas.

A irradiação por micro-ondas também influencia a estrutura da zeólita resultante. Mesmo utilizando mesmo precursor, em contraste com o método hidrotermal convencional, a zeólita pura de fase sintetizada NaP obtida através do aquecimento por micro-ondas da composição de gel de síntese, em um aquecimento térmico convencional resulta em MCM-22 (Zubowa *et al.*, 2008).

A irradiação micro-ondas pode aumentar a taxa de reação, a uniformidade e a gama de composição do produto. A modificação das zeólitas (desaluminação, dessilicação, troca catiônica) é oferecida por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, e, o aquecimento intenso, localizado e uniforme do sistema de reação por micro-ondas acelera a modificação da zeólita (Zeng *et al.*, 2021).

Zeng *et al.* (2021), ainda diz que otimizando a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas ou combinando com outras estratégias, para sintetizar zeólitas altamente cristalinas ou mesmo monocristalinas em larga escala é uma das formas eficazes de atender às necessidades comerciais. Recentemente, o método hidrotermal assistido por micro-ondas pode ser usado para melhorar o rendimento do produto, o que o torna um método promissor para sintetizar zeólitas.

Ademais, a estratégia adotada no presente trabalho é a síntese de zeólitas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, onde foram variadas condições de síntese, a fim de estudar estas variáveis nas características estruturais, morfológicas e adsorptivas dos materiais obtidos.

4.6 ADSORÇÃO

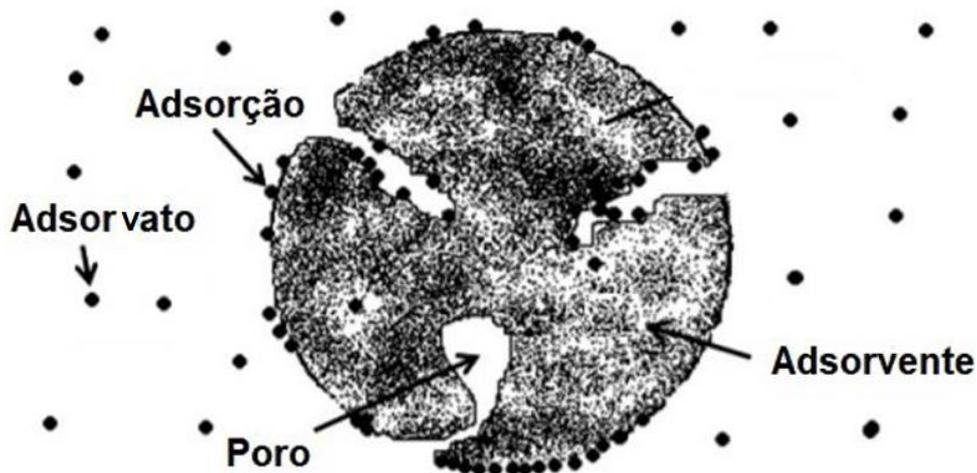
Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes, a adsorção é um dos processos físico-químicos mais prevalentes para a remoção de uma ampla gama de poluentes, uma das razões é devido à relativa simplicidade, por

ser econômico e ambientalmente amigável e bastante eficiente (Razmi; Ghasemi-Fasaei, 2018).

A adsorção é um fenômeno de superfície, uma boa capacidade adsorviva depende de que o material adsorvente apresente grande área superficial, com acessíveis sítios de adsorção (Sousa Neto, 2012). É um processo em que o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície de outra fase, um processo de atração, onde o material adsorvido é denominado adsorvato e o meio onde há seu acúmulo é denominado adsorvente, portanto, a palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície (Franco *et al.*, 2015; Foust *et al.*, 1982).

Ainda de acordo com Franco *et al.* (2015, p.105), “os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato”. O esquema desta interação pode ser visto na Figura 7:

Figura 7 – Representação do fenômeno de adsorção



Fonte: Adaptado de Montanher *et al.* (2007).

4.6.1 Mecanismos envolvidos no processo de adsorção

Os mecanismos de adsorção referem-se aos processos pelos quais moléculas ou íons são retidos na superfície de um adsorvente. Vários mecanismos estão envolvidos nesse fenômeno, dependendo das propriedades do adsorvente e

da natureza das substâncias adsorvidas. O efeito da adsorção é provocado por forças desbalanceadas que atuam entre os átomos ou íons da superfície de um sólido e as moléculas de um fluido adsorvido (Silva, 2010).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as capacidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (Nascimento *et al.*, 2014).

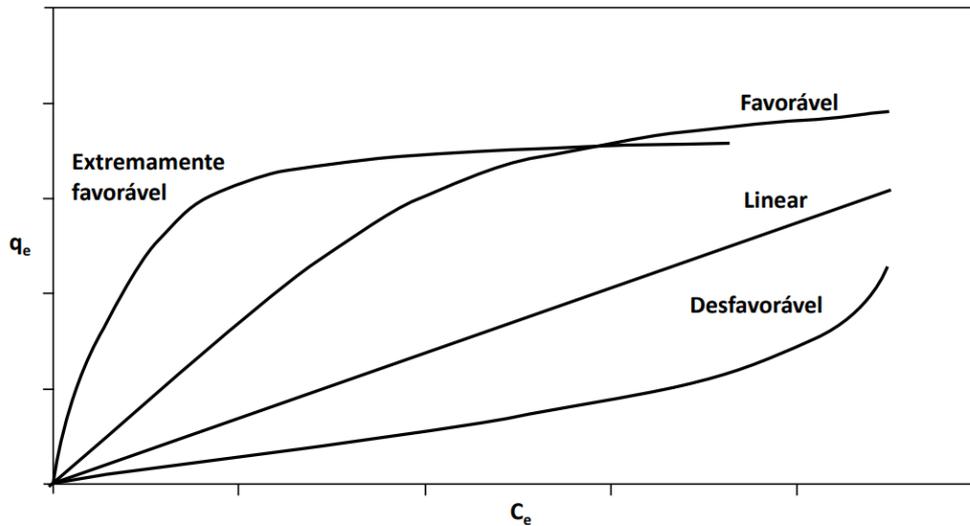
Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Para o primeiro tipo, a adsorção física, a interação é mais fraca (forças de van der Waals), sendo um processo reversível. Diferentemente, na adsorção química a interação é normalmente mais forte, pois envolve o compartilhamento de elétrons entre adsorvato e a superfície do adsorvente (Franco *et al.*, 2015; Sousa Neto, 2012).

Já adsorção por troca iônica, envolve a substituição de íons adsorvidos na superfície do adsorvente por íons presentes na solução. São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, e o pH do meio. (Moreira, 2008).

4.6.2 Isotermas de adsorção

Representações gráficas podem ser feitas a partir de dados experimentais. Fixando-se a massa de adsorvente e variando as concentrações iniciais do adsorvato, obtém-se o que é chamado de isoterma de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014). A Figura 8, representa as possíveis formas de isotermas de adsorção:

Figura 8 – Possíveis formas de isotermas de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.* (2014, p.26).

Onde q_e é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio. Quantitativamente, para se avaliar a adsorção por meio das isotermas, coloca-se o adsorvente em contato com a solução que contém o adsorvato até que o equilíbrio seja atingido. Depois disso, isola-se o líquido sobrenadante e obtém-se a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg.L^{-1} , e a quantidade de material adsorvido (q_e), dada em mg/g , e os gráficos estruturados a partir desses dados são as isotermas (Perry, 1998).

A partir da Figura 8, podem ser identificadas quatro formas de isoterma: linear, favorável, desfavorável e fortemente favorável. No caso da isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio para o adsorvato na fase líquida. Para o caso favorável e fortemente favorável, a isoterma assume um formato côncavo para baixo, há uma capacidade de remoção com relação ao processo de adsorção, mesmo para quantidades menores de adsorvato. Para o caso desfavorável, com formato de concavidade para cima, a capacidade de remoção só é satisfatória em altas concentrações de adsorvato. (Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2010).

É possível calcular a quantidade de adsorvato que foi adsorvida por unidade de massa de material adsorvente (q) por meio da Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial do adsorvato, em mg.L^{-1} ; C_e é a concentração final de adsorvato ou concentração no equilíbrio, em mg.L^{-1} ; V é o volume da solução, em L e m é a massa utilizada de material adsorvente, em g (Nascimento *et al.*, 2014).

Dentre os modelos matemáticos das isotermas utilizadas em sistemas líquidos, os principais modelos para descrever o equilíbrio da adsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich (Silva, 2010).

4.6.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Para altas concentrações de soluto, a Equação prediz uma capacidade limitada pela formação da monocamada. O Modelo de Langmuir foi proposto no ano de 1918, sendo o primeiro a ser desenvolvido teoricamente e pode ser considerada como base da maioria dos tratamentos teóricos da adsorção (Silva, 2010).

A Equação matemática para esse modelo pode ser representada pela Equação 2, onde q_e é a quantidade de íon adsorvido no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g ; q_{max} é a capacidade máxima ou efetiva de adsorção, em mg/g ; K_L é a constante de Langmuir com relação à energia de adsorção, em L/mg e C_e é a concentração da espécie em solução no equilíbrio, em mg.L^{-1} (Nascimento *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Uma das maneiras de determinar os valores de K_L e q_{max} , de Langmuir é rearranjar a Equação 2 para sua forma linear, obtendo-se assim a Equação 3:

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

Por fim, através dos parâmetros da reta ajustada 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 (RL), que é obtido a partir dos resultados de q_{max} e K_L , como mostra a Equação 4:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L q_{max}} \quad (4)$$

Aponta-se que a isoterma é do tipo desfavorável quando o parâmetro de equilíbrio é maior que 1 ($RL > 1$), do tipo linear para quando o parâmetro é igual a 1 ($RL = 1$), do tipo irreversível para quando o parâmetro for igual a zero ($RL = 0$) e favorável para quando o parâmetro fica entre 0 e 1 ($0 < RL < 1$) (Nascimento *et al.*, 2014).

4.6.2.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamadas. A Equação 5 representa a forma linearizada para o modelo de Freundlich, onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g de adsorvente); C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L⁻¹); K_F e n são constantes de Freundlich (Chen; Wang, 2007).

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. 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).

4.6.3 Cinética de adsorção

Os parâmetros de análise e entendimento dos mecanismos de adsorção englobam principalmente o estudo do equilíbrio (isotermas) e a cinética. A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. Diversos modelos cinéticos lineares são utilizados para expressar o mecanismo de adsorção. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (Nascimento *et al.*, 2014).

4.6.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A cinética de adsorção de um sistema pode ser analisada de maneira simples, através da Equação de Lagergren de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, dada pela Equação 6:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira 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).

Aplicando as condições de contorno e integrando de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 7:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

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 adsorvato ao longo do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no adsorvente (Lagergren, 1898).

4.6.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção foi desenvolvido em meados do século XX, o trabalho seminal que introduziu esse modelo foi publicado por Ho e McKay em 1999, embora o conceito tenha sido usado em estudos anteriores, este modelo está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente. Conforme este modelo, considera-se que a quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente seja diretamente proporcional à taxa de adsorção do adsorvato, e pode ser expresso de acordo com a Equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Integrando a Equação 8 e rearranjando os termos, sua forma linearizada é obtida, e pode ser vista na Equação 9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato retido no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t , em mg/g; k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem, em g·min/mg.

Através da Equação 9, fazendo-se o gráfico de t/q_t versus t , os valores de q_e e k_2 podem ser encontrados através do coeficiente angular, que equivale a $1/q_e$ e o coeficiente linear, que equivale a $1/k_2 q_e^2$.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Para a síntese foram utilizados como reagente a sílica pirogênica hidrofílica amorfa - SiO₂ (*AEROSIL 300 Evonik*[®]), como fontes parciais de íons Na⁺, hidróxido de sódio P.A. – NaOH (*Synth*[®]) e aluminato de sódio Na₂O.Al₂O₃ (*Fisher Chemical*[®]) que também serviu como fonte de íons Al³⁺. Estes reagentes precursores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o intuito de verificar, após a síntese das zeólitas, se restaram resíduos de síntese. As análises foram realizadas em um equipamento da *Agilent*[®] modelo *Cary 630 FTIR Spectrometer*, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varredura entre 4000 a 500 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

A rota de síntese utilizada foi a mesma utilizada por Oliveira, Paris e Giraldi (2021), para a síntese de zeólitas GIS, e contendo a seguinte proporção: 4Na₂O:1Al₂O₃:10SiO₂:325H₂O. Foram pesados 2,70 g de NaOH, 2,00 g de Na₂O.Al₂O₃ e 6,75 g sílica pirogênica hidrofílica amorfa – SiO₂. Foram utilizados 46,50 mL de água deionizada para dissolução dos precursores, resultando em cerca de 50 mL de gel.

Inicialmente o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, sob agitação magnética, até a obtenção de uma solução translúcida. Em seguida, o aluminato de sódio foi adicionado a esta mistura, ainda em agitação, até sua completa dissolução e obtenção de um novo meio translúcido.

Após esta etapa a sílica amorfa foi adicionada gradativamente, até a formação de um gel. O gel foi agitado manualmente até a obtenção da homogeneidade e submetido a envelhecimento estático, por um período entre 24 horas em repouso sobre bancada. Após a etapa de envelhecimento, o gel foi submetido a tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas e tratamento hidrotermal convencional.

5.1.1 Tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas

A etapa de tratamento hidrotérmico foi realizada em sistema fechado, com a disposição dos géis em recipientes de *Teflon*[®] com capacidade para até 110 mL. Os recipientes foram posicionados em um rotor com capacidade para até 24 recipientes, dentro de um aparelho micro-ondas da marca *CEM*[®], modelo *Mars 6*. Cerca de 25 mL do gel foi inserido no interior de cada frasco. Cada amostra foi tratada termicamente de forma individual e o contrapeso no rotor foi feito com outro recipiente com água deionizada.

O equipamento micro-ondas utilizado conta com uma interface digital, onde foi possível parametrizar os dados de cada síntese através do software *One Touch*[™]. Alterando temperatura no interior dos frascos e o tempo de permanência dentro do equipamento.

Figura 9 – Equipamento micro-ondas utilizado, marca *CEM*[®], modelo *Mars 6*



Fonte: Autor (2024).

Foi obtido um total de 9 amostras, que, conforme apresentado na Tabela 3. Estas amostras foram submetidas a diferentes condições de tratamento no micro-ondas, com o objetivo de avaliar a influência de alguns parâmetros de síntese na microestrutura e morfologia dos materiais obtidos.

Tabela 3 – Amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas

Síntese	Identificação da amostra	Tempo de tratamento hidrotérmico	Temperatura do meio reacional	Rampa		Potência permanência
				Tempo	Potência	
1	60-140	60 minutos	140 °C	7 min.	400W	220W
2	60-150	60 minutos	150 °C	7 min.	420W	220W
3	60-160	60 minutos	160 °C	7 min.	440W	220W
4	90-140	90 minutos	140 °C	7 min.	400W	220W
5	90-150	90 minutos	150 °C	7 min.	420W	220W
6	90-160	90 minutos	160 °C	7 min.	440W	220W
7	120-140	120 minutos	140 °C	7 min.	400W	220W
8	120-150	120 minutos	150 °C	7 min.	420W	220W
9	120-160	120 minutos	160 °C	7 min.	440W	220W

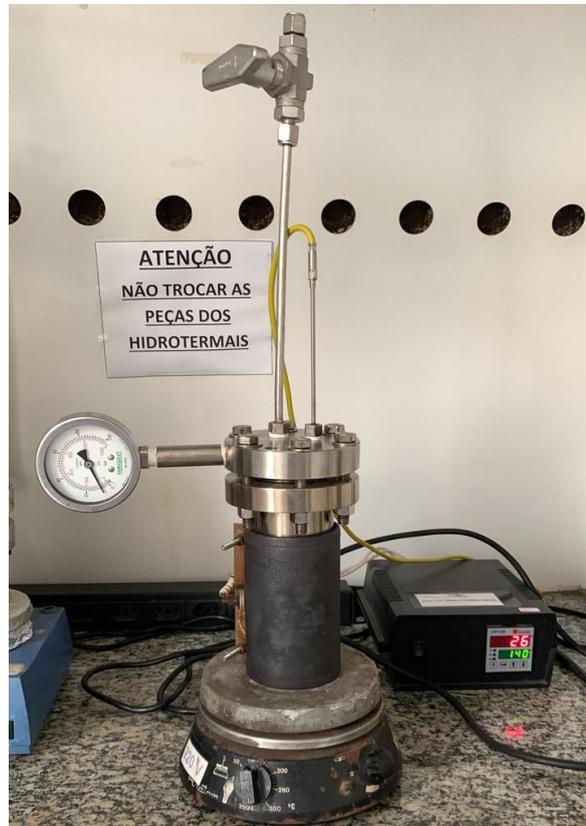
Fonte: Autor (2024).

Terminado o tratamento hidrotérmico, as suspensões obtidas foram submetidas a 4 ciclos de lavagem com água deionizada, ficando por 5 minutos em banho ultrassônico da marca *Unique*[®], modelo *UltraCleaner 1400A*, e 3 minutos na centrífuga da marca *Daiki*[®], modelo *DT-20000*, com rotação de 10000 rpm. Em seguida, as amostras foram deixadas em estufa a 60°C, por cerca de 24 horas, para serem secadas e posteriormente caracterizadas.

