

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÍON AMÔNIO UTILIZANDO ZEÓLITAS
NATURAIS E SINTETIZADAS A PARTIR DO REJEITO DO
BENEFICIAMENTO DO CARVÃO**

MANUELA GOMES CARDOSO

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÍON AMÔNIO UTILIZANDO ZEÓLITAS
NATURAIS E SINTETIZADAS A PARTIR DO REJEITO DO
BENEFICIAMENTO DO CARVÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como um dos requisitos à obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

MANUELA GOMES CARDOSO

Eng.^a Química, M.^a

Orientadora: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris

Orientadora: Profa. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre, RS, Brasil

Mai de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “Estudo da Adsorção do Íon Amônio Utilizando Zeólitas Naturais e Sintetizadas a Partir do Rejeito do Beneficiamento do Carvão”, elaborada por Manuela Gomes Cardoso, como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Profa. Dra. Liliana Amaral Féris
Orientadora

Profa. Dra. Isabel Cristina Tessaro
Orientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marçal Pires
Pontifícia Universidade Católica de Porto Alegre

Prof. Dr. Alexandre Englert
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, RS, Brasil

Mai de 2016

AGRADECIMENTOS

A todos os colegas, ao secretário Patrício, aos técnicos laboratoristas e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS que contribuíram para a execução deste trabalho. Em especial ao bolsista Leandro Marques Paim, ao professor João Henrique e seus alunos orientandos, por ajudar com os experimentos e as técnicas de análise.

A minha família: avós Zenilda e Teresinha; tios Gelson e Benhur; tias mais que especiais, Alice, Janice, Fátima e Maria Inês; irmãos Gabriel e Laura e todos os primos que são como irmãos. Obrigada por sempre apoiarem a realização do meu doutorado, compreendendo a importância e sentindo-se orgulhosos da minha escolha.

Aos amigos Gabriel, Júlia, Joana e Maurício por fazerem parte da minha vida durante o doutorado, me fazendo companhia, me enchendo de alegria, permitindo que eu diga o que penso sobre todas as coisas (sem censura) e me fazendo perceber que eu não sou tão doída.

Ao noivo Idioneu, que me deu apoio nos momentos mais difíceis, me escutou, me passou alguns sermões, aguentou firme o meu estresse e me deu todo amor e carinho que preciso.

As professoras Liliana e Isabel por terem depositado confiança, por serem tão atenciosas e estarem sempre dispostas a me escutar e orientar o meu trabalho de forma tão esplêndida.

Ao meu pai Renato, por me dizer que eu deveria cursar Engenharia Química, por tudo o que fez por mim e por fazer muitas outras coisas que sem perceber, serviram de exemplo para minha vida.

A minha mãe Gislaine, por ter sido minha fonte de inspiração, minha melhor amiga, médica, psicóloga, professora, meu porto seguro, a razão de eu ser quem sou e de onde cheguei.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	10
RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	16
1.2 Organização da Tese	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Problemas Ambientais nos Recursos Hídricos	19
2.1.1 Contaminação de Águas por Presença de Nitrogênio	20
2.1.2 Rejeito da Extração e Beneficiamento do Carvão Fóssil	21
2.2 Adsorção no Tratamento de Efluentes Contendo Nitrogênio	22
2.3 Zeólitas	25
2.3.1 Definição.....	25
2.3.2 Estrutura.....	25
2.3.3 Ocorrência e Usos	26
2.3.4 Clinoptilolita	27
2.3.5 Zeólitas Sintéticas	31
2.4 Síntese de Zeólitas	33
2.4.1 Materiais Precursores (fontes de Si e Al para reação).....	34
2.4.2 Concentração de NaOH, Relação Solução/Carvão e Tempo de Cristalização	35
2.5 Análises de Caracterização dos Materiais	36
2.5.1 Potencial Zeta (PZ).....	36
2.5.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	37
2.5.3 Porosimetria de Nitrogênio (BET)	37
2.5.4 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX)	38
2.5.5 Difração de Raios X (DRX).....	38
2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV-EDS)	39
2.5.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	40
2.6 Fundamentos da Adsorção	40

2.6.1	Estudo do Equilíbrio - Isotermas	41
2.6.1.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	42
2.6.1.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	43
2.6.1.3	<i>Modelo de Redlich e Peterson</i>	44
2.6.2	Estudo Termodinâmico	45
2.6.2.1	<i>Constante de Equilíbrio Termodinâmico (K₀)</i>	45
2.6.2.2	<i>Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS)</i>	51
2.6.3	Regeneração do Adsorvente	52
2.7	Qualidade do Ajuste dos Modelos	54
2.7.1	Soma dos Quadrados dos Erros (SQE)	54
2.7.2	Coeficiente de Determinação (R ²).....	55
2.7.3	Coeficiente de Determinação Ajustado (AR ²).....	55
2.7.4	Critério de Informação de Akaike (AIC).....	56
2.8	Considerações Finais do Capítulo	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	Materiais	59
3.1.1	Estudos de Adsorção	59
3.1.2	Estudos de Síntese de Zeólitas	61
3.2	Métodos	61
3.2.1	Caracterização dos Materiais	61
3.2.1.1	<i>Potencial Zeta (PZ)</i>	62
3.2.1.2	<i>Porosimetria de Nitrogênio (BET)</i>	62
3.2.1.3	<i>Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	62
3.2.1.4	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	62
3.2.1.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV-EDS)</i>	63
3.2.1.6	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	63
3.2.2	Experimentos de Adsorção	63
3.2.3	Estudos de Equilíbrio	65
3.2.4	Estudos de Dessorção	66
3.2.5	Síntese de Zeólitas.....	67
4	RESULTADOS	69
4.1	Artigo 1	69
4.2	Artigo 2.....	88

4.3	Artigo 3.....	98
4.4	Artigo 4.....	110
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
	REFERÊNCIAS.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Configuração de uma zeólita aluminosilicato em sua forma sódica.	26
Figura 2 – Organização da estrutura da clinoptilolita nos eixos x, y, z.	29
Figura 3 – Estrutura cristalina da clinoptilolita com íons compensadores de carga.	29
Figura 4 – Classificação das isotermas segundo Giles et al. (1960).	41
Figura 5 – Imagem da zeólita natural comercial utilizada no presente estudo.	60
Figura 6 – Seringa acoplada a um suporte tipo <i>holder</i> contendo membrana.	60
Figura 7 – Porcentagem de amônia livre (NH ₃) e íon amônio (NH ₄ ⁺) em função do pH.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de adsorventes, CTC ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$) observado e autor.	23
Tabela 2 – Raio iônico hidratado e tamanhos de poros de zeólitas.	30
Tabela 3 – Tipos de zeólitas sintéticas utilizadas na remoção do íon amônio.	32
Tabela 4 – Parâmetros estatísticos obtidos por El-Khaiary e Malash.....	57
Tabela 5 – Resultado da análise de FRX para o rejeito RT.	61
Tabela 6 – Etapas e parâmetros adotados na síntese de zeólitas em cada experimento.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC – Critério de informação de Akaike

