



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ana Cláudia da Costa Rocha

**Adsorção de íons cobre utilizando geopolímero produzido a partir de cinzas
de carvão ou zeólita natural**

FLORIANÓPOLIS

2019

Ana Cláudia da Costa Rocha

**Adsorção de íons cobre utilizando geopolímero produzido a partir de cinzas
de carvão ou zeólita natural**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientadores: Prof. Dr. Agenor de Noni Júnior e Prof.^a Dr.^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira.

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rocha, Ana Cláudia da Costa

Adsorção de íons cobre utilizando geopolímero produzido a partir de cinzas de carvão ou zeólita natural / Ana Cláudia da Costa Rocha ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, coorientador, Agenor de Noni Júnior, coorientadora, Melissa Gurgel Adeodato Vieira, 2019.
87 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Tratamento de águas. 3. . Geopolímero. 4. Zeólita. 5. Adsorção. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz . II. Júnior, Agenor de Noni . III. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Ana Cláudia da Costa Rocha

**Adsorção de íons cobre utilizando geopolímero produzido a partir de cinzas de carvão
ou zeólita natural**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora
composta pelos seguintes membros:

José Luciano Soares, Dr.

Companhia de Águas e Saneamento de Santa Catarina

Camilla Daniela Moura Nickel, Dr(a).

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Maria Helena Araújo, Dr(a).

Universidade Federal de Minas Gerais

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr.(a) Cíntia Soares

Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr.(a) Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira

Orientadora

Florianópolis, 28 de agosto de 2019.

Este trabalho é dedicado à minha família e a todos aqueles que de alguma maneira me ajudaram a chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sobre tudo a Deus, minha força maior, pelas bênçãos na minha vida, a Ele toda a minha gratidão.

A meus pais, Claudio Gregório e Adriana Maria, sou eternamente grata por tudo que fizeram e fazem por mim, obrigado pelo amor, pela dedicação de vocês, por todo incentivo e confiança. O meu muito obrigado!

Aos meus irmãos, Yago e Liana, obrigado por todos os momentos que passamos juntos, pelo apoio, por sempre estarem do meu lado quando preciso. E a minha amiga/irmã, Keityane Kelly, obrigada pela nossa grande amizade, por se fazer presente e sempre dizer que vai dar certo.

A meus Avós, Zilda, Fanco e Raimunda, a todos os meus tios e tias, aos meus primos, obrigado pela família maravilhosa que eu tenho, que apesar dos momentos difíceis que passamos, continuamos unidos e cheio de amor. Carlos André e Marcelo Rocha, vocês estarão sempre nos nossos corações.

Ao meu namorado e melhor amigo, Luiz Paulo Soares Pereira, pelo amor, pela paciência, pelos nossos momentos inesquecíveis, por me ajudar e me apoiar em cada etapa desse caminho.

Agradeço aos meus colegas do LEMA, obrigado pelas ajudas diárias, conversas e momentos de descontração. Em especial a Gidiane Scaratti, pela grande ajuda nessa etapa final do trabalho. Muito bom trabalhar com todos vocês.

A minha orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pela oportunidade e confiança, por toda ajuda e conhecimento proporcionado para eu desenvolver esse trabalho.

A minha coorientadora Melissa Gurgel Adeodato Vieira e ao grupo LEA/LEPA da UNICAMP, pela ajuda no desenvolvimento desse trabalho, todos me acolheram muito bem e foi uma boa experiência.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para o meu aprendizado e crescimento durante esse mestrado.

RESUMO

A contaminação da água por metais tóxicos é particularmente preocupante devido aos seus efeitos nocivos para a saúde humana. A concentração de íons metálicos tóxicos em águas residuais deve ser reduzida de acordo com a legislação local antes de ser lançado no meio ambiente. Com relação à descontaminação de água com metais tóxicos, um geopolímero foi preparado com a incorporação de 7,5% (em massa) de *fly ash* em sua composição e aplicado na remoção de íons cobre dissolvidos em água destilada ou em água natural pré-tratada, visando à substituição do uso de uma zeólita natural. A mesma faixa granulométrica, de 0,34 mm e 1,00 mm, foi utilizada nos dois materiais adsorventes. As análises de composição química, carga superficial, massa específica e área superficial dos dois materiais mostraram que o geopolímero e a zeólita natural possuem características texturais, morfológicas e funcionalidades químicas praticamente idênticas. Os ensaios de equilíbrio e dinâmica de leito fixo foram realizados em pH 4, com base nos resultados obtidos pela especificação metálica (Hydra/Medusa) e ponto de carga zero. A avaliação da cinética de adsorção de Cu^{2+} dissolvido em água destilada provou que o equilíbrio é alcançado em cerca de 8h, à temperatura ambiente, e que o modelo de pseudo-primeira ordem é adequado para descrever o processo. Nos ensaios de equilíbrio, o geopolímero e a zeólita apresentaram uma capacidade de adsorção pode ser descrita pelo modelo de Langmuir, embora a capacidade de adsorção na monocamada tenha aumentado com a temperatura. Em toda faixa de temperatura avaliada (25 – 55 °C), o geopolímero apresentou capacidade adsortiva superior à da zeólita, aumentando de $q_{\text{max_geo}}$: $q_{\text{max_zeo}}$ de 1,13, 1,92 e 2,56, às temperaturas de 25 °C, 40 °C, e 55 °C, respectivamente. Os processos de adsorção são de natureza endotérmica para ambos os adsorventes. A aplicação dos adsorventes em coluna de leito fixo mostrou que os modelos de Thomas & Yoon e Nelson descrevem adequadamente a dinâmica de adsorção de íons Cu^{2+} dissolvidos em água destilada, e que a capacidade de remoção de íons Cu^{2+} dissolvidos em água destilada no ensaio dinâmico é superior àquela prevista no estudo termodinâmico em banho finito. O geopolímero apresentou um melhor desempenho de adsorção do que a zeólita em diferentes vazões volumétricas e concentrações de íon cobre dissolvido em água destilada, assim como quando os íons cobre são dissolvidos em água natural pré-tratada, sendo a capacidade de remoção do geopolímero é cerca de 3 vezes maior do que à da zeólita.

Palavras-chave: Tratamento de águas. Geopolímero. Zeólita. Adsorção. Cobre.

ABSTRACT

Water contamination by toxic metals is of particular concern because of its harmful effects on human health. The concentration of toxic metals ions in wastewater have to be reduced according to the local legislation before being released into the waterbody. Regarding the decontamination of water by toxic metals, a geopolymer was prepared by incorporating 7.5% (by weight) fly ash into its composition and applied to remove copper ions dissolved in distilled water or spiked into pretreated natural water to replace the use of a natural zeolite. The same particle size range, 0.34 mm and 1.00 mm, was used in both adsorbent materials. The chemical composition analyses, such as surface charge, specific mass and surface area of the two adsorbents showed that the geopolymer and zeolite have practically identical textural, morphological characteristics and chemical functionalities. The equilibrium and bed dynamics tests were performed at pH 4, based on the results obtained by the metallic specification (Hydra / Medusa) and pH at the point of zero charge. The evaluation of Cu^{2+} adsorption kinetics dissolved in distilled water reached equilibrium around 8h at room temperature and that the pseudo-first order model is adequate to describe the process. In equilibrium tests, geopolymer and zeolite showed an adsorption capacity can be described by the Langmuir model, although the adsorption capacity in the monolayer increased with temperature. In all temperature range (25 – 55 °C), the geopolymer presented higher adsorptive capacity than zeolite, increasing from $q_{\text{max_geo}}$: $q_{\text{max_zeo}}$ of 1.13, 1.92 and 2.56, at temperatures of 25 °C, 40 °C, and 55 °C, respectively. Adsorption processes are endothermic in nature for both adsorbents. The adsorbents application on a fixed bed column showed that the Thomas and Yoon and Nelson models adequately described the adsorption dynamics of dissolved Cu^{2+} ions in distilled water, and that the removal capacity of Cu^{2+} ions dissolved in distilled water in the dynamic tests is higher than that predicted in the thermodynamic study in a finite bath. The geopolymer showed better adsorption performance than zeolite at different volumetric flow rates and copper ion concentrations dissolved in distilled water, as well as when copper ions are spiked into pretreated natural water, and the geopolymer removal capacity is about 3 times higher than that of zeolite.

Keywords: Water treatment. Geopolymer. Zeolite. Adsorption. Copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de estruturas geopoliméricas.....	21
Figura 2 – Estrutura molecular da zeólita.	23
Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.	31
Figura 4 – Classificação de isotermas de equilíbrio de adsorção.	32
Figura 5 – Representação da curva de ruptura em uma coluna de leito fixo.	37
Figura 6 - Esquema representativo da síntese do geopolímero.	46
Figura 7 - Esquema do sistema experimental utilizado nos ensaios de leito fixo, (1) é a solução de cobre, (2) bomba peristáltica, (3) coluna de leito fixo e (4) coletor de fração.....	52
Figura 8 - Resultados dos espectros de infravermelho (FTIR) para o geopolímero e zeólita natural.....	55
Figura 9 - Microscopia de varredura do geopolímero e da zeólita natural em diferentes ampliações. (a) Geopolímero em ampliação 2000x; (b) Geopolímero em ampliação 5000x; (c) Zeólita natural em ampliação 2000x; (d) Zeólita natural em ampliação 5000x.	57
Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K . (a) Geopolímero; (b) zeólita natural	58
Figura 11 - Difratoograma de raios X do geopolímero e da zeólita, sendo Q= quartzo, M= mulita, C= cristobalita, F= fedotovite e H= hexa-hidroborito.	59
Figura 12 - Diagramas de especiação metálica do cobre em diferentes concentrações: (a) 0,5 mmol/L; (b) 1,0 mmol/L; (c) 2, mmol/L; (d) 5,0 mmol/L; (e) 10 mmol/L.....	61
Figura 13 - Curvas cinéticas da adsorção de íons cobre em soluções de pH 4 e 5, (a) Geopolímero; (b) Zeólita.....	62
Figura 14 - Isotermas de adsorção de íons cobre em diferentes temperaturas. (a) Geopolímero; (b) Zeólita.	64
Figura 15 - Gráfico de lnK versus o inverso da temperatura para obtenção dos parâmetros termodinâmicos da remoção de íons cobre por (a) geopolímero e (b) zeólita natural.	67
Figura 16 – Influência da temperatura na quantidade removida de íons cobre a partir de (a) geopolímero e (b) zeólita.....	68
Figura 17 – Adsorção de íons cobre dissolvidos em água destilada sob diferentes condições experimentais em leito fixo utilizando geopolímero ou zeólita (pontos: dados experimentais; linhas modelos ajustados, conforme a legenda nos gráficos).....	69

Figura 18- Curvas de ruptura obtidas numa vazão de 3 mL/min de concentração de íons cobre de 2 mmol/L utilizando geopolímero (a) e zeólita (b). 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações do geopolímero para adsorção em fase líquida.	26
Tabela 2 – Composição da matéria –prima do geopolímero em porcentagem mássica.	44
Tabela 3 - Característica físico-químicas dos adsorventes geopolímero e zeólita.	54
Tabela 4 - Atribuição das bandas resultantes do espectro de infravermelho dos adsorventes.	56
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais.	63
Tabela 6 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de isothermas de adsorção de íons cobre sobre geopolímero ou sobre a zeólita.	65
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de adsorção de íons cobre em temperaturas 25, 40 e 55°C.	67
Tabela 8 – Resultados dos balanços de massa nas colunas de leito sob diferentes condições experimentais (T=25°C; solução de Cu ²⁺ em água destilada).	70
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura da adsorção de íons cobre para vazão de 3 mL/min e 6 mL/min na concentração inicial de 1 mmol/L.	72
Tabela 10 – Algumas características físico-químicas das águas pré-tratadas do rio Cubatão (SC, Brasil).	73
Tabela 11 - Resultados dos balanços de massa nas colunas de leito sob diferentes condições experimentais (T=25°C; solução de Cu ²⁺ em água natural; C _{entrada} = 2 mmol/L; vazão volumétrica: 3 mL/min).	74
Tabela 12 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura da adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural de (C _{entrada} = 2 mmol/L, Vazão volumétrica= 3 mL/min, T=25°C.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CASAN - Companhia Catarinense de Águas e Saneamento

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

D-R - Dubinin-Radushkevich

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia de raios X

EQA - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

ETA - Estação de Tratamento de Água

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

LEA - Laboratório de Engenharia Ambiental

LEPA - Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais

LRAC - Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

ZTM - Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

- Co - Concentração inicial do adsorvato (mmol/L)
- Ct - Concentração num instante t (mmol/L)
- E - Energia livre (KJ/mol)
- H_L - Altura do leito (cm)
- k₁ - Constante da taxa de adsorção (min⁻¹)
- k₂ - Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mmol.min)
- k_i - Parâmetro da taxa do processo do modelo da difusão intrapartícula (mmol/g.min^{0,5})
- K - Constante da Isoterma de Langmuir
- K₁ - Constante de Freundlich
- K_{YN} - Constante cinética do modelo de Yoon e Nelson (min⁻¹)
- K_{TH} - Constante cinética do modelo de Thomas (mL/min)
- K_{BA} - Constante cinética do modelo de Bohart e Adams (mL/mmol.min)
- K_Y - Constante cinética do modelo de Yan (L/mmol.min)
- m - Massa de adsorvente (g)
- n - Parâmetro adimensional do modelo de Freundlich
- Q - Vazão volumétrica (mL/min)
- q_e - Quantidade de adsorvato (metal) adsorvido por grama de sólido no equilíbrio (mmol/g)
- q_{max} - Quantidade de remoção máxima (mmol/g)
- q_t - Quantidade de adsorvato adsorvido no instante t (mmol/g)
- q_r - Capacidade de remoção até o ponto de ruptura (mmol/g)
- q_s - Capacidade de remoção até a saturação do leito (mmol/g)
- q_{TH} - Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g)
- q_{YN} - Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g)
- q_{BA} - Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g)
- q_Y - capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g)
- R² - Coeficiente de determinação
- R - Constante universal dos gases ideais (J/mol.K)
- R_L - Constante adimensional de Langmuir
- rpm - Rotação por minuto
- t - Tempo (min)
- T - Temperatura (°C/K)

t_r - Tempo de ruptura (min)

t_s - Tempo de saturação (min)

ϵ_p - Porosidade da partícula (%)

ϵ - Potencial de Polanyi (J/mol)

β - Constante relacionada à energia livre de adsorção

$\%Rem_t$ - Porcentagem de remoção total do leito

$\%Rem_u$ - Porcentagem de remoção útil do leito

λ - Comprimento de onda (nm)

ρ_a - Massa específica aparente do adsorvente (g/cm^3)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivos Específicos.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	GEOPOLÍMERO	20
2.2	ZEÓLITAS	23
2.2.1	Zeólitas naturais	24
2.3	APLICAÇÃO DE GEOPOLÍMERO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA	24
2.4	ADSORÇÃO.....	27
2.4.1	Adsorção em banho finito	28
2.4.1.1	Estudo da cinética do processo e Modelos Cinéticos.....	28
2.4.1.1.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem.....</i>	<i>29</i>
2.4.1.1.2	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem.....</i>	<i>30</i>
2.4.1.1.3	<i>Modelo de difusão intrapartícula.....</i>	<i>30</i>
2.4.1.2	Isotermas de Adsorção e Modelos de Equilíbrio	30
2.4.1.2.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	<i>33</i>
2.4.1.2.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	<i>34</i>
2.4.1.2.3	<i>Modelo de Dubinin-Radushkevich</i>	<i>35</i>
2.4.1.3	Termodinâmica da adsorção	36
2.4.2	Dinâmica da adsorção em leito fixo	37
2.4.2.1	Modelos Matemáticos para a adsorção em leito fixo	39
2.4.2.1.1	<i>Modelo de Thomas</i>	<i>40</i>
2.4.2.1.2	<i>Modelo de Yoon e Nelson</i>	<i>40</i>
2.4.2.1.3	<i>Modelo de Bohart e Adams.....</i>	<i>41</i>
2.4.2.1.4	<i>Modelo de Yan</i>	<i>42</i>

2.5	CONSIDERAÇÕES DO ESTADO DA ARTE E DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	43
3	MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1	PREPARAÇÃO DO GEOPOLÍMERO	44
3.1.1	Matérias-primas para síntese do geopolímero	44
3.1.2	Síntese do geopolímero.....	45
3.2	ZEÓLITA	46
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	46
3.3.1	Identificação de funcionalidades químicas por espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.3.2	Morfologia das partículas	47
3.3.3	Carga superficial (potencial zeta)	47
3.3.4	Área superficial (BET)	48
3.3.5	Massa específica e porosidade.....	48
3.3.6	Cristalinidade	49
3.3.7	Composição química	49
3.4	ESPECIAÇÃO METÁLICA	50
3.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO	50
3.5.1	Ensaio cinéticos.....	51
3.5.2	Isotermas de Equilíbrio.....	51
3.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	51
3.6.1	Efeito da vazão de escoamento na dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água deionizada.....	52
3.6.2	Efeito da concentração na dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água destilada.....	52
3.6.3	Dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	54

4.1.1	FTIR.....	55
4.1.2	Análise morfológica	56
4.1.3	Caracterização textural.....	57
4.1.4	Cristalinidade	58
4.2	ESPECIAÇÃO METÁLICA E DEFINIÇÃO DA FAIXA DE pH PARA A ADSORÇÃO	59
4.3	ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE SOBRE GEOPOLÍMERO OU ZEÓLITA NATURAL EM SISTEMA BANHO FINITO.....	62
4.3.1	Cinética de adsorção.....	62
4.3.2	Equilíbrio de adsorção	64
4.3.3	Estudo termodinâmico	66
4.4	ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM COLUNA DE LEITO FIXO	68
4.4.1	Estudo da dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural em coluna de leito fixo	73
5	CONCLUSÃO	76
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

Entre os poluentes aquáticos, os íons de metais tóxicos se destacam pela sua abundância, sua capacidade de bioacumulação nos organismos vivos e por se tornarem tóxicos mesmo em pequenas concentrações. As indústrias de metalurgia, de mineração, de energia nuclear, de fabricação de eletrodomésticos, de ligas metálicas, entre outras, são exemplos de indústrias que geram grandes quantidades desse tipo de contaminantes das águas (KADIRVELU; THAMARAISELVI; NAMASIVAYAM, 2001; UDDIN, 2017).

Apesar de alguns metais, como o cobre, serem essenciais aos seres vivos, o seu consumo em altas concentrações pode levar a complicações de saúde, como irritação do sistema nervoso central e degenerações nos rins e fígado. Os sintomas mais comuns são a disfunção intestinal, seguida de náusea, vômito e dor abdominal. Em casos de uma superexposição ao cobre e outros elementos têm-se observado o risco de câncer de pulmão e de estômago. O cobre é um dos metais que possuem sua concentração controlada pela legislação brasileira nos recursos hídricos (ANDREAZZA et al., 2013; DA'NA, 2017).