5.1.2 Tratamento hidrotermal convencional

Tendo em vista o insucesso na síntese das zeólitas pelo método hidrotermal-microondas (os resultados serão apresentados no tópico 6), realizaram-se testes com tratamento hidrotermal convencional. Estes testes foram realizados em reator alocado na Embrapa-Instrumentação, em São Carlos – SP. A Figura 10, mostra o reator hidrotermal utilizado na síntese pelo método hidrotermal convencional.

Figura 10 – Equipamento reator hidrotermal utilizado



Fonte: Autor (2024).

Foram obtidas 2 amostras do gel, conforme já descrito, que também passaram por envelhecimento estático em bancada por 24 horas. As amostras foram submetidas a diferentes condições de síntese no reator, com o objetivo de avaliar a influência do parâmetro temperatura na microestrutura e morfologia do material e também o impacto do tratamento convencional nas amostras. Os parâmetros de síntese são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Relação das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal convencional

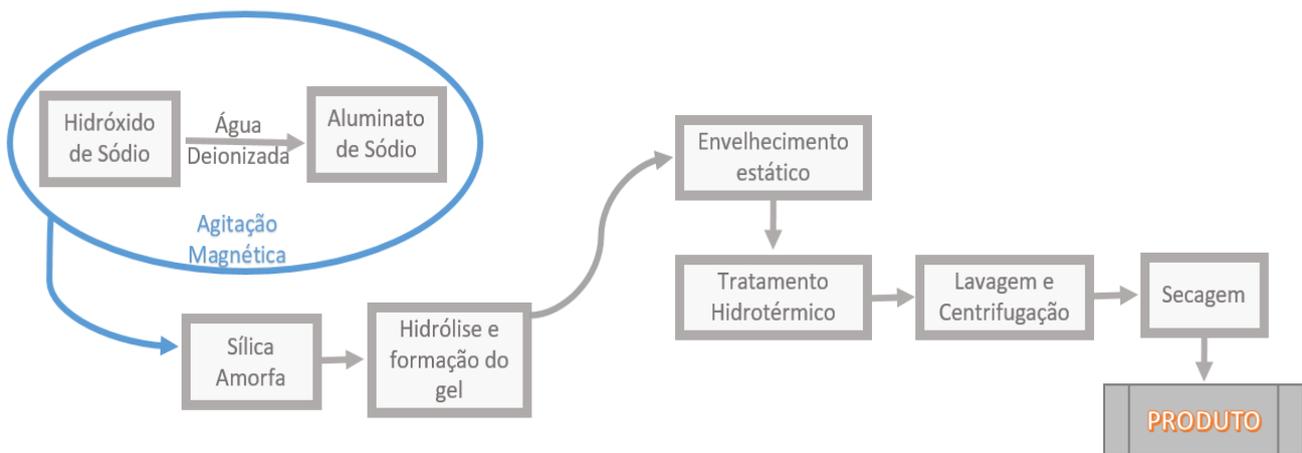
Síntese	Identificação da amostra	Tempo de tratamento hidrotérmico	Temperatura do meio reacional	Rampa de aquecimento	Rampa de resfriamento
1	60-140 HC	60 minutos	140 °C	10 °C/min	Temperatura ambiente
2	60-150 HC	60 minutos	150 °C	10 °C/min	Temperatura ambiente

Fonte: Autor (2024).

Terminado o tratamento hidrotérmico, as suspensões obtidas foram lavadas e em seguida deixadas em mufla a 60°C, por cerca de 24 horas, para serem secadas e posteriormente caracterizadas.

A Figura 11 apresenta o diagrama com as etapas de síntese e tratamento hidrotérmico:

Figura 11 – Diagrama esquematizado das etapas de síntese



Fonte: Autor (2024).

5.1.3 Caracterização dos materiais sintetizados

O conjunto de nove amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), para verificação das fases cristalinas dos materiais obtidos e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para verificação dos grupos funcionais presentes na estrutura do material.

As análises de DRX foram realizadas no equipamento Empyrean Panalytical, instalado na Universidade de São Paulo, campus Lorena. As condições de análise foram: radiação de Cu K_{alpha} (1.54 Å), varredura entre 10 e 90° passo angular 0,02°, e tempo de contagem: de 49s, tensão de aceleração 40 kV corrente: 30 mA. As amostras foram pulverizadas utilizando um almofariz de ágata. Em seguida, as amostras foram colocadas em um porta amostra de vidro com uma cavidade de profundidade de 1 mm e de diâmetro de 15 mm. A amostra em formato de pó foi espalhada nesta cavidade de maneira a coincidir com a posição do feixe incidente

dos raios X. As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento da *Agilent*® modelo *Cary 630 FTIR Spectrometer*, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varredura entre 4000 a 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Posteriormente, para o estudo de eventos térmicos, como perda de massa, cristalização, entre outros, foi realizada análise de TG-DSC do gel precursor. Para tal, utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra, o qual foi colocado em um cadinho de alumina. As medidas foram realizadas em equipamento da *Jupiter*® modelo STA 449 F3, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, utilizando-se uma faixa de temperatura de 20° a 800°C e uma taxa de aquecimento padrão de 10°C/min. O gás de purga utilizado foi o ar sintético, com fluxo padrão de 100 mL/min. A referência foi o cadinho vazio.

Tendo em vista o insucesso na obtenção de zeólitas cristalinas pelo método sol-gel acompanhado por tratamento hidrotermal, foi adquirida zeólita comercial da marca *Sigma-Aldrich*®. Este material foi caracterizado por: DRX, FTIR, fisissorção de N₂, potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura com emissão em campo MEV-FEG, acoplado a EDS. As análises de DRX e FTIR seguiram as mesmas condições das análises feitas no material sintetizado. A área superficial, tamanho de poro e volume de poro foram analisados por adsorção de N₂, em equipamento *Micromeritics*® modelo *Gemini VII Surface Area and Porosity*, instalado na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas. As amostras foram submetidas a uma pré-secagem em estufa por 24 horas em temperatura de 105 °C e logo após submetidas por 3 horas a uma temperatura de 105 °C a vácuo em equipamento. O método utilizado para as análises foi o desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, que originam o nome BET. As análises de potencial foram realizadas em equipamento da *Malvern*® modelo *Zetasizer Nano*, instalado na Embrapa-Instrumentação, em São Carlos-SP. Foram preparadas suspensões aquosas com 1 mg/mL de amostras em água deionizada. As análises foram feitas em pH 8. A técnica MEV-FEG foi empregada para analisar a forma e o tamanho das partículas. As medidas foram realizadas em equipamento JEOL, modelo JSM6701F, instalado na Embrapa Instrumentação, empregando-se tensão de referência de 2,0 kV.

5.1.4 Ensaios de Adsorção

5.1.4.1 Estudo de pH das suspensões

Para os ensaios de adsorção dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} , foi realizado um estudo prévio de pH das suspensões de zeólitas. Este estudo é essencial, visto que a zeólita tem caráter básico e que em pH acima de 8,5, ocorre precipitação dos íons na forma de hidróxidos, o que inviabiliza o processo de adsorção. Para os ensaios de pH, primeiramente mediu-se o pH de uma suspensão de zeólita em água deionizada, com concentração de zeólita de 1 g/L. Verificou-se pH 9,5. Tendo sido constatado pH altamente alcalino, foram realizados ajustes de pH para que o pH da suspensão final se mantivesse entre 7,0 e 8,0. Para isso, preparou-se uma solução 10 mg.L⁻¹ de Mn^{2+} a partir da dissolução de acetato de manganês II P.A. (Vetec) em água deionizada e uma solução 10 mg.L⁻¹ de Zn^{2+} a partir da dissolução de acetato de zinco (Ecibra). Primeiramente, foi medido o pH das soluções de Mn^{2+} e Zn^{2+} . Em seguida, adicionou-se HNO_3 às soluções e posteriormente adicionou-se a zeólita. Feito isso, mediu-se o pH final das suspensões. Com este estudo, otimizou-se o sistema para que o pH final das misturas permanecesse entre 7,0 e 8,0.

5.1.4.2 Ensaios variando tempo (estudo cinético)

Para o ensaio variando o tempo de contato, estabeleceu-se que a concentração de partículas de zeólitas sendo de 1 g/L. Essa concentração foi definida baseada em estudos já realizados pelo grupo de pesquisa Oliveira; Paris e Giraldi (2021). A concentração dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} foi estipulada em 10 mg.L⁻¹. Sendo assim, fixadas estas variáveis, estipulou-se o tempo de contato entre as partículas e o corante em 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60 minutos. As suspensões foram adicionadas em tubos de centrifugação de 15 mL, e colocadas em agitador *Global Trade* modelo *KJ- 202 Powder Shaker*. A análise foi realizada em triplicata. As suspensões foram centrifugadas a 10000 rpm por 60 minutos, em microcentrífuga LGI-MCU 1008B e os sobrenadantes foram analisados por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica *contraA 800 - Analytik Jena* na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas. Com os

resultados obtidos, estipulou-se o tempo de equilíbrio, e definiu-se o modelo cinético para os processos estudados, conforme Equações 6 e 8.

5.1.4.3 Ensaio variando a concentração de íons (isotermas de adsorção)

Com o objetivo de se obter a capacidade máxima de adsorção dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} sobre o sólido, foram obtidas isotermas de adsorção, utilizando-se uma concentração de zeólita de 1 g/L e concentrações dos íons de 10, 15, 20, 50, 100 e 150 $mg.L^{-1}$. As amostras foram adicionadas em tubos de centrifugação de 15 mL e agitadas por 30 minutos em agitador *Global Trade* modelo *KJ- 202 Powder Shaker*. Após este tempo, as suspensões foram centrifugadas a 10000 rpm por 60 minutos, em microcentrífuga LGI-MCU 1008B, e os sobrenadantes foram analisados por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica *contrAA 800 - Analytik Jena* na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

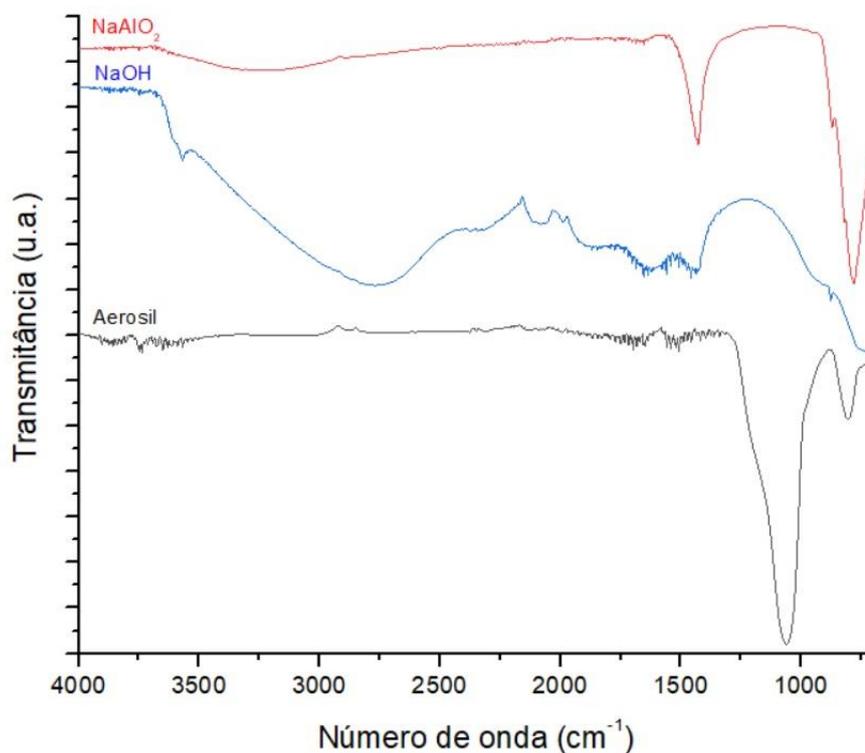
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, buscou-se obter zeólita pelo processo sol-gel seguido por tratamento térmico hidrotérmal assistido por microondas. No entanto, devido ao insucesso na obtenção da zeólita pela metodologia proposta, foi adquirida zeólita comercial, a qual foi caracterizada e utilizada em processo de adsorção dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} . Neste contexto, o presente tópico será dividido em dois subtópicos: (a) síntese das zeólitas e (b) utilização de zeólita comercial.

6.1.1 Síntese das zeólitas

Primeiramente, os reagentes precursores foram caracterizados por FTIR. Os espectros são apresentados na Figura 12:

Figura 12 – Espectros de FTIR dos reagentes precursores



Fonte: Autor (2024).

É possível observar várias bandas nos espectros dos reagentes precursores. No reagente precursor NaAlO₂ a banda de vibração para aluminato é verificada

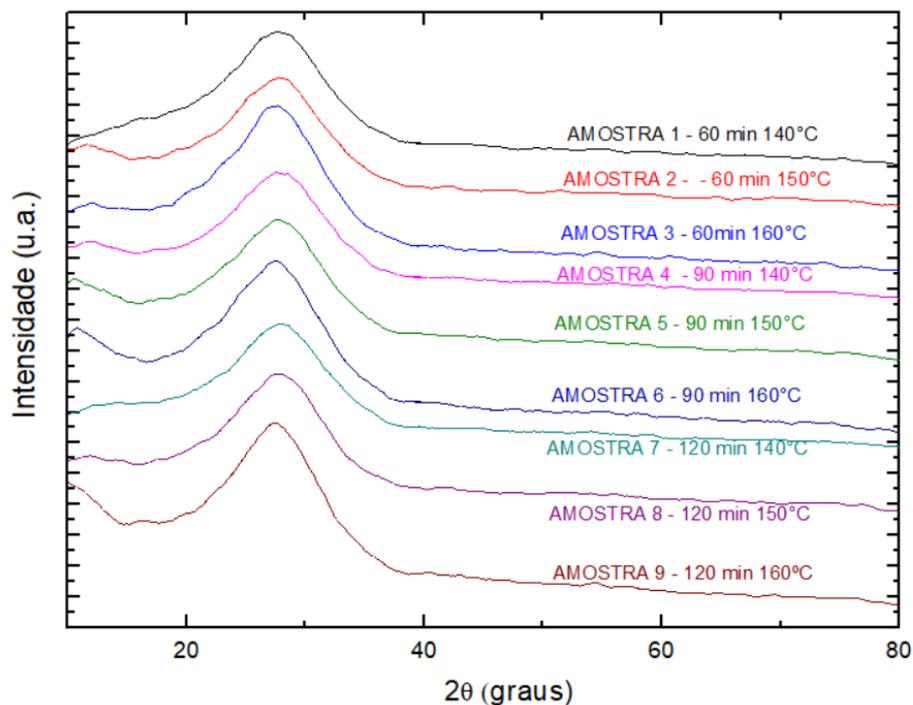
principalmente em 781 cm^{-1} que pode ser atribuída a estiramentos assimétrico e simétrico de $\text{Al}(\text{OH})_4$. Verificou-se também uma banda em 1429 cm^{-1} , sendo esta, relacionada à vibração de estiramento Al-O (Gorgieva; Virant; Ojstrlek, 2019).

No reagente precursor NaOH a banda alargada referente as vibrações O-H é localizada entre 2600 e 3200 cm^{-1} , e bandas de absorção próximas de 1640 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento de ligações de H-O-H . (Santos *et al.*, 2018; Aziz *et al.*, 2020). As bandas localizadas, entre 1750 e 1500 podem ter relação com a possível presença de carbonato que pode ser oriundo da adsorção de CO_2 da atmosfera (Lillo-Ródenas *et al.*, 2003).

Já no espectro do reagente precursor *Aerosil*[®], podem-se observar as bandas características da sílica, como por exemplo, uma banda na região de 1060 cm^{-1} atribuídos aos grupos siloxanos (Si-O-Si), enquanto o pico em 806 cm^{-1} , pode ser atribuído à deformação simétrica das ligações Si-O-Si . Estas são bandas de absorção típicas para vibrações da rede Si-O-Si (Arantes, 2009).

O conjunto de 9 amostras sintetizadas foi caracterizado por DRX. A Figura 13 apresenta o resultado desta caracterização.