AICc – Critério de informação de Akaike corrigido

AR² – Coeficiente de determinação ajustado

BET – Porosimetria de nitrogênio

CTC – Capacidade de troca catiônica

DAM – Drenagem ácida de minas

DRX – Difração de raios X

ETE's – Estações de tratamento de efluentes

FRX – Espectroscopia por fluorescência de raios X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

K₀ – Constante de equilíbrio termodinâmico

K_L – Constante de Langmuir

LTA – Zeólita Linde Type A

M – Concentração molar, em mol·L⁻¹

MEV-EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão em Energia

PZ – Potencial zeta

q – Quantidade adsorvida, em mg·g⁻¹

R² – Coeficiente de determinação

RB – Rejeito da extração e beneficiamento do carvão

RT – Rejeito da extração e beneficiamento do carvão após tratamento de remoção da pirita

SOD – Zeólita Sodalita

SQE – Soma dos quadrados dos erros

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ZS – Zeólita clinoptilolita sódica comercial Na-clinoptilolita

RESUMO

A presença de elevada carga nitrogenada em corpos hídricos pode causar sérios impactos ambientais como a eutrofização e a toxicidade do meio. Um dos processos que possibilitam a remoção de nitrogênio de efluentes é a adsorção, na qual o uso de adsorventes alternativos tem sido aplicado para o aproveitamento de resíduos e redução dos custos no processo. Dentro deste contexto, o processo de extração e beneficiamento do carvão fóssil na Região Sul do Brasil produz um rejeito (RB) com características que possibilitam sua aplicação na síntese de zeólitas, as quais podem ser utilizadas como adsorventes. Assim, o objetivo da presente tese foi avaliar a remoção do íon amônio de soluções aquosas por adsorção utilizando-se zeólitas naturais e sintetizadas a partir do rejeito RB. Em um primeiro momento, experimentos de adsorção foram conduzidos utilizando-se zeólita Na-clinoptilolita para conhecimento dos parâmetros termodinâmicos e da capacidade de regeneração do material. Posteriormente, a síntese de zeólitas utilizando rejeito RB foi realizada variando-se a fonte de alumínio, o emprego da agitação do meio durante a síntese e temperatura de calcinação do rejeito. A caracterização dos materiais foi feita através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Dispersão em Energia (MEV-EDS), Potencial Zeta (PZ), Fluorescência de Raios X (FRX), Porosimetria de Nitrogênio (BET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Por fim, experimentos de adsorção de amônio foram feitos para o material que apresentou o maior conteúdo de íons sódio em sua composição. Quanto aos estudos com a Na-clinoptilolita, o estudo termodinâmico demonstrou que a constante de equilíbrio (K_0) da adsorção da zeólita estimada por diferentes métodos pode apresentar variação de até 10^5 de um método para outro. O estudo em questão também revelou que o método de Gaines e Thomas é o mais adequado para a estimativa dos parâmetros termodinâmicos. Nos testes de regeneração da zeólita utilizando-se solução NaCl de 0,5 a 3,0 M foram obtidos valores acima de 76% de regeneração para toda faixa de concentração avaliada, sem o reuso da solução de NaCl. Os testes feitos com o reuso da solução salina na etapa da dessorção permitiram concluir que é possível tratar até 160 mL de efluente utilizando-se somente 20 mL de solução NaCl 1,0 M, mantendo-se uma capacidade de adsorção equivalente a 80% da capacidade original da zeólita. Através da aplicação de diferentes condições de síntese utilizando o rejeito RB, foram obtidos sete diferentes materiais. O material que apresentou maior conteúdo de Na^+ em sua composição foi obtido utilizando-se: pré-tratamento do rejeito com calcinação a 800 °C, síntese sem agitação do meio reacional e sem adição de fonte de

alumínio. As análises do material indicaram formação de zeólitas dos tipos SOD e LTA. Quanto à adsorção de íons amônio, o mesmo apresentou capacidade de adsorção (q_e) equivalente a $6,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (a 25°C), que corresponde a 34 % do valor obtido para a Na-clinoptilolita, indicando que a síntese ainda necessita de melhoramentos para tornar o material mais competitivo frente à zeólita natural comercializada.

Palavras-chave: adsorção, amônio, rejeito do beneficiamento do carvão, regeneração, síntese, termodinâmica, zeólita.

ABSTRACT

The presence of high nitrogen loading in water bodies can cause serious environmental impacts, such as eutrophication and toxicity of the medium. One of the process that enables nitrogen removal from effluents is adsorption, in which the use of alternative adsorbents have been applied in order to reuse wastes from other production processes and for lowering costs. Within this context, the coal mining and beneficiation in southern Brazil generates a waste with features that allow its application in zeolite synthesis. Thus, the objective of this thesis was to evaluate the removal of ammonium from aqueous solutions by adsorption using a natural zeolite and a zeolite synthesized from coal beneficiation tailings. Firstly, adsorption experiments were conducted using the natural zeolite Na-clinoptilolite in order to understand the thermodynamics and regeneration of process. Then, zeolite synthesis experiments using coal beneficiation tailings (RB) were conducted by varying the source of aluminum, stirring during crystallization step, and the calcination temperature applied to RB. The characterization of materials was made through the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Zeta Potential (ZP), X-rays Fluorescence (XRF), Porosimetry of Nitrogen (BET), Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR) and Cation Exchange Capacity (CEC). Finally, a test of ammonium adsorption was made with the material that had the highest content of Na^+ in its composition. Regarding the studies with Na-clinoptilolite, the thermodynamic study showed that the equilibrium constant (K_0) to adsorption process estimated through different approaches can present variation of up to 10^5 from one method to another. This study also revealed that the Gaines and Thomas method was the most adequate to the estimative of thermodynamic parameters. In the Na-clinoptilolite regeneration tests using NaCl solution from 0.5 to 3.0 M were obtained values above 76% regeneration to whole concentration range evaluated, without the reuse of NaCl solution. Tests made with the reuse of saline solution in the desorption step showed that it is possible to treat up to 160 mL of effluent using only 20 mL of NaCl solution, maintaining an adsorption capacity of 80 % of zeolite original capacity. By applying different synthesis conditions using the by-product of coal processing, seven different materials were obtained. The material with the highest content of Na^+ was obtained using: calcination at 800°C as a thermal pretreatment applied to the waste, no stirring of the reaction during crystallization step and no additional aluminum source. The analysis of this material indicated formation of zeolites SOD and LTA. This same material was tested for the adsorption of ammonium, resulting in adsorption capacity (q_e) of $6.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, under the same conditions as the test with Na-clinoptilolite (at 25°C), which corresponds to 34 % of

Na-clinoptilolite capacity, indicating that the synthesis still need some improvement in order to make the synthetic material competitive faced with the natural one.

Keywords: adsorption, ammonium, coal beneficiation tailings, regeneration, synthesis, thermodynamics, zeolite.

1 INTRODUÇÃO

Os efluentes provenientes de atividades agroindustriais, produção de fertilizantes, indústrias petroquímicas e de papel e celulose contêm elevados teores de carga nitrogenada. As formas mais comuns do nitrogênio presente nestes efluentes são as proteínas, os aminoácidos e a ureia que, por ação de microrganismos, são rapidamente transformados em nitrogênio amoniacal.