Alguns métodos convencionais são utilizados para remover esses metais dos efluentes, como precipitação química, osmose reversa, troca iônica e ultrafiltração. Porém, essas técnicas apresentam algumas desvantagens e limitações como alto custo operacional, baixa eficiência em concentrações mais diluídas, geração de lamas tóxicas, falta de seletividade no processo de precipitação e condições operacionais delicadas (BURAKOV et al., 2018; MATOUQ et al., 2015; PENG et al., 2017).

Tendo em vista essas desvantagens, o processo de adsorção é considerado como uma das técnicas mais utilizadas e eficaz para remoção de metais em águas residuais. O processo de adsorção tem alta eficiência, um baixo custo econômico, é de fácil operação, ampla aplicabilidade e dispõe de vários materiais que podem ser utilizado como adsorventes (SHARIFUL et al., 2018; ZHOU et al., 2018).

De forma geral, os adsorventes são sólidos obtidos de matéria-prima de fácil acesso e baixo custo. Além disso, o desenvolvimento de adsorventes alternativos, que demandam pouco processamento, de natureza abundante ou, é um subproduto ou material residual de outras indústrias, estão sendo bastante almejados. Os geopolímeros são uma classe de materiais promissores pois podem ser produzidos em condições de desenvolver porosidade; podem

incorporar ou inertizar resíduos sólidos industriais (BAILEY et al., 1999; NOVAIS et al., 2016; RASAKI et al., 2019); e tem composição química semelhante às zeólitas, que são comercialmente aplicadas na remoção de metais tóxicos da água (PERGHER et al., 2005).

A síntese de geopolímeros envolve a reação de aluminossilicatos com ativadores alcalinos fortes. Diversas fontes de aluminossilicatos podem ser utilizadas, tais como as cinzas de biomassa ou de carvão. Esse material é um subproduto da combustão do carvão mineral ou de biomassa em usinas térmicas, que quando descartada de maneira incorreta, ocasiona poluição da água e do solo apresentando riscos ambientais. (NOVAIS et al., 2016; YAO et al., 2015; ZHUANG et al., 2016).

Desse modo, o presente estudo busca utilizar cinzas de carvão leve (*fly ash*) e metacaulim para sintetizar um geopolímero adsorvente com finalidade de remoção de íons cobre dissolvido em água destilada ou em água natural real e comparar o desempenho desse adsorvente com o de uma zeólita natural, comercialmente utilizada para esse fim.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desse estudo é avaliar comparativamente os adsorventes - zeólita natural e um geopolímero sintetizado a partir de cinzas de carvão e metacaulim - na adsorção de íons cobre dissolvido em solução aquosa.

1.1.1 Objetivos Específicos

São objetivos específicos dessa dissertação:

- Sintetizar um geopolímero e avaliar as características essenciais que afetam a capacidade adsorvente (área superficial, ponto de carga zero, densidade, porosidade entre outras);
- Determinar o efeito do pH na cinética de adsorção de íons cobre sobre geopolímero e zeólita natural em banho a 25 °C;
- Determinar o efeito da temperatura na termodinâmica de adsorção de íons cobre sobre geopolímero e zeólita natural;

- Avaliar a dinâmica de adsorção de íons cobre em coluna de leito fixo e o efeito das condições operacionais na remoção de íons cobre sobre geopolímero e zeólita natural;
- Avaliar a dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural sobre geopolímero e zeólita.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo foi destinado a uma revisão bibliográfica sobre os principais temas abordados neste trabalho.

2.1 GEOPOLÍMERO

Geopolímeros são estruturas inorgânicas produzidas através do processo de polimerização de matérias-primas naturais (caulim) ou industriais (escória ou cinzas de carvão) contendo aluminossilicato em sua composição, na geopolimerização ocorre a condensação desse aluminossilicato tetraédrico, com íons de metais alcalinos equilibrando a carga associada ao alumínio tetraédrico. O prefixo “geo”, é utilizado por se tratarem de minerais inorgânicos não-inflamáveis, de elevada dureza e estáveis termicamente até 1250 °C (DIAS, 2012; NGUYEM et al., 2018).

O geopolímero foi patenteado em 1976 por Joseph Davidovits, que sugeriu limites e razões molares ideais de composição, a fim de potencializar as condições de resistência mecânica e durabilidade do geopolímero. O material patenteado foi baseado no metacaulim como fonte de aluminossilicato, porém outras matérias-primas ricas em alumínio e sílica, através de ajustes e correções em suas composições, podem substituir o metacaulim.

O processo de polimerização consiste numa reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Al-Si, formando a ligação polimérica Si-O-Al-O. A rede de silicato (silício-oxo-aluminato) é constituída de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ ligados alternadamente, onde todos os átomos de oxigênio são compartilhados. Os íons positivos presentes, como Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, equilibram a carga negativa de Al³⁺. Esse processo envolve etapas de lixiviação, difusão, policondensação e formação de um gel da polimerização do silicato existente na solução com os complexos Al e Si, que endurece com o transcorrer do tempo (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

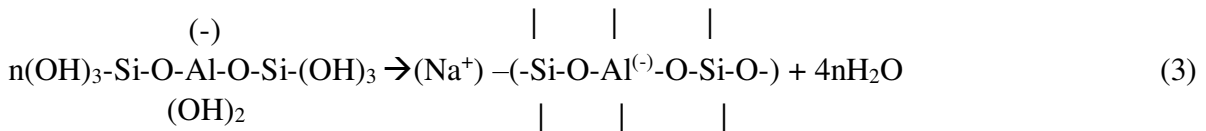
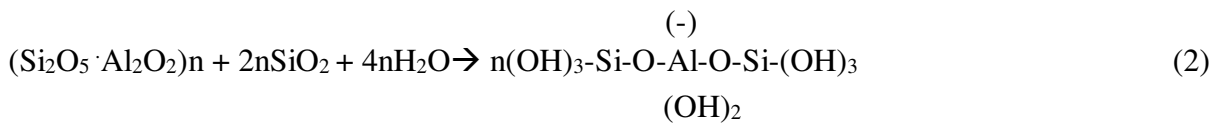
A fórmula empírica dos geopolímeros é apresentada a seguir:



Em que: M é o cátion alcalino (sódio ou potássio), n corresponde ao grau de polimerização, z representa o fator de quantificação do monômero SiO₂ (particularmente 1,2

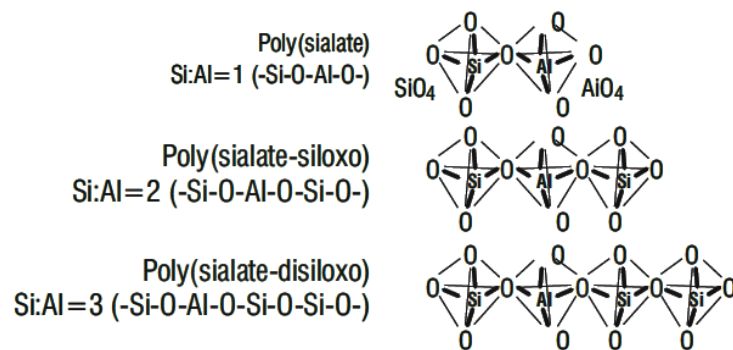
ou 3) e w equivale ao número de moléculas de água associadas, ou seja, grau de hidratação (PAIVA, 2008).

A reação de formação, mostrada nas Equações 2 e 3, inicia-se com a dissolução onde as espécies dissolvidas reagem com os íons de silicato existentes no meio e se polimerizam por reações de condensação, repulsando as moléculas de água da estrutura, formando um gel (PAIVA, 2008; PINTO, 2006; SANTA, 2012).



Conforme a variação do número de unidades do monômero de SiO_2 são obtidos três tipos de estruturas diferentes, como representado na Figura 1.

Figura 1 – Tipos de estruturas geopoliméricas.



Fonte: TORRAL; JALALI (2009).

Qualquer material contendo aluminossilicatos em sua composição pode ser submetido a processos de geopolimerização. Dentre estes, destacam-se as cinzas volantes provindas da queima do carvão, o metacaulim e a escória de alto forno. (PINTO, 2006; SANTA, 2012).

A cinza volante é um resíduo gerado a partir da queima do carvão mineral (AHMARUZZAMAN, 2010). O termo cinza volante é constantemente usado para se referir a cinzas finas, partículas que são capturadas do gás de combustão e coletadas por precipitação eletrostática ou mecânica. Esse material é uma combinação de fases cristalinas e amorfas onde os principais componentes são a alumina, sílica, óxidos de cálcio e ferro com quantidades variáveis de carbono. As partículas da cinza geralmente são esféricas e as propriedades específicas dependem do tipo de carvão queimado, das condições de combustão e da configuração do coletor/filtro instalado (BLISSETT; ROWSON, 2012; YAO et al., 2015).

O metacaulim é um tipo de argila calcinada proveniente do caulim. O caulim é um minério composto principalmente por silicato de alumínio hidratado, quando calcinado perde os íons hidroxila da sua estrutura formando o metacaulim (Equação 4) (COSTA, 2017).



Sob tratamento térmico às temperaturas na faixa de 750-800 °C, ocorrem as reações de desidroxilação do metacaulim (Eq. 4). O processo de calcinação às menores temperaturas (de 550-650 °C) produz desidroxilação insuficiente e sob temperaturas mais elevadas (> 900 °C) ocorre o aparecimento da fase cristalina (3Al₂O₃· 2SiO₂) (COSTA, 2017; SANTA, 2012).

Para a reação de geopolimerização, os hidróxidos de sódio ou potássio ou silicatos de sódio são, em geral, os melhores agentes ativadores. No processo de geopolimerização é usada uma mistura entre silicatos e hidróxidos (dissolvidos em água) (ROCHA et al., 2018). A composição química desses materiais condiciona a reação de ativação, logo o tipo de ativador e sua concentração devem ser analisados e ajustados em função do material fonte de aluminossilicato (PINTO, 2004).

As propriedades dos geopolímero podem ser modificadas de acordo com a sua composição. De acordo (DAVIDOVITS, 1988; PINTO, 2004), para a produção de geopolímero com elevada resistência mecânica e durabilidade, as razões molares entre os óxidos devem estar compreendidas nas seguintes faixas:

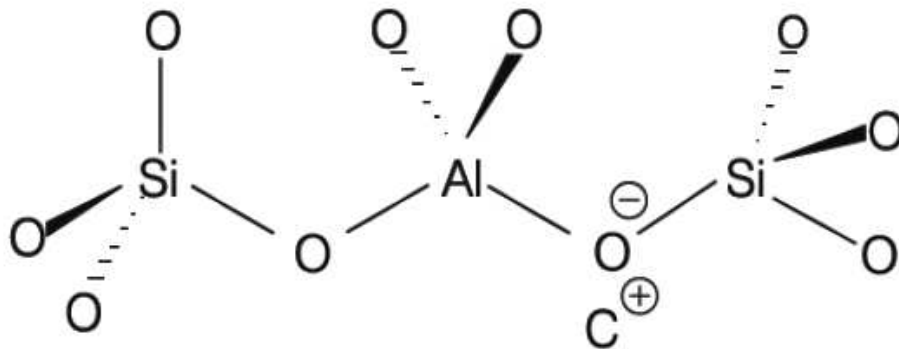
- $0,20 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,48$
- $3,30 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$
- $0,80 < \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$
- $10 < \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} < 25$

Para aplicações em processos adsorptivos, as proporções molares reportadas na literatura têm obedecido às mesmas recomendações acima.

2.2 ZEÓLITAS

Zeólitas são aluminossilicatos de origem natural ou sintética, estruturadas em redes cristalinas tridimensional contendo tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros através de átomos de oxigênio (Figura 2). Possuem alta capacidade de troca catiônica, seletividade de cátions e maior volume de vazios (HUANG et al., 2010; MOTSI; ROWSON; SIMMONS, 2009).

Figura 2 – Estrutura molecular da zeólita.



Fonte: RICCO (2018).

Como o átomo de alumínio (trivalente) está ligado a quatro átomos de oxigênio, estabelece-se uma carga negativa, que é balanceada por cargas positiva de cátions (H^+ , Na^+ , etc.) nos canais. A organização das ligações entre os tetraedros pode variar grandemente, dando origem a vários tipos de zeólita (IZIDORO, 2008; SHINZATO et al., 2009).

A fórmula geral da composição da zeólita está descrita abaixo: (ANTUNES, 2012):

$$M_x \left[(AlO_2)_x (SiO_2)_y \right] \cdot mH_2O \quad (5)$$

Em que:

M = é o cátion de valência n que neutraliza as cargas negativas;

n = é a valência do cátion;

m = é a quantidade de moléculas de água;

$x+y$ = número de tetraedros por célula unitária.

2.2.1 Zeólitas naturais

A formação natural das zeólitas é resultante de processos geológicos em rochas do tipo basálticas, vulcânicas e sedimentares. Alguns fatores como temperatura, pressão, atividade iônica, pressão da água e tipo de solo intervêm nessa formação. As principais zeólitas naturais exploradas são clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008; SOARES, 2010).

As zeólitas naturais mostram geralmente uma alta seletividade por cátions de metais tóxicos, o que as torna materiais apropriados para a purificação de efluentes industriais e recuperação de metais de águas de processo (ZAMBON, 2003).

A zeólita natural clinoptilolita pertence ao grupo da heulandita (HEU), é umas das mais abundantes e facilmente extraídas em muitas partes do mundo. Sua fórmula química é $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, contendo 6 átomos de alumínio, podendo ser neutralizada por 3 átomos bivalentes ou 6 átomos monovalentes. Os tamanhos de poros variam em três tamanhos diferentes: $3,1 \times 7,5 \text{ \AA}$; $3,6 \times 4,6 \text{ \AA}$ e $2,8 \times 4,7 \text{ \AA}$, formado por canais abertos de 8 e 10 átomos de oxigênio, onde geralmente íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} ocupam esses canais (ABUSAFA; YU, 2002; CARDOSO, 2016; SHINZATO, 2007).

A zeólita do tipo clinoptilolita é um dos adsorventes mais empregados para purificação de água, remoção de resíduos de fontes agrícolas e tratamento de efluentes industriais (EL-AZIM; MOURAD, 2018; INGLEZAKIS; FYRILLAS; STYLIANOU, 2018; PANDOV et al., 2018; UZUNOVA; MIKOSCH, 2016; ZANIN et al., 2016).

2.3 APLICAÇÃO DE GEOPOLÍMERO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A utilização de geopolímeros como adsorvente vem sendo estudado na última década, especificamente para remoção de metais tóxicos em efluentes. Alguns exemplos podem ser encontrados na Tabela 1, juntamente com suas principais composições e área superficial. A geopolimerização aumenta a capacidade de adsorção dos materiais compostos de

aluminossilicatos devido aos poros e cargas gerados, permitindo a atração de cátions (SIYAL et al., 2018). Os diversos trabalhos citados na Tabela 1 indicam que, em geral, a capacidade de adsorção não está diretamente relacionada com a extensão superficial ou com a composição do geopolímero. As diferentes formulações na síntese afetam a porosidade, a carga superficial e extensão superficial, mas não existe um consenso na literatura de como essas variáveis estão relacionadas de forma a maximizar a capacidade de adsorção para viabilizar seu uso no tratamento de águas, por exemplo.

Vários tipos de resíduos industriais, como as cinzas volantes de carvão (*fly ash*) (NOVAIS et al., 2016), rejeito de minério de ferro (DUAN et al., 2016) ou a escória bruta de LD (Linz-Donawitz) (SARKAR; BASU; SAMANTA, 2018) já foram utilizadas como matéria-prima para a produção de geopolímeros e aplicadas na remoção de íons metálicos dissolvidos em águas, pois a utilização de resíduos sólidos pode contribuir na viabilidade econômica para o uso dos geopolímeros em substituição a outros adsorventes.

O cobre é um elemento químico naturalmente encontrado nos minerais calcocita, calcopirita e malaquita. Por ser um metal de transição, pode apresentar número de oxidação Cu^{+1} , Cu^{2+} e Cu^{3+} , sendo o Cu^{2+} o mais comum encontrado em fase aquosa (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012). O cobre é extremamente útil e muito aplicado industrialmente, principalmente na área da eletrônica, da energia, da saúde e das novas tecnologias. É um material fundamental na mineração, na produção de ligas metálicas, equipamentos químicos e entre outros setores (HACKBARTH, 2014). Tal como outros minerais, o cobre pode ser produzido pelos organismos vivos, sendo um elemento necessário para manter as funções vitais. Porém seu consumo em excesso gera efeitos adversos à saúde, podendo ocasionar o seu acúmulo no fígado humano (RANI et al., 2018). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, resolução RDC 269/2005, a ingestão diária recomendada para adultos é 900 μg de cobre (ANVISA, 2005). Os limites estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº 5/2017 (BRASIL, 2017) para o elemento cobre é de até 2 mg/L para potabilidade padrão da água.

Tabela 1 – Aplicações do geopolímero para adsorção em fase líquida.

Composição mássica	Capacidade adsortiva (mg/g)	Íons Metálicos	Área BET (m ² /g)	Referências
-	6,34	Pb ²⁺	-	(NOVAIS et al., 2016)
Na ₂ O/SiO ₂ = 0,2 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,2 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 0,7 H ₂ O/Na ₂ O = 13,8	72,34 / 69,23	Mn ²⁺ /Co ³⁺	39,24	(KARA et al., 2018)
NaOH/Na ₂ SiO ₃ = 1	85,29	Ni ²⁺	30,84	(SARKAR; BASU; SAMANTA, 2017)
NaOH/Na ₂ SiO ₃ = 1	86	Zn ²⁺	30,84	(SARKAR; BASU; SAMANTA, 2018)
-	94,34 / 51,55	Ca ²⁺ / Mg ²⁺	51,3	(NAGHSH; SHAMS, 2017)
NaOH/Na ₂ SiO ₃ = 1/4,15	118,6	Pb ²⁺	20,48	(LIU et al., 2016)
Na ₂ O/SiO ₂ = 1 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 2,11 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 0,63 H ₂ O/Na ₂ O = 1,766	147,06	Pb ²⁺	65,7	(CHENG et al., 2012)
Cinzas/NaOH = 1,25	150	Pb ²⁺	-	(AL-ZBOON; AL-HARAHSEH; BANI, 2011)
Na/Si = 0,6 H ₂ O/Na ₂ O = 20 Si/Al = 2	15	Cu ²⁺	3,3	(LÓPEZ et al., 2014)
Na ₂ O/SiO ₂ = 0,625 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 1 H ₂ O/Na ₂ O = 16	35	Cu ²⁺	53,95	(TANG et al., 2015)
-	40	Cu ²⁺	216	(SINGHAL; GANGWAR; GAYATHRY, 2017)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 1 H ₂ O/Na ₂ O = 17	44,73	Cu ²⁺	35	(ANDREJKOVI et al., 2016)
Na ₂ O/SiO ₂ = 0,625 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1,6 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 1 H ₂ O/Na ₂ O = 16	52,63	Cu ²⁺	53,95	(GE et al., 2015)
Na ₂ O/SiO ₂ = 0,625 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1,6 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 1 H ₂ O/Na ₂ O = 16	60	Cu ²⁺	16,2	(GE et al., 2017)
-	113,41	Cu ²⁺	-	(DUAN et al., 2016)
Cinzas/ NaOH = 4/3	152,3	Cu ²⁺	-	(AL-HARAHSEH et al., 2015)
Na ₂ O/SiO ₂ = 0,23 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,75 Na ₂ O/Al ₂ O ₃ = 0,86 H ₂ O/Na ₂ O = 13,90	41,53	Cu ²⁺	27	Este estudo

Fonte: Autora (2019).