Figura 13 – Difratogramas de raios X, das 9 amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas



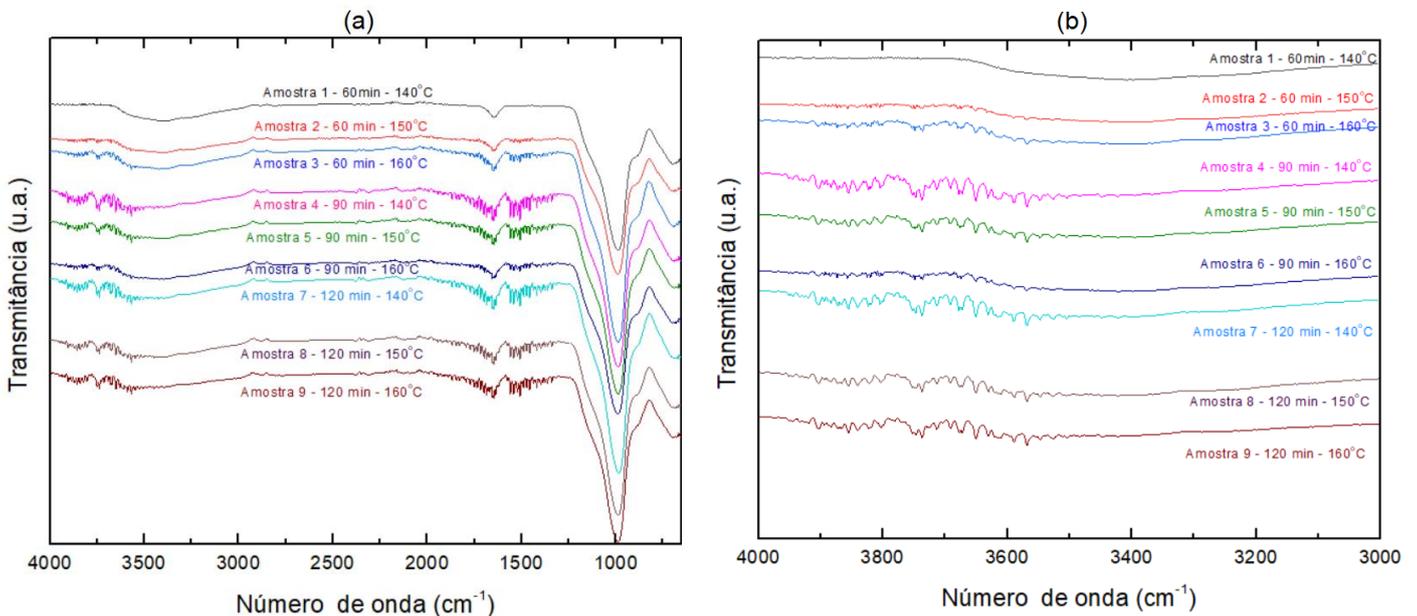
Fonte: Autor (2024).

Esperava-se o surgimento de um pico principal associado ao plano (hkl) (310), aparecendo em torno de $2\theta = 27^\circ$ a 29° (Oliveira; Paris; Giraldi, 2021). Contudo, os difratogramas de raios X apresentados na Figura 13, referentes às 9 amostras sintetizadas, comprovam que o material analisado é amorfo, visto a presença de um halo entre 20° e 35° sem picos que evidencie fases cristalinas.

Menezes e Silva (2019), relatam em seus estudos de caracterização de sílica por difração de raios X, uma estrutura desorganizada caracterizada pela presença de um halo amorfo centrado em $2\theta = 22,35^\circ$ para a sílica hidrofóbica (*Aerosil*[®] R972) e a $2\theta = 24,35^\circ$ para a sílica hidrofílica (*Aerosil*[®] 200), que apresentaram também picos de difração e indicam a estrutura predominantemente amorfa, o que corrobora com o apresentado nos difratogramas de raios X da Figura 13. Indicando que, a metodologia proposta não atingiu as condições necessárias para cristalização, de acordo com as condições de síntese proposta.

O conjunto de 9 amostras sintetizadas também foi caracterizado FTIR. A Figura 14 apresenta o resultado desta caracterização.

Figura 14 – Espectros de FTIR, das 9 amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas



Fonte: Autor (2024).

Legenda: (a) FTIR das 9 amostras sintetizadas na região de 4000 a 1000 cm⁻¹.

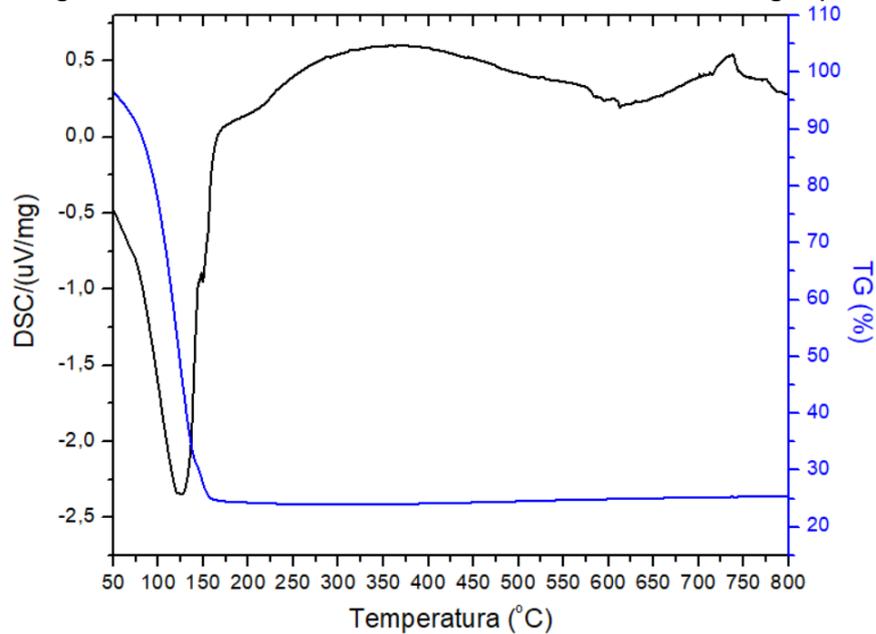
(b) FTIR das 9 amostras sintetizadas na região de 4000 a 3000 cm⁻¹.

Nos espectros da Figura 14a, verifica-se em todas as amostras sintetizadas, a banda característica do reagente precursor Aerosil®, de acordo com a Figura 12, esta banda é localizada na região de 1060 cm^{-1} . No entanto, nos espectros das amostras sintetizadas, ocorreu um deslocamento desta banda para 989 cm^{-1} . A banda 806 cm^{-1} , presente no espectro do reagente, não foi verificada nos espectros das amostras sintetizadas, demonstrando diferença no espectro em comparação ao reagente precursor, o que pode ser indício de ligação química entre o Si e Al. Além disso, nota-se também nas 9 amostras a presença de um ombro em 906 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH do grupo silanol.

A Figura 14b apresenta o mesmo espectro, porém focalizado na região de 4000 a 3000 cm^{-1} . Observa-se a banda alargada, entre 3000 e 3500 cm^{-1} , correspondente a vibração da ligação O-H. Esta banda é mais pronunciada nas amostras sintetizada em 60 minutos, e a presença destes grupos pode estar relacionada a resíduos de síntese decorrente do reagente NaOH. Verificou-se uma banda localizada em 3400 cm^{-1} possivelmente associada a estiramentos de grupos hidroxila, que podem indicar a presença de água de cristalização. Esta banda surge discretamente na amostra tratada a 60°C por 160 minutos, e se torna mais acentuada nas amostras sintetizadas em maiores tempos (90 e 120 minutos).

Foi realizada medida de TG-DSC do gel precursor. Isto porque, diante dos indícios de início de reação, mas ainda com a presença de reagentes não consumidos (evidenciado por FTIR) e diante da obtenção de materiais amorfos, se fez necessário um entendimento dos eventos que podem ocorrer com o tratamento térmico deste gel.

Figura 15 – Gráfico da análise térmica TG-DSC, do gel precursor



Fonte: Autor (2024).

Observa-se, na Figura 15, pelo gráfico de TG, a perda de 71% de massa durante o tratamento térmico até 800°C. Esta perda pode ser decorrente da eliminação de água, presente no material e da eliminação de resíduos de síntese ou impurezas adsorvidas na superfície do material. Era esperado que a principal perda de massa fosse devido à remoção de água, especialmente pelo material ser uma zeólita, um material poroso, que pode conter água adsorvida ou água ligada na estrutura.

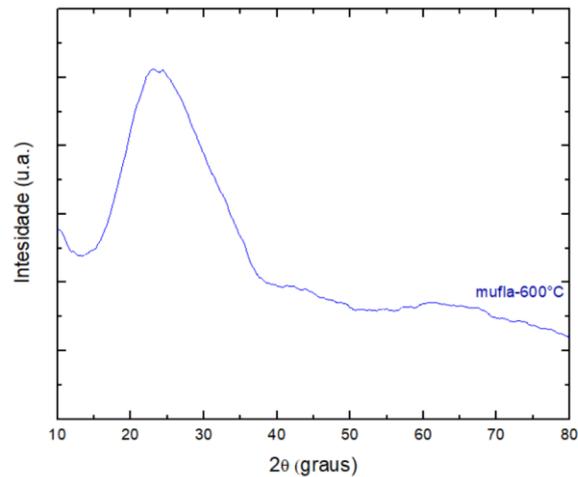
Diante disto, foram feitas várias tentativas no intuito de se obter zeólita cristalina.

6.1.2. Estratégias para obtenção de zeólita cristalina

Diante do insucesso na obtenção de zeólita com as condições de síntese descritas até o momento, foram realizadas algumas investigações experimentais, na busca da obtenção do material desejado.

Assim, optou-se por fazer um tratamento térmico em mufla, a 600°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto. A Figura 16 apresenta o difratograma da respectiva amostra.

Figura 16 – Difratoformas de raios X, da amostra sintetizada em mufla, a 600°C, por 2 horas (amostra 10)



Fonte: Autor (2024).

A Figura 16 comprova que o material analisado se manteve amorfo, visto a presença de um halo entre 20° e 35° sem picos que evidencie fases cristalinas, como as demais amostras analisadas.

Ainda na tentativa de conseguir a cristalização do material, a amostra sintetizada em reator hidrotérmico foi submetida a um tratamento térmico em mufla a 1000°C e a amostra fundiu, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Imagem da amostra fundida, após tratamento térmico a 1000°C (amostra 11)

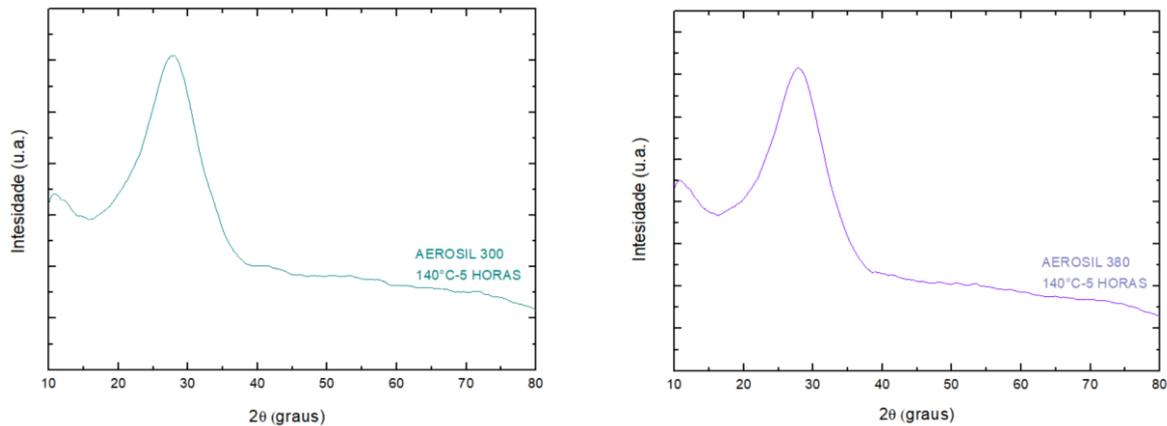


Fonte: Autor (2024).

Oliveira; Paris e Giraldi (2021), utilizaram precursores e rota de síntese semelhantes ao presente trabalho, e conseguiram sintetizar zeólita do tipo GIS através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, adotando 60 minutos de

tratamento hidrotérmico a 140 °C, o precursor SiO₂ utilizado foi *AEROSIL 380 Evonik*[®]. Para averiguar o possível impacto no uso de *AEROSIL 380 Evonik*[®] para a síntese de zeólita, foram realizadas sínteses com os precursores, o *AEROSIL 300 Evonik*[®] (amostra 12) e o *AEROSIL 380 Evonik*[®] (amostra 13). As duas amostras (12 e 13), foram tratadas termicamente no equipamento micro-ondas, por 5 horas a 140°C, as duas amostras foram caracterizadas por DRX, e os resultados destas caracterizações são apresentados nas Figuras 18 a seguir.

Figura 18 – DRX, das amostras sintetizada em micro-ondas, a 140°C, por 5 horas, utilizando como reagente *AEROSIL 300 Evonik*[®] e *AEROSIL 380 Evonik*[®]



Fonte: Autor (2024).

A Figura 18 comprova que novamente o material analisado continuou amorfo, sem picos que evidencie fases cristalinas.

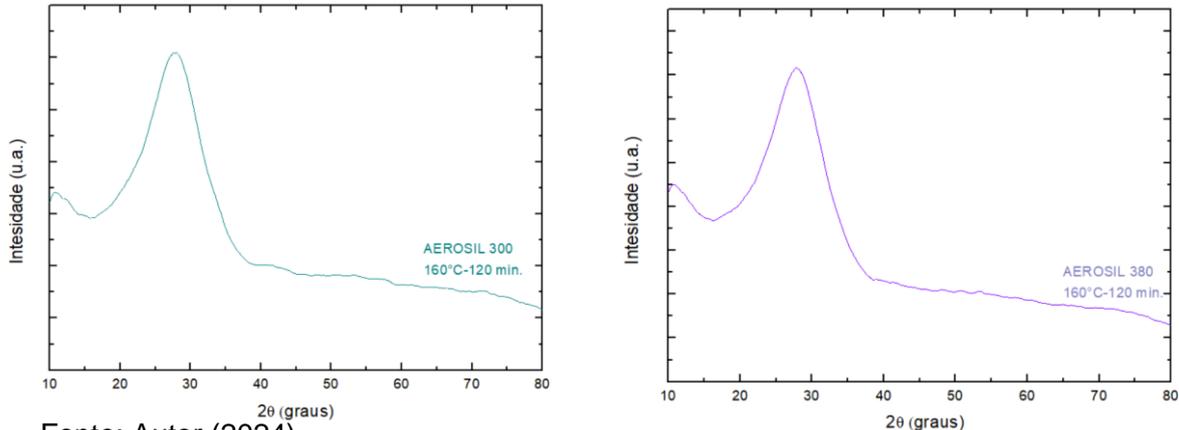
Posteriormente, em busca de fundamento para o insucesso da cristalização, foi averiguado que os tubos de teflon do equipamento micro-ondas utilizado, que comportava as amostras, apresentavam pequena avaria, próximo à tampa (um estufamento do material), que impossibilitava que o tubo ficasse completamente imerso no vasilhame do carrossel.

Em hipótese de que isto fosse um problema, foi feita uma nova síntese utilizando um tubo menor, que apresentava perfeitas condições de uso, para esta nova síntese também foram feitas duas amostras, uma com o *AEROSIL 300 Evonik*[®] (amostra 14) e o *AEROSIL 380 Evonik*[®] (amostra 15), que foram tratadas termicamente via micro-ondas por 120 minutos a 160°C.

Porém, nesta nova síntese utilizando os tubos menores que não apresentavam avarias, material também se mostrou amorfo, conforme verificado nos

resultados de DRX apresentados na Figura 19, sem picos que evidencie fases cristalinas.

Figura 19 – DRX, das amostras sintetizada em micro-ondas, a 160°C, por 120 minutos, utilizando como reagente *AEROSIL 300 Evonik®* e *AEROSIL 380 Evonik®*

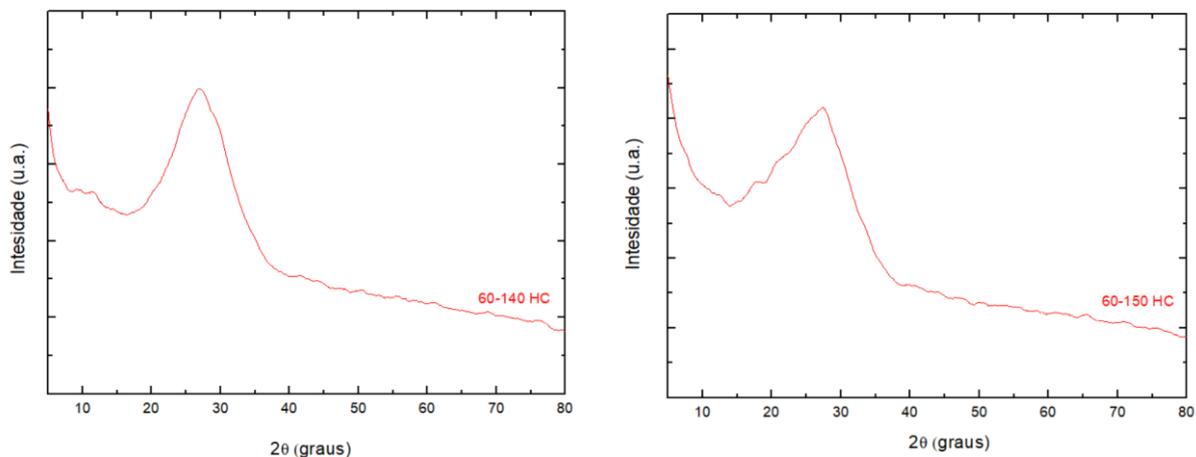


Fonte: Autor (2024).