O nitrogênio amoniacal, na forma de íon amônio (NH_4^+) ou amônia (NH_3), pode causar sérios impactos ambientais se lançado em corpos d'água sem o devido tratamento. Os principais problemas associados à presença de alta carga amoniacal são a eutrofização, a redução de oxigênio dissolvido no meio, a mortandade da vida aquática e a presença da forma nitrogenada igualmente poluente, o nitrato.

Existem vários métodos de remoção da carga amoniacal de efluentes, sendo o mais comum o tratamento biológico (ROSA et al., 1998; UGURLU e KARAOGLU, 2011). Contudo, esse processo apresenta uma série de limitações, como a necessidade de alta concentração de oxigênio dissolvido no meio para a etapa da nitrificação; criação de zonas anóxicas e presença de matéria carbonácea para a desnitrificação.

Metcalf & Eddy (2003) citam como métodos menos comuns de remoção de nitrogênio amoniacal no tratamento de águas: arraste por gás (do termo em inglês “gas stripping”), osmose inversa, adsorção e destilação. Destes, a adsorção torna-se uma alternativa atrativa de tratamento, uma vez que pode ser aplicada na presença de alta DBO ou ânions como sulfato e fosfato, elementos frequentemente presentes em efluentes (MOUSSAVI et al., 2011; HUANG et al., 2010).

Entre os sólidos adsorventes utilizados, as zeólitas merecem destaque especialmente em relação à afinidade que apresentam pelo cátion NH_4^+ . Através de tratamento com soluções salinas ou alcalinas, como por exemplo, soluções de NaOH ou NaCl, é possível atribuir a este material, uma alta capacidade de realizar a troca dos seus íons sódio por íon amônio e facilidade de regeneração, retornando ao seu estado sódico (ZHAO et al., 2010; ALSHAMERI et al., 2014). As zeólitas podem ser adquiridas comercialmente ou produzidas através de rotas sintéticas simples, a partir de reagentes analíticos ou fontes alternativas de Si e Al.

Existem inúmeros estudos onde são avaliadas fontes alternativas de Si e Al para síntese de zeólitas, como: escória de alto forno (SUGANO et al., 2005); cinzas de casca de arroz (YUSOF et al., 2010); cinzas volantes da queima do carvão (QUEROL et al., 2007) e rejeito do

beneficiamento do caulim para produção de papel (MAIA et al., 2007). Estas pesquisas fundamentam-se nos seguintes fatores:

- (i) necessidade da redução do impacto ambiental causado por rejeitos de processos produtivos;
- (ii) necessidade da redução no custo da síntese de zeólitas, em comparação com a síntese que faz uso de reagentes analíticos obtidos comercialmente;
- (iii) zeólitas podem ser obtidas através de rotas sintéticas simples e de baixo custo.

No processo de extração e beneficiamento do carvão fóssil, aproximadamente 50 % do montante que é extraído é rejeitado por não apresentar o teor de carbono orgânico necessário à queima. Este rejeito sem valor comercial, contendo altos teores de Si, Al, Fe, S e K, é então disposto em grandes áreas a céu aberto, levando à formação da Drenagem Ácida de Minas (DAM). A DAM consiste num efluente de elevada acidez, formado pela oxidação de sulfetos metálicos presentes no rejeito quando em contato com a água e oxigênio. Esse efluente, se não tratado adequadamente e liberado ao meio ambiente, pode vir a contaminar águas superficiais e subterrâneas e causar sérios impactos ambientais. Devido a este fato, as mineradoras enfrentam hoje o problema para o tratamento deste efluente, onerando alto custo ao processo de extração do carvão (WEILER et al., 2014). Pelo fato de apresentar altos teores de Si e Al, o rejeito da extração e beneficiamento do carvão consiste em uma potencial fonte alternativa para a síntese de materiais zeolíticos, agregando valor comercial ao mesmo.

Diante deste contexto, o estudo da remoção do íon amônio de soluções aquosas via adsorção utilizando zeólitas, bem como o estudo da aplicação do rejeito do beneficiamento do carvão na síntese de zeólitas, é considerado de grande contribuição no avanço para encontrar soluções aos problemas ambientais que se apresentam.

1.1 Objetivos

O objetivo geral da tese consistiu em investigar a remoção do íon amônio utilizando zeólitas naturais comerciais e zeólitas sintetizadas a partir do rejeito do beneficiamento do carvão.

Para alcançar esse objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- I. caracterizar a zeólita natural comercial;

- II. estudar a termodinâmica da adsorção do íon amônio na zeólita;
- III. estudar a regeneração da Na-clinoptilolita;
- IV. sintetizar zeólitas com rejeito da extração e beneficiamento do carvão;
- V. caracterizar os materiais sintetizados em laboratório;
- VI. construir isoterma de adsorção de íon amônio com o material sintetizado mais adequado.

1.2 Organização da Tese

A presente tese está dividida nos seguintes capítulos:

- Introdução;
- Revisão bibliográfica;
- Materiais e métodos;
- Resultados apresentados na forma de artigos científicos;
- Considerações finais.

Na introdução, é apresentado o assunto abordado na tese bem como a justificativa para escolha do tema.

A revisão bibliográfica possui os fundamentos básicos e os estudos científicos referentes a cada assunto considerado relevante para o desenvolvimento da tese.

Em materiais e métodos são apresentados todos os materiais, equipamentos, reagentes e metodologias utilizadas para a execução dos estudos e experimentos.

O capítulo de resultados está apresentado na forma de artigos científicos e contém quatro artigos escritos durante o doutorado, que foram publicados ou submetidos para publicação. O título e um resumo dos artigos estão apresentados a seguir.

- ❖ Artigo 1 - “*Comparative Study of the Adsorption Thermodynamic Parameters Estimated through Different Approaches*”. Este primeiro artigo aborda a caracterização da zeólita natural comercial (Na-clinoptilolita) utilizada, o estudo do equilíbrio da adsorção do íon amônio na zeólita e o estudo da termodinâmica do processo. O artigo foi publicado no periódico *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* em agosto de 2014.
- ❖ Artigo 2 - “*Adsorption-Desorption Cycles of Ammonium by Na-clinoptilolite with Reuse of Regenerative Solution*”. O segundo artigo contém os estudos de

regeneração da zeólita Na-clinoptilolita utilizando-se solução de NaCl. Este artigo foi submetido ao periódico *Brazilian Journal of Chemical Engineering* em janeiro de 2016.

- ❖ Artigo 3 - “*Synthesis of Zeolites from Coal Beneficiation Tailings: The Effect of a Thermal Treatment Applied to Starting Material and the Addition of Different Aluminum Sources*”. No terceiro artigo, é apresentada uma parte do trabalho de síntese de zeólitas, onde foram testados os efeitos do pré-tratamento térmico de calcinação aplicado ao rejeito e os efeitos da adição de diferentes fontes de alumínio no processo de zeolitização, resultando em cinco diferentes materiais. O artigo descreve a síntese e a caracterização dos materiais obtidos.
- ❖ Artigo 4 - “*Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Coal Beneficiation Tailings and Its Adsorption Isotherm for Ammonium Ion*”. No quarto artigo são apresentados os resultados de síntese de zeólitas variando-se a agitação do meio durante a etapa de cristalização e variando-se o pré-tratamento térmico de calcinação aplicado ao rejeito, este estudo resultou em três diferentes materiais. Também são apresentados os resultados da caracterização dos materiais obtidos e uma isoterma de adsorção de amônio para um dos materiais.