O excesso de cobre no meio ambiente pode ter um impacto ecológico considerável nos ecossistemas devido à sua toxicidade e tendência a se bioacumularem, prejudicando as plantas aquáticas, peixes e outros seres vivos. Desse modo, necessitam ser removidos dos efluentes industriais antes de serem lançadas em águas receptoras (DARMAYANTI et al., 2019; WU et al., 2018). O limite estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA para lançamentos de efluentes é de 1 mg/L de cobre dissolvido (CONAMA, 2011).

De acordo com a Tabela 1, a capacidade de adsorção de íons cobre sobre geopolímeros produzidos com metacaulim varia de 15-152,3 mg/g e, apesar da adsorção depender da área superficial do adsorvente, essa correlação não pode ser diretamente observada no caso desses geopolímeros. Além disso, poucos estudos demonstram o efeito do uso de materiais residuais (como cinzas volantes, cinzas de casca de arroz, etc.) nas características superficiais (ponto de carga zero, porosidade, área superficial, etc.) que afetam a capacidade de adsorção.

A seguir, será apresentada uma breve revisão da literatura sobre os aspectos fundamentais da adsorção - cinética e termodinâmica - que serão abordados nessa dissertação.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção tornou-se um dos métodos de separação e purificação mais populares para tratamento de águas quimicamente poluídas nas últimas décadas, esse processo tem sido objeto de interesse de pesquisadores desde o início do século, apresentando grande importância tecnológica além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a interação de uma espécie denominada adsorvato com um sólido contendo sítios ativos conhecido como adsorventes. Em sistema líquido-sólido, a adsorção ocorre através da transferência de massa de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida, essas espécies presentes na fase líquida são atraídas devido à existência de interações com a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção decorre de diferentes tipos de forças de atração entre as moléculas do soluto e solvente e entre as moléculas do adsorvato e adsorvente. O tipo de ligação que se forma

a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte e podem ser classificadas em fisissorção e quimissorção. A fisissorção é caracterizada por interações de átomos ou moléculas à superfície do adsorvente através de ligações fracas do tipo forças de Van der Waals, e certamente o calor de fisissorção é próximo ao da ordem de uma condensação (abaixo de 10 kcal/mol). É um processo reversível e ocorre em toda a superfície do adsorvente (DABROWSKI, 2001; DEBOER, 1953). Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com o adsorvente, a adsorção é classificada como adsorção química ou quimissorção, esse tipo de adsorção é mais estável e possuem ligações fortes. É um processo irreversível, o calor envolvido é da ordem do calor de reação (acima de 20 kcal/mol) e normalmente apenas uma camada é adsorvida no processo (DABROWSKI, 2001; FOUST, 1982).

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores entre eles estão as características do material adsorvente tais como: tamanho do poro, grupos funcionais existentes na superfície e área superficial do material; a natureza do adsorvato que depende da solubilidade, da acidez e basicidade e tamanho da molécula e das condições operacionais que envolvem a temperatura, o pH e das características do solvente (GUSHIKEM, 1991; NASCIMENTO et al., 2014). Assim, a substituição de adsorventes convencionais, tais como as zeólitas ou carvões ativados, requer o conhecimento das características do novo adsorvente e como elas podem ser manipuladas de forma a maximizar a capacidade de adsorção.

2.4.1 Adsorção em banho finito

2.4.1.1 Estudo da cinética do processo e Modelos Cinéticos

O estudo da cinética de adsorção abrange a velocidade em que o soluto é adsorvido pelo adsorvente, fornecendo informações importantes para avaliação da eficiência dos sistemas adsorptivos, firmando os possíveis mecanismos no qual o processo está envolvido.

A cinética do processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso depende da competição entre as velocidades nas seguintes etapas (GOMIDE, 1980; COSTA, 2005; FLORIDO, 2011):

- Transporte das moléculas do adsorvato da solução para a camada limite de líquido que envolve à partícula sólida do adsorvente;

- Transporte das moléculas do adsorvato através da camada limite até a superfície dos poros do adsorvente (difusão externa) e adsorção nos sítios ativos da superfície externa;
- Difusão interna das moléculas do adsorvato no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do adsorvato nos sítios ativos existentes na superfície interna do sólido adsorvente.

Os modelos de ajustes cinéticos são utilizados para descrever a adsorção e explicar os mecanismos presentes no processo e as etapas controladoras do processo.

2.4.1.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergreen e é utilizado quando é baseado na capacidade de adsorção do sólido, a Equação 6 representa esse modelo (QIU et al., 2009).

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

Em que:

q_e = a quantidade de adsorvato (metal) adsorvido por grama de sólido no equilíbrio (mmol/g ou mg/g);

q_t = a quantidade de adsorvato adsorvido no instante t (mmol/g ou mg/g);

k_1 = é a constante da taxa de adsorção (min^{-1}).

t = tempo (min)

A integração e linearização da Equação 6 resulta na Equação 7:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

2.4.1.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Quando o acúmulo de adsorvato na fase sólida é descrito por um modelo de pseudo-segunda ordem, a equação cinética 8 é obedecida (HO; MCKAY, 1999):

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

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mmol.min).

A integração da Equação 8, resulta em:

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

2.4.1.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado quando o mecanismo do processo de adsorção é controlado pela difusão do adsorvato na estrutura porosa interna do adsorvente, ou seja, a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de adsorção (WU; TSENG; JUANG, 2009). (Eq. 10)

$$q_t = k_i * t^{0,5} \quad (10)$$

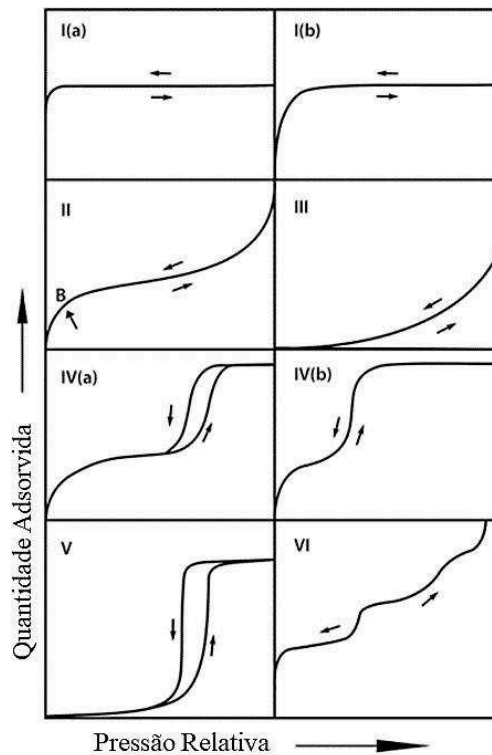
Onde K_i é o parâmetro característico da taxa do processo (mmol/g.min^{0,5}).

2.4.1.2 Isotermas de Adsorção e Modelos de Equilíbrio

Quando o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato é suficientemente longo, a concentração do adsorvato na fase sólida (q) e sua concentração na fase líquida (C) estabelecerão uma condição do equilíbrio, a uma determinada temperatura (SUZUKI, 1990).

THOMMES et al. (2015) consideraram refinar as classificações de isotermas de adsorção originais da IUPAC de 1985. A classificação atualizada das isotermas está apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptado de THOMMES et al. (2015).

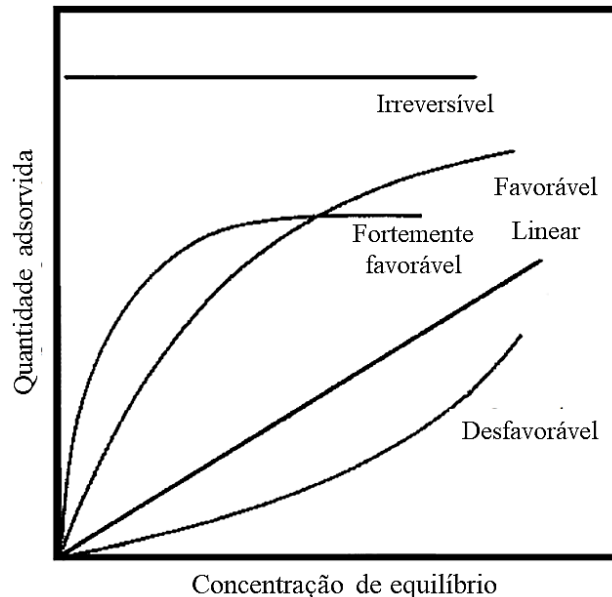
Isotermas do tipo I são do tipo reversíveis, ocorre em sólidos microporosos de superfícies externas relativamente pequenas. Isotermas de tipo I possuem uma quantidade adsorvida limite, onde é governada pelo volume de microporos acessíveis e não pela área da superfície interna. Isotermas do tipo I (a) são tipicamente resultantes da adsorção de em materiais microporosos. Isotermas do tipo I (b) são encontradas em materiais com tamanhos de poros em uma faixa mais ampla. Isotermas do tipo II são reversíveis e são dadas pela fissisorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. O ponto B da curva indica uma saturação da monocamada, após o ponto B indica o início da adsorção em multicamada (ANDRADE, 2014; THOMMES et al., 2015).

Quando o equilíbrio de adsorção é descrito por uma isoterma do tipo III, as interações adsorvente/adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são ligadas em locais

mais favoráveis da superfície do sólido não poroso ou macroporoso. Ao contrário da isoterma do tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita à pressão de saturação. Isotermas do tipo IV são resultantes da adsorção em sólidos mesoporosos. Neste caso, a adsorção monocamada/multicamada inicial nas paredes de mesoporos, que segue o mesmo caminho da isoterma II, é seguida por condensação dos poros. Uma característica típica dessa isoterma é um platô de saturação inalterado, de comprimento variável. No caso de uma isoterma do tipo V, a condensação capilar é acompanhada por histerese, isso ocorre quando a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. A forma da isoterma do tipo V é muito semelhante à do tipo III, isso pode ser atribuído a interações relativamente fracas dos adsorventes. A isoterma do tipo VI é completamente reversível, a adsorção ocorre por camadas em uma superfície uniforme e não porosa (ROCHA, 2014).

Na Figura 4 está apresentada a classificação de isotermas de equilíbrio de adsorção, de acordo com a afinidade do soluto com a superfície ou com a fase fluida. Na isoterma linear a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato.

Figura 4 – Classificação de isotermas de equilíbrio de adsorção.



Fonte: Adaptado de MCCABE W.C, SMITH J.C (1999).

Nas isotermas classificadas como favoráveis, a relação entre a quantidade adsorvida na fase sólida e a concentração do soluto na fase líquida apresenta a concavidade para baixo, a capacidade de adsorção é alta mesmo para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Na isoterma desfavorável ocorre que a capacidade de adsorção não é satisfatória mesmo em alta quantidade de adsorvato. As isotermas de adsorção são consideradas como

irreversíveis quando a quantidade de soluto adsorvida não depende da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

Diferentes modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever as curvas de equilíbrio mostradas na Figura 4. Para aplicações em fase líquida, os modelos mais bem aplicados são os de Langmuir, Freundlich ou Dubinin-Radushkevich.

2.4.1.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume as seguintes hipóteses (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; LANGMUIR, 1918):

- A adsorção ocorre apenas em uma camada;
- Existe um número definido de sítios ativos e todos tem energia equivalentes;
- As moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras;
- Cada sitio comporta apenas uma molécula adsorvida.

A Equação que representa a isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{q_{\max} * K * C_e}{1 + K * C_e} \quad (11)$$

Em que:

q_e = a quantidade de adsorvato (metal) adsorvido por grama de sólido no equilíbrio (mmol/g);

q_{\max} = é a quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g);

K = é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mmol);

C_e = Concentração do adsorvato quando a adsorção atinge o equilíbrio (mmol/L).

A constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (K) configura a razão entre a taxa de adsorção e a de dessorção, onde os valores elevados indicam uma forte afinidade dos íons pelo adsorvente (LANGMUIR, 1918).

As características principais da isoterma de Langmuir podem ser expressas por uma constante adimensional, R_L , conhecida como parâmetro de equilíbrio. Essa constante é definida por:

$$R_L = \frac{1}{1+K \cdot C_0} \quad (12)$$

Em que:

K = é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mmol);

C_0 = Concentração inicial do adsorvato (mmol/L).

Quando $R_L = 0$ a adsorção é irreversível, quando $R_L=1$ a adsorção é linear, sendo $0 < R_L < 1$ o equilíbrio é favorável e $R > 1$ é desfavorável (Figura 4) (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

2.4.1.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que pode ser aplicado à adsorção de multicamadas, com distribuição não uniforme de calor de adsorção e considera o adsorvente heterogêneo (FREUNDLICH; HATFIELD, 1926). A Equação do modelo está descrita a seguir:

$$q_e = K_1 \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Em que:

q_e = a quantidade de adsorvato (metal) adsorvido por grama de sólido no equilíbrio (mmol/g);

K_1 = é a constante de Freundlich, que se refere à capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g);

n = é um parâmetro adimensional do modelo.

A partir do valor do parâmetro n é possível avaliar a natureza do processo de adsorção e se esta é favorável ou não. Para valor de n maior que 1 indica que o processo é favorável (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

2.4.1.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) é geralmente utilizada para descrever isotermas de sistemas de soluto único, é um modelo generalizado da isoterma de Langmuir, pois desconsidera a superfície homogênea e que o potencial de adsorção seja constante (CHEN; YANG, 1994). O modelo é representado pela seguinte Equação:

$$q_e = q_{\max} * e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (14)$$

Em que:

q_e = a quantidade de adsorvato (metal) adsorvido por grama de sólido no equilíbrio (mmol/g);

q_{\max} = é a quantidade máxima de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol/g);

β = constante relacionada à energia livre de adsorção (E);

ε = potencial de Polanyi (relacionado à concentração de equilíbrio) (mmol/g).

A Equação de Polanyi está descrita a seguir:

$$\varepsilon = R * T * \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

Em que:

R = constante dos gases ideais (J/molK);

T = temperatura (K)

A energia livre (E) (kJ/mol) é determinada pela Equação 16, e fornece informações sobre as características químicas e físicas da adsorção:

$$E = \frac{1}{(2\beta)^2} \quad (16)$$

2.4.1.3 Termodinâmica da adsorção

Os parâmetros termodinâmicos são avaliados a partir dos dados de estudo de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas, através desses parâmetros é possível determinar se o processo é espontâneo ou não, se a adsorção é endotérmica ou exotérmica e se há afinidade entre o adsorvente e adsorvato. Pode-se considerar parâmetros termodinâmicos a variação de Entropia (ΔS), variação da energia de Gibbs (ΔG) e variação da entalpia do sistema (ΔH) (LI et al., 2005; TAN; AHMAD; HAMEED, 2008).

Quando $\Delta G < 0$, o processo é dito como espontâneo. O ΔG pode ser correlacionado com a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (K) utilizando a Equação 17. Para o cálculo da variação de energia de Gibbs (ΔG), a constante de equilíbrio (L/mol) deve ser adimensionalizada multiplicando-a por 55,5 que corresponde ao número de moles de água por litro de solução (MILONJIĆ, 2007).

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (17)$$

Em que:

R= é a constante dos gases (J/mol*K);

T= temperatura (K)

As mudanças de entalpia e entropia estão associadas pela Equação 18:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (18)$$

Logo, os parâmetros termodinâmicos (ΔS e ΔH) podem ser calculados a partir do conhecimento das constantes de equilíbrio em diferentes temperaturas (Equação 19):

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (19)$$

Se a variação da entalpia (ΔH) é negativa, a adsorção é exotérmica, e será endotérmica se $\Delta H > 0$.

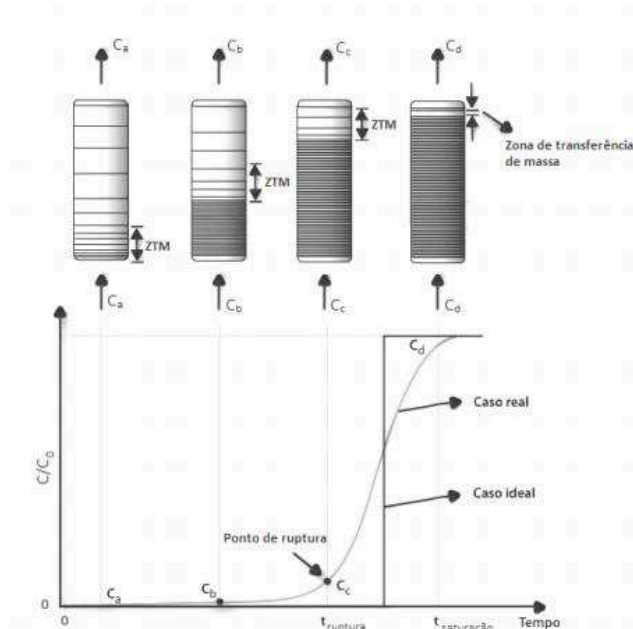
Em geral, a adsorção em fase líquida é exotérmica, pois envolve uma diminuição da entropia pelo fato das moléculas de soluto permanecerem em menor movimento na superfície sólida do que quando estão dissolvidas em fase líquida.

2.4.2 Dinâmica da adsorção em leito fixo

A adsorção em sistemas de batelada é comumente realizada em escala laboratorial, já o estudo em sistema dinâmico de leito fixo retrata melhor o comportamento real do processo, envolvendo o fluxo do efluente e transferência de massa. Os sistemas de leito fixo geralmente são mais econômicos e mais utilizados em processos de adsorção em larga escala, por serem mais eficazes para o tratamento contínuo de grandes volumes (CHEN; WANG, 2000; GUPTA et al., 1998).

O leito fixo é formado por uma coluna empacotada pelo sólido adsorvente, com um fluxo contínuo da solução contendo os íons a serem retidos. O desempenho do leito é avaliado de acordo com a curva de ruptura (curva de *breakthrough*) (Figura 5), sendo obtidas experimentalmente a partir da razão entre concentração de saída da coluna e a concentração de entrada (C/C_0) em função do tempo (t).

Figura 5 – Representação da curva de ruptura em uma coluna de leito fixo.



Fonte: CARNEIRO (2014)

Alguns parâmetros influenciam as curvas de ruptura, tais como: propriedades do adsorvente, altura e diâmetro do leito, vazão do fluido e sua concentração inicial (FIGUEIREDO, 2014; NAZARI et al., 2016).

Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre apenas na entrada do leito, onde o adsorvente apresenta seus sítios de adsorção livres e a transferência de massa é facilitada. No decorrer do tempo, a camada mais inferior se torna saturada e os níveis superiores no interior da coluna recebem a maior parte da transferência de massa. Onde se observa uma mudança de concentração, quando a concentração na saída da coluna atinge 5% da concentração inicial, é nominada ponto de ruptura (PR). Após o ponto de ruptura, a concentração na saída aumenta conforme a zona de transferência de massa passa pela coluna. O ponto de saturação ocorre quando a concentração de saída da coluna atinge cerca de 95% da concentração inicial que entra na coluna, ou seja, quando ocorre toda saturação do adsorvente (ANNESINI; GIRONI; MONTICELLI, 2000; HALL et al., 1966).