Diante das tentativas até então realizadas, optou-se por uma tentativa de síntese hidrotermal convencional, via reator hidrotermal. Para essa síntese, foram obtidos géis pelo mesmo procedimento apresentado no item 5.1.

Estes géis foram tratados hidrotermicamente em reator hidrotermal, ambos por um período de 60 minutos no reator, uma amostra a 140°C (amostra 60-140 HC) e outra amostra a 150°C (amostra 60-150 HC). A Figura 20, apresenta os difratogramas de raios-X destas amostras.

Figura 20 – DRX, das amostras sintetizadas em reator hidrotermal, (a) a 140°C, por 60 minutos e (b) a 150°C, por 60 minutos



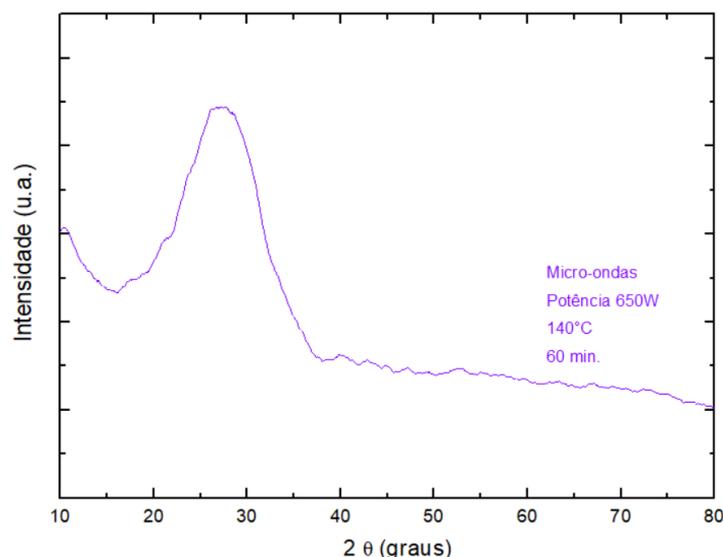
Fonte: Autor (2024).

Mais uma vez temos a comprovação que o material analisado continuou amorfo, sem picos que evidenciem fases cristalinas, como as demais amostras analisadas.

Tendo em vista os demais parâmetros de síntese, foi avaliada a possibilidade de variar a potência no micro-ondas, visto que em comparação ao trabalho de Oliveira; Paris e Giraldi (2021), a potência utilizada foi um parâmetro diferente ao utilizado no presente trabalho. Oliveira; Paris e Giraldi (2021), utilizaram a potência de 650W e até então nossa potência de permanência havia sido de 200W.

Foi reproduzida, portanto, a mesma síntese de Oliveira; Paris e Giraldi (2021), onde conseguiram sintetizar zeólita do tipo GIS através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, sendo: potência de 650W, 60 minutos de tratamento hidrotérmico a 140 °C, e como precursor SiO₂ o *AEROSIL 380 Evonik*[®], porém o precursor que utilizado foi o *AEROSIL 300 Evonik*[®], sendo que o *AEROSIL 380 Evonik*[®] possui área específica superficial de 380 m²/g e o *AEROSIL 300 Evonik*[®], um valor de área específica superficial de 300 m²/g.

Figura 21 – DRX, da amostra sintetizada em síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, com potência de 650W, a 140°C, por 60 minutos



Fonte: Autor (2024).

Não foi possível obter o material desejado, visto que, de acordo com os resultados de DRX apresentados na Figura 21, não foram identificados picos que evidenciem fases cristalinas da zeólita, o que comprova que os materiais obtidos permaneciam amorfos.

Com investigações experimentais nas tentativas de síntese, percebemos algumas possíveis causas do insucesso para a obtenção de zeólita, sendo elas: os tubos de teflon do equipamento micro-ondas utilizado, que comportava as amostras, apresentavam pequena avaria, próximo à tampa (um estufamento do material), que impossibilitava que o tubo ficasse completamente imerso no vasilhame do carrossel, sendo uma hipótese para que as amostras não estivessem aquecendo de maneira adequada e portanto não cristalizando. Também acreditamos que o equipamento micro-ondas já pudesse estar com algum problema, visto que mesmo com a troca dos tubos de teflon, por tubos em perfeito estado, a zeólita ainda não foi obtida e logo em seguida o equipamento micro-ondas foi para manutenção por não estar mais funcionando.

As sínteses hidrotermais convencionais também não tiveram êxito, talvez pelos parâmetros de tempo e/ou temperatura de síntese utilizados, acredita-se que a rota de síntese proposta seria mais adequada para o tratamento assistido por micro-ondas, portanto no tratamento hidrotermal convencional também não foi possível a cristalização do material.

Outra questão, seria a potência utilizada no equipamento que também foi um parâmetro de síntese a ser variado, e neste experimento utilizando os mesmos parâmetros utilizados por Oliveira; Paris e Giraldi (2021), onde conseguiram a síntese da zeólita tipo GIS, também não obtivemos êxito.

Restando a hipótese de que a sílica amorfa utilizada possa ser o fator do insucesso na obtenção das zeólitas com a fase desejada, visto que este seria o único parâmetro diferenciado na síntese. Como nova estratégia para continuação do trabalho, foi utilizada a zeólita comercial.

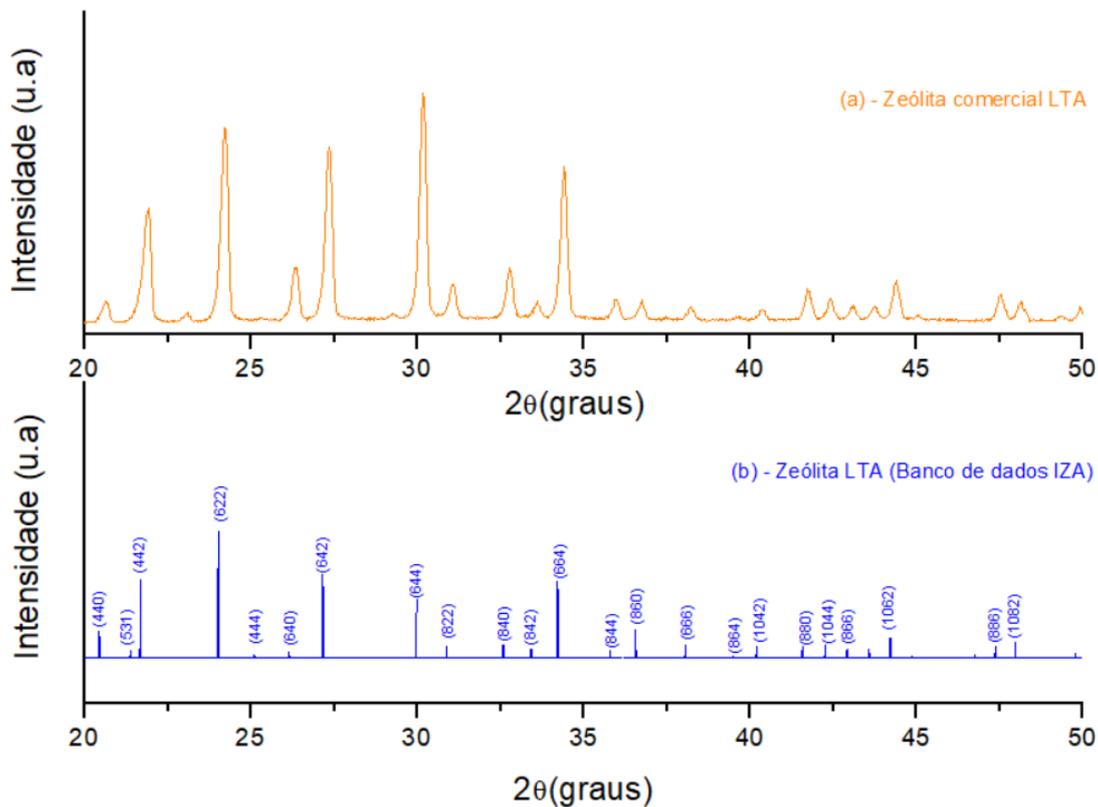
6.2. UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITA COMERCIAL

6.2.1 Caracterização

Diante do insucesso da síntese das zeólitas, foi adquirida zeólita comercial da marca *Sigma-Aldrich*[®]. Para verificação da estrutura cristalina, a amostra foi caracterizada por DRX, em equipamento *Empyrean Panalytical*. As condições de análise foram: radiação de Cu K_{alpha} (1.54 Å), varredura entre 10° e 90° passo

angular 0.013, tempo de contagem: 58.4 s, tensão de aceleração 40 kV corrente: 30 mA. A Figura 22 apresenta o difratogramas de raios X.

Figura 22 – (a) DRX da amostra de zeólita comercial e (b) padrão do difratograma da zeólita LTA



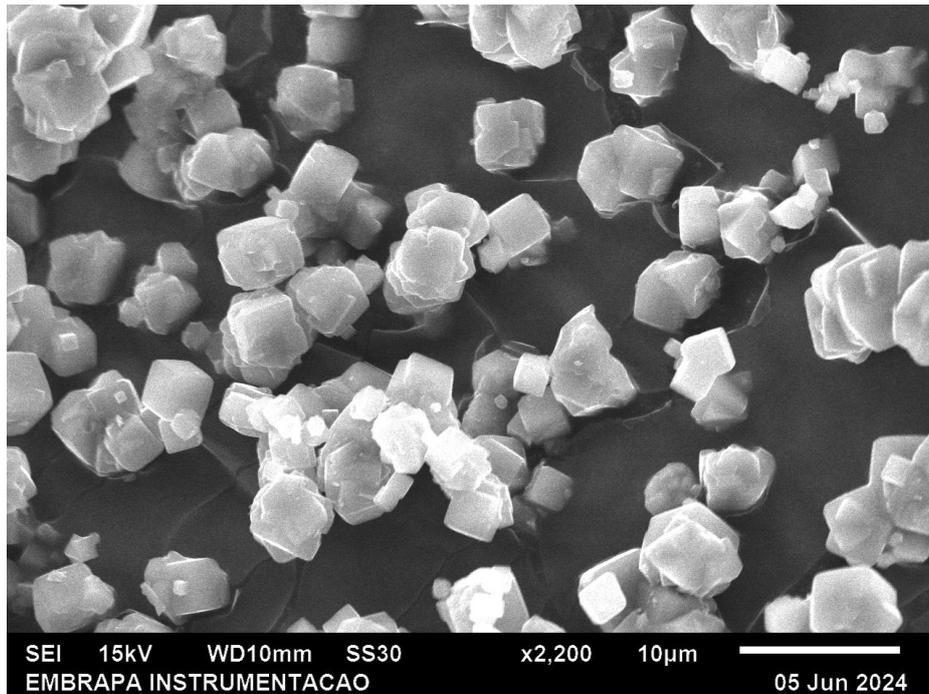
Fonte: Autor (2024).

O difratograma da Figura 22 (a), corresponde a amostra comercial. Observa-se a presença de picos bem definidos, indicando alta cristalinidade. A identificação dos picos foi realizada através do banco de dados internacional de zeólitas (IZA – *International Zeolite Association*) Figura 22 (b), o qual permitiu confirmar que a estrutura cristalina da zeólita comercial é do tipo LTA. Observa-se, também, pelo DRX, que o grau de pureza da amostra é elevado, considerando a presença de praticamente todos os picos de zeólita LTA do padrão do banco de dados no DRX da zeólita comercial. No entanto, há variação na intensidade relativa do pico localizado em 30 graus indica texturização do material neste plano cristalográfico.

A Figura 23 corresponde a uma imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG) da zeólita comercial. Verifica-se que a

amostra apresenta escala micrométrica e morfologia cúbica, com tamanhos de partícula na ordem de 5 μm . Esta morfologia condiz com a estrutura LTA que, considerando seu parâmetro cristalográfico, tem sistema cristalino cúbico. (*International Zeolite Association, 2023*).

Figura 23 – Micrografia por MEV da amostra de zeólita LTA comercial

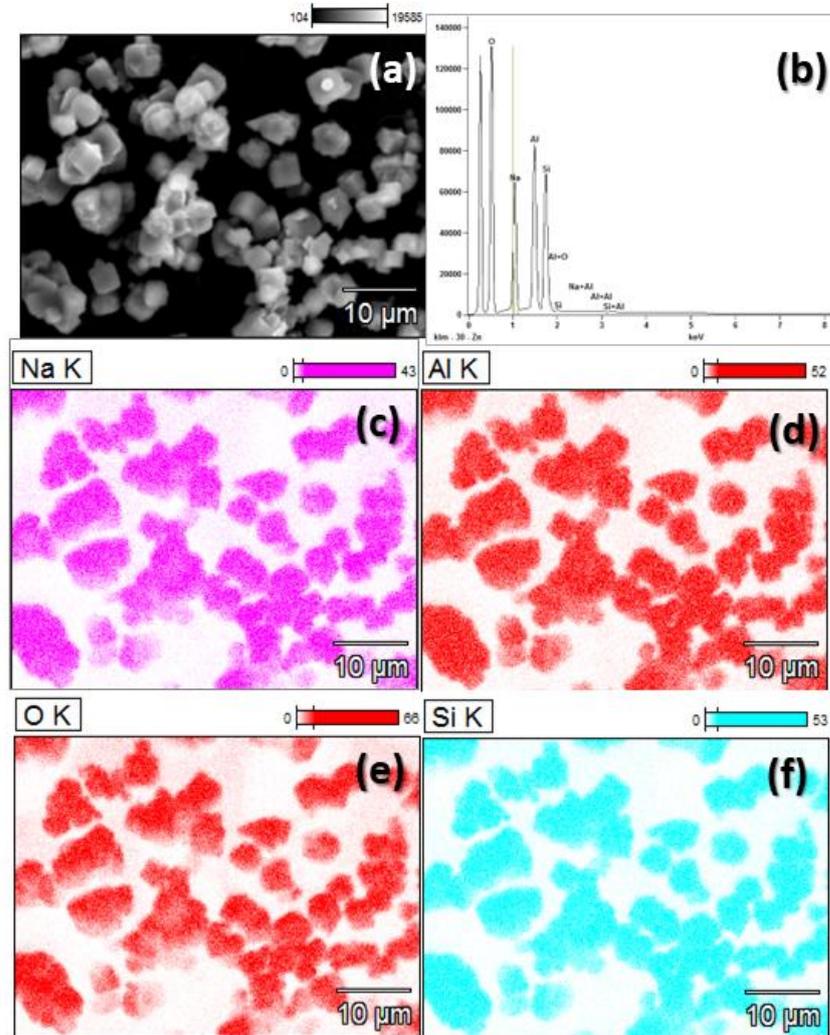


Fonte: Autor (2024).

A literatura reporta trabalhos nos quais foram caracterizadas zeólitas do tipo LTA. Luengnaruemitchai *et al.* (2008), sintetizaram zeólitas LTA pelo processo sol-gel, e obtiveram cristais cúbicos típicos desta estrutura, com tamanho de 1 μm . O mesmo tipo de morfologia foi verificado por Bardakçi; Bahçeli, 2013, que caracterizou a zeólita tipo LTA comercial da empresa *Aldrich Chemical Company*[®] e verificaram tamanho de partícula de 5 μm .

Para confirmar a presença de elementos característicos da zeólita, microanálises por EDS foram realizadas em um agregado policristalino da zeólita LTA obtida por MEV, conforme apresentado na figura 24.

Figura 24 – Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA, mapeamento e micrografias por EDS dos elementos: Na, Al, O e Si



Fonte: Autor (2024).

Legenda: (a) Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA.

(b) Mapeamento.

(c) Micrografia obtida por EDS do elemento: Na.

(d) Micrografia obtida por EDS do elemento: Al.

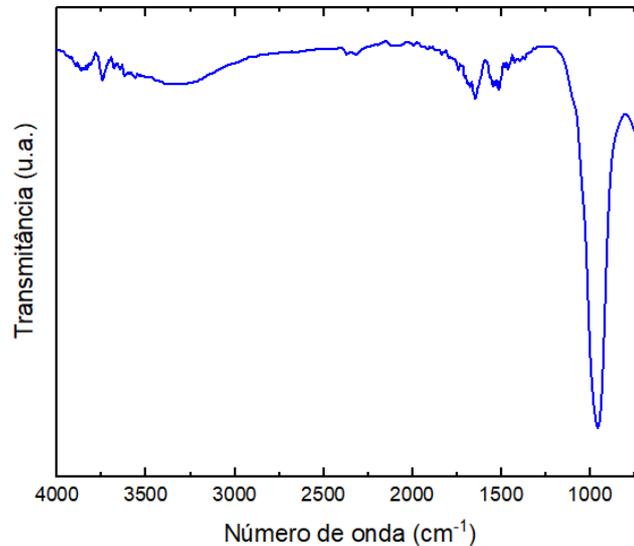
(e) Micrografia obtida por EDS do elemento: O.

(f) Micrografia obtida por EDS do elemento: Si.