O capítulo de considerações finais apresenta um fechamento sobre o desenvolvimento da tese, uma análise dos resultados obtidos e as principais contribuições que este trabalho trouxe para o meio científico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, inicialmente são abordados os problemas ambientais decorrentes da contaminação de águas com íon amônio e da geração de rejeito das etapas de extração e beneficiamento do carvão fóssil. Em seguida, é realizada uma revisão sobre a adsorção, com ênfase nos tipos de adsorventes utilizados para remoção de íon amônio. Na sequência, são apresentados alguns fundamentos sobre zeólitas tais como definição, estrutura e o uso, com destaque para a fase cristalina de interesse clinoptilolita e para as zeólitas sintéticas com potencial para troca catiônica com o íon amônio. Uma revisão sobre o processo de síntese de zeólitas é apresentado, incluindo estudo sobre os fatores interferentes no processo. Também são apresentados os fundamentos de cada uma das técnicas de análise utilizadas no presente trabalho, para a caracterização dos materiais. Os fundamentos da técnica de adsorção de maior interesse para este trabalho são revistos, os quais incluem: as isotermas, a termodinâmica do processo e a regeneração dos materiais adsorventes. Além disso, é feita uma revisão sobre métodos disponíveis para análise da qualidade do ajuste de modelos propostos para descrever os dados experimentais. Finalmente, são apresentadas as considerações finais sobre o tema e evidenciada a importância do estudo realizado neste trabalho.

2.1 Problemas Ambientais nos Recursos Hídricos

O comprometimento da qualidade dos corpos d'água é decorrente da poluição, causada pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais no meio ambiente sem o tratamento adequado. De todas as questões ambientais a água é, com certeza, a que mais cedo coloca em risco o desenvolvimento socioeconômico e a qualidade de vida de uma população.

Com o objetivo de atender às condições ideais de manutenção da saúde e de preservação do meio ambiente, novos métodos para o tratamento de águas têm sido constantemente desenvolvidos, assim como o aprimoramento de técnicas já existentes. Entretanto, os avanços na tecnologia para os tratamentos não têm sido tão efetivos quanto o avanço na capacidade de detecção dos constituintes e na caracterização dos seus efeitos nocivos. Como consequência, cresce cada vez mais a preocupação de órgãos ambientais e da sociedade em torno dos efeitos provenientes do despejo de efluentes no meio ambiente, criam-se legislações específicas e há uma fiscalização intensa da qualidade dos mesmos antes de seu destino final.

2.1.1 Contaminação de Águas por Presença de Nitrogênio

O nitrogênio consiste num dos principais nutrientes limitantes ao crescimento biológico, ou seja, o desenvolvimento de vários microrganismos é função da disponibilidade deste elemento no meio. Em condições de ausência de poluição, os nutrientes estão em quantidade equilibrada (restrita) no meio. Quando o esgoto não tratado alcança um lago ou rio, o nutriente adicionado em excesso elimina a restrição, causando um crescimento descontrolado dos microrganismos, levando à eutrofização do meio.

Caracteriza-se como eutrofização, o crescimento excessivo de plantas aquáticas e algas devido à presença de nutrientes em elevadas concentrações, que dentre os inúmeros impactos negativos para o manancial, podem-se destacar: os problemas estéticos e recreacionais, odor e sabor indesejável, mortandade de peixes e assoreamento de lagos e represas (SPERLING, 1996).

As formas mais comuns do nitrogênio presentes em efluentes são as proteínas, os aminoácidos e a ureia, que por ação de microrganismos nos tratamentos biológicos, são rapidamente transformados em nitrogênio amoniacal. O nitrogênio amoniacal irá apresentar-se na forma de íon amônio (NH_4^+) ou amônia livre dissolvida (NH_3), dependendo se o pH do meio estiver ácido ou básico, respectivamente.

O nitrogênio na forma amoniacal, em condições de pH elevado, apresenta-se tóxico aos peixes, devido ao fato de nestas condições se encontrar predominantemente na forma de amônia livre, NH_3 . Outro aspecto negativo da presença de amônia nos mananciais hídricos é a alta demanda de oxigênio (1 mg de NH_3 necessita de 4,6 mg de O_2) para realização do processo de nitrificação, contribuindo para diminuição da concentração do oxigênio dissolvido e, conseqüentemente, a depreciação da qualidade da água.

A legislação ambiental brasileira, sob responsabilidade do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), e órgãos ambientais estaduais como o Conselho de Meio Ambiente (CONSEMA – RS) estipulam para o lançamento de efluentes o limite máximo de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tanto de nitrogênio na forma amoniacal como para nitrogênio total Kjeldahl (BRASIL, 2008).

Lima et al. (2008) em um estudo com águas produzidas na exploração de petróleo, constataram a presença de íon amônio em concentrações acima de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em um trabalho utilizando zeólitas na remoção de nutrientes de efluentes de digestores anaeróbios da suinocultura, Xiaoyan et al. (2012) através da caracterização do efluente, apontam a presença de íon amônio na ordem de 652 a $3711 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cardoso et al. (2012) publicaram um estudo sobre tratamento biológico utilizando efluente de abatedouro bovino, e encontraram valores

entre 230 a 280 mg·L⁻¹ de NH₄⁺. Estes estudos evidenciam que a presença do íon amônio deve ser uma preocupação constante por parte das empresas, dos vários ramos industriais, e que técnicas para a remoção do nitrogênio amoniacal dos efluentes devem ser estudadas.

2.1.2 Rejeito da Extração e Beneficiamento do Carvão Fóssil

A extração (lavra) e o beneficiamento do carvão fóssil são atividades de grande importância e impacto no desenvolvimento das atividades humanas, uma vez que o uso do carvão tem papel essencial para os setores da geração de energia (termelétricas), transporte (navios e locomotivas), produção de cerâmicas, alguns setores da indústria petroquímica, entre outros. Segundo dados publicados pelo Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC, 2015), somente no ano de 2014 foram produzidos no Brasil 13,5 Mt de carvão *run-of-mine* (minério bruto obtido diretamente da mina, sem sofrer nenhum tipo de beneficiamento, também chamado de carvão ROM), sendo o estado de Santa Catarina o maior produtor, concentrando mais de 50 % da produção total do país.

Conforme relatado por Weiler et al. (2014) e Kalkreuth et al. (2010), o carvão ROM de Santa Catarina possui alto conteúdo de cinzas (em torno de 50 %) e, portanto, necessita ser processado ou, beneficiado, para atender aos padrões requeridos para comercialização. Na operação de beneficiamento do carvão ROM, é gerado o rejeito bruto (RB), um subproduto considerado inapropriado para queima e geração de energia devido ao seu alto teor de cinzas e baixo teor de carbono orgânico. Segundo o SIECESC (2015), no ano de 2014 foram gerados 5,8 Mt de RB no Brasil.