A zona de Transferência de Massa (ZTM) é a zona onde ocorre a maior remoção do metal, quanto mais estreita for a ZTM mais eficaz a utilização do adsorvente, e pode ser calculada a partir da Equação 20 (KLEINÜBING; SILVA, 2005; MCCABE W.C, SMITH J.C, 1999):

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_r}{q_s} \right) * H_L \quad (20)$$

Em que:

q_r = capacidade de remoção até o ponto de ruptura (mmol/g);

q_s = capacidade de remoção até a saturação do leito (mmol/g);

H_L = altura do leito (cm).

A capacidade de remoção até o ponto de ruptura e até a saturação são calculadas pelas Equações 21 e 22, nesta ordem, assim como o tempo estequiométrico é calculado pela equação 23.

$$q_r = \left(\frac{C_o * Q}{m} \right) * \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (21)$$

$$q_s = \left(\frac{C_o * Q}{m} \right) * \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (22)$$

$$t_{\text{est}} = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (23)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial na entrada da coluna (mmol/L);

C = concentração do adsorvato no tempo t (mmol/L);

Q = vazão volumétrica (mL/min);

m = massa de adsorvente (g);

t_r = tempo de ruptura (min);

t_s = tempo de saturação (min).

Com base na capacidade total da coluna, pode-se calcular a porcentagem de remoção total do leito até a saturação (Equação 24) e a porcentagem de remoção útil do leito até a ruptura (Equação 25):

$$\% \text{ Rem}_t = \left(\frac{q_s * m}{C_0 * Q * t_s} \right) * 100 \quad (24)$$

$$\% \text{ Rem}_u = \left(\frac{q_r * m}{C_0 * Q * t_r} \right) * 100 \quad (25)$$

2.4.2.1 Modelos Matemáticos para a adsorção em leito fixo

A modelagem matemática torna-se importante em projetos de coluna de leito fixo, principalmente para a ampliação da escala laboratorial para industrial. Existem inúmeros modelos descritivos, que incluem o escoamento convectivo e dispersivo, a cinética de adsorção e os seus mecanismos controladores (difusão externa, difusão interna, difusão superficial, etc.). Entretanto, neste trabalho serão utilizados os modelos mais simples, pois permitem a comparação da adsorção de adsorventes diretamente (zeólita natural e o geopolímero, por exemplo).

2.4.2.1.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos modelos mais comuns e amplamente utilizados na teoria de desempenhos de colunas. Este modelo assume que os dados experimentais seguem isotermas de Langmuir, a dispersão axial e radial é desprezível na coluna e a adsorção não é limitada por interações químicas, mas por transferência de massa na interface (WANG; LI; ZENG, 2015). A Equação 26 expressa o modelo de Thomas (THOMAS, 1944):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - k_{TH} \cdot C_0 \cdot t\right)}} \quad (26)$$

Em que:

k_{TH} = constante cinética de Thomas (mL/mmol·min);

q_{TH} = capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol/g);

C = concentração de íons cobre à saída da coluna, num instante t (mmol/mL);

C_0 = Concentração de íons cobre na entrada da coluna (mmol/mL);

m = massa de adsorvente na coluna (g);

Q = vazão volumétrica (mL/min).

2.4.2.1.2 Modelo de Yoon e Nelson

O modelo de Yoon e Nelson é um modelo semi-empírico com menos parâmetros, e não são necessários dados detalhados das características físico-químicas dos materiais (WANG; LI; ZENG, 2015).

A Equação 27 expressa o modelo de Yoon e Nelson (YOON; NELSON, 1984):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{e^{(k_{YN}(\tau-t))}} \quad (27)$$

Em que:

k_{YN} = constante cinética do modelo (min⁻¹);

C = concentração de íons cobre à saída da coluna, num instante t (mmol/mL);

C_0 = Concentração de íons cobre na entrada da coluna (mmol/mL);

τ = é o tempo necessário para que o adsorvente chegue em 50% da sua saturação (min).

A partir do τ , o valor da capacidade máxima de adsorção do adsorvente, q_{YN} (mmol/g), pode ser calculado através da Equação 28.

$$q_{YN} = \frac{\tau * C_o * Q}{m} \quad (28)$$

Onde:

C_o = Concentração de íons cobre na entrada da coluna (mmol/mL);

m = massa de adsorvente na coluna (g);

Q = vazão volumétrica (mL/min).

2.4.2.1.3 Modelo de Bohart e Adams

O modelo Bohart e Adams (BOHART; ADAMS, 1920) considera que a taxa de adsorção é controlada pela transferência de massa externa e o equilíbrio não é instantâneo. Geralmente, esse modelo é aplicado para analisar a parte inicial de uma curva de ruptura (WANG; LI; ZENG, 2015). A Equação 29 expressa o modelo de Bohart e Adams (CHU, 2010):

$$\frac{C}{C_o} = \frac{e^{(k_{BA} * C_o * (t - \frac{z}{v}))}}{e^{(k_{BA} * C_o * (t - \frac{z}{v}))} + e^{(\frac{k_{BA} * q_{BA} * \rho_a * z}{v} * (\frac{1 - \epsilon}{\epsilon}))} - 1} \quad ((29))$$

Em que:

k_{BA} = constante cinética de adsorção (mL/mmol min);

C = concentração de íons cobre à saída da coluna, num instante t (mmol/mL);

C_o = concentração de íons cobre na entrada da coluna (mmol/mL);

z = altura do leito empacotado (cm);

v = velocidade intersticial do fluxo (cm/min);

q_{BA} = capacidade de adsorção do adsorvente (mmol/g);

ε = porosidade do leito;

ρ_a = massa específica aparente do adsorvente (g/cm³).

2.4.2.1.4 Modelo de Yan

O modelo de Yan minimiza o erro resultante do modelo de Thomas, particularmente para tempos de operações mais baixos ou mais altos da curva de ruptura (CANTELI, 2013). A Equação 30 expressa o modelo de Yan (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2000):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1+(B*t)^A} \quad (30)$$

Em que:

C = concentração de íons cobre num instante t (mmol/mL);

C_0 = Concentração inicial de íons cobre na entrada do leito (mmol/mL);

Os parâmetros B e A podem ser calculados a partir das Equações 31 e 32, respectivamente.

$$A = \frac{K_Y * C_0}{Q} \quad (31)$$

$$B = \frac{Q^2}{K_Y * q_Y * m} \quad (32)$$

Em que:

K_Y = constante cinética do modelo (L/mmol·min);

q_Y = capacidade de adsorção do adsorvente (mmol/g);

m = massa de adsorvente na coluna (g);

Q = vazão volumétrica (mL/min).

2.5 CONSIDERAÇÕES DO ESTADO DA ARTE E DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Embora os resultados de aplicação do geopolímero como adsorvente de íons metálicos em solução sejam promissores, o desafio é produzir materiais eficientes, resistentes e com custo competitivo para aplicação em larga escala. Os trabalhos já reportados na literatura indicam que não existe, até o momento, uma correlação entre as propriedades do geopolímero que afetam a sua capacidade de adsorção. Raros são os estudos em que se comparam a capacidade de adsorção com a sua composição e ainda, do nosso melhor conhecimento, não existem estudos com aplicação do uso de geopolímeros utilizando águas naturais.

Na abordagem desta dissertação, a remoção de íons cobre dissolvidos em água será utilizada para avaliar a capacidade de adsorção de geopolímero em substituição ao uso de uma zeólita natural, que é utilizada em larga escala para esse fim. A substituição desse recurso natural pelo geopolímero, poderá contribuir para a diminuição do impacto ambiental decorrente de sua extração e seu beneficiamento, além de possibilitar o reaproveitamento e valorização de resíduos industriais, como as cinzas de carvão mineral.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados durante o desenvolvimento do trabalho.

3.1 PREPARAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

3.1.1 Matérias-primas para síntese do geopolímero

A primeira etapa foi a seleção das matérias-primas metacaulim e cinzas de carvão como fonte de aluminiossilicato para o material geopolimérico. A composição do metacaulim e das cinzas de carvão encontra-se na Tabela 2. O metacaulim do tipo HP ultra foi obtido da empresa Metacaulim do Brasil, e as cinzas volantes (*fly ash*) são provenientes da Usina Termelétrica Jorge Lacerda, situada na cidade Capivari de Baixo – SC, resultantes da queima de carvão mineral. As cinzas volantes foram coletadas na saída do precipitador eletrostático. A combustão do carvão ocorreu numa caldeira em temperatura próximo de 1200 °C, com alimentação do carvão pulverizado, com tamanho médio de partícula de 0,074 mm.

Tabela 2 – Composição da matéria – prima do geopolímero em porcentagem mássica.

	Matéria-prima			
	Metacaulim	Cinzas de carvão ^a	Silicato de sódio	Hidróxido de sódio
SiO₂	57%	67%	27,5%	-
Al₂O₃	34%	25,2%	-	-
Na₂O	-	0,506%	8,4%	25,69%
H₂O	-	-	64,1%	74,31%
Fe₂O₃	< 5%	2,60%	-	-
CaO	< 0,5%	1,40%	-	-
MgO	< 0,5%	1,20%	-	-
SO₃	< 0,1%	0,50%	-	-
TiO₂	-	1,0%	-	-
K₂O	-	2,80%	-	-

^a Informada pelo fornecedor
Fonte: Autora (2019).

Os materiais utilizados para preparação do ativador alcalino foram hidróxido de sódio PA (QUIMEX) de concentração 10 mol/L, e silicato de sódio comercial (Quimidrol).

3.1.2 Síntese do geopolímero

A quantidade mássica de cada matéria-prima foi baseada nas razões molares ideais de composição sugerido por Davidovits (1988), cujas relações molares são: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,75$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,86$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,23$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13,90$ (ROSSI et al., 2018).

A seguir estão descritas as etapas do processo de produção do geopolímero:

Parte I: Para o ativador alcalino 50 g de hidróxido de sódio foi misturado a 50 g de silicato de sódio e levado a agitação num agitador magnético de bancada por 30 minutos para completa mistura.

Parte II: O metacaulim e as cinzas foram peneirados em peneiras de 0,074 mm para se obter um material mais homogêneo possível. Após essa etapa, 85 gramas de metacaulim foi misturado mecanicamente, através de um agitador mecânico de bancada, com 15 g de cinza de carvão.

Parte III: Posteriormente a esses processos de mistura dos sólidos, o ativador alcalino foi adicionado na mistura dos resíduos e misturado rigorosamente, de 400 a 600 rpm, com o agitador mecânico por cerca de 30 minutos.

Após essas etapas, a pasta de geopolímero foi deixada para secar à temperatura ambiente por 21 dias. Depois do processo de cura, foi passado por um moinho de martelo e moinho de bolas para obtenção dos grânulos necessários. O material foi peneirado em peneiras de 1 e 0,34 mm de abertura. Depois desses processos, o geopolímero foi lavado abundantemente com água destilada para retirar o excesso de hidróxido de sódio e seco a temperatura ambiente estando pronto para aplicação, a Figura 6 apresenta um esquema representativo da produção do geopolímero.

Figura 6 - Esquema representativo da síntese do geopolímero.



Fonte: Autora (2019).

3.2 ZEÓLITA

A zeólita natural WATERCEL ZZ 0410, do tipo clinoptilolita, foi obtida comercialmente da empresa CELTABRASI, essa zeólita é vendida como meio granular adsorvente para remoção de metais (cobre, chumbo, níquel, cádmio, zinco, cromo, estanho, cobalto, mercúrio e prata) de águas e efluentes contaminados. A fração granulométrica dessa classe de zeólita está entre 0,34 mm e 1,00 mm, e é a mesma faixa do geopolímero produzido neste trabalho.

Antes do uso, a zeólita natural foi lavada exaustivamente com água destilada para remoção de impurezas e pó finamente dividido aderido às partículas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

A caracterização dos adsorventes foi realizada antes do processo de adsorção de íons cobre.

3.3.1 Identificação de funcionalidades químicas por espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As funcionalidades químicas presentes na estrutura dos adsorventes foram identificadas através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectro modelo Agilent Technologies – Cary 600 Series realizada na central de análises, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Essa técnica apresenta-se como uma importante ferramenta na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, pois é capaz de identificar diferentes ligações químicas pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, que dependem do tipo de átomo envolvido. O gráfico obtido dessa análise relaciona o número de ondas e a porcentagem da transmitância. Quanto maior a transmitância, menor é a absorção (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

3.3.2 Morfologia das partículas

Para caracterização da morfologia dos adsorventes foi realizado uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da marca JEOL, modelo JSM-6390LV, realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram acopladas num suporte de aço inoxidável com o auxílio de uma fita de carbono e depois recobertas com ouro.

Esta técnica fundamenta-se em um feixe de elétrons de diâmetro pequeno que interagem com a superfície da amostra, produzindo elétrons e fótons coletados por detectores, que convertem e transmitem o sinal a uma tela catódica cuja varredura está completamente sincronizada com aquele feixe incidente (MORALES; HINRICHS; FERNANDES, 2007).

3.3.3 Carga superficial (potencial zeta)

O potencial zeta dos adsorventes foram obtidos utilizando o equipamento SurPASS, modelo Anton-Paar SurPASS2, que permite a determinação em superfícies sólidas macroscópicas. A análise foi realizada na Central de Análises, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A análise de potencial zeta gera informações sobre a distribuição da carga superficial na interface sólido/líquido, determinando o caráter global da superfície para diferentes valores de pH (SOSTER et al., 2003). A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na vizinhança, provocando um aumento da concentração de contra-íons junto à superfície. Cada partícula e os íons mais fortemente conectados à mesma se movem como uma unidade. O potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio que o rodeia é denominado de potencial zeta (BOTERO; TOREM; MESQUITA, 2008).

3.3.4 Área superficial (BET)

Para determinar a área superficial dos materiais foi utilizado o equipamento que fornece os valores de adsorção e dessorção de N₂ para construção das isotermas. As amostras foram tratadas em temperatura de 100 °C por 18 horas para garantir que não tivesse umidade nos poros. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Através do modelo matemático Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi possível calcular a área superficial específica dos sólidos. Essa área é obtida por meio da relação entre o volume adsorvido do nitrogênio e a massa de material analisado (LADAVOS et al., 2012).

3.3.5 Massa específica e porosidade

Através da técnica de picnometria de gás hélio foi possível determinar a massa específica real dos adsorventes. Essa técnica avalia todos os poros presentes do material, medindo o volume total de uma determinada massa de material através da variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Considerando que o gás hélio não é nem adsorvido nem dessorvido pelos materiais em análise, é obtida uma relação entre o volume de gás hélio e o volume real das partículas. Através da relação com a massa do sólido introduzida como dado de entrada no equipamento, a densidade real é obtida (CHANG, 1988; MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

A técnica de porosimetria de mercúrio fornece os dados sobre a massa específica aparente dos adsorventes. Nessa análise, amostras são introduzidas em uma câmara, que após ser evacuada, as amostras são tomadas por mercúrio cuja pressão aumenta gradualmente.

Conforme a pressão aumenta, o mercúrio é forçado a entrar nos poros da superfície da amostra. O volume de mercúrio introduzido no sistema é utilizado para calcular a densidade aparente dos materiais analisados (COOK; HOVER, 1999; GIESCHE, 2006).

Com base nessa informação e a análise da picnometria de gás hélio (massa específica real), a porosidade da partícula é definida pela Equação 33:

$$\varepsilon_p = 1 - \rho_{\text{aparente}}/\rho_{\text{real}} \quad (33)$$

Os adsorventes foram conservados em dessecador até o momento da análise para não reter umidade. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.6 Cristalinidade

A verificação das fases cristalográficas foi feita mediante medidas de difração de raios-X, que representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material (MACHADO et al., 2011).

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. O difratograma de raios-X apresenta o ângulo entre os raios de incidência e o difratado na amostra (2θ) versus a intensidade relativa (RULAND, 1961).

Nessa análise foi utilizado um aparelho da marca Philips Analytical, modelo X'Pert – MPD, radiação $K\alpha$ do cobre com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV e corrente 40 mA. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.7 Composição química

Com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nos adsorventes e a sua composição, foi realizada a análise de fluorescência de raios-X, utilizando espectrômetro da

marca Shimadzu, modelo EDX-7000, realizado no Laboratório Valores da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Essa análise está baseada na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência, produzidos através do fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando é irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. Essa técnica apresenta fins qualitativos ou quantitativos (FERRETTI, 2009; SANTOS et al., 2013).

3.4 ESPECIAÇÃO METÁLICA

Os diagramas de especiação metálica dos íons de cobre foram obtidos por simulação nos programas Hydra e Medusa, onde foram consideradas diferentes concentrações. Este programa reproduz diagramas de equilíbrio químico das espécies químicas presentes na solução em função do pH, variando de 1 a 14. O programa Hydra possui um banco de dados das espécies químicas e Medusa gera os diagramas de frações das espécies químicas em função do pH. Estes diagramas determinam em quais valores de pH os íons dissolvidos na solução começam a precipitar e formar novos compostos.

Esse estudo, juntamente com o potencial de carga zero, ajuda na determinação do pH ótimo, evitando a competição com o processo de precipitação dos íons cobre.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Para os ensaios de adsorção tanto em sistema em batelada como em leito fixo foi utilizado soluções de íons de cobre preparadas pela dissolução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (padrão de grau analítico) em água destilada. As concentrações de íons cobre no decorrer dos processos foram obtidas por análise de espectrofotometria de absorção atômica utilizando o espectrômetro Agilent AA 240/280 Series. O pH das soluções foi ajustado com solução de ácido nítrico com concentração 0,1 mol/L.

A capacidade adsortiva dos materiais adsortivos q (mmol/g) foi calculada através da Equação 34, que considera volume de solução V (L) e massa de adsorvente m (g) constantes.

$$q = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{m} \quad (34)$$

3.5.1 Ensaios cinéticos

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando uma massa de 2,5 g de adsorvente adicionados em 250 mL de solução de íons cobre diluída na concentração de 0,315 mmol/L, variando o pH da solução inicial de 4 e 5. A variação de pH foi estabelecida com base nos resultados do potencial zeta e da especificação metálica. A solução de íons cobre e o adsorvente foram colocados em erlenmeyeres no sistema de agitação num banho dubnoff em temperatura de 25 °C.

No decorrer do processo de adsorção, alíquotas foram retiradas em determinados intervalos de tempos e diluídas para faixa de leitura do equipamento de absorção atômica.