Os elementos Si, Al e Na estão distribuídos homogeneamente na amostra. Esta composição é evidenciada pela EDS (Fig. 24 b). A presença de cátions lábeis, neste caso o Na, sobre toda a superfície das partículas de zeólita é um indicativo do seu potencial para remoção de íons metálicos em meio aquoso pela troca iônica.

A figura 25 apresenta o espectro de FTIR da zeólita comercial tipo LTA.

Figura 25 – FTIR da zeólita comercial tipo LTA



Fonte: Autor (2024).

Verifica-se a presença de uma banda alargada em 3400 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída a vibrações O-H decorrente da interação do oxigênio superficial da zeólita, com hidrogênio de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície do material. Verificou-se também bandas de absorção próximas de 1640 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} indicando a presença de carbonato que pode ser oriundo da adsorção de CO_2 do ambiente (Cherikkallinmel *et al.*, 2015) e podem ser atribuídas ao estiramento de ligações de H-O-H. Já a banda localizada em 1000 cm^{-1} é atribuída a estiramento assimétrico de ligações Si-O (Si) e de ligações Si-O (Al), correspondente a pontes de ligação em tetraedros TO_4 pertencentes a aluminossilicatos com estrutura de zeólita ou sodalita (Santos *et al.*, 2018; Aziz *et al.*, 2020). Essas vibrações são características de determinados grupos funcionais ou unidades estruturais em materiais como aluminossilicatos.

A Tabela 5 apresenta valores de área superficial específica (BET) e volume e tamanho médio de poros (BJH) para a zeólita LTA comercial.

Tabela 5 – Valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros para a amostra de zeólita LTA comercial

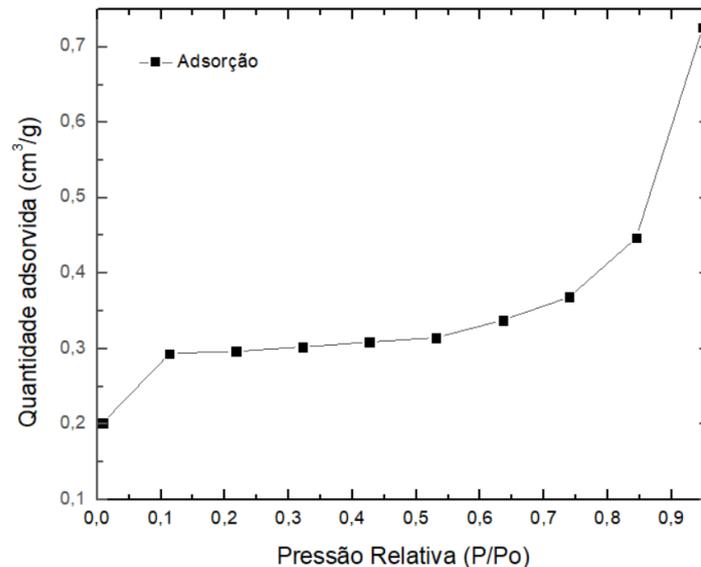
Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho médio de poros (Å)
Zeólita LTA comercial	0,90	0,000315	65,00

Fonte: Autor (2024).

É possível observar, que o tamanho médio de poros pertence à faixa de 20 a 500 Å, ou seja, o material é classificado como mesoporoso (Naik; Ghosh, 2009).

Com os dados obtidos na análise, em que se variou a pressão relativa de 0 a 1,0, construiu-se a isoterma de adsorção de N₂ conforme apresentado na Figura 26:

Figura 26 – Isotherma de adsorção de N₂ para a amostra de zeólita



Fonte: Autor (2024).

Observa-se pela Figura 26, que, em baixas pressões relativas, a quantidade adsorvida é também baixa. Para pressões relativas entre 0,1 e 0,6 a quantidade adsorvida permanece constante. Posteriormente, para pressões relativas de 0,65 a 0,75, ocorre um pequeno aumento da quantidade de N₂ adsorvida. Após estes valores, a quantidade de N₂ adsorvida aumenta consideravelmente. Este tipo de gráfico é condizente com uma isoterma do tipo II, característica de material mesoporoso a macroporoso (Brunauer *et al.*, 1940), o que é corroborado pela informação da Tabela 5, que apresentou tamanho de poro mesoporoso para a zeólita LTA comercial.

A área superficial é de 0,90 m²/g, é considerada baixa. Este valor é condizente com as características morfológicas da amostra, visto que apresenta escala micrométrica e morfologia cúbica. Luengnaruemitchai *et al.* (2008), relatou área superficial de valor 36,26 m²/g para zeólita LTA sintetizada via processo sol-gel. Andrades (2018), chegou à área superficial de 46,02 m²/g e diâmetro médio de poro no valor de 114,5 Å. Küçük *et al.* (2023), sintetizou zeólita tipo LTA, preparadas a

partir de cinzas volantes de biomassa, obteve forma cúbica característica associada à LTA e chegou aos valores de área superficial $13,7 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro de poro no valor de 87 \AA e volume de poro $0.0005 \text{ cm}^3/\text{g}$. Conclui-se, assim, que os valores de área superficial e diâmetro médio de poros de zeólitas sintetizadas por métodos químicos apresentam valores maiores do que a zeólita comercial do presente estudo.

Ainda para investigar as características superficiais da zeólita LTA, foi realizada medida de potencial zeta. Tendo em vista o seu caráter básico, ao ser adicionada em água, o pH do meio foi de 8,5. Neste pH, o potencial zeta foi de $-45,0 \pm 0,9 \text{ mV}$, o que indica que o material em meio aquoso apresenta carga superficial altamente negativa, além de elevada estabilidade quando suspenso.

Tendo em vista a aplicação da zeólita para adsorção de cátions metálicos, o valor do potencial zeta traz informações relevantes. Para a zeólita NaP, potenciais zeta negativos aumentam gradualmente quando o pH é superior a 5, o que é favorável para a adsorção devido à atração eletrostática. Quando o pH da solução é inferior ao ponto isoelétrico das zeólitas, tanto os íons metálicos quanto as partículas estão carregados positivamente e geram repulsão eletrostática, o que tem um impacto negativo na adsorção (Zhang *et al.*, 2020). Assim, a capacidade de adsorção das zeólitas é baixo quando a carga superficial das partículas é alta, o que ocorre em condições fortemente ácidas. Os metais são altamente solúveis em condições fortemente ácidas, competindo assim com íons H^+ pelos sítios do adsorvente carregado negativamente (Küçük *et al.*, 2023).

6.2.2 Ensaio de adsorção

Neste tópico serão apresentados os estudos de adsorção de íons Mn^{2+} e Zn^{2+} , utilizando-se a zeólita comercial LTA. Sabendo-se que os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} precipitam na forma de hidróxido em pH acima de 8,5, foi realizado um estudo prévio do pH das suspensões aquosas de Mn^{2+} e Zn^{2+} contendo a zeólita. Para isso, foram preparadas soluções $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn^{2+} e Zn^{2+} . A 15 mL foi adicionado 0,015 g de zeólita. As suspensões foram mantidas em agitação magnética por 30 minutos, e em seguida foi feita a leitura do pH. Tendo em vista que o pH das suspensões subiu para 9,5, foi realizado um estudo de ajuste de pH para que, após a mistura com a zeólita, o pH se mantivesse abaixo de 8,5. Para isso, foi realizado um ajuste de pH em 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, e em seguida adicionou-se a zeólita. As misturas foram

mantidas em agitação magnética por 30 minutos, e em seguida foi feita a leitura do pH das misturas. A Tabela 6 apresenta resultados referente a este estudo.

Tabela 6 – Estudo de pH de suspensões de Mn^{2+} e Zn^{2+} com zeólita LTA

Solução de Zn^{2+}			Solução de Mn^{2+}		
pH inicial	pH após ajuste	pH final	pH inicial	pH após ajuste	pH final
6,4	-	9,5	5,9	-	10
6,4	3,0	6,9	6,4	4,2	7,2
6,6	4,0	7,2	6,2	5,0	7,6
6,6	5,0	7,4	6,4	5,5	8,8
6,9	6,0	7,8	-	-	-

Fonte: Autor (2024).

Observa-se que tanto para a solução de Zn^{2+} quanto para soluções de Mn^{2+} , com a adição da zeólita sem ajuste prévio do pH, o pH das suspensões atinge valores de 9,5 e 10, respectivamente. Estes valores de pHs proporcionam a precipitação dos cátions na forma de hidróxidos, o que inviabiliza o estudo. Observa-se também que, após todos os ajustes de pH das soluções de Zn^{2+} , o pH final se manteve abaixo de 8,0. O que não ocorreu com as suspensões de Mn^{2+} , visto que o ajuste a 5,5 promoveu aumento de pH para 8,8 após a adição da zeólita. Assim, padronizou-se ajuste de pH em 5,0 para as soluções de ambos os cátions, visto que o pH final se manteve entre 7,4 e 7,6.

Tendo em vista a otimização do pH, deu-se continuidade no estudo variando-se o tempo de contato (estudo cinético) e a concentração das soluções (estudo de isoterma)

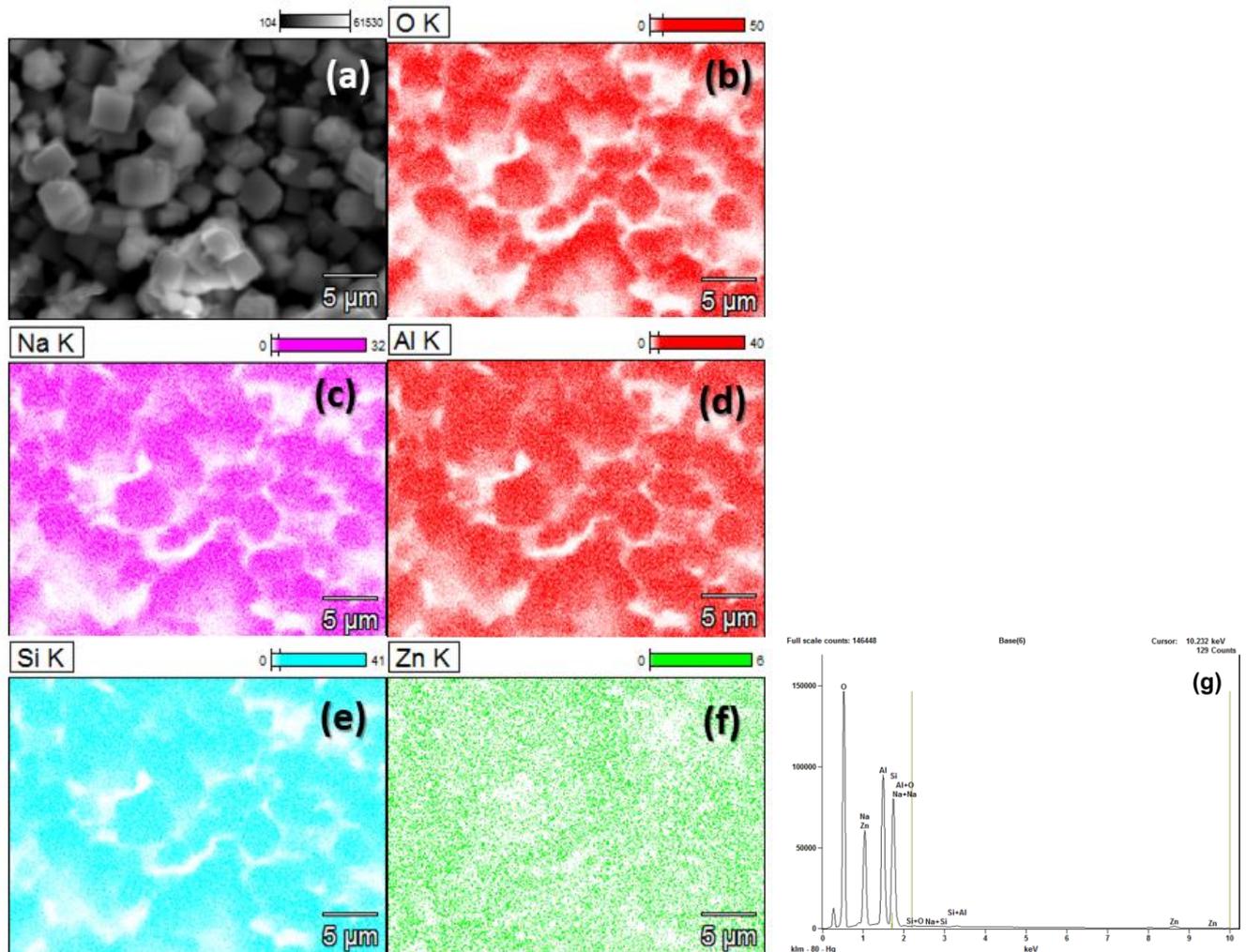
6.2.2.1. Ensaio variando o tempo de contato (estudo cinético)

Os parâmetros para a realização dos ensaios variando o tempo de contato das partículas com as soluções foram: pH das soluções 5,0, concentração de partículas de zeólitas de 1g/L e dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} de 10 mg.L⁻¹. Os resultados para o estudo cinético mostraram que a adsorção Mn^{2+} e Zn^{2+} foi de 100% para todas as variações de tempo, que foram de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos.

O equilíbrio adsorção/dessorção foi atingido já em 1 minuto de contato, visto que a partir deste ponto, a porcentagem de adsorção permanece constante, sendo

100% para ambos íons. A Figura 27 apresenta os resultados microanálises por EDS, realizadas em um agregado policristalino da zeólita LTA após a adsorção de Zn^{2+} .

Figura 27 – Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA, mapeamento e micrografias por EDS dos elementos: Na, Al, O, Si e Zn



Fonte: Autor (2024).

Legenda: (a) Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA.

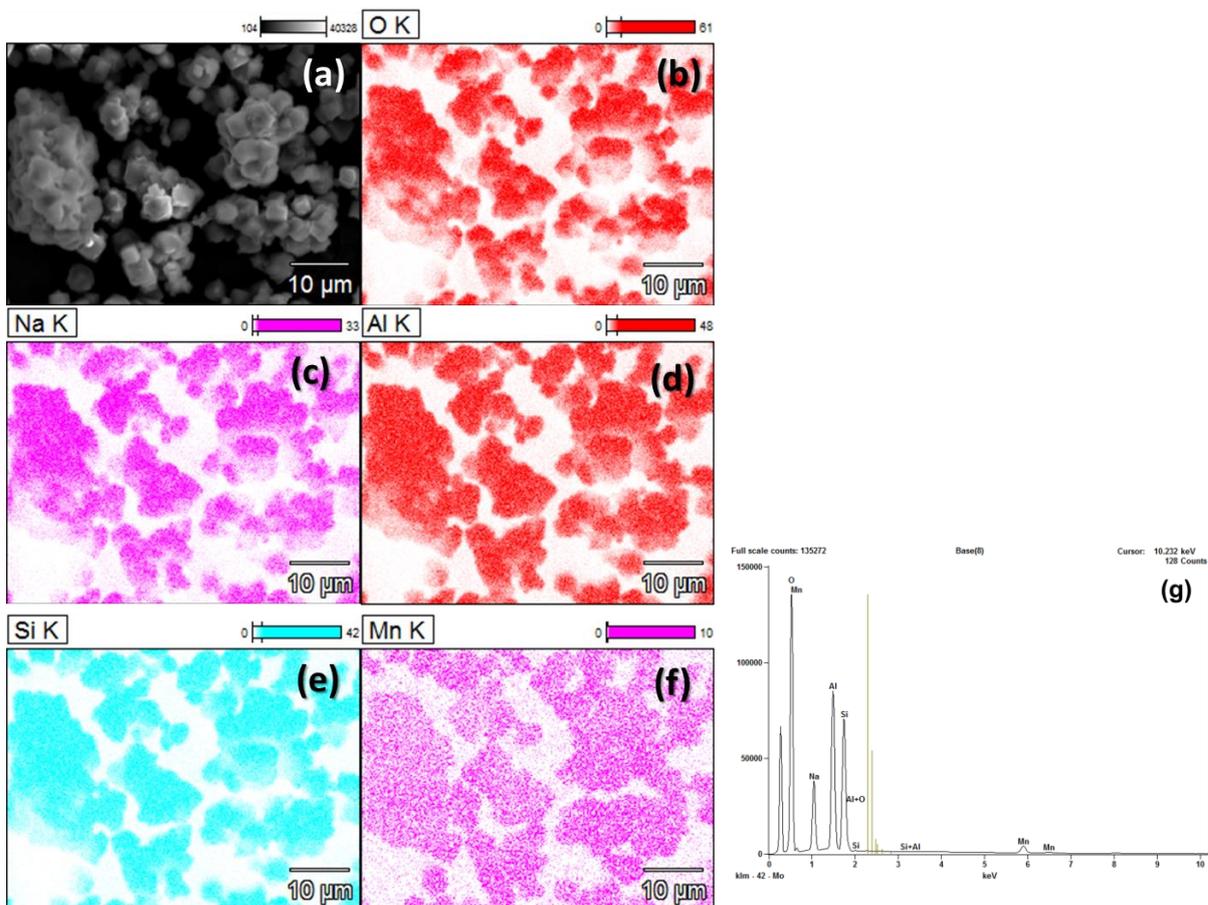
- (b) Micrografia obtida por EDS do elemento: O.
- (c) Micrografia obtida por EDS do elemento: Na.
- (d) Micrografia obtida por EDS do elemento: Al.
- (e) Micrografia obtida por EDS do elemento: Si.
- (f) Micrografia obtida por EDS do elemento: Zn.
- (g) Mapeamento.