Este subproduto sem valor comercial, contendo altos teores de Si, Al, Fe, S e K é então disposto em grandes áreas a céu aberto, aguardando um destino apropriado e possibilitando a formação da Drenagem Ácida de Minas (DAM). A DAM consiste no efluente formado pela reação de oxidação de sulfetos metálicos presentes no rejeito (a exemplo da pirita FeS₂) com água e oxigênio, provenientes principalmente da água das chuvas. Na reação de oxidação são produzidos principalmente sulfato de ferro e ácido sulfúrico, que alteram a qualidade da água e impedem a sua utilização. A necessidade do tratamento de águas decorrentes da DAM aumenta o custo do processo de extração do carvão fóssil. Desta forma, a utilização deste rejeito e, consequentemente, a redução no volume de RB depositado nestes locais seria uma solução para este problema enfrentado pelas empresas mineradoras.

Weiler et al. (2014) realizaram um estudo onde o resíduo RB, gerado por uma mineradora localizada no estado de SC, foi utilizado com êxito para a extração da pirita

(extração de 82 % do conteúdo em massa), resultando em um rejeito com menores teores de Fe e S (denominado no presente trabalho de rejeito RT, “rejeito tratado”) e, conseqüentemente, com menor potencial de geração da DAM. No entanto, através da caracterização do RB, os autores encontraram teor de pirita em torno de 18 %, ou seja, mesmo após a extração desta parte, o rejeito ainda continuaria a ocupar grandes áreas dentro das mineradoras, sem apresentar valor comercial atrativo. Sendo assim, seria interessante utilizar a combinação de diferentes operações unitárias de modo a extrair do rejeito RB o máximo possível de compostos de interesse comercial, reduzindo, desta forma, o seu volume nos depósitos e gerando lucro para as mineradoras.

2.2 Adsorção no Tratamento de Efluentes Contendo Nitrogênio

A técnica mais comumente aplicada para tratamento de efluentes contendo elevada carga nitrogenada é a que utiliza as reações de oxidação e redução biológica. Entretanto, o processo biológico apresenta uma série de limitações, como: o alto consumo energético para aeração do meio, a necessidade de matéria carbonácea, controle das condições de oxigênio dissolvido, controle do pH do meio e de outros componentes que interferem nas reações de nitrificação-desnitrificação realizada pelos microrganismos (XIE et al., 2010). Diante dessas restrições, métodos alternativos têm sido desenvolvidos e aplicados como tratamento terciário de efluentes para remoção de nitrogênio, entre os quais destacam-se: arraste de gás (mais conhecido pelo termo em inglês, “gas stripping”) (BONMATÍ e FLOTATS, 2003), processo de separação por membranas por osmose inversa (KOYUNCU et al., 2001), filtração (HOFFMANN et al., 2005) e adsorção (LIMA et al., 2008).

A adsorção se torna uma alternativa atraente frente a outras técnicas, uma vez que apresenta a vantagem de poder ser aplicada na presença de alta DBO ou ânions como sulfato e fosfato, elementos frequentemente presentes em efluentes (MOUSSAVI et al., 2011; HUANG et al., 2010) e que impossibilitam a aplicação de outras técnicas. Além disso, uma vez que os materiais adsorventes apresentem facilidade de regeneração e alta capacidade de adsorção, permitindo seu uso por períodos prolongados, a técnica apresentará baixo custo com manutenção e operação. Dentre os adsorventes que permitem a remoção do íon amônio de soluções aquosas, encontra-se o carvão ativado, argilas e as zeólitas.

As zeólitas têm se destacado entre os adsorventes, por permitirem a fácil obtenção, através da mineração extrativa ou através de rotas sintéticas de baixo custo, com uso de baixas

temperaturas e possibilidade de utilização de fontes alternativas de silício e alumínio na sua composição.

A Tabela 1 apresenta uma relação de estudos encontrados na literatura onde a técnica da adsorção é utilizada na remoção de íon amônio de águas (considerando somente efluentes sintéticos: sal de amônio diluído em água deionizada), os tipos de adsorventes utilizados e os resultados encontrados da CTC para íon amônio.

Tabela 1 – Tipos de adsorventes, CTC (meq·g⁻¹) observado e autor.

Adsorvente	CTC para amônio (meq NH ₄ ⁺ ·g ⁻¹)	Autor
Bentonita tratada (H ₂ SO ₄)	0,17	ROZIC et al., 2000
Bentonita tratada (NaCO ₃)	0,58	ROZIC et al., 2000
Sepiolita	0,07	BERNAL e LOPEZ-REAL, 1993
Sepiolita	3,50	BALCI e DINÇEL, 2002
Carvão ativado comercial	0,03	SHI et al., 2013
Carvão ativado sintetizado de casca de arroz	0,18	ZHU et al., 2012
Carvão ativado comercial	0,36	ASADA et al., 2006
Carvão ativado comercial	0,57	VASSILEVA et al., 2008
Carvão ativado sintetizado de linhito	0,64	
Zeólita natural do Chile (clinoptilolita+mordenita)	0,68	ENGLERT e RUBIO, 2005
Zeólita natural (clinoptilolita)	0,69	ROZIC et al., 2000
Zeólita natural da China (clinoptilolita)	0,72	WEN et al., 2006
Zeólita natural da Malásia (mordenita)	0,84	YUSOF et al., 2010
Zeólita natural da Turquia (clinoptilolita)	0,95-1,4	KARADAG et al., 2007
Zeólita natural da Romênia (clinoptilolita)	1,06	MARANON et al., 2006
Zeólita natural da China (clinoptilolita)	1,20	WANG et al., 2008
Zeólita sintética Ca-X (FAU)	1,35	ZHANG et al., 2011 ^a
Zeólita natural da Croácia (clinoptilolita)	1,45	FARKAS et al., 2005

Zeólita natural da Turquia (clinoptilolita+mordenita)	1,65	SARIOGLU, 2005
Zeólita sintética Y (FAU)	2,35	YUSOF et al., 2010
Zeólita sintética Na-A (LTA)	2,46	ZHAO et al., 2010

De um modo geral, os valores de CTC apresentados na Tabela 1 são maiores para as zeólitas em comparação com outros tipos de adsorventes e maiores ainda para zeólitas sintéticas. Somando-se a isso o fato de as zeólitas naturais serem obtidas de depósitos com grandes potenciais (em volumes) de extração, e de que as sintetizadas são obtidas por métodos simples, é de se esperar que haja um número expressivamente maior de trabalhos de pesquisa utilizando zeólitas.

Em relação à remoção de íon amônio ($3,5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$) relatado por Balci e Dinçel (2002) utilizando sepiolita (Tabela 1), acredita-se que este seja resultado de condições diferenciadas utilizadas, como pH e concentração inicial de NH_4^+ , pois é um valor muito acima dos demais (foi utilizado $4.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentração inicial de amônio). Portanto, um estudo comparativo deveria ser feito nas mesmas condições, para afirmar que a sepiolita apresenta melhores resultados frente às zeólitas e ao carvão ativado.