3.5.2 Isotermas de Equilíbrio

O estudo de equilíbrio foi realizado variando as temperaturas em 25 °C, 40 °C e 55 °C. 45 mL da solução contendo íons cobre foram preparados em concentrações de 0,05 mmol/L a 10 mmol/L em erlenmeyers de 125 mL. A massa de adsorvente utilizada foi de 0,45g tanto para o geopolímero como para a zeólita. O pH das soluções foi ajustado para pH 4, garantindo que não houvesse precipitação do cobre como analisado na especificação metálica, e controlados durante o experimento. As soluções com os adsorventes foram mantidas em agitação de 200 rpm em um shaker para garantir que as temperaturas não sofressem alterações, num intervalo de 24 horas.

Após o período de 24 horas, as soluções foram separadas dos adsorventes, centrifugadas e diluídas para faixa de leitura do equipamento de absorção atômica.

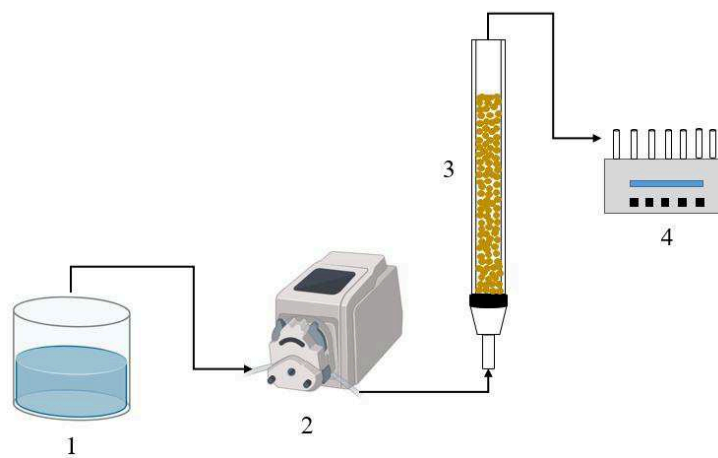
3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em sistema de leito fixo foram realizados utilizando colunas de vidro com altura de 15 cm e diâmetro interno de 1,5 cm.

O leito foi empacotado com os adsorventes e depois lavados com água deionizada para remoção de impurezas. A solução contendo íons cobre teve seu pH ajustado para pH 4 com solução de ácido nítrico 0,1 mol/L.

No decorrer do procedimento experimental, a solução foi alimentada à base da coluna com um auxílio de uma bomba peristáltica. As amostras da solução que saíam da coluna foram coletadas por meio de um coletor de fração FC203 Fraction Collector e a concentração do metal foi determinada pelo espectrofotômetro de absorção atômica. Na figura 7 está reproduzido um esquema do sistema experimental utilizado.

Figura 7 - Esquema do sistema experimental utilizado nos ensaios de leito fixo, (1) é a solução de cobre, (2) bomba peristáltica, (3) coluna de leito fixo e (4) coletor de fração.



Fonte: Autora (2019).

3.6.1 Efeito da vazão de escoamento na dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água deionizada

O estudo foi realizado para determinar o efeito da vazão na concentração inicial de íons cobre em 1 mmol/L, a zeólita foi estudada nas vazões 3 e 6 mL/min, e o geopolímero foi avaliado em vazão 3 mL/min. Ambos em temperatura ambiente.

3.6.2 Efeito da concentração na dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água destilada

O estudo foi realizado para determinar o comportamento dos leitos alterando a concentração inicial de íons cobre. A concentração inicial de íons cobre na entrada do leito foi de 2 mmol/L e variou-se a vazão em 3 e 6 mL/min.

3.6.3 Dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural

O estudo foi realizado utilizando água do rio Cubatão coletado à saída do decantador na Estação de Tratamento de Água da Companhia Catarinense de águas e saneamento (CASAN), na cidade de Palhoça/SC. A ETA trata água do Rio Cubatão através dos processos de floculação, coagulação, decantação e filtração, e uma amostra (50 L) para a pesquisa foi coletada no dia 10/06/2019, à saída do decantador e imediatamente antes do sistema de filtração. Após a coleta, as análises de turbidez, pH e condutividade foram realizadas na água coletada.

Foi adicionada nessa água uma concentração de 2 mmol/L de solução de íons cobre, simulando uma contaminação na água natural, já que a mesma não apresentou contaminação com este metal. O pH foi corrigido para 4 e trabalhou-se com uma vazão de 3 mL/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo estão apresentados os resultados obtidos da caracterização dos adsorventes, da especiação metálica, dos ensaios de adsorção em sistemas batelada de cinética e de equilíbrio, assim como os resultados dos ensaios em sistema dinâmico de leito fixo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

A Tabela 3 reúne as principais características dos adsorventes utilizados neste trabalho, que influenciam em suas propriedades adsorptivas.

Tabela 3 - Característica físico-químicas dos adsorventes geopolímero e zeólita.

	Geopolímero	Zeólita natural
SiO ₂	65,324	79,090
Al ₂ O ₃	26,283	12,134
Fe ₂ O ₃	3,107	1,906
K ₂ O	2,707	4,128
TiO ₂	1,689	0,206
CaO	0,564	2,161
ZrO ₂	0,126	-
V ₂ O ₅	0,063	-
Cr ₂ O ₃	0,029	-
CuO	0,023	0,168
MnO	0,022	-
Rb ₂ O	0,019	0,020
ZnO	0,016	0,006
SrO	0,010	0,050
Ga ₂ O ₃	0,007	-
Y ₂ O ₃	0,006	0,004
NbO	0,005	-
BaO	-	0,127
Massa específica real (g/cm³)	2,35	2,26
Massa específica aparente (g/cm³)	2,08	1,56
Porosidade da partícula (%)	11,31	30,81
Área específica superficial BET (m²/g)	27	30
Ponto de carga zero	3,78	3,57
Tamanho das partículas (mm)	0,4-1,0	0,4-1,0

Fonte: Autora (2019).

Observa-se que as características físicas do geopolímero e da zeólita são bastante semelhantes, inclusive a sua extensão superficial e ponto de carga zero, que são essenciais para garantir boa capacidade de adsorção em fase líquida.

A massa específica aparente do geopolímero é superior à da zeólita, indicando que, caso o geopolímero seja utilizado em leito fixo – como é recomendado para a zeólita- a operação de retrolavagem e/ou expansão do leito deve ser ajustada (BRINCK, 2009). Embora essa seja uma característica desvantajosa para o geopolímero, pois uma maior pressão na retrolavagem seja requerida, as perdas por arraste de sólido poderiam ser mais facilmente controladas (BRINCK, 2009).

4.1.1 FTIR

Os espectros de infravermelho especificados para as faixas de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} referente ao geopolímero e zeólita natural, estão apresentados na Figura 7 e na Tabela 4.

Figura 8 - Resultados dos espectros de infravermelho (FTIR) para o geopolímero e zeólita natural.

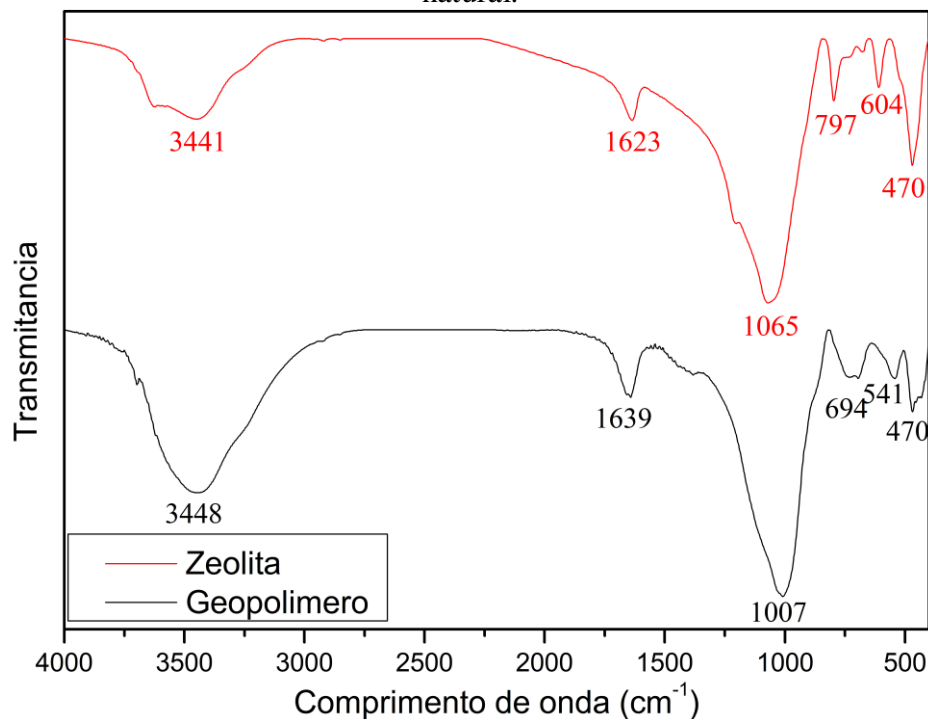


Tabela 4 - Atribuição das bandas resultantes do espectro de infravermelho dos adsorventes.

Geopolímero	Zeólita natural	Atribuição	Referências
Número de onda (cm⁻¹)			
3448	3441	O-H	ÁLVAREZ-AYUSO; NUGTEREN, (2005); BARBOSA et al., (2018); FRASSON, (2018); NUERNBERG, (2018).
1639	1633	H ₂ O adsorvida	
1007	1065	Si-O-M	
	797	Si-O-Si	
694		Si-O-M/ SiO ₄ / AlO ₄	
541	604	O-Al	
470	470	SiO ₄	

Fonte: Autora (2019).

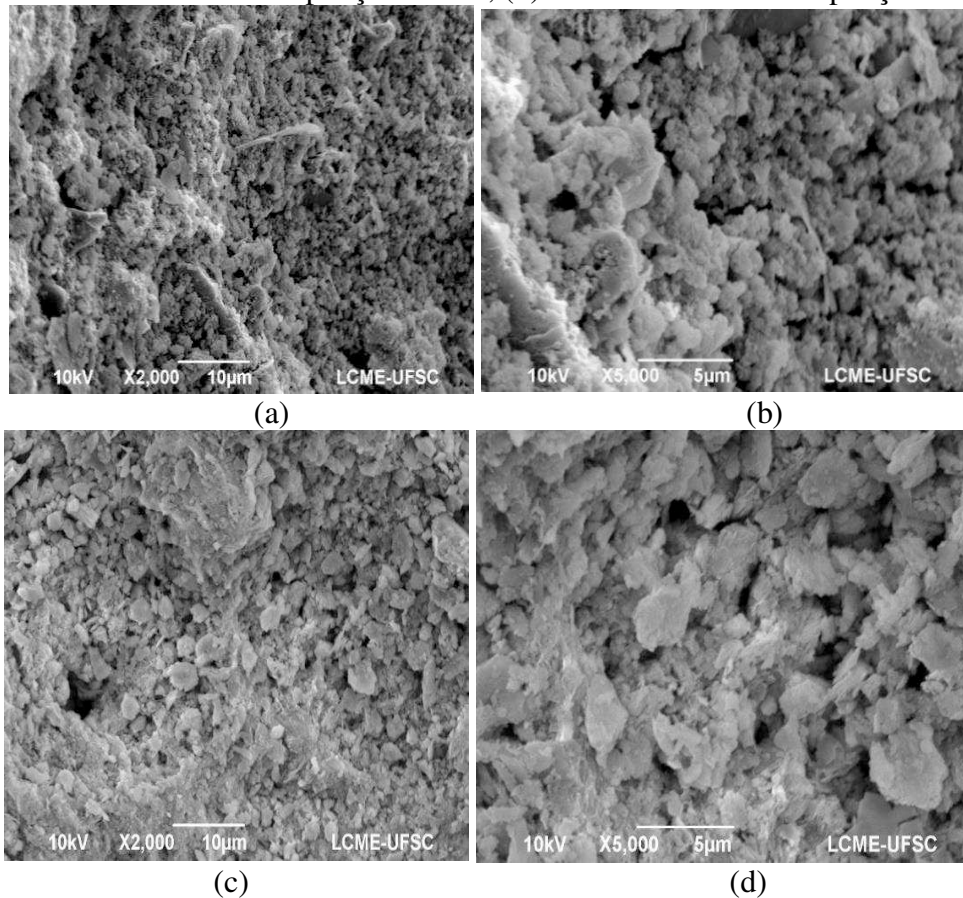
Foi observado que as bandas correspondentes às energias de ligação obtidas tanto para o geopolímero quanto para zeólita natural são praticamente coincidentes, indicando a presença de funcionalidades químicas muito semelhantes e, como será mostrado adiante, poderia ser um bom indicativo para uma elevada capacidade de adsorção/troca-iônica.

4.1.2 Análise morfológica

As imagens obtidas pela microscopia óptica dos materiais adsorventes geopolímero e zeólita estão apresentadas na Figura 9.

Não foram observadas variações relevantes do ponto de vista da morfologia superficial dos adsorventes. Em ambos os casos, as superfícies são rugosas, com a presença de não-uniformidades superficiais angulosas. Essa é uma característica importante para os meios granulares, pois contribui para a remoção de sólidos finamente divididos na água e turbidez das águas naturais (BRINCK, 2009).

Figura 9 - Microscopia de varredura do geopolímero e da zeólita natural em diferentes ampliações. (a) Geopolímero em ampliação 2000x; (b) Geopolímero em ampliação 5000x; (c) Zeólita natural em ampliação 2000x; (d) Zeólita natural em ampliação 5000x.

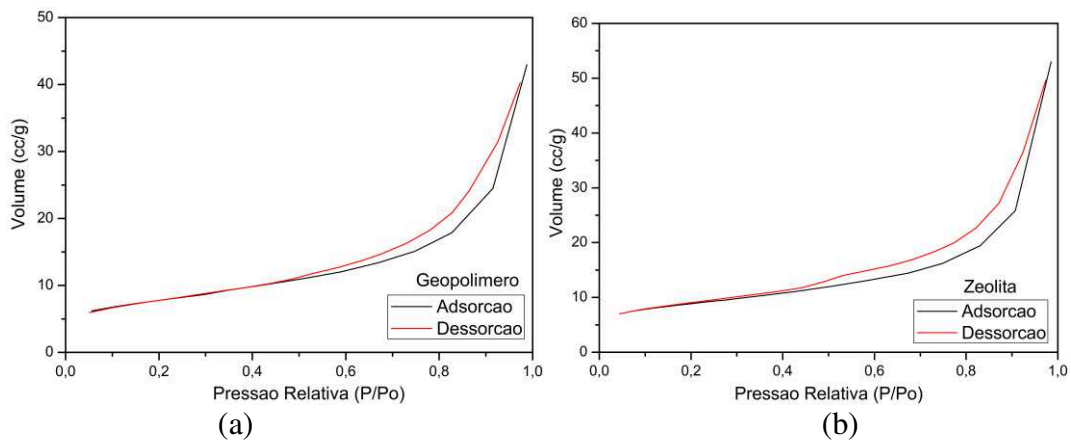


Fonte: Autora (2019).

4.1.3 Caracterização textural

As isotermas de adsorção de N_2 a 77 K sobre o geopolímero e sobre a zeólita são mostradas na Figura 10. Em ambos os materiais, as isotermas podem ser caracterizadas como tipo II, com histerese do Tipo H3. Esse tipo de histerese está associado a poros do tipo fenda, não microporoso, onde o volume adsorvido à baixa pressão é desprezível. A extensão superficial dos sólidos é muito semelhante, como já mostrado na Tabela 3.

Figura 10 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K. (a) Geopolímero; (b) zeólita natural.



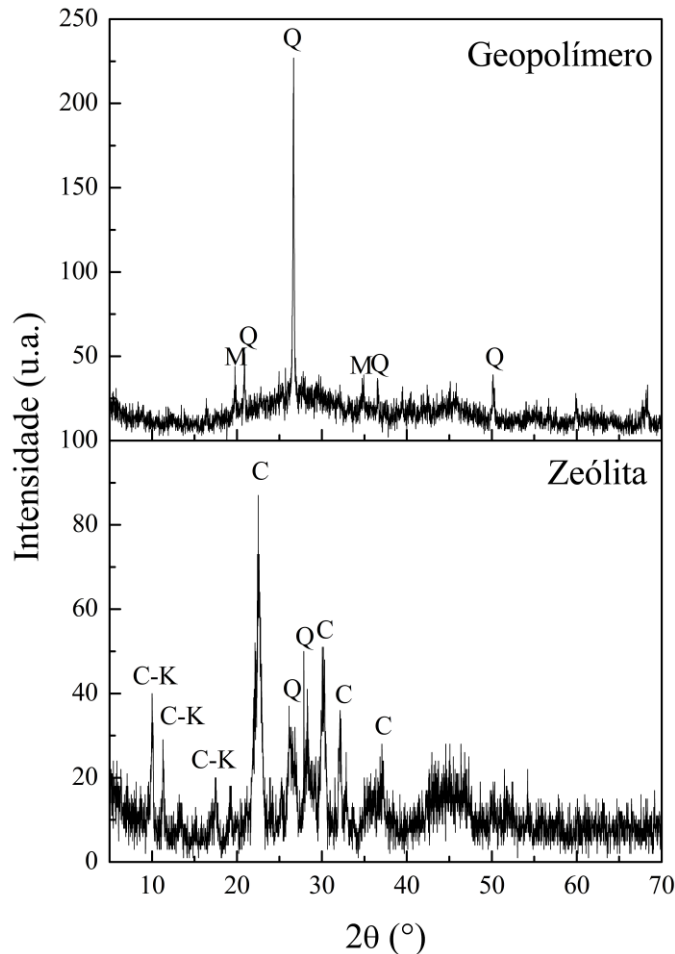
Fonte: Autora (2019).

4.1.4 Cristalinidade

É de conhecimento geral que geopolímeros são aluminossilicatos essencialmente amorfos enquanto as zeólitas são materiais cristalinos. As diferenças cristalográficas dos dois materiais poderiam dar origem a materiais com diferentes capacidades de adsorção/troca iônica, e por isso, neste estudo esta técnica é de fundamental importância.

Uma amostra de cada material adsorvente foi analisada por Difração de Raios X (Figura 10). Na amostra do geopolímero, a muscovita (ICSD 030297) e o quartzo (ICSD 027833) são as principais fases cristalinas presentes, enquanto a zeólita apresentou uma composição mineralógica de cristobalita (ICSD 075303), quartzo (ICSD 067125), quartzo beta (ICSD 089293) e clinoptilolita-K (ICSD 073415). Ao contrário do que esperado, observou-se a zeólita natural comercial utilizada é pouco cristalina (Figura 11).

Figura 11 - Difratoograma de raios X do geopolímero e da zeólita, sendo Q= quartzo, M= mulita, C= cristobalita, C-K= clinoptilolita - K.



Fonte: Autora (2019).

Um halo amorfo é observado entre 20° a 32° no espectro de DRX do geopolímero. Para a amostra de zeólita natural, alguns halos são observados entre 20° a 35° , entre 35° a 40° e entre 40° a 50° .

4.2 ESPECIAÇÃO METÁLICA E DEFINIÇÃO DA FAIXA DE pH PARA A ADSORÇÃO

O estudo da especiação metálica torna-se importante, uma vez que a maioria dos íons metálicos formam compostos químicos e precipitam-se, camuflando o processo de adsorção.