Observa-se a presença de Zn por toda a extensão da amostra. Apesar da amostra apresentar baixa área superficial, a grande afinidade de sua superfície com

espécies catiônicas foi comprovada por meio desta imagem. Este resultado corrobora com o valor de potencial zeta, - 45 mV. No entanto, mesmo após a adsorção, ainda se observa a presença de Na na amostra. Isto é, não é possível afirmar que o mecanismo de adsorção seja por troca iônica.

A mesma afirmação pode ser feita com a adsorção de Mn, conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA, mapeamento e micrografias por EDS dos elementos: Na, Al, O, Si e Mn



Fonte: Autor (2024).

Legenda: (a) Micrografia de campo escuro das partículas de zeólita LTA.

(b) Micrografia obtida por EDS do elemento: O.

(c) Micrografia obtida por EDS do elemento: Na.

(d) Micrografia obtida por EDS do elemento: Al.

(e) Micrografia obtida por EDS do elemento: Si.

(f) Micrografia obtida por EDS do elemento: Mn.

(g) Mapeamento.

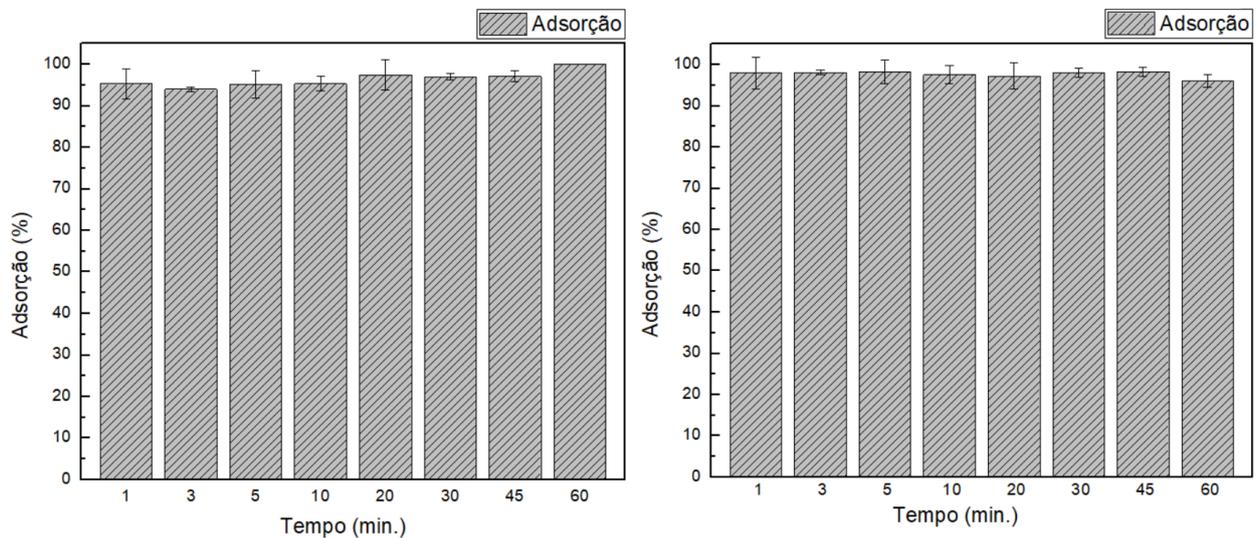
Tendo em vista a adsorção total dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} de 10 mg.L^{-1} , foram preparadas soluções com concentração de partículas de zeólitas de 1 g/L e dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} de 50 mg.L^{-1} , adotando nova concentração para o estudo cinético, com as mesmas variações de tempo que foram de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos, e os resultados para este estudo cinético podem ser vistos na Tabela 7 e Figura 29.

Tabela 7 – Resultado obtido para o ensaio cinético em função da capacidade de adsorção para Mn^{2+} e Zn^{2+} em concentração 50 mg.L^{-1}

Tempo (min)	Adsorção % Zn^{2+} (%)	Adsorção % Mn^{2+} (%)
1	95,28	97,98
3	93,94	98,05
5	95,12	98,30
10	95,30	97,54
20	97,43	97,23
30	97,02	98,01
45	97,07	98,23
60	100	96,01

Fonte: Autor (2024).

Figura 29 – Porcentagem de adsorção em função do tempo (a) Zn^{2+} e (b) Mn^{2+} para concentração de 50 mg.L^{-1}



Fonte: Autor (2024).

Observa-se que o equilíbrio adsorção/dessorção foi atingido já em 1 minuto de contato, visto que a partir deste ponto, a porcentagem de adsorção permanece praticamente constante, considerando a barra de erros. Pode-se considerar, que a

partir de 1 minuto, a variação da porcentagem de adsorção é mínima, tendendo a atingir o equilíbrio.

É possível, através dos dados cinéticos, obter a capacidade de adsorção (q_t), em mg/g (Equação 9), para cada um dos tempos estudados. Os dados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Capacidade de adsorção em função do tempo para Mn^{2+} e Zn^{2+} para concentração de 50 mg.L^{-1}

Tempo (min)	Zn^{2+}		Mn^{2+}	
	qt (mg/g)	Erro (%)	qt (mg/g)	Erro (%)
1	47,64	3,62	48,99	3,85
3	46,97	0,50	49,03	0,57
5	47,56	3,36	49,15	2,91
10	47,65	1,76	48,77	2,17
20	48,71	3,69	48,61	3,13
30	48,51	0,69	49,00	1,01
45	48,53	1,30	49,11	1,04
60	50,00	0	48,00	1,50

Fonte: Autor (2024).

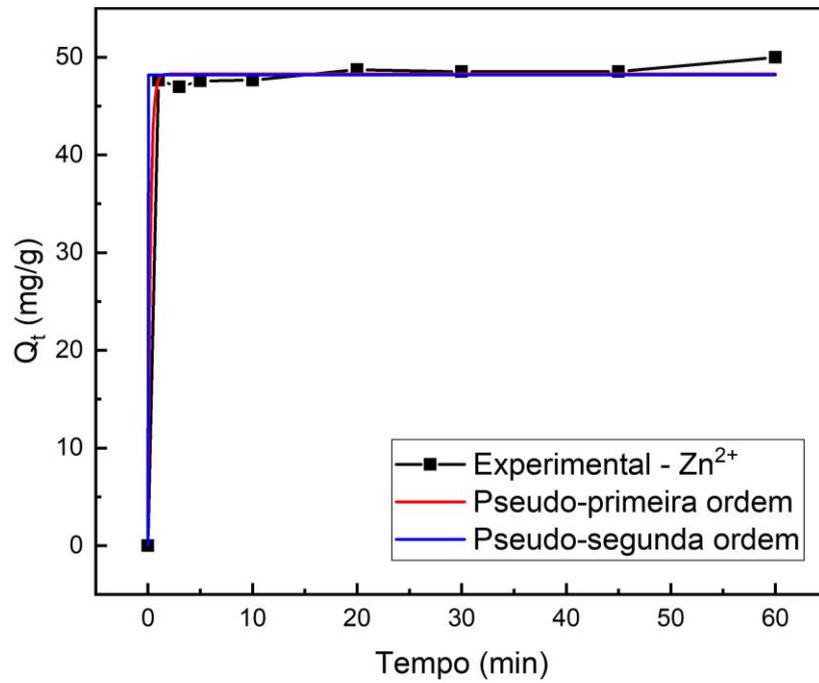
Ajustando os dados para os modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 6) e pseudo-segunda ordem (Equação 8), foram obtidos os dados de k_1 e k_2 (constante de taxa de adsorção) e seus respectivos erros padrão, o ajuste R^2 , a qualidade do ajuste χ^2 , além de q_e (capacidade de adsorção na condição de equilíbrio), como podem ser observados na Tabela 9 e nas Figuras 30 e 31.

Tabela 9 – Resultado obtido para o ensaio cinético em função da capacidade de adsorção para Zn^{2+} e Mn^{2+}

Pseudo-primeira ordem		q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	Erro padrão (k_1)	R^2	χ^2
		Zn^{2+}	48,27	4,32	1,54961	0,99714
Mn^{2+}	48,81	10,31	0	0,99952	0,14513	
Pseudo-segunda ordem		q_e (mg/g)	k_2 (g.min/mg)	Erro padrão (k_2)	R^2	χ^2
		Zn^{2+}	48,19	$-1,70723 \times 10^4$	$3,92994 \times 10^{44}$	0,99697
Mn^{2+}	48,83	$6,37753 \times 10^{43}$	$1,89183 \times 10^{44}$	0,99952	0,14455	

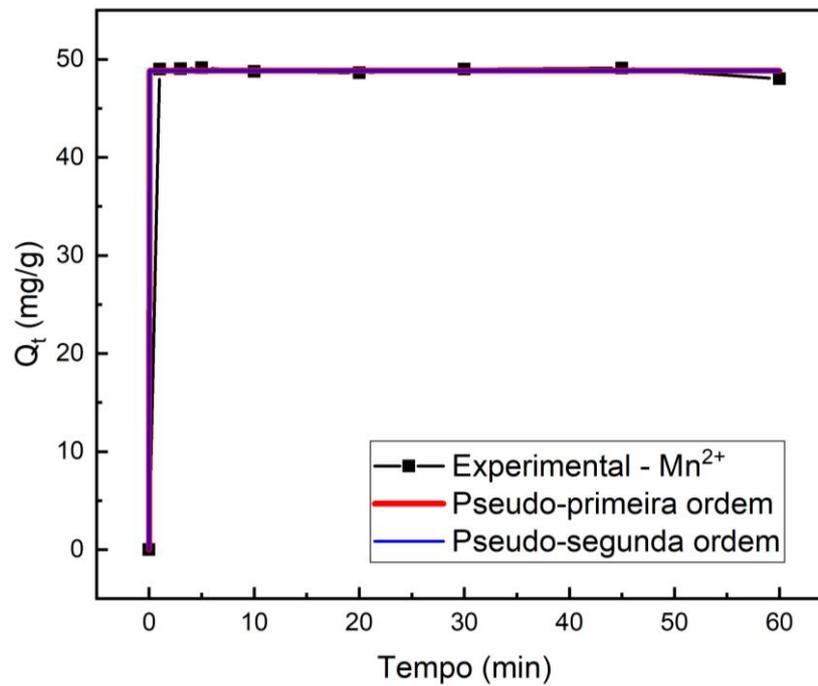
Fonte: AUTOR (2024).

Figura 30 – Ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Zn^{2+}



Fonte: Autor (2024).

Figura 31 – Ajuste não-linear de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Mn^{2+}



Fonte: Autor (2024).

O ajuste não-linear para o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem foram bem-sucedidos e os parâmetros obtidos são significativos. A alta qualidade do ajuste é evidenciada quando analisados do ponto de vista do R^2 que ficou muito próximo a 1 e pelo baixo valor de χ^2 . Isso indica que os modelos descrevem bem os dados de adsorção cinética para os íons metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} (Panda *et al.*, 2020).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato. Já no modelo de pseudo-segunda ordem a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (Silva *et al.*, 2018).

O modelo de pseudo-primeira ordem apresenta um ajuste ligeiramente melhor que o de pseudo-segunda ordem tanto para Zn^{2+} , quanto para Mn^{2+} . Para Zn^{2+} isto fica evidenciado por um R^2 um pouco mais alto e um valor de χ^2 menor. Além disso, os parâmetros ajustados na pseudo-primeira ordem, são mais consistentes e fisicamente plausíveis, ao contrário do ajuste de pseudo-segunda ordem, que teve constante k incoerente sendo um valor negativo extremamente alto e um erro padrão excessivamente grande, sugerindo problemas no ajuste.

Para Mn^{2+} ambos os modelos apresentam um excelente ajuste aos dados, com valores iguais R^2 e valores muito próximos de χ^2 . No entanto, apresentou erro padrão excessivamente grande, sugerindo problemas no ajuste. Sendo assim, conclui-se que o modelo de pseudo-primeira ordem é mais consistente, especialmente considerando a precisão dos parâmetros de ajuste.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi alta, indicando uma adsorção eficiente e os parâmetros ajustados sugerem que a adsorção de Zn^{2+} e Mn^{2+} seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem. Este tipo de adsorção supõe que um íon de metal seja adsorvido em um único sítio de adsorção e considera que a taxa de ocupação do sítio de adsorção é proporcional ao número de sítios desocupados (Raji *et al.*, 2023)

6.2.2.2. Ensaios variando a concentração do adsorvato (isoterma de adsorção)

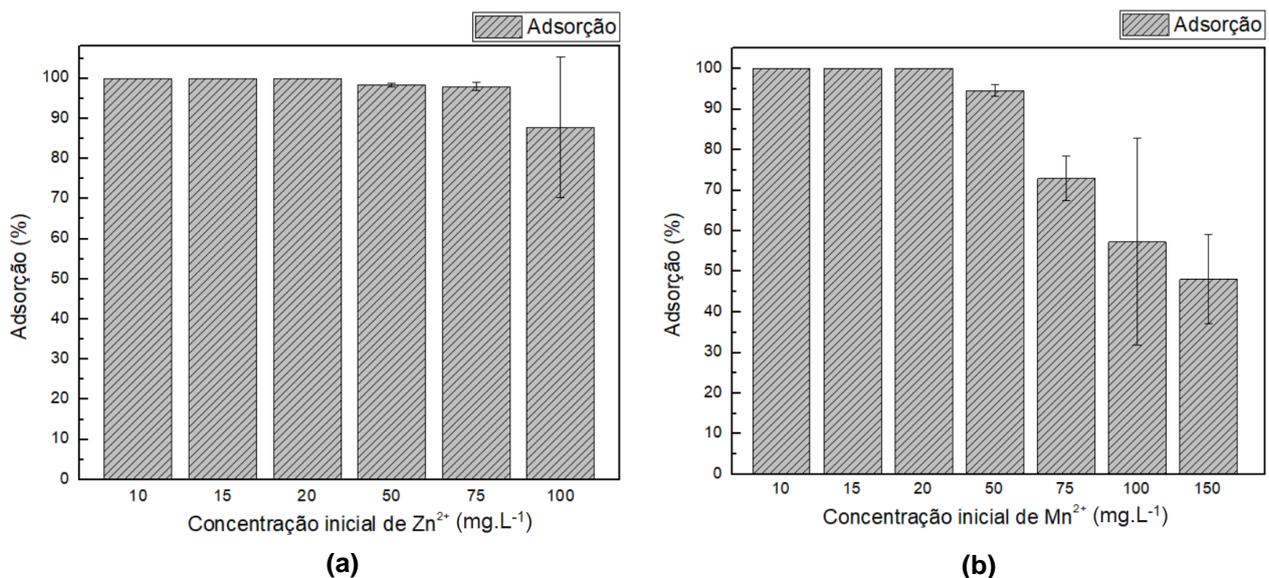
Após a otimização do pH, conforme mencionado anteriormente, usando uma concentração de partículas de zeólita de 1g/L e mantendo as partículas em contato com a solução por 30 minutos, investigou-se então o impacto das concentrações de Zn^{2+} e Mn^{2+} no processo de adsorção. Os resultados deste estudo são detalhados na Tabela 10 e ilustrado na Figura 32.

Tabela 10 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de concentração inicial de Zn^{2+} e Mn^{2+}

Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	Zn^{2+}		Mn^{2+}	
	Adsorção (%)	Erro (%)	Adsorção (%)	Erro (%)
10	100	0	100	0
15	100	0	100	0
20	100	0	100	0
50	98,4	0,42	94,58	1,37
75	97,96	0,98	72,94	5,54
100	87,80	17,45	57,31	25,45
150	-	-	48,06	10,95

Fonte: Autor (2024).

Figura 32 – Efeito da concentração inicial de Zn^{2+} e Mn^{2+} na adsorção



Fonte: Autor (2024).

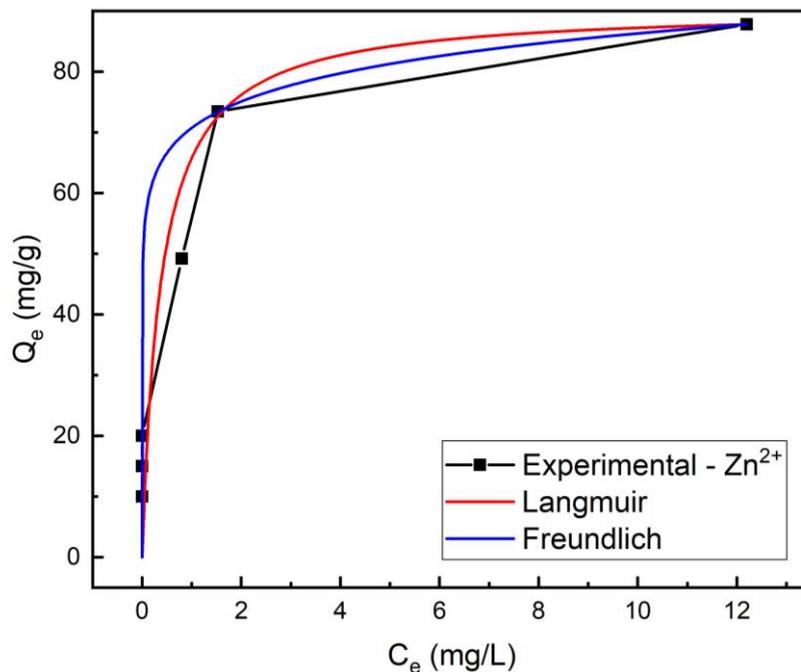
Legenda: (a) Zn^{2+} .