Halim et al. (2010) realizaram um estudo comparativo de adsorção de íon amônio em zeólita natural do tipo mordenita e carvão ativado comercial a partir de efluente lixiviado de aterro, com altos índices de DQO ($2.338 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrogênio amoniacal ($1.891 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os resultados obtidos para adsorção do íon amônio por unidade de adsorvente foram $17,45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $6,08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para zeólita e carvão ativado, respectivamente, indicando melhor performance para a zeólita. Em outro estudo comparativo entre zeólitas e carvão ativado, os autores utilizaram efluente com baixos teores de DQO e NH_4^+ ($5,6$ e $4,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente) e obtiveram remoção de 38 % de NH_4^+ utilizando zeólita natural da China e 4,6 % com carvão ativado comercial (LIAO et al., 2015).

No estudo realizado por Bernal e Lopez-Real (1993) utilizando sepiolita (silicato de magnésio, de fórmula química $\text{Mg}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_3(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e zeólita clinoptilolita, os autores verificaram que a adsorção de amônia (NH_3) em meio gasoso é maior para sepiolita, devido à sua maior área superficial. Em contrapartida, os autores verificam que para remoção íons amônio de soluções aquosas, a clinoptilolita é mais adequada, uma vez que apresentou capacidade de remoção ($\text{mg NH}_4^+\cdot\text{g}^{-1}$ adsorvente) em torno de 10 vezes maior do que a sepiolita, resultado atribuído à maior carga superficial negativa da zeólita.

2.3 Zeólitas

2.3.1 Definição

Inicialmente, as zeólitas foram definidas como aluminosilicatos cristalinos com estrutura microporosa e uniforme. Mais recentemente, a definição do termo zeólita foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que possuem estrutura em rede cristalina tridimensional, composta de tetraedros do tipo TO_4 (onde $T = C, Si, Al, Ga, Fe, Be, P, Ti...$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio.

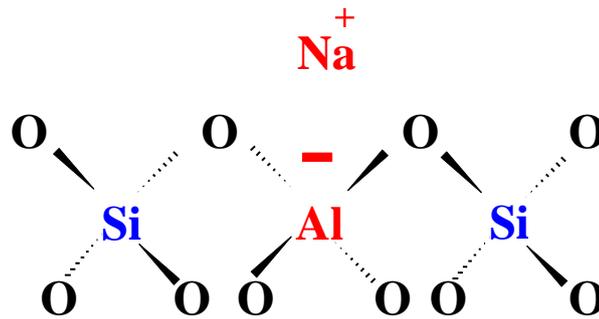
Segundo consta no *Atlas of Zeolites Framework Types*, publicado em nome da *Structure Commission of the International Zeolite Association* (BAERLOCHER et al., 2007), qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos “T”, tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio na forma T–O–T, com densidade estrutural menor que 21 átomos, pode ser considerada uma zeólita.

As zeólitas naturais têm origem vulcânica, resultantes da reação das cinzas expelidas por vulcões com a água alcalina de lagos. Já as zeólitas sintéticas são obtidas em laboratório por cristalização de meios reacionais que contenham os elementos necessários à edificação da estrutura desejada.

2.3.2 Estrutura

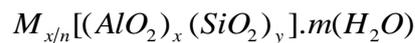
A união das unidades tetraédricas básicas (TO_4) das zeólitas pode ocorrer de diversas maneiras, originando estruturas tridimensionais diversificadas que possuem cavidades, ou poros, com diferentes dimensões. Os poros das zeólitas têm dimensões fixas, abrangendo em geral uma faixa de 3 a 13 Å. As cavidades são ocupadas por íons e moléculas de água com considerável liberdade de movimento, podendo sofrer troca iônica ou desidratação reversível, no caso da água. Os íons de carga positiva neutralizam as cargas elétricas negativas da rede, resultantes da tetra coordenação do átomo de alumínio, e podem ser átomos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, conforme exemplificado na Figura 1. A quantidade de cátions que uma zeólita pode trocar com o meio depende do seu teor de alumínio, pois é decorrente da presença deste elemento que a rede é desbalanceada, necessitando de um cátion compensador de carga.

Figura 1 – Configuração de uma zeólita aluminosilicato em sua forma sódica.



Fonte: Castoldi, 2003.

Por possuírem estrutura cristalina em redes tridimensionais e uma variedade de átomos compensadores de carga possíveis, a fórmula química das zeólitas é baseada na unidade de célula unitária cristalográfica, exemplificada a seguir para zeólitas do tipo aluminosilicatos:



onde M é o cátion intercambiável, n é a valência do cátion, m é o número de moléculas de água por célula unitária, x+y é o número de tetraedros por célula unitária e y/x geralmente tem o valor de 1-5. No caso de zeólitas com alto teor de silício o valor de y/x pode variar de 10 a 100 (BEKKUM et al., 1991).

2.3.3 Ocorrência e Usos

Nos últimos 200 anos, após a descoberta das zeólitas naturais feita por Crönstedt em 1756, se acreditou que estes minerais existiam somente em pequenas quantidades em meio a rochas vulcânicas. Tal fato desencadeou a busca por métodos diversificados de síntese para aplicação destes materiais em processos de separação e purificação de gases. Entre os anos 1950 e 1960 descobertas geológicas revelaram a ocorrência em grande escala de diversos tipos de zeólitas em depósitos minerais no oeste dos Estados Unidos. Uma grande parte destas passou a ser comercializada para aplicação como adsorventes, incluindo a chabazita, erionita, mordenita e clinoptilolita (BEKKUM et al., 1991). Além dos Estados Unidos, outros países tornaram-se grandes exploradores de zeólitas naturais, como Austrália, Japão e Itália.

No Brasil, e em especial no Rio Grande do Sul (RS), as zeólitas naturais encontradas são utilizadas somente para fins de estudos geológicos e exposições em museus, uma vez que

não existem em quantidades e qualidades apropriadas para fins mais úteis (FERRET, 2004). A maioria das zeólitas naturais utilizadas em todo país é importada de Cuba e do México.

Atualmente, as zeólitas naturais não vêm apresentando o sucesso comercial das zeólitas sintéticas, que têm a preferência por serem monominerálicas. Além disso, as sintéticas têm capacidade de troca catiônica prevista, poucas impurezas e canais com dimensões pré-estabelecidas (LUZ, 1995). A vantagem da zeólita natural está no preço. No Brasil, uma zeólita natural com pré-tratamento para remoção de amônia (Na-clinoptilolita) é vendida por R\$ 6,70/kg, enquanto que a zeólita sintética 5 A é vendida, pela mesma empresa, por R\$ 36,10/kg.

As zeólitas, de origem natural ou sintética, encontram aplicação como aditivos na fabricação de papel, na separação e purificação de gases, no tratamento de águas, como suporte para catalisadores, como aditivos em cimentos pozolânicos, aditivos em detergentes e condicionadores de solos. Nos Estados Unidos várias plantas industriais utilizam zeólitas naturais no tratamento de efluentes, reduzindo a concentração de amônia de 15 ppm para 2 ppm. A zeólita é regenerada com salmoura e a amônia recuperada é usada na agricultura (LUZ, 1995).