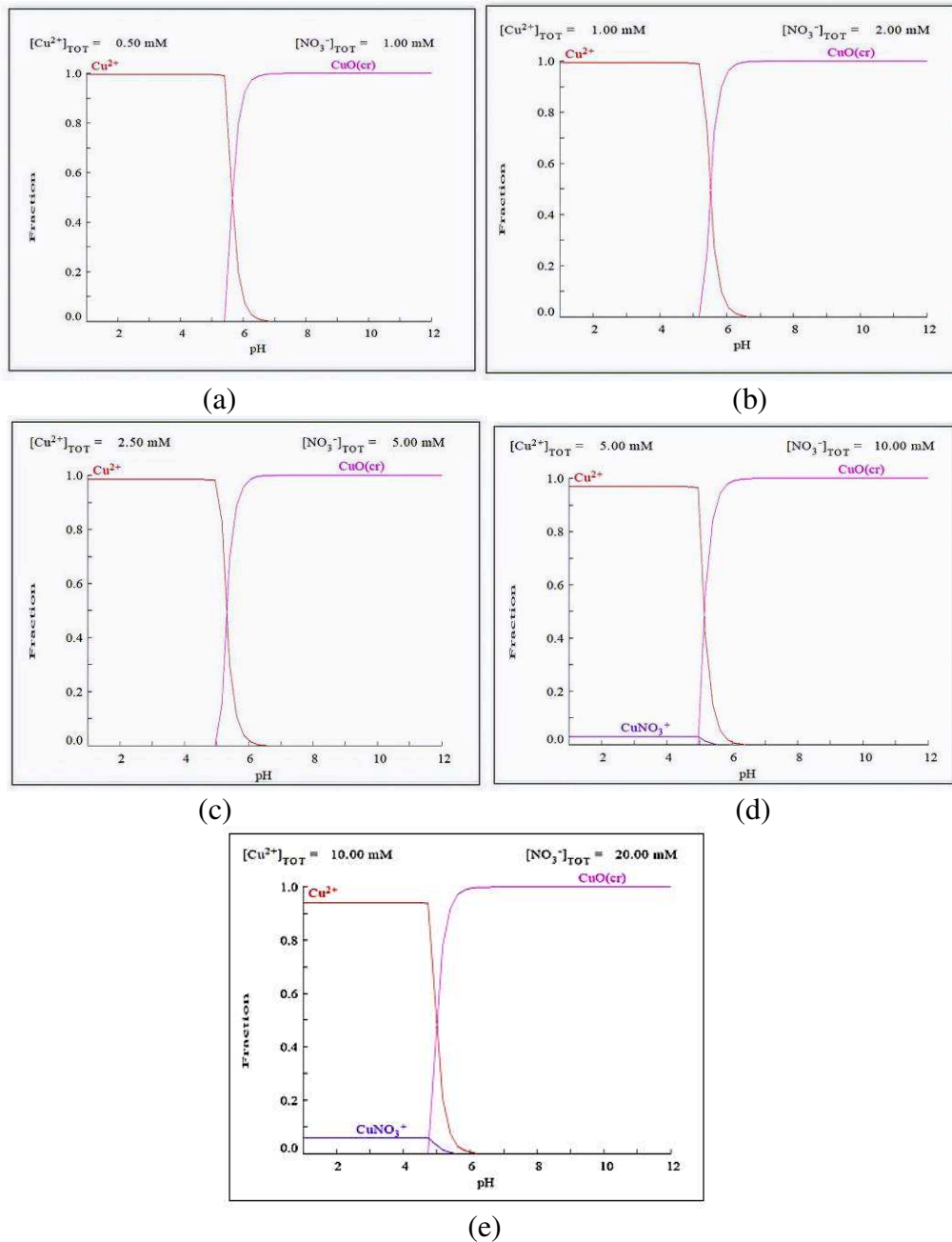
Os diagramas de especificação metálica apresentados na Figura 12 obtidos a partir dos softwares Hydra e Medusa (PUIGDOMENECH, 2004) revelou quais espécies químicas

estariam presentes em função do pH, em diferentes concentrações e frações molares de íons cobre.

Os diagramas da Figura 12 foram obtidos simulando concentrações de íons cobre em solução de 0,5 mmol/L, 1,0 mmol/L, 2,5 mmol/L, 5,0 mmol/L e 10 mmol/L.

A partir dos diagramas pode-se observar que os íons Cu^{2+} se mantêm em solução na faixa de pH até 5,0. Com base nestes diagramas, para evitar a precipitação do metal cobre na solução, é recomendado conduzir os experimentos de adsorção de íons cobre numa faixa de pH de até 5,0.

Figura 12 - Diagramas de especiação metálica do cobre em diferentes concentrações: (a) 0,5 mmol/L; (b) 1,0 mmol/L; (c) 2, mmol/L; (d) 5,0 mmol/L; (e) 10 mmol/L.



Fonte: Autora (2019).

Como os pontos de carga zero dos adsorventes são 3,78 e 3,57 para o geopolímero e para a zeólita, respectivamente, para garantir que a carga superficial seja negativa – e adequação para a adsorção de cátion, a faixa operacional para cada material deveria ser $3,78 < pH < 5,0$ e

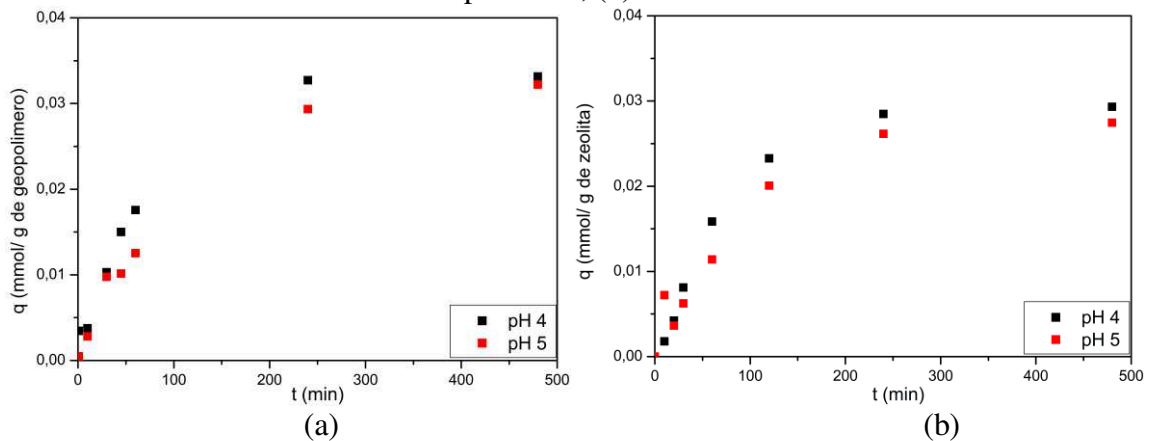
$3,57 < \text{pH} < 5,0$, para o geopolímero e para a zeólita, respectivamente. Assim, para os estudos de adsorção, o pH da água foi fixado em 4,0 e 5,0.

4.3 ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE SOBRE GEOPOLÍMERO OU ZEÓLITA NATURAL EM SISTEMA BANHO FINITO

4.3.1 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado com uma solução aquosa de cobre de concentração 0,315 mmol/L, em pH 4 e 5 utilizando os adsorventes - geopolímero e zeólita - à temperatura ambiente (Figura 13). É importante ressaltar que esses dois valores de pH são superiores ao ponto de carga zero dos adsorventes, o que favorece a adsorção dos íons Cu^{2+} , pois as superfícies dos sólidos estarão negativamente carregadas. Observa-se que o equilíbrio de adsorção é atingido para $t > 250$ minutos, sendo este um valor típico para processos de troca iônica/adsorção de cobre em outros adsorventes, tais como carvão (TAUETSILE; ORABY; EKSTEEN, 2019), argilas pilarizadas (MNASRI-GHNIMI; FRINI-SRASRA, 2019) ou outras formulações de geopolímero (LÓPEZ et al., 2014).

Figura 13 - Curvas cinéticas da adsorção de íons cobre em soluções de pH 4 e 5, (a) Geopolímero; (b) Zeólita.



Fonte: Autora (2019).

Embora seja esperado que a carga superficial negativa da zeólita e do geopolímero sejam maiores em pH 5 do que em pH 4, foi observado que a capacidade de adsorção é praticamente a mesma nesses dois valores de pH. Ainda que a faixa de pH de estudo seja limitada (4-5), é possível sugerir que o mecanismo de troca iônica é predominante, com

precipitação desprezível (FUNGARO; SILVA, 2002). Assim, a cinética de adsorção em banho finito pode ser ajustada aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além do modelo de difusão intraparticular, como mostrado na (Tabela 5).

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais (T= 25 °C).

Modelo	Parâmetro	pH (Geopolímero)		pH (Zeólita)	
		4,0	5,0	4,0	5,0
	q_{exp} (mmol/g)	0,032	0,032	0,029	0,027
	q_e (mmol/g)	0,036	0,032	0,032	0,029
Pseudo - primeira ordem	k_1 (min^{-1})	0,018	0,010	0,015	0,013
	R²	0,991	0,996	0,997	0,983
	Erro Padrão	0,161	0,063	0,078	0,154
	q_e (mmol/g)	0,036	0,037	0,039	0,032
Pseudo - segunda ordem	k_2 (g/mmol.min)	0,508	0,254	0,190	0,0381
	R²	0,958	0,944	0,922	0,914
	Erro Padrão	16,485	18,503	21,661	26,765
Difusão Intrapartícula	k_i (mmol/g.min ^{0,5})	0,0016	0,0016	0,0015	0,0014
	R²	0,932	0,966	0,890	0,914
	Erro Padrão	0,228	0,156	0,273	0,211

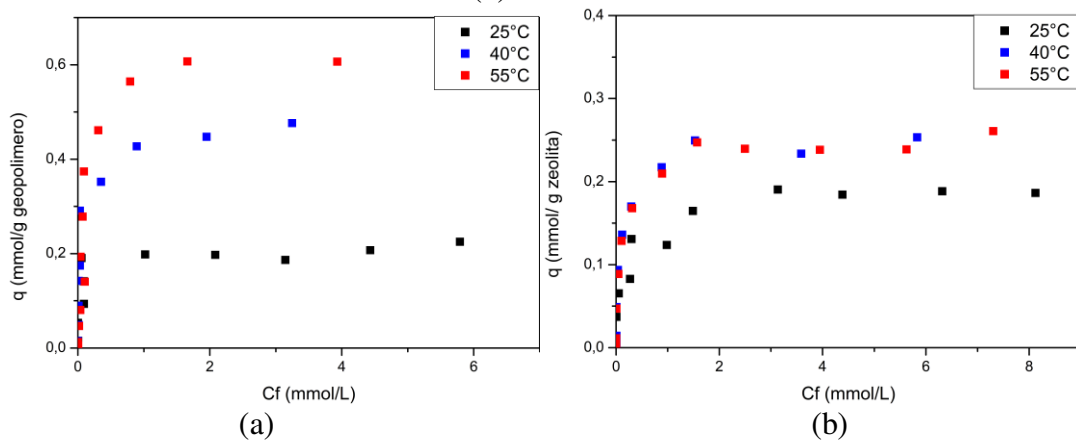
Fonte: Autora (2019).

Com base nos resultados da Tabela 5, o modelo pseudo-primeira ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, tendo em vista o maior coeficiente de determinação (R^2) tanto para o geopolímero como para zeólita. Tendo em vista os baixos coeficientes de determinação encontrados para o modelo cinético de difusão intrapartícula, confirmou-se que é possível que o processo de adsorção pode ser descrito por um modelo de pseudo-primeira ordem e a difusão intrapartícula não controla a cinética de adsorção.

4.3.2 Equilíbrio de adsorção

Os dados de equilíbrio obtidos da adsorção de íons cobre nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 55 °C utilizando geopolímero e zeólita estão apresentados na Figura 14. A análise da forma das isotermas permite classificá-las como do tipo favorável para todas as temperaturas e do tipo I, segundo a IUPAC.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de íons cobre em diferentes temperaturas. (a) Geopolímero; (b) Zeólita.



Fonte: Autora (2019).

Observa-se que o geopolímero apresentou um aumento na capacidade adsorptiva à medida que ocorreu o aumento de temperatura, enquanto para zeólita esse aumento só ocorreu no aumento da temperatura de 25 °C para 40 °C, depois se manteve praticamente constante. Isto poderia estar relacionado às mudanças estruturais dos adsorventes às diferentes temperaturas ou ao caráter endotérmico da adsorção.

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais (Tabela 6).

Tabela 6 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de isotermas de adsorção de íons cobre sobre geopolímero ou sobre a zeólita.

Modelos	Parâmetros	Geopolímero			Zeólita		
		Temperatura			Temperatura		
		25 °C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C
Langmuir	q_{\max} (mmol/g)	0,218	0,491	0,654	0,192	0,255	0,255
	K (L/mmol)	7,855	7,420	4,261	5,069	7,192	7,289
	R_L	0,0121	0,016	0,023	0,019	0,016	0,014
	R^2	0,992	0,984	0,978	0,997	0,996	0,997
	Erro Padrão	0,882	0,291	0,280	0,805	0,490	0,557
Freundlich	K_1 (mmol/g)	0,163	0,460	0,653	0,119	0,194	0,174
	n	2,860	2,050	1,509	2,585	2,231	2,356
	R^2	0,627	0,642	0,784	0,828	0,738	0,812
	Erro Padrão	0,796	0,936	0,776	0,502	0,744	0,609
Dubinín - Radushkevich	q_{\max} (mmol/g)	0,211	0,586	0,612	0,164	0,250	0,242
	E (KJ/mol)	5,875	5,274	4,941	5,477	5,426	5,965
	R^2	0,735	0,816	0,934	0,891	0,866	0,945
	Erro Padrão	0,671	0,670	0,4299	0,3997	0,533	0,329

Fonte: Autora (2019).

De acordo com a Tabela 6, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, resultando em coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,98. Este modelo correlaciona a superfície homogênea dos adsorventes e a formação de uma monocamada no processo de adsorção, mas implica que a capacidade da monocamada adsorvida, por não apresentar interação entre as espécies adsorvidas, é independente da temperatura. Entretanto, como foi observado que a capacidade de adsorção aumentou como o aumento da temperatura, o modelo do tipo-Langmuir é obedecido, mas as implicações do modelo não podem ser extrapoladas.

No modelo de Langmuir, a constante de equilíbrio aumenta quando ocorre uma forte afinidade dos íons pelo adsorvente. Como pode ser visto na Tabela 6, apesar da maior capacidade adsorviva de íons cobre ocorrer em 55 °C, para o geopolímero, nessa temperatura o

valor da constante de Langmuir (K) é menor. Uma possível explicação para esse fato é que a variação da temperatura altera a afinidade entre adsorvente/adsorvato. Um aumento da temperatura pode inibir ou ativar grupos funcionais presentes no adsorvente que estejam envolvidas no processo (LIMA, 2015).

Em relação ao parâmetro de equilíbrio de Langmuir (R_L), ambos os adsorventes, apresentaram uma constante entre 0 e 1, de acordo com os modelos de isotermas favoráveis.

O modelo de Freundlich considera um adsorvente heterogêneo, os ajustes a esse modelo e ao modelo de Dubinin-Radushkevich, tanto para o geopolímero como para zeólita, não obtiveram coeficiente de correlação (R^2) tão bons como o de Langmuir. O parâmetro adimensional do modelo de Freundlich indica se a natureza do processo é favorável ou não, em todas as temperaturas foram obtidos valores de n maiores que 1, indicando que foram favoráveis.

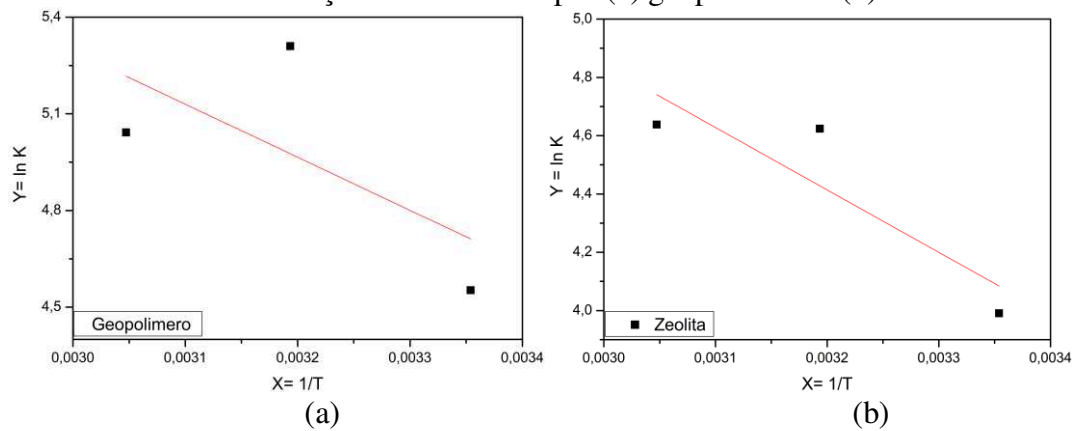
Em relação ao parâmetro relacionado à energia livre (E) do modelo D-R, observou-se um decréscimo quando a temperatura aumentou de 25 °C a 55 °C para o geopolímero, este fato pode estar relacionado com uma menor afinidade pelo metal, como foi observado na constante de Langmuir. Para a zeólita ocorreu o decréscimo quando a temperatura aumentou de 25 °C a 40 °C, mas em seguida este valor aumentou quando a temperatura aumentou de 40 °C a 55 °C, neste caso provavelmente surgiram interações químicas entre a zeólita e o cobre que resultou em uma maior energia livre.

A capacidade de adsorção de íons cobre em solução sobre o geopolímero é superior à da zeólita em todas as temperaturas avaliadas e encontra-se em valores da mesma ordem de grandeza daqueles reportados na literatura (Tabela 1), para os geopolímeros com áreas superficiais semelhantes, ainda que o geopolímero sintetizado neste trabalho tenha incorporado 7,5% (em massa) de cinzas de carvão no geopolímero.

4.3.3 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir do gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ (Equação 19). O cálculo da constante, baseado na constante (K) de Langmuir, foi realizado na região de diluição infinita (lei de Henry) das isotermas de adsorção de íons cobre. Na Figura 15 encontram-se os gráficos plotados de $\ln K$ em função do inverso da temperatura.

Figura 15 - Gráfico de $\ln K$ versus o inverso da temperatura para obtenção dos parâmetros termodinâmicos da remoção de íons cobre por (a) geopolímero e (b) zeólita natural.



Fonte: Autora (2019).

A Tabela 7 mostra os valores de ΔH , ΔS e ΔG obtidos no processo de adsorção de íons cobre para o geopolímero e zeólita.

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de adsorção de íons cobre em temperaturas 25, 40 e 55 °C.

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol*K)	ΔG (kJ/mol)		
			25°C	40°C	55°C
Geopolímero	13,92	85,82	-11,65	-12,95	-14,24
Zeólita	18,06	94,45	-10,09	-11,51	-12,93

Fonte: Autora (2019).