(b) Mn^{2+} .

Pela Tabela e Figura, é possível verificar a influência da concentração inicial de íons Zn^{2+} e Mn^{2+} na eficiência de adsorção. Para o Zn^{2+} , a eficiência de adsorção permanece alta (100%) até 20 mg.L^{-1} , mas diminui gradualmente com o aumento da concentração, atingindo 87,8% a 100 mg.L^{-1} . O Mn^{2+} também exibe alta eficiência de adsorção até 20 mg.L^{-1} , porém sua eficácia diminui mais rapidamente com o aumento da concentração, chegando a 57,31% a 100 mg.L^{-1} .

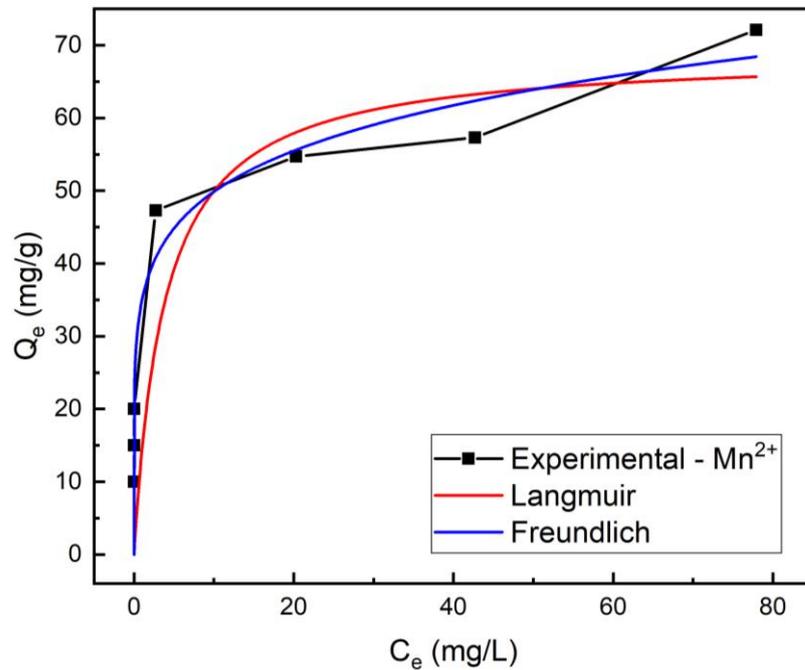
Para verificar o mecanismo de isoterma de adsorção, os dados foram analisados utilizando as isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich. Os resultados dessas análises podem ser visualizados nos Gráficos apresentados nas Figuras 33 e 34, e os valores para os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 11.

Figura 33 – Isoterma de adsorção experimental para o Zn^{2+} e ajustes não lineares para a isoterma de Langmuir e Freundlich



Fonte: Autor (2024).

Figura 34 – Isoterma de adsorção experimental para o Mn^{2+} e ajustes não lineares para a isoterma de Langmuir e Freundlich



Fonte: Autor (2024).

Tabela 11 – Parâmetros obtidos para os ajustes não lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich

Modelo	Parâmetros	Amostras	
		Zn ²⁺	Mn ²⁺
Langmuir	q_{max} (mg/g)	90,52056	68,87374
	K_L (L/mg)	2,65467	0,26348
	RL	0,0363	0,275
	R^2	0,99999	0,98879
Freundlich	n	11,55957	6,48474
	K_F	70,72322	34,95354
	R^2	0,99994	0,99515

Fonte: Autor (2024).

Nota-se, pelas Figura 33 e 34, que as isotermas apresentam um formato côncavo que, segundo McCabe *et al.* (1998), significa que a adsorção é altamente

favorável, ou seja, grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de adsorbato. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é encontrado.

Para Zn^{2+} o modelo de Langmuir sugere que a adsorção de é altamente favorável. A alta constante de Langmuir K_L indica uma forte afinidade entre o adsorvente e o íon Zn^{2+} . O parâmetro de equilíbrio RL muito baixo com valor de 0,0363, reflete um processo de adsorção muito favorável. O R^2 próximo de 1, sendo 0,99999 indica que o modelo de Langmuir se ajusta muito bem aos dados experimentais, sugerindo que a superfície do adsorvente é homogênea com sítios de adsorção uniformes. A capacidade de adsorção máxima calculada pelo método de Langmuir foi de 90,52 mg/g, enquanto o valor experimental observado foi em torno de 87 mg/g. O modelo de Freundlich também sugere uma adsorção favorável, com um valor de n igual a 11,55957 indicando uma forte intensidade de adsorção. A capacidade de adsorção K_F é alta, refletindo a capacidade significativa do adsorvente de capturar Zn^{2+} e o R^2 no valor de 0,99994 é ligeiramente inferior ao do modelo de Langmuir, mas ainda indica um bom ajuste. Portanto para Zn^{2+} , o modelo de Langmuir é ligeiramente melhor, indicando uma adsorção muito eficiente e homogênea (Panda *et al.*, 2020).

Para Mn^{2+} , o modelo de Langmuir mostra uma capacidade máxima de adsorção de 68,87374 mg/g e uma constante de Langmuir K_L de 0,26348 L/mg, indicando uma ótima afinidade do adsorvente pelo Mn^{2+} . O parâmetro RL de 0,275 indica uma adsorção favorável e coeficiente de determinação R^2 com valor de 0,98879 sugere que o modelo de Langmuir descreve bem o processo de adsorção, a mesma conclusão foi dada na literatura semelhante (Oliveira; Paris; Giraldi, 2021). No modelo de Freundlich, o valor de n de 6,48474 também indica uma adsorção favorável, e a capacidade de adsorção K_F é de 34,95354 mg/g. O coeficiente de determinação R^2 do modelo de Freundlich é 0,99515, ligeiramente superior ao do modelo de Langmuir. Apesar do coeficiente de determinação (R^2) ser ligeiramente superior para o modelo de Freundlich, o modelo de Langmuir também apresenta um R^2 muito alto, indicando um bom ajuste aos dados experimentais. Portanto, o modelo de Langmuir também é o mais adequado para descrever o processo de adsorção para Mn^{2+} , por oferecer uma descrição robusta da adsorção de Mn^{2+} , além disso o valor de q_{max} calculado pelo método é condizente com os dados experimentais

(Figura 35). A capacidade de adsorção máxima calculada pelo método foi de 68,87 mg/g, enquanto que o valor experimental observado foi em torno de 72 mg/g.

Comparando-se os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} , o modelo de Langmuir revela que Zn^{2+} possui uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) maior, de 90,52056 mg/g, e uma constante de Langmuir (KL) de 2,65467 L/mg, indicando uma afinidade significativamente maior do adsorvente por Zn^{2+} . O parâmetro RL de Zn^{2+} de 0,0363 também sugere uma adsorção mais forte e favorável em comparação a Mn^{2+} . Estes dados corroboram com as imagens observadas por MEV (Fig. 23), visto que o material apresenta morfologia cúbica e homogênea. Assim, a superfície é predominante em processos de adsorção, o que corrobora com o melhor ajuste do modelo de Langmuir. Apesar disso, o modelo de Freundlich também reflete uma maior capacidade de adsorção para Zn^{2+} , com um valor de n de 11,55957 e um KF de 70,72322 mg/g, confirmando a maior eficiência do adsorvente para Zn^{2+} em comparação a Mn^{2+} .

Mama *et al.* (2022), relata que o fato de os dados de adsorção se ajustarem bem ao modelo de Langmuir sugere uma adsorção em uma superfície mais homogênea do adsorvente e, em comparação com uma superfície onde os sítios de adsorção são variados (heterogêneos), a superfície analisada apresenta características uniformes em termos de energia de adsorção.

A isoterma de Langmuir sugere uma associação um-para-um entre adsorvato e adsorvente, resultando na formação de uma monocamada. Este modelo pressupõe que a adsorção ocorre em sítios específicos na superfície do adsorvente e que apenas uma única camada de moléculas pode se formar sobre essa superfície. (Panda *et al.*, 2020).

Considerando estes dados, é possível afirmar que os resultados foram promissores e indicam que como adsorvente a zeólita LTA, possui uma alta capacidade de remoção de íons Zn^{2+} e Mn^{2+} de soluções aquosas, mostrando-se um material promissor para aplicações em tratamento de águas contaminadas por metais potencialmente tóxicos.

7 CONCLUSÃO

Ao finalizar este estudo sobre a síntese de zeólitas, conclui-se que apesar das variações nas condições experimentais, não foi possível obter o material cristalino desejado.

Durante as tentativas de síntese de zeólitas, várias possíveis causas para o insucesso foram identificadas. Inicialmente, uma avaria nos tubos de teflon do equipamento de micro-ondas pode ter impedido o aquecimento adequado das amostras, prejudicando a cristalização. Mesmo com a substituição dos tubos, o problema persistiu, e o equipamento foi enviado para manutenção. As sínteses hidrotermais convencionais também não tiveram sucesso, possivelmente devido a parâmetros inadequados de tempo e temperatura, pois a rota de síntese proposta seria mais adequada para o tratamento assistido por micro-ondas. Além disso, a variação da potência do micro-ondas, baseada em estudos anteriores, não resultou na síntese de zeólitas, levando à hipótese restante de que a sílica amorfa utilizada poderia ser a principal causa do insucesso. Como nova estratégia para continuação do trabalho, foi utilizada a zeólita comercial.

Para o estudo de adsorção, utilizou-se zeólita comercial do tipo LTA, com tamanho de partículas na ordem de 5 μm e potencial zeta de -45 mV. Os experimentos de adsorção conduzidos com a zeólita comercial LTA, forneceram resultados altamente promissores na remoção de íons Mn^{2+} e Zn^{2+} de soluções aquosas. O estudo de pH das suspensões revelou a importância do ajuste prévio para evitar a precipitação dos íons, garantindo assim a eficácia do processo de adsorção.

Os ensaios cinéticos revelaram que a adsorção ocorre de forma rápida, atingindo o equilíbrio em apenas 1 minuto de contato. A partir do estudo cinético realizado foi possível concluir que o processo de adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem, e forneceram uma descrição precisa desse processo, mostrando uma boa concordância com os dados experimentais. A isoterma de adsorção se ajustou ao modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamadas e alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Para o Zn^{2+} , capacidade de adsorção máxima calculada pelo método foi de 90,52 mg/g, enquanto o valor experimental observado foi em torno de 87 mg/g. Para o Mn^{2+} , capacidade de

adsorção máxima calculada pelo método foi de 68,87 mg/g, enquanto que o valor experimental observado foi em torno de 72 mg/g.

Em suma, os resultados indicam que a zeólita comercial LTA é altamente eficaz na remoção de íons metálicos Zn^{2+} e Mn^{2+} , de soluções aquosas, destacando-se como um material promissor para aplicações em tratamento de águas.

8 TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se investigar a síntese das zeólitas pelo método hidrotermal-microondas variando-se as proporções dos reagentes, na tentativa de obter com êxito zeólitas cristalinas.

Quanto à aplicação da zeólita comercial em processos de adsorção de íons metálicos, pretende-se realizar ensaios de reuso e ensaios de dessorção. Pretende-se também imobilizar a zeólita comercial na forma de pastilhas e aplicá-las em ensaios de adsorção, a fim de facilitar a retirada do adsorvente do meio líquido e utilizá-las em vários ciclos de adsorção.

REFERÊNCIAS

AFONSO, Júlio Carlos. MANGANÊS NO BRASIL: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1172-1183, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170435>. Disponível em:

<https://quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20190238>. Acesso em: 10 set. 2023.

ALFAYA, Antônio A. S.; KUBOTA, Lauro T.. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 835-841, set. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000500020>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/mTPYTRX8MLcq97hCM3cBZJz/?lang=pt>. Acesso em: 25 jan. 2023.

A LUENGNARUEMITCHAI,; NIMSUK, M; NAKNAM, P; WONGKASEMJIT, S; OSUWAN, S. A comparative study of synthesized and commercial A-type zeolite-supported Pt catalysts for selective CO oxidation in H₂-rich stream. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 206-213, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.003>.

ANDRADES, Raphael Cons. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. 2018. 114 f. Tese (Mestrando em Ciências) - Universidade São Paulo-Escola Politécnica, São Paulo, SP, 2018.

ARANTES T. M.; LEÃO, K. V.; FERREIRA, A. G. LONGO, E.; CAMARGO, E. R. **Síntese e funcionalização de nanopartículas coloidais de sílica com 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM)**. São Carlos, 2009.

AZIZ, Ikmal Hakem; ABDULLAH, Mohd Mustafa Al Bakri; SALLEH, Mohd Arif Anuar Mohd; SANDU, Andrei Victor. The Incorporation of Sodium Hydroxide (NaOH) Concentration and CaO-Si Components on Ground Granulated Blast Furnace Slag Geopolymers. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 864, n. 1, p. 1-8, 1 maio 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/864/1/012005>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899x/864/1/012005>. Acesso em: 08 mar. 2023.

BADILLO-ALMARAZ, Verónica; TROCELLIER, Patrick; DÁVILA-RANGEL, Ignacio. Adsorption of aqueous Zn(II) species on synthetic zeolites. **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [s. l.], v. 210, p. 424-428, set. 2003. Elsevier BV.

[http://dx.doi.org/10.1016/s0168-583x\(03\)01063-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-583x(03)01063-2). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168583X03010632?via%3Dihub>. Acesso em: 07 set. 2023.

BAERLOCHER, C. et al. **Atlas of Zeolite framework types**, 6. ed., Amsterdam: Elsevier, 2007. Disponível em: http://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf. Acesso em: 20 out. 2021.

BARDAKÇI, Belgin; BAHÇELI, Semiha. Adsorption of n-propyl mercaptan on Pb/LTA zeolites. **Protection Of Metals And Physical Chemistry Of Surfaces**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 455-459, jul. 2013. Pleiades Publishing Ltd.

<http://dx.doi.org/10.1134/s2070205113040199>. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1134/S2070205113040199>. Acesso em: 06 mar. 2024.

BEZERRA B. G. P.; OLIVEIRA I. K. S.; COSA V. A., SILVA D. R. S.; PERGHER S. B. C.. Remoção de metais tóxicos de água produzida empregando zeólita A. **PERSPECTIVA**, Erechim. v. 40, n.151, p. 65-71, 2016.

BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; V. SOBRINHO, E.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. **Cerâmica**, [s. l.], v. 59, n. 351, p. 466-472, set. 2013.

FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132013000300018>.

Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/p6MkPsp3mqJpWbQqtbyV7gM/?lang=pt>. Acesso em: 27 out. 2021.

BRAGA, Atualpa A. C.; MORGON, Nelson H.. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 178-188, fev. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000100030>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/SgXNGCDBp3mWRv9TNR63kXj/?lang=pt>. Acesso em: 23 jan. 2023.

BRAGA, A. N. S.; SIMÕES V. N.; NEIVA L.S; GAMA L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, PB, v.7.3 p. 215 – 220, 2012. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/326/268>. Acesso em: 29 jan. 2023.

CASTRO, B.; JERÔNIMO, G. J.; GONÇALVES, J. C. S. I.; LUZ, M. S.; FERREIRA, D. C.. Biosorbent material for the removal of potentially toxic metals from water supply systems. **Ciência e Natura**, [s. l.], v. 42, p. 1-17, jun. 2020. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2179460x35057>. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/article/view/35057>. Acesso em: 07 jan. 2023.

CHAVES, T. F. **Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais manométricos**. 2010. 111f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4053/3212.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 out. 2021.

CHAVES, Thiago F.; PASTORE, Heloise O.; CARDOSO, Dilson. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 161, p. 67-75, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.022>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181112003241?via%3Dihub>. Acesso em: 10 out. 2021.

CHERIKKALLINMEL, Sudha Kochiyil; GOPALAKRISHNAN, Anila; YAAKOB, Zahira; RAMAKRISHNAN, Resmi M.; SUGUNAN, Sankaran; NARAYANAN, Binitha N.. Sodium aluminate from waste aluminium source as catalyst for the transesterification of Jatropha oil. **Rsc Advances**, [s. l.], v. 5, n. 57, p. 46290-46294, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra05982h>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra05982h>. Acesso em: 08 mar. 2023.