2.3.4 Clinoptilolita

Em se tratando tanto de estudos de pesquisa (em escala de bancada) como de aplicações práticas (em maior escala) que fazem uso de zeólitas naturais na remoção de amônio de águas, a clinoptilolita é citada em inúmeros trabalhos, sendo utilizada com ou sem pré-tratamento. Lei et al. (2008) por exemplo, realizaram estudos de remoção de amônio utilizando a clinoptilolita tratada com solução de NaCl (0,5 a 2,5 mol·L⁻¹) em conjunto com tratamento térmico ou em conjunto com tratamento por micro-ondas. Já Englert e Rubio (2005), Maranón et al. (2006) e Karadag et al. (2007) estudaram a adsorção da clinoptilolita sem tratamento algum, apenas com a seleção da granulometria desejada. O pré-tratamento mais comum encontrado em estudos científicos é o realizado por Wang et al. (2008) e Lima et al. (2008), feito através do contato da clinoptilolita com solução NaCl na faixa de 0,6 a 2,0 mol·L⁻¹.

A clinoptilolita pertence ao tipo estrutural das heulanditas (HEU), de estrutura cristalina tetraédrica e do qual fazem parte mais outros 5 tipos (segundo a classificação de Baerlocher et al., 2007): heulandita, Ca,NH₄-heulandita, Ba-heulandita, Na,Ca,K-clinoptilolita e LZ-219. A razão Si/Al para estas zeólitas varia de 3,5 (heulandita) a 5 (clinoptilolita). Há diferença também no número de moléculas de H₂O contidas nas cavidades, nos cátions compensadores de carga e em proporções muito pequenas, nas dimensões da célula unitária e no tamanho dos poros.

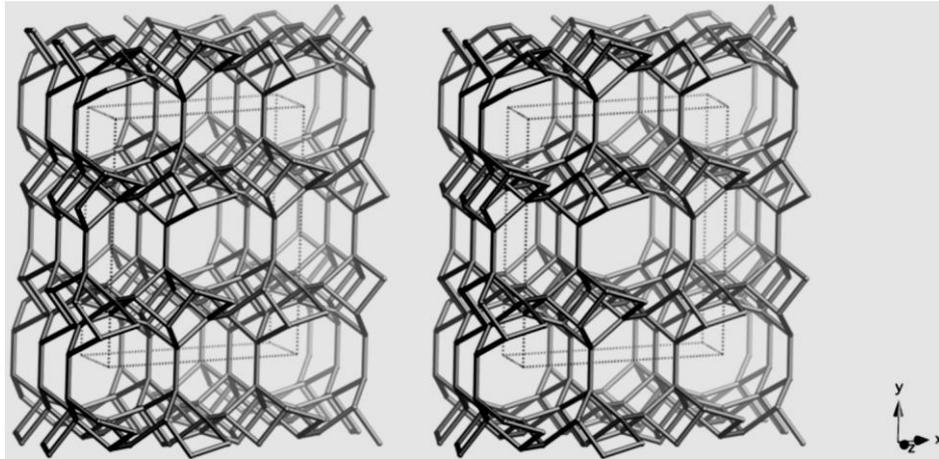
A clinoptilolita natural, tal como extraída, possui cátions mistos de Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e Na^+ , em sua composição. Desta forma, quando aplicada na remoção de íon amônio de águas, faz-se necessário o pré-tratamento da zeólita com soluções concentradas de NaOH ou NaCl, para que os cátions Na^+ em solução tomem o lugar dos cátions Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} na superfície da zeólita. Com este tipo de pré-tratamento a zeólita adquire a forma Na-clinoptilolita, de fórmula química $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].20H_2O$.

A razão para tal modificação é que a clinoptilolita apresenta uma ordem de afinidade por íons tal, que os íons Na^+ são mais facilmente substituídos por íons NH_4^+ , do que qualquer outro íon (Mg^{2+} , K^+ ou Ca^{2+}). Esta ordem de afinidade é apresentada em vários trabalhos e apresenta algumas variações dependendo das condições empregadas e da origem da zeólita. Mas uma das constatações mais aceitas é a de que o íon K^+ tem preferência na adsorção frente ao NH_4^+ , que por sua vez tem preferência frente ao Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Segundo Ames (1960) a afinidade segue a seguinte ordem: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$

Como se percebe da fórmula química $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].20H_2O$, a célula unitária da clinoptilolita contém 6 átomos de alumínio e desta forma, cada célula poderá vir a ser neutralizada por 3 átomos bivalentes ou 6 monovalentes. A clinoptilolita possui poros em três diferentes tamanhos: $3,1 \times 7,5 \text{ \AA}$; $3,6 \times 4,6 \text{ \AA}$ e $2,8 \times 4,7 \text{ \AA}$; sendo dois deles formados por anéis de 8 átomos de oxigênio e um deles formado por anéis de 10 átomos de oxigênio.

Analisando-se a Figura 2, que mostra a estrutura tridimensional da clinoptilolita, nota-se que existem 4 círculos (ou anéis), um em cada canto da célula unitária e outro bem no centro, todos estes de tamanhos iguais. Há também outros quatro anéis de tamanhos inferiores, que interligam os maiores. Estes anéis, arranjados em planos paralelos e organizados em camadas sobrepostas umas às outras, dão forma aos canais ou poros das zeólitas.

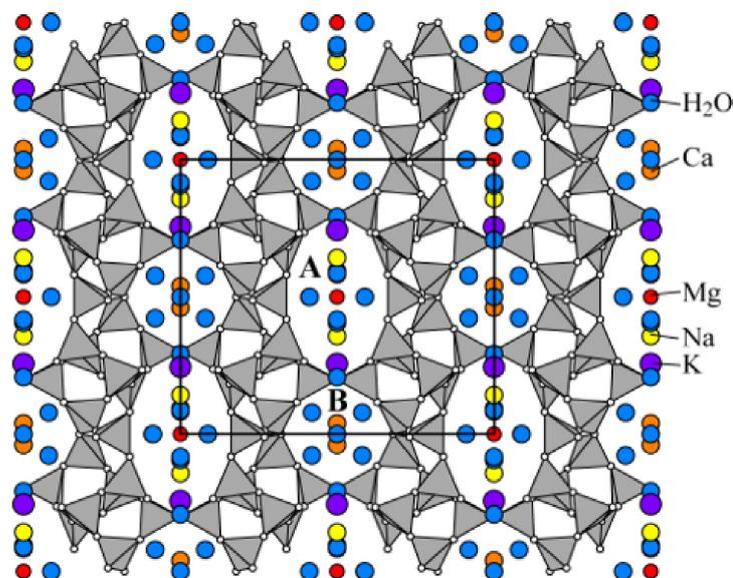
Figura 2 – Organização da estrutura da clinoptilolita nos eixos x, y, z.



Fonte: Baerlocher et al., 2007.

A Figura 3 mostra em outra perspectiva a estrutura da zeólita clinoptilolita, com a localização dos seus íons compensadores de carga e no centro ressaltado por um quadrado, a célula unitária. A Figura em questão traz uma informação importante sobre as zeólitas, que é o fato de que nem todas as cavidades podem acomodar todos os tipos de íons. Observa-se que os íons Mg^{2+} e Na^+ por exemplo, só estão presentes na cavidade A, e que na cavidade B só estão presentes moléculas de água e íons Ca^{2+} . Este fato deve-se às diferentes capacidades de mobilidade de cada íon e de sua afinidade com a zeólita.