Ambos os adsorventes apresentaram valores negativos de ΔG , confirmando que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável. Além disso, os valores de ΔG diminuíram com o aumento da temperatura, indicando que a adsorção é mais favorável em temperaturas mais altas.

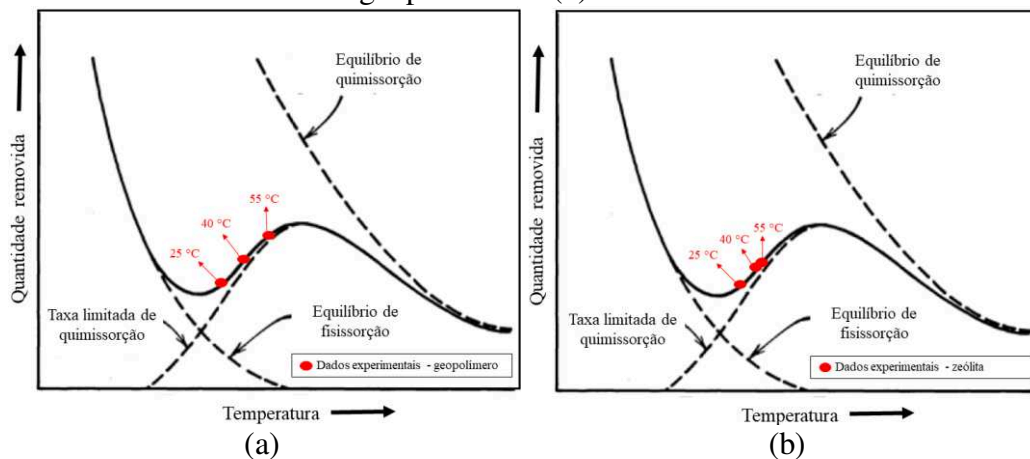
O $\Delta H < 21$ kJ/mol mostra que a adsorção de íons cobre em geopolímero e zeólita natural ocorrem pelo processo de fisissorção.

Os dois adsorventes apresentaram um valor positivo de ΔH , confirmando que o processo de adsorção é um fenômeno endotérmico, sendo a adsorção em ambos os adsorventes favorecida com o aumento da temperatura. A natureza endotérmica da adsorção também sugere que o processo ocorrido envolva quimissorção. Embora não seja possível, neste momento,

definir os fenômenos envolvidos nesses processos, a literatura reporta que a adsorção de íons em fase aquosa envolve a adsorção de água e hidratação de íons (processos endotérmicos), saída de íons H^+ da superfície para substituição por íons metálicos (processos endotérmicos), entrada de íons metálicos na superfície (processos exotérmicos) (SILVA; SIMONI, 2018).

A Figura 16 apresenta o gráfico de Hills (1977), que relaciona a faixa de temperatura e interações da natureza física e química. Em algumas faixas de temperatura, interações da natureza química passam a predominar em relação às interações de natureza física, tornando o processo endotérmico, como ilustrado na Figura 16 (HILLS, 1977).

Figura 16 – Influência da temperatura na quantidade removida de íons cobre a partir de (a) geopolímero e (b) zeólita.

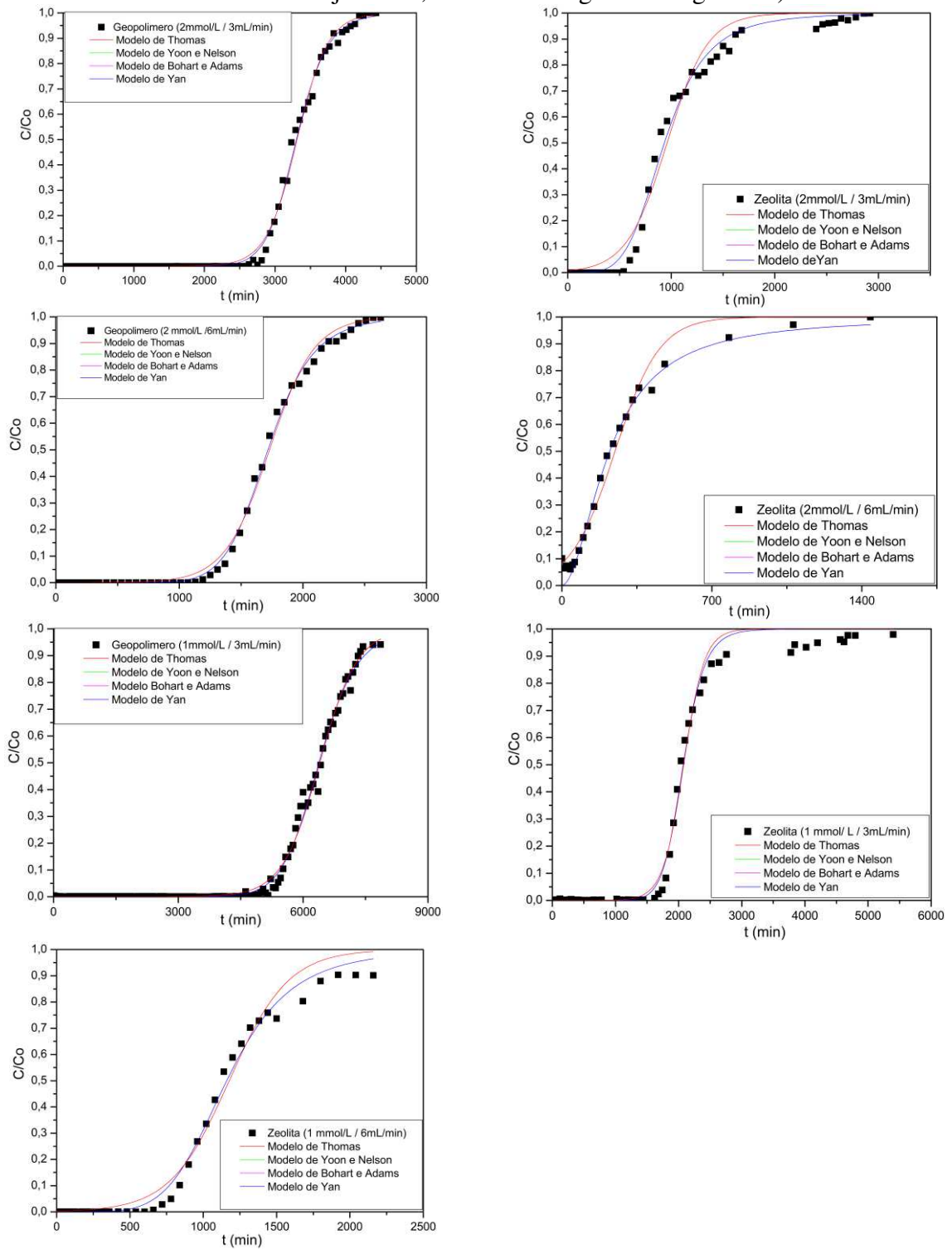


Fonte: Adaptada de HILLS (1977).

4.4 ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM COLUNA DE LEITO FIXO

A dinâmica da adsorção de Cu^{2+} em leito fixo foi estudada em diferentes vazões volumétricas (3 mL/min e 6 mL/min) e diferentes concentrações de Cu^{2+} dissolvido em água destilada (1 ou 2 mmol/L ou água natural (2 mmol/L) para determinação de parâmetros essenciais de ampliação de escala. As Figura 17 e 18 mostram as curvas de ruptura obtidas nos ensaios dinâmicos de adsorção de Cu^{2+} dissolvido em água destilada sobre o geopolímero e sobre a zeólita, respectivamente.

Figura 17 – Adsorção de íons cobre dissolvidos em água destilada sob diferentes condições experimentais em leito fixo utilizando geopolímero ou zeólita (pontos: dados experimentais; linhas modelos ajustados, conforme a legenda nos gráficos).



Fonte: Autora (2019).

As curvas de ruptura apresentam um comportamento de uma função degrau. Quanto menos alongado for o formato “S” da curva, menor a zona de transferência de massa. Verifica-se que, para as mesmas condições de operação, o adsorvente zeólita é saturado mais rapidamente do que o geopolímero, devido a sua menor capacidade de adsorção, como mostrado na Tabela 6.

O balanço de massa na coluna permite o cálculo das quantidades totais adsorvidas até a saturação do leito (q_s), até a ruptura do leito (q_r), altura da zona de transferência de massa (ZTM), os percentuais de Cu^{2+} removidos até a saturação ($\% \text{Rem}_t$) e até a ruptura do leito ($\% \text{Rem}_u$) e os tempos de ruptura (t_{rup}), de saturação (t_{sat}) e estequiométrico (t_{est}) obtidos nos ensaios (Tabela 8).

Tabela 8 – Resultados dos balanços de massa nas colunas de leito sob diferentes condições experimentais (T=25 °C; solução de Cu^{2+} em água destilada).

Parâmetros	$C_{entrada}, 2 \text{ mmol/L}$			$C_{entrada}, 1 \text{ mmol/L}$		
	Geopolímero		Zeólita	Geopolímero		Zeólita
	3mL/min	6mL/min	3 mL/min	3 mL/min	3mL/min	6mL/min
q_s (mmol/g)	1,051	0,994	0,266	0,670	0,278	0,342
q_r (mmol/g)	0,902	0,740	0,150	0,562	0,218	0,212
ZTM (cm)	2,124	3,837	6,548	2,400	3,207	5,717
$\% \text{Rem}_t$	77,38	68,21	37,07	83,379	48,61	65,22
$\% \text{Rem}_u$	99,74	99,59	99,50	99,60	99,37	99,35
t_{rup} (min)	2871	1310	600	5400	1800	780
t_{sat} (min)	4311	2570	2858	7680	4680	1920
t_{est} (min)	3336,03	1753,12	1059,75	6403,71	2275,75	1252,40

Fonte: Autora (2019).

A zona de transferência de massa (ZTM) representa a profundidade do leito necessária para os íons Cu^{2+} serem transferidos da água para o adsorvente, e depende da vazão volumétrica e da concentração na entrada da coluna. Para as aplicações no tratamento de água, é importante que a altura da zona de transferência de massa (ZTM) não seja grande, pois neste caso a concentração à saída da coluna passa rapidamente do ponto de ruptura para o ponto de saturação do leito, indicando baixa resistência à transferência de massa. Neste aspecto, o geopolímero mostra ser um adsorvente mais adequado para a remoção de íons cobre do que a zeólita.

O aumento da vazão resultou no aumento da ZTM tanto para o geopolímero quanto para a zeólita, pois o fenômeno de transferência de massa para a troca não foi suficiente para acompanhar as altas taxas de transferência de massa necessárias para uma alta vazão (KLEINÜBING; SILVA, 2005).

Sob todas as condições experimentais, observou-se que a capacidade de remoção de Cu^{2+} total até o ponto de saturação (q_s), tanto do geopolímero quanto da zeólita, é superior àquela predita pelo equilíbrio de adsorção mostrado na Figura 14, indicando que outros fenômenos, além da adsorção, contribuem para a retenção do soluto no sólido. Dentre esses fenômenos, a precipitação superficial e/ou intraparticular tem sido descrita como fatores que mais contribuem para a remoção aumentada (MNASRI-GHNIMI; FRINI-SRASRA, 2019).

A modelagem matemática dos modelos de Thomas (Eq. 26), Yoon e Nelson (Eq. 27), Bohart e Adams (Eq. 29) e Yan (Eq. 30) foi aplicada para o ajuste dos diferentes modelos aos dados experimentais (Figura 17 e Tabela 9). A capacidade de adsorção prevista pelos modelos de Thomas e Yoon & Nelson (q_{TH} e q_{YN}) semelhante com os valores da capacidade de remoção total (q_s) do geopolímero e da zeólita medidos experimentalmente (Tabela 8).

No modelo de Yoon e Nelson, em relação ao tempo de 50% da saturação dos adsorventes (τ), observou-se que diminuiu com o aumento da vazão, como esperado. O modelo de Yan apresentou o melhor ajuste dos dados, em relação aos coeficientes de determinação (R^2). Porém, exibiram menores valores da capacidade de adsorção (q_Y). Quando a adsorção não depende somente do comportamento termodinâmico, os efeitos de transferência de massa, dispersão axial e não idealidade do empacotamento devem ser levados em consideração, além de outros fenômenos envolvidos, tal como a precipitação, que não são previstos nos modelos.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura da adsorção de íons cobre para vazão de 3 mL/min e 6 mL/min na concentração inicial de 1 mmol/L e 2 mmol/L.

Modelos	Parâmetros	Geopolímero				Zeólita			
		C _{entrada} = 2 mmol/L		C _{entrada} = 1 mmol/L		C _{entrada} = 2 mmol/L		C _{entrada} = 1 mmol/L	
		3 mL/min	6 mL/min	3 mL/min	6 mL/min	3 mL/min	3 mL/min	6 mL/min	
Thomas	k _{TH} (mL/mmol·min)	2,476 ± 0,001	3,238 ± 0,002	2,921 ± 0,003	5,651 ± 0,005	2,540 ± 0,001	6,921 ± 0,006	5,461 ± 0,005	
	q _{TH} (mmol/g)	1,044 ± 0,001	0,981 ± 0,002	0,240 ± 0,002	0,125 ± 0,002	0,662 ± 0,005	0,254 ± 0,001	0,322 ± 0,022	
	R²	0,996	0,996	0,983	0,978	0,995	0,991	0,981	
Yoon e Nelson	k _{YN} (min ⁻¹)	0,004 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,005 ± 0,000	0,010 ± 0,001	0,002 ± 0,000	0,006 ± 0,000	0,005 ± 0,000	
	τ (min)	3312,68 ± 6,30	1729,74 ± 6,17	959,85 ± 14,59	248,28 ± 7,01	6399,91 ± 8,31	2079,53 ± 9,80	1176,99 ± 13,16	
	q _{YN} (mmol/g)	1,044	0,981	0,240	0,125	0,668	0,254	0,322	
	R²	0,996	0,996	0,983	0,978	0,995	0,991	0,981	
Bohart e Adams	k _{BA} (mL/mmol·min)	2,452 ± 0,060	3,288 ± 0,099	2,964 ± 0,191	5,720 ± 0,358	2,533 ± 0,043	6,946 ± 0,395	5,523 ± 0,341	
	q _{BA} (mmol/g)	1,176 ± 0,002	1,106 ± 0,004	0,345 ± 0,005	0,185 ± 0,005	0,755 ± 0,000	0,367 ± 0,001	0,462 ± 0,005	
	R²	0,996	0,996	0,983	0,978	0,995	0,991	0,981	
Yan	k _Y (L/mmol·min)	25,25 ± 0,811	33,704 ± 1,080	7,881 ± 0,546	6,667 ± 0,5283	47,726 ± 1,219	41,978 ± 3,306	35,282 ± 2,249	
	q _Y (mmol/g)	0,070 ± 0,001	0,103 ± 0,001	0,050 ± 0,001	0,060 ± 0,002	0,048 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,060 ± 0,001	
	R²	0,997	0,998	0,993	0,989	0,995	0,993	0,992	

Fonte: Autora (2019).

4.4.1 Estudo da dinâmica de adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural em coluna de leito fixo

A presença de outros íons dissolvidos, além de material finamente disperso na água natural pré-tratada pode interferir na capacidade de adsorção. Algumas características da água coletada na Estação de Tratamento de Água, após o tratamento de coagulação/decantação e imediatamente antes do tratamento por filtração são mostradas na Tabela 10.

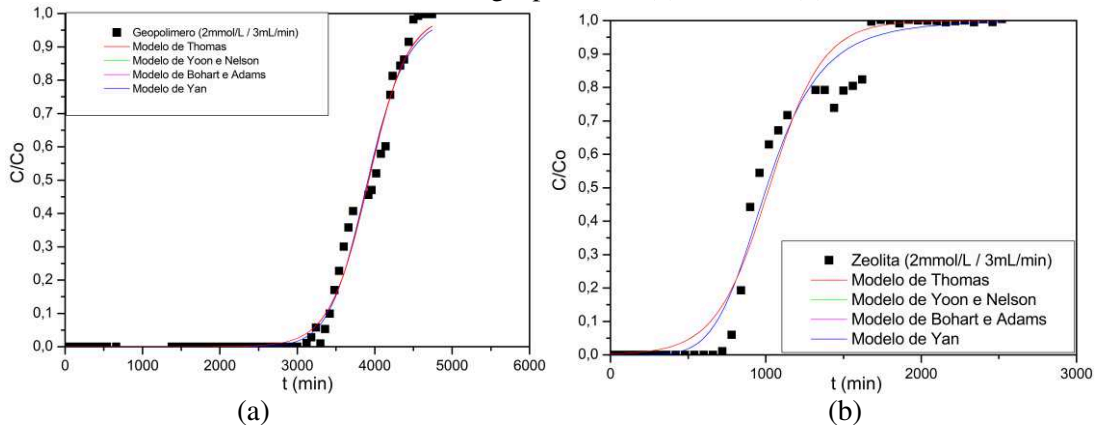
Tabela 10 – Algumas características físico-químicas das águas pré-tratadas do rio Cubatão (SC, Brasil).

Parâmetro	Valor
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	27,29
Turbidez (NTU)	5,49
pH	7,10
Cu^{2+}	0,0122

Fonte: Autora (2019).

Como a concentração de íons cobre dissolvidos na água natural é muito baixa (Tabela 10), foi adicionada uma quantidade de nitrato de cobre até que a concentração de Cu^{2+} fosse igual a 2 mmol/L, ou seja, a mesma utilizada nos testes conduzidos com a água destilada. A Figura 18 mostra a dinâmica da adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural em leito fixo de geopolímero ou água natural.

Figura 18 - Curvas de ruptura obtidas numa vazão de 3 mL/min de concentração de íons cobre de 2 mmol/L utilizando geopolímero (a) e zeólita (b).



Fonte: Autora (2019).

O balanço de massa na coluna permite o cálculo das quantidades totais adsorvidas até a saturação do leito (q_s), até a ruptura do leito (q_r), altura da zona de transferência de massa (ZTM), os percentuais de Cu^{2+} removidos até a saturação ($\% \text{Rem}_t$) e até a ruptura do leito ($\% \text{Rem}_u$) e os tempos de ruptura (t_{rup}), de saturação (t_{sat}) e estequiométrico (t_{est}) obtidos nos ensaios com a solução de Cu^{2+} dissolvido na água natural pré-tratada (Tabela 11).

Tabela 11 - Resultados dos balanços de massa nas colunas de leito sob diferentes condições experimentais ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$; solução de Cu^{2+} em água natural; $C_{\text{entrada}} = 2\text{ mmol/L}$; vazão volumétrica: 3 mL/min).

Parâmetros	Geopolímero	Zeólita
q_s (mmol/g)	0,760	0,250
q_r (mmol/g)	0,652	0,167
ZTM (cm)	2,134	5,002
$\% \text{Rem}_t$	85,64	64,21
$\% \text{Rem}_u$	99,70	99,86
t_{rup} (min)	3360	720
t_{sat} (min)	4560	1680
t_{est} (min)	3905,83	1078,91

Fonte: Autora (2019).