CHEN, Hao; WANG, Aiqin. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s. l.], v. 307, n. 2, p. 309-316, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.054>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979706009830?via%3Dihub>. Acesso em: 12 mai. 2023.

CONAMA. Resolução nº 430. Brasília-DF: **Diário Oficial da União**, 2011. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=62. Acesso em: 17 jun. 2024.

DIZADJI N., SEYED VOSSOUGH S. S. e DEHPOURI S., Experimental investigation of adsorption of heavy metals (Copper (II)) from industrial wastewater with synthetic zeolite (4A), **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], 29, 1519-1524, 2012.

FORTUNY, M. et al, Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, [s. l.], v.31 p. 1553-1561, 2008. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol31No6_1553_45-RV07325.pdf. Acesso em: 27 out. 2021.

FOUST.S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B.L, **Princípios das Operações Unitárias**, 2. ed., Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FRANCO, Carolina Cardoso; CASTRO, Miriã Moreira de; WALTER, Maria Elena. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitário de belo horizonte. **E-Xacta**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 99-115, 30 maio 2015. Revista Exacta. <http://dx.doi.org/10.18674/exacta.v8i1.1472>. Disponível em: <https://revistas.unibh.br/dcet/article/view/1472>. Acesso em: 08 out. 2021.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRIGUEZ, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2 ed. Caracas: EdiT – Ediciones Innovación Tecnológica, 2000

GIRALDI, Tânia Regina. **Contribuição da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: um estudo no sistema SnO₂:Sb**. 2007. 120 f. Tese (Doutorando em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2007.

GORGIEVA, Selestina; VIRANT, Natalija; OJSTRLEK, Alenka. Complementary Assessment of Commercial Photoluminescent Pigments Printed on Cotton Fabric. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1216, 20 jul. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11071216>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1216>. Acesso em: 03 fev. 2024.

HANG, Yanan; CHEN, Yanguang; KANG, Wei; HAN, Hongjing; SONG, Hua; ZHANG, Chunlei; WANG, Haiying; YANG, Xiuqi; GONG, Xuzhong; ZHAI, Changxiu. Excellent adsorption of Zn(II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment. **Journal Of Cleaner Production**, [s. l.], v. 258, p. 120736, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120736>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620307836?via%3Dihub>. Acesso em: 06 jun. 2024.

HENG, Zhilin; HAN, Shuai; SUN, Wei; QIN, Qiqi. Microwave-assisted synthesis of nanosized FAU-type zeolite in water-in-oil microemulsion. **Materials Letters**, [s. l.], v. 95, p. 193-196, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X13000104?via%3Dihub>. Acesso em: 07 set. 2023

HO, Y. S.; NG, J. C.y.; MCKAY, G.. KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: review. **Separation And Purification Methods**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 189-232, 7 out. 2000. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/spm-100100009>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/SPM-100100009>. Acesso em: 09 set. 2023.

HUI, K; CHAO, C; KOT, S. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal Of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 127, n. 1-3, p. 89-101, 9 dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.027>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405003547?via%3Dihub>. Acesso em: 07 set. 2023.

IBGE. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Rio de Janeiro: IBGE, 2020. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101734.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2024.

IZA. **International Zeolite Association**. Disponível em: <https://www.iza-online.org/>. Acesso em: 20 jun. 2024.

JIANG, Nan; SHANG, Ran; HEIJMAN, Sebastiaan G.J.; RIETVELD, Luuk C.. Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: adsorption efficiencies and mechanisms. **Separation And Purification Technology**, [s. l.], v. 235, p. 116152, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116152>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586619314662?via%3Dihub>. Acesso em: 05 out. 2021.

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

KÜÇÜK, Mehmet Emin; MAKARAVA, Iryna; KINNARINEN, Teemu; HÄKKINEN, Antti. Simultaneous adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) from synthetic wastewater using NaP and LTA zeolites prepared from biomass fly ash. **Heliyon**, [s. l.], v. 9, n. 10, p. 1-15, out. 2023.

LIANG, Longyue; KANG, Xueliang; SANG, Yuanhua; LIU, Hong. One-Dimensional Ferroelectric Nanostructures: synthesis, properties, and applications. **Advanced Science**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 1500358, 25 fev. 2016. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/advs.201500358>. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.201500358>. Acesso em: 23 jan. 2023.

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

LEI, Qi; GUO, Jimin; NOUREDDINE, Achraf; WANG, Aixia; WUTTKE, Stefan; BRINKER, C. Jeffrey; ZHU, Wei. Sol–Gel-Based Advanced Porous Silica Materials for Biomedical Applications. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 30, n. 41, p. 1-28, 2 abr. 2020. Wiley.

LILLO-RÓDENAS, M.A; CAZORLA-AMORÓS, D; A LINARES-SOLANO, . Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. **Carbon**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 267-275, fev. 2003.

LOGAR, Nataša Zabukovec; ARČON, Iztok; KOVAČ, Janez; POPOVA, Margarita. Removal of Copper from Aqueous Solutions with Zeolites and Possible Treatment of Exhaust Materials. **Chemie Ingenieur Technik**, [s. l.], v. 93, n. 6, p. 941-948, 18 mar. 2021. Wiley.

MCCABE, W. L. et al. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 4 ed. Madri: McGraw Hill, 1998.

MAFRA, Denise; COZZOLINO, Sílvia Maria Franciscato. Importância do zinco na nutrição humana. **Revista de Nutrição**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 79-87, mar. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-52732004000100009>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rn/a/CCfqTxXzvTGzsdYQh7hCMzy/?lang=pt>. Acesso em: 01 out. 2023.

MAMA, Cordelia Nnennaya et al. Adsorption capacity of composite bio-modified geopolymer for multi-component heavy metal system: optimisation, equilibrium and kinetics study. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s. l.], v. 194, n. 2, p. 1-29, 28 jan. 2022. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-021-09733-4>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-021-09733-4>. Acesso em: 03 jun. 2024.

MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 358-364, abr. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000200028>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/gS7wPv3v45dFsQBnXtMsDWr/?lang=pt>. Acesso em: 20 out. 2021.

MEDEIROS, Miguel de Araújo. Zinco. **Química Nova na Escola**. Vol. 34, N° 3, p. 159-160, Ago. 2012. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_3/09-EQ-18-11.pdf. Acesso em: 01 out. 2023.

MENEZES, Livia Rodrigues de; SILVA, Emerson Oliveira da. Obtaining and characterizing dental hybrid composites with clay or silica nanoparticles and boron-aluminum-silicate glass microparticles. **Polímeros**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 1-6, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.01416>.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agroresidues in the metal ions removal from aqueous solution. Harzadous Materials and 45 Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, **Nova Science Publishers**, [s. l.], p. 51-78, 2007.

MONTEIRO, Wesley F.; DIZ, Fernando M.; ANDRIEU, Lucille; MORRONE, Fernanda B.; LIGABUE, Rosane A.; BERNARDO-GUSMÃO, Katia; SOUZA, Michèle O. de; SCHWANKE, Anderson J.. Waste to health: ag-lta zeolites obtained by green synthesis from diatom and rice-based residues with antitumoral activity. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 307, p. 110508, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110508>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181120305102?via%3Di> hub. Acesso em: 29 nov. 2023.

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, 2011, Porto de Galinhas-PE. p.2804-2813. **Anais eletrônicos** [...]. Porto de Galinhas-PE, 2001. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/48/009/48009590.pdf. Acesso em: 25 out. 2021.

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 de Mestrado - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

MINDAT. Zeolite group. Disponível em: www.mindat.org/min-4395.html. Acesso em: 02 abr. 2023.

NAHAR, Kamrun; CHOWDHURY, Md. Abul Khair; CHOWDHURY, Md. Akhter Hossain; RAHMAN, Afzal; MOHIUDDIN, K. M.. Heavy metals in handloom-dyeing effluents and their biosorption by agricultural byproducts. **Environmental Science And Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 7954-7967, 4 jan. 2018.

NAIK, Bhanudas; GHOSH, Narendra. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. *Recent Patents On Nanotechnology*, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 213-224, 1 nov. 2009. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/187221009789177768>. Disponível em: <https://www.eurekaselect.com/article/38464>. Acesso em: 23 abr. 2023.

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

NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER. **Zinc Statistics and Information**. 2023. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/zinc-statistics-and-information>. Acesso em: 01 out. 2023.

NOVEMBRE, Daniela; GIMENO, Domingo; VECCHIO, Alessandro del. Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1-11, 1 mar. 2021. Springer Science and Business Media LLC.

OBIORA, Smart C.; CHUKWU, Anthony; DAVIES, Theophilus C.. Contamination of the Potable Water Supply in the Lead–Zinc Mining Communities of Enyigba, Southeastern Nigeria. **Mine Water And The Environment**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 148-157, 19 jun. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10230-018-0550-0>

OLIVEIRA, Anderson Maida Siqueira; PARIS, Elaine Cristina; GIRALDI, Tania Regina. GIS zeolite obtained by the microwave-hydrothermal method: synthesis and evaluation of its adsorptive capacity. **Materials Chemistry And Physics**, [s. l.], v. 260, p. 124142, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124142>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058420315029?via%3Di> hub. Acesso em: 10 jan. 2021.

PANDA, Laxmipriya; JENA, Sandeep K.; RATH, Swagat S.; MISRA, Pramila K.. Heavy metal removal from water by adsorption using a low-cost geopolymer. **Environmental Science And Pollution Research**, [s. l.], v. 27, n. 19, p. 24284-24298, 18 abr. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08482-0>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-08482-0>. Acesso em: 01 jun. 2024.

PASTORE, Heloise O.. A estrutura dos silicatos. **Revista Chemkeys**, [s. l.], n. 10, p. 1-20, 17 set. 2018. Universidade Estadual de Campinas. <http://dx.doi.org/10.20396/chemkeys.v0i10.9651>. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9651>. Acesso em: 07 jan. 2023.

PERRY, J. **Manual del Ingeniero Químico**. 6. ed. New York: McGraw Hill, 1998.

RAD, Leila Roshanfekr; ANBIA, Mansoor. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: a review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 106088, out. 2021.

RAHMAN, Rehab O. Abdel; EL-KAMASH, Ahmed M.; HUNG, Yung-Tse. Applications of Nano-Zeolite in Wastewater Treatment: an overview. **Water**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 137, 6 jan. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w14020137>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/2/137>. Acesso em: 06 ago. 2024.

RAJI, Zarifeh; KARIM, Ahasanul; KARAM, Antoine; KHALLOUFI, Seddik. Adsorption of Heavy Metals: mechanisms, kinetics, and applications of various adsorbents in wastewater remediation.:a review. **Waste**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 775-805, 6 set. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/waste1030046>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2813-0391/1/3/46>. Acesso em: 01 jun. 2024.

RAZMI, Bahareh; GHASEMI-FASAEI, Reza. Investigation of Taguchi optimization, equilibrium isotherms, and kinetic modeling for phosphorus adsorption onto natural zeolite of clinoptilolite type. **Adsorption Science & Technology**, [s. l.], v. 36, n. 7-8, p. 1470-1483, 1 jun. 2018. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1177/0263617418779738>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0263617418779738>. Acesso em: 08 set. 2023.

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

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principle, Methodology and Applications**. 2 nd Edition, Academic Press, New York, 2013.

SANTOS, Eduardo Braga Costa; MORENO, Camila Gomes; BARROS, Janetty Jany Pereira; MOURA, Danusa Araújo de; FIM, Fabiana de Carvalho; RIES, Andreas; WELLEN, Renate Maria Ramos; SILVA, Lucineide Balbino da. Effect of Alkaline and Hot Water Treatments on the Structure and Morphology of Piassava Fibers. **Materials Research**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 1-11, 1 fev. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0365>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/3L4PmCYf88NHPTrgBff3BWC/?lang=en>. Acesso em: 28 nov. 2023.

SANTOS, E.A.S. **Síntese e caracterização de zeólita tipo A obtida a partir de caulim natural da Amazônia**. 2020.88f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém-PA, 2020.

SALEEM, Junaid; SHAHID, Usman Bin; HIJAB, Mouhammad; MACKEY, Hamish; MCKAY, Gordon. Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. **Biomass Conversion And Biorefinery**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 775-802, 9 ago. 2019.

SILVA, J.E.; RODRIGUES F.I.L.; PACÍFICO S.N.; SANTIAGO L. F.; MUNIZ C.R.; SARAIVA G.D.; NASCIMENTO R.F.; NETO V.O. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando casca do coco modificada quimicamente para remoção de

Pb(II) de banho sintético. **Revista virtual química**. Fortaleza, CE, V.7, N°5. 2018. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/VicenteNoPrelo.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2024.

SILVA, Jefferson Fernandes do Amaral; PEREIRA, Roberto Guimarães. Panorama global da distribuição e uso de água doce. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 263-280, 31 jul. 2019.

SILVA, J. C., **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo**. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010. Dissertação (Mestrado).

SILVA, Márcio Gomes. **Estudo experimental de um sistema de condicionamento de ar com rotores dessecantes**. 2010. 177f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/5412/1/arquivototal.pdf>. Acesso em: 01 out. 2023.

SIMÕES, A. et al. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **REMAP**, v. 6, p. 35, 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/219/191>. Acesso em: 25 out. 2021.

SIMÕES, A. et al. Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por micro-ondas. **Cerâmica**, [s. l.], v. 58, n. 348, p. 444-447, dez. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132012000400004>. SINGH, Sarika; BARICK, K. C.; BAHADUR, D.. Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes. **Nanomaterials And Nanotechnology**, [S.L.], v. 3, p. 20, 1 jan. 2013. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.5772/57237>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.5772/57237>. Acesso em: 27 out. 2021.

SINGH, Sarika; BARICK, K. C.; BAHADUR, D.. Functional Oxide Nanomaterials and Nanocomposites for the Removal of Heavy Metals and Dyes. **Nanomaterials And Nanotechnology**, [s. l.], v. 3, p. 20, 1 jan. 2013. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.5772/57237>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.5772/57237>. Acesso em: 01 out. 2023.

SOUSA NETO, Vicente de Oliveira. **Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. 2012. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/4428/1/2012_tese_vosousaneto.pdf. Acesso em: 08 out. 2021.

TORRES, Carine Correa; ARAÚJO, Franciulli da Silva Dantas; FECURY, Amanda Alves; OLIVEIRA, Euzébio; DENDASCK, Carla Viana; DIAS, Claudio Alberto Gellis de Mattos. Reserva, produção, mercado e consumo brasileiro de manganês entre

2010 e 2013. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, [s. l.], v. 08, n. 09, p. 63-73, 26 set. 2018.

VOLLMANN, K; MOREIRA, J. C.; FURIGO, A. Jr; RIELLA, H. G.; ERZINGER, G. S.. Síntese de Zeólita 4A a partir de caulim proveniente da região do Paraíba. *In*: 20^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis. **Anais eletrônicos** [...]. Florianópolis, 2014. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedisimpongs/cobeq2014/0401-25673-153356.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2021.

VOLLMER, Michael. Physics of the microwave oven. **Physics Education**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 74-81, 17 dez. 2003. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0031-9120/39/1/006>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-9120/39/1/006>. Acesso em: 20 nov. 2023.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 1 jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738\(00\)00632-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00632-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167273800006329?via%3Dihub>. Acesso em: 10 out. 2021.

WOJNAROWICZ, Jacek; CHUDOBA, Tadeusz; LOJKOWSKI, Witold. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: reactants, process parameters and morphologies. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 1086, 31 maio 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10061086>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/6/1086>. Acesso em: 18 jan. 2023.

XIA, Siqi; CHEN, Yaying; XU, Huasheng; LV, Daiqing; YU, Jinpeng; WANG, Pengfei. Synthesis EMT-type zeolite by microwave and hydrothermal heating. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 278, p. 54-63, abr. 2019.

YOUSSEF, H. F.; HEGAZY, W. H.; ABO-ALMAGED, H. H.. Preparation and characterization of micronized zeolite Na-A: cytotoxic activity of silver exchanged form. **Journal Of Porous Materials**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 1033-1041, 31 maio 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-015-9977-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-015-9977-x>. Acesso em: 29 nov. 2023.

YU, Qiang; ZHANG, Wenna; LI, Junjie; LIU, Wen; WANG, Yanan; CHU, Weifeng; ZHANG, Xinbao; XU, Longya; ZHU, Xiangxue; LI, Xiujie. High-silica FAU zeolite through controllable framework modulation for VOCs adsorption under high humidity. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 355, p. 112570, maio 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112570>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181123001415?via%3Dihub>. Acesso em: 10 ago. 2024.

ZENG, Xiaojun; HU, Xudong; SONG, Hanbin; XIA, Guohua; SHEN, Zong-Yang; YU, Ronghai; MOSKOVITS, Martin. Microwave synthesis of zeolites and their related applications. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 323, p. 111262,

ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111262>.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181121003887?via%3Dihub>. Acesso em: 02 jan. 2023.

ZUBOWA, Heide-Lore; KOSSLICK, Hendrik; MÜLLER, Dirk; RICHTER, Manfred; WILDE, Lutz; FRICKE, Rolf. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 109, n. 1-3, p. 542-548, mar. 2008. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.06.002>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181107003538?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2023.