A comparação entre os valores de capacidade de remoção de íons cobre dissolvidos na água natural pré-tratada ou em água destilada sobre a zeólita é bastante semelhante, 0,266 mmol/L e 0,250 mmol/L, respectivamente (Tabela 8 e Tabela 11). Entretanto, quando os íons cobre são dissolvidos em água natural, a capacidade de remoção de íons cobre sobre os

geopolímero diminui cerca de 27%, devido à presença de outros íons e substâncias dissolvidos. Assim como quando os íons cobre estão dissolvidos em água destilada, quando os íons cobre estão dissolvidos na água natural pré-tratada, os modelos Thomas e Yoon & Nelson (Figura 18 e Tabela 14) mostraram-se adequados para descrever a dinâmica da adsorção de íons Cu^{2+} , sendo a capacidade de remoção do geopolímero cerca de 3 vezes maior do que à da zeólita, sob as mesmas condições experimentais (Tabelas 11 e 12).

Tabela 12 - Parâmetros dos modelos das curvas de ruptura da adsorção de íons cobre dissolvidos em água natural de $C_{\text{entrada}} = 2 \text{ mmol/L}$, Vazão volumétrica= 3 mL/min , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Modelos	Parâmetros	Geopolímero	Zeólita
Thomas	k_{TH} (mL/mmol·min)	$2,160 \pm 0,012$	$2,850 \pm 0,043$
	q_{TH} (mmol/g)	$0,756 \pm 0,001$	$0,235 \pm 0,003$
	R²	0,989	0,977
Yoon e Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)	$0,004 \pm 0,000$	$0,006 \pm 0,001$
	τ (min)	$3924,75 \pm 11,21$	$1021,83 \pm 18,71$
	q_{YN} (mmol/g)	0,763	0,237
	R²	0,989	0,977
Bohart e Adams	k_{BA} (mL/mmol·min)	$0,217 \pm 0,081$	$2,894 \pm 0,277$
	q_{BA} (mmol/g)	$0,855 \pm 0,002$	$0,342 \pm 0,006$
	R²	0,989	0,977
Yan	k_{Y} (L/mmol·min)	$25,220 \pm 1,587$	$8,514 \pm 0,999$
	q_{Y} (mmol/g)	$0,049 \pm 0,001$	$0,040 \pm 0,002$
	R²	0,988	0,981

Fonte: Autora (2019).

5 CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou avaliar a eficiência de um material sintetizado a partir de metacaulim e cinzas de carvão como adsorvente para águas contaminadas de íons cobre, e compará-lo a uma zeólita natural, comercialmente disponível e aplicável para a remoção desse íon contaminante.

As características físico-químicas dos adsorventes são semelhantes e os dois materiais apresentaram ponto de carga zero próximos, permitindo operar em $\text{pH} > 4$.

As curvas cinéticas apresentaram um tempo de equilíbrio de 8 horas, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais operados em $\text{pH} 4$, tanto para o geopolímero como para a zeólita.

O estudo termodinâmico apresentou isotermas do tipo favoráveis e espontâneas. O processo de adsorção de íons Cu^{2+} para ambos os adsorventes foram de caráter endotérmico, com valores de $\Delta H = 13,92 \text{ kJ/mol}$ para o geopolímero e $\Delta H = 18,06 \text{ kJ/mol}$ para a zeólita. Embora o modelo de equilíbrio de adsorção de Langmuir possa ser ajustado, observou-se que a capacidade de adsorção da monocamada aumentou com a temperatura de $0,218 \text{ mmol/g}$, $0,491 \text{ mmol/g}$ e $0,654 \text{ mmol/g}$ para o geopolímero e de $0,192 \text{ mmol/g}$, $0,255 \text{ mmol/g}$ e $0,255 \text{ mmol/g}$ para a zeólita, às temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Segundo os ensaios de dinâmica de adsorção de íons cobre em coluna de leito fixo, o geopolímero apresentou um melhor desempenho de adsorção do que a zeólita em diferentes vazões volumétricas e concentrações de íon cobre dissolvido em água destilada. Assim como quando os íons cobre são dissolvidos em água destilada, quando os íons cobre estão dissolvidos na água natural pré-tratada, os modelos Thomas e Yoon & Nelson mostraram-se adequados para descrever a dinâmica da adsorção de íons Cu^{2+} , sendo a capacidade de remoção do geopolímero sendo cerca de 3 vezes maior do que a da zeólita, quando os íons cobre são dissolvidos na água natural pré-tratada.

O geopolímero sintetizado apresenta potencial como adsorvente no processo de adsorção de íons cobre, principalmente quando comparado com a zeólita natural utilizada nesse trabalho.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para aperfeiçoar os estudos realizados nessa dissertação, sugerem-se os seguintes tópicos:

- Desenvolver o processo em escala piloto para aplicação no tratamento de águas naturais não tratadas;
- Avaliar o efeito competitivo da presença de outros íons metálicos dissolvidos;
- Propor um modelo fenomenológico para a descrição da dinâmica da adsorção em leito fixo que permita descrever os processos de adsorção e/ou precipitação superficial.
- Avaliar as etapas de regeneração da capacidade de adsorventes saturados.
- Desenvolver formulações de geopolímero com capacidade adsorptiva que permita a incorporação de maiores percentuais ($> 10 \% \text{ m/m}$) de resíduos industriais, tais como cinzas de casca de arroz ou *fly ash*.

REFERÊNCIAS

ABUSAFSA, A.; YU, H. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite : clinoptilolite. **Separation and Purification Technology**, v. 28, p. 103–116, 2002.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 327–363, 2010.

AL-HARAHSEH, M. S. et al. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal : A case study on copper removal. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, n. 3, p. 1669–1677, 2015.

AL-ZBOON, K.; AL-HARAHSEH, M. S.; BANI, F. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 414–421, 2011.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of dawsonite: A method to treat the etching waste streams of the aluminium anodising industry. **Water Research**, v. 39, n. 10, p. 2096–2104, 2005.

ANDRADE, R. C. DE. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. [s.l.] Universidade Federal da Grande Dourados, 2014.

ANDREAZZA, R. et al. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 36, n. 2, p. 127–136, 2013.

ANDREJKOVI, S. et al. The effect of natural zeolite on microstructure , mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers. **Applied Clay Science journal**, v. 126, p. 141–152, 2016.

ANNESINI, M. C.; GIRONI, F.; MONTICELLI, B. Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: Data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. **Water Research**, v. 34, n. 11, p. 2989–2996, 2000.

ANTUNES, L. **Estudo Da Cinética De Adsorção De Metais Pesados No Tratamento De Drenagem Ácida De Mineração Utilizando Zeólitas Do Tipo 4a**. [s.l.] Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2012.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 269, de 22 de**

setembro de 2005. **Diário Oficial**, 2005.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, n. 11, p. 2469- 2479, 1999.

BARBOSA, T. R. et al. Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 416–423, 2018.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis research**, v. 101, n. 2–3, p. 157–170, 2009.

BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. Review article A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1–23, 2012.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, p. 523–544, 1920.

BOTERO, A. E. C.; TOREM, M. L.; MESQUITA, L. M. S. DE. Perspectiva e potencial aplicação de biorreagentes na flotação de minerais (Trends on the use of bioreagents in mineral flotation). **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 1, p. 57–61, 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde.Gabinete do Ministro. **Portaria de Consolidação n 5, de 28 de setembro de 2017**. Brasília, DF, 2017.

BRINCK, N. C. P. **Avaliação do tipo de material filtrante no comportamento hidráulico de filtros rápidos de camada profunda no tratamento de águas de abastecimentos**. Universidade de São Paulo, 2009.

BURAKOV, A. E. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes : A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. August 2017, p. 702–712, 2018.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. Universidade Federal do Paraná, 2013.

CARDOSO, M. G. **Estudo da adsorção do íon amônio utilizando zeólitas naturais e sintetizadas a partir do rejeito do beneficiamento do carvão**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

CARNEIRO, E. F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. Universidade Federal do Paraná, 2014.

CHANG, C. S. Measuring density and porosity of grain kernels using a gas pycnometer. **Cereal Chem**, v. 65, n. 1, p. 13–15, 1988.

CHEN, J. P.; WANG, X. Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns. **Separation and Purification Technology**, v. 19, n. 3, p. 157–167, 2000.

CHEN, S. G.; YANG, R. T. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin–Radushkevich and Dubinin–Astakhov Equations. **Langmuir**, v. 10, n. 11, p. 4244–4249, 1994.

CHENG, T. W. et al. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 90–96, 2012.

CHU, K. H. Fixed bed sorption : Setting the record straight on the Bohart – Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1006–1012, 2010.

CONAMA. **Resolução n 430, 13 de maio de 2011, Diário Oficial**, 2011.

COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 933–943, 1999.

COSTA, A. E. DA. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

COSTA, L. F. **Estudo do bagaço da cana de açúcar como material para construção civil no estado de Pernambuco: sistema ternário com metacaulim e cal hidratada**. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

DA'NA, E. Microporous and Mesoporous Materials Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica : A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 145–157, 2017.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DARMAYANTI, L. et al. Structural alteration within fly ash-based geopolymers governing the adsorption of Cu^{2+} from aqueous environment : Effect of alkali activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 377, n. 10, p. 305–314, 2019.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the first generation: silicate-process, geopolymer. **Geopolymer**, v. 1, n. January 1988, p. 49–67, 1988.

DEBOER, J. H. **The dynamical character of adsorption**. London: Oxford University Press, 1953.

DIAS, N. A. A. **Geopolímeros : Contributos para a redução das eflorescências**. Universidade do Minho, 2012.

DUAN, P. et al. Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13507–13518,

2016.

EL-AZIM, H. A.; MOURAD, F. A. Removal of Heavy Metals Cd (II), Fe (III) and Ni (II), from Aqueous Solutions by Natural (Clinoptilolite) Zeolites and Application to Industrial Wastewater. **Asian Journal of Environment & Ecology**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2018.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74–98, 2009.

FIGUEIREDO, R. DOS S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluentes de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

FOUST, Alan Shivers et al. **Princípios das Operações Unitárias**. Editora Guanabara Dois AS, 1982.

FRASSON, B. J. **Aproveitamento de subprodutos da mineração de carvão para produção de cimentos álcali ativados**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

FREUNDLICH, H.; HATFIELD, H. Colloid & Capillary chemistry. **Chemistry and Industry**, p. 797–798, 1926.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. DA. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1081–1085, 2002.

GE, Y. et al. Porous geopolymeric spheres for removal of Cu (II) from aqueous solution : Synthesis and evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 244–251, 2015.

GE, Y. et al. Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu(II) in water: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 126–134, 2017.

GIESCHE, H. Mercury Porosimetry : A General (Practical) Overview. **Particle & particle systems characterization**, v. 23, n. September 2005, p. 9–19, 2006.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias**. Ed. do Autor, 1980.

GUPTA, V. K. et al. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste Management**, v. 17, n. 8, p. 517–522, 1998.

GUSHIKEM, Y. Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela

sílica organofuncionalizada. **Química Nova**, v. 14, p. 175–178, 1991.

HACKBARTH, F. V. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha pelvetia canaliculata como adsorvente**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

HALL, K. R. et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.

HILLS, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**. Wiley ed. New York. 1977.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HUANG, H. et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 247–252, 2010.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; STYLIANOU, M. A. Microporous and Mesoporous Materials Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, n. November 2017, p. 164–176, 2018.

IZIDORO, J. DE C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. Universidade de São Paulo, 2008.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 63–65, 2001.

KARA, I. et al. Applied Clay Science Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn (II) and Co (II) removal. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 184–193, 2018.

KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. DA. Remoção de chumbo em coluna de leito fixo utilizando zeólita natural clinoptilolita. **Ciência & Engenharia**, v. 15, n. 2, p. 83–89, 2005.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation : A review and prospects for the minerals industry. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 1261–1277, 2007.

LADAVOS, A. K. et al. The BET equation , the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 126–133, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

- LI, Y. H. et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. **Water Research**, v. 39, n. 4, p. 605–609, 2005.
- LIMA, L. K. DOS S. **Bioadsorção de íons metálicos em sistemas simples e competitivos preparados a partir de diferentes macrófitas**. Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- LIU, Y. et al. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. **Fuel**, v. 185, p. 181–189, 2016.
- LÓPEZ, F. J. et al. Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 2, n. July, p. 16–27, 2014.
- MACHADO, A. DA S. et al. QUANTIFICAÇÃO POR DRX DOS COMPONENTES CARBONOSOS PRESENTES NO PÓ DE BALÃO DO ALTO-FORNO. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 4, p. 254–260, 2011.
- MATOUQ, M. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 775–784, 2015.
- MCCABE W.C, SMITH J.C, H. P. **Unit Operations Of Chemical Engineering**. 5th Ed ed. Singapore: [s.n.].
- MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
- MNASRI-GHNIMI, S.; FRINI-SRASRA, N. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 179, n. May, p. 105151, 2019.
- MORALES, L. F. G.; HINRICHS, R.; FERNANDES, L. A. D. A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas. **Revista Pesquisas em Geociências**, v. 34, n. 1, p. 19–34, 2007.
- MOREIRA, S. DE A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Universidade Federal do Ceará, 2008.
- MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, n. 1–2, p. 42–48, 2009.
- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus. **Silva Lusitana**, v. 10,

n. 2, p. 207–216, 2002.

NAGHSH, M.; SHAMS, K. Applied Clay Science Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening. **Applied Clay Science**, v. 146, n. March, p. 238–245, 2017.

NASCIMENTO, R. F. DO; et al. **ADSORÇÃO : Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

NAZARI, G. et al. Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. **Applied Surface Science**, v. 375, p. 144–153, 2016.

NGUYEM, Q. H. et al. Porous arrangement and transport properties of geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 853–865, 2018.

NOVAIS, R. M. et al. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 631–640, 2016.

NUERNBERG, N. B. DA S. **Desenvolvimento e caracterização de geopolímeros a partir da cinza de casca de arroz e do lodo de anodização de alumínio**. Universidade Do Extremo Sul Catarinense (Unesc), 2018.

OLIVEIRA, E. H. C. DE. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

PAIVA, M. DAS D. M. O. E ANÁLISE MECÂNICA DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS PARA USO EM POÇOS SUJEITOS À INJEÇÃO CÍCLICA DE VAPOR. 2008. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. Universidade Federal do Rio Grando do Norte, 2008.

PANDOV, I. et al. Use of Sorption of Copper Cations by Clinoptilolite for Wastewater Treatment. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 15, 2018.

PENG, W. et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496–504, 2017.

PERGHER, S. B. C. et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 751–755, 2005.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino**. [s.l: s.n.].

PINTO, A. T. **Introdução ao Estudo dos Geopolímeros**. Vila Real, 2006.

PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RANI, K. S. et al. Removal of copper by adsorption on treated laterite. **Materials today: proceedings**, v. 5, p. 463–469, 2018.

RASAKI, S. A. et al. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 42–58, 2019.

RESENDE, N. DAS G. DE A. DA M.; MONTE, M. B. DE M.; PAIVA, P. R. P. DE. Zeolitas Naturais. In: (CETEM), C. DE T. M. (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais**. 2ª edição ed. [s.l.: s.n.]. p. 889–915.

RICCO, M. D. **Ampliação de escala e análise econômica da produção de peneiras moleculares mesoporosas da Mobil Oil Co**. Universidade Federal de São Paulo, 2018.

ROCHA, C. O. DA. **Utilização do sapo-5 micro e mesoporoso impregnados com níquel e/ou zinco para acompanhamento da dessulfurização da mistura heptano-tiofeno**. [s.l.] Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

ROCHA, T. DA S. et al. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na⁺ and K⁺). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453–461, 2018.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química nova escola**, v. 34, n. Figura 2, p. 161–162, 2012.

ROSSI, A. DE et al. Waste-based geopolymeric mortars with very high moisture buffering capacity. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 39–46, 2018.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 1961.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1984.

SANTA, R. A. A. B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.

SARKAR, C.; BASU, J. K.; SAMANTA, A. N. Removal of Ni²⁺ ion from waste water by Geopolymeric Adsorbent derived from LD Slag. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, n. February, p. 237–244, 2017.

SARKAR, C.; BASU, J. K.; SAMANTA, A. N. Synthesis of mesoporous geopolymeric

powder from LD slag as superior adsorbent for Zinc (II) removal. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 5, p. 1142–1152, 2018.

SHARIFUL, M. I. et al. Adsorption capability of heavy metals by chitosan / poly (ethylene oxide)/ activated carbon electrospun nanofibrous membrane. **Applied Polymer**, v. 45851, p. 1–14, 2018.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27–28, n. 1/2, p. 65–78, 2007.

SHINZATO, M. C. et al. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009.

SILVA, W. L. L. DA; SIMONI, J. DE A. Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada (Thermodynamic study of the adsorption of copper (II)). **Cerâmica**, v. 64, p. 403–412, 2018.

SINGHAL, A.; GANGWAR, B. P.; GAYATHRY, J. M. CTAB modified large surface area nanoporous geopolymer with high adsorption capacity for copper ion removal. **Applied Clay Science**, v. 150, n. September, p. 106–114, 2017.

SIYAL, A. A. et al. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 327–339, 2018.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais**. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

SOSTER, R. et al. Zeta potencial PA 6. **Tekstilec**, v. 46, n. 11/12, p. 342–347, 2003.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. New York: 1990, 1990. v. 25

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 337–346, 2008.

TANG, Q. et al. Preparation and characterization of porous metakaolin-based inorganic polymer spheres as an adsorbent. **Materials and Design**, v. 88, p. 1244–1249, 2015.

TAUETSILE, P. J.; ORABY, E. A.; EKSTEEN, J. J. Activated carbon adsorption of gold from cyanide-starved glycine solutions containing copper . Part 2 : Kinetics. **Separation and Purification Technology**, v. 211, n. July 2018, p. 290–297, 2019.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 1664–1666, 1944.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Ligantes Geopoliméricos . Uma Alternativa ao Cimento Portland ? **Ingenium**, p. 66–68, 2009.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals , with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.

UZUNOVA, E. L.; MIKOSCH, H. Microporous and Mesoporous Materials Adsorption of phosphates and phosphoric acid in zeolite clinoptilolite : Electronic structure study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 119–125, 2016.

WANG, W.; LI, M.; ZENG, Q. Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column : Experiments and models fitting and evaluating. **Separation and Purification Technology**, v. 149, n. 5, p. 16–23, 2015.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 1–8, 2009.

WU, S. et al. Chemical Engineering Research and Design Fabrication of xanthate-modified chitosan / poly (N -isopropylacrylamide) composite hydrogel for the selective adsorption of Cu (II), Pb (II) and Ni (II) metal ions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 139, p. 197–210, 2018.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2000.

YAO, Z. T. et al. Earth-Science Reviews A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105–121, 2015.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n 8, p. 509-516, 1984.

ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb 2) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.

ZANIN, E. et al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 194–200, 2016.

ZHOU, G. et al. Efficient heavy metal removal from industrial melting effluent using fixed-bed process based on porous hydrogel adsorbents. **Water Research**, v. 131, p. 246–254, 2018.

ZHUANG, X. Y. et al. Fly ash-based geopolymer : clean production , properties and applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 253–267, 2016.