Figura 3 – Estrutura cristalina da clinoptilolita com íons compensadores de carga.



Fonte: Comissão on Natural Zeolites, IZA (<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>).

Normalmente, a capacidade de mobilidade de cada íon é associada ao raio iônico da espécie. Então, para se avaliar se há possibilidade de ocorrer ou não a difusão de uma determinada espécie no interior da zeólita, deve-se comparar o raio iônico da espécie com o tamanho do poro da zeólita. Na Tabela 2 são apresentados alguns valores de raio iônico e tamanhos aproximados de poros de zeólitas de interesse ao presente estudo.

Tabela 2 – Raio iônico hidratado e tamanhos de poros de zeólitas.

Espécie	Raio iônico (Å) hidratado*	Tamanho do poro (Å)**
H ⁺	2,82	-
Cs ⁺	3,29	-
NH ₄ ⁺	3,31	
K ⁺	3,31	
Na ⁺	3,58	
Ca ²⁺	4,12	
		3,1×7,5
Heulandita (HEU)	-	3,6×4,6
		2,8×4,7
Chabazita (CHA)	-	3,8×3,8
		3,1×4,5
Gismondina (GIS)	-	4,8×2,8
Linde Type A (LTA)	-	4,1×4,1
Faujasita (FAU)	-	7,4×7,4

*Fonte: Nightingale, 1959. **Fonte: Baerlocher et al., 2007.

Descartando-se aqueles poros que apresentam em uma das dimensões, o tamanho menor que o raio iônico, observando a Tabela 2, pode-se afirmar que o íon amônio e o íon K⁺ têm acesso a somente um dos poros da clinoptilolita (HEU). Também se poderia concluir que o íon Ca²⁺ não tem acesso a nenhum dos poros, e que sendo assim, este íon deveria ocupar apenas a fração superficial exterior da zeólita. Assim como o H⁺ teria acesso a todos os poros da clinoptilolita, ocupando toda sua capacidade de adsorção. Nota-se que a ordem de tamanho dos raios iônicos das espécies é condizente com a ordem de afinidade por íons observada experimentalmente pela clinoptilolita.

A clinoptilolita é a zeólita natural de maior ocorrência mundial sendo, portanto, explorada em larga escala e aplicada em diversos fins (WANG e PENG, 2010). Os usos já relatados para esta zeólita vão desde a aplicação no tratamento de correntes contendo elementos radioativos até o uso como complemento na dieta alimentar de animais (aves, suínos e bovinos). Tem-se também o uso na remediação de solos, onde a zeólita é adicionada ao fertilizante, aumentando a eficiência da fertilização e reduzindo a lixiviação dos nutrientes. No tratamento de efluentes, é utilizada para remoção de metais tóxicos, amônia e na redução da dureza da água (YANG, 2003).

2.3.5 Zeólitas Sintéticas

Uma zeólita sintética é uma zeólita que foi obtida através da execução de uma rota sintética estabelecida, com parâmetros como temperatura, pressão, tempo reacional, pH e concentrações de reagentes conhecidos e controlados. Zeólitas têm sido sintetizadas desde o ano de 1862, quando o primeiro relato de síntese hidrotérmica foi feito por St Claire Deville, ao conseguir obter a zeólita levinita (BEKKUM et al., 1991).

O método mais comumente aplicado para síntese de zeólitas é a cristalização de soluções aquosas saturadas, de composição definida, em condições de temperatura e pressão pré-determinadas, método este chamado de síntese hidrotérmica. Sendo assim, fazendo-se variar a composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas distintas (LUZ, 1995).

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Segundo Luz (1995), a produção mundial de zeólitas sintéticas, até o ano de 1995, foi estimada em 1,5 milhões ton/ano, sendo que dois terços se destinaram à manufatura de detergentes, e o terço restante aos processos de catálise. A produção brasileira se reduz à da PETROBRÁS, que em associação com Akzo Chemie (holandesa) produz em sua fábrica (Fábrica Carioca de Catalisadores-FCC), no Rio de Janeiro, 25 mil t/ano do catalisador destinado ao craqueamento catalítico de petróleo.

Nos estudos recentes de aplicação de zeólitas sintéticas para remoção do íon amônio, os grupos mais comumente encontrados são da Gismondina (no tipo Na-P), Faujasita (nos tipos Na-X e Na-Y) e Linde Type A (na forma sódica Na-A, também chamada de 4A). Uma relação detalhada de todos os grupos de zeólitas e quais os tipos de cada grupo abrange pode ser encontrada no *Atlas of Zeolite Framework Types* (BAERLOCHER et al., 2007).

Na Tabela 3 está apresentada uma relação dos tipos de zeólitas que foram utilizadas em trabalhos de pesquisa, para aplicação na remoção de íon amônio de águas e a capacidade de troca catiônica (CTC) observada para o íon amônio.

Tabela 3 – Tipos de zeólitas sintéticas utilizadas na remoção do íon amônio.

Tipo de zeólita	CTC para amônio (meq·g ⁻¹)	Bibliografia
Na-X (FAU)	0,96	Arslan e Veli, 2012
Ca-X (FAU)	1,32	Zhang et al., 2011 ^b
Na-P (GIS)	0,18	
Na-X (FAU)	1,22	Zheng et al., 2008
Na-A (LTA)	2,46	Zhao et al., 2010
Na-P (GIS)	3,58	Wang et al., 2008
Na-Y (FAU)	2,75	
Na-A (LTA)	4,06	Kwakyee-Awuah et al., 2014
Na-P1 (GIS)	4,30	Hollman et al., 1999
Na-X (FAU)	3,60	
Sodalita (SOD) + Na-A (LTA)	4,30	

Conforme dados apresentados na Tabela 3, observa-se que os valores de CTC variam muito até para um mesmo tipo de zeólita. Isto pode ser explicado pela presença dos contaminantes (que está relacionado com a pureza da zeólita) e do quanto cada tipo de contaminante presente interfere no processo de troca catiônica. Ou seja, mesmo com igual percentual de cristalinidade (ou pureza) e tipo estrutural, as zeólitas ainda podem apresentar diferentes CTC's. Além disso, a metodologia de análise utilizada para determinar a CTC não é sempre a mesma, pois não existe uma norma padrão a ser seguida, fazendo com que cada trabalho possa empregar a técnica que julgar mais conveniente de acordo com a disponibilidade.

Segundo Kwakyee-Awuah et al. (2014), zeólitas sintéticas apresentam vantagens em relação às zeólitas naturais, como o controle e o conhecimento prévio das propriedades físico-químicas e menor conteúdo de impurezas. Deve-se acrescentar o fato de que zeólitas sintéticas

permitem a utilização de subprodutos de outros processos, ao mesmo tempo em que reduzem a exploração de recursos naturais, que alteram o ecossistema do meio e causam impactos ambientais como a poluição da água, poluição do ar, poluição sonora e subsidência do terreno (SILVA, 2007). Desta forma, optando pela obtenção de zeólitas através de sua síntese, evitam-se problemas com os aspectos ambientais de sua exploração.

2.4 Síntese de Zeólitas

Conforme mencionado, a síntese de zeólitas teve início em 1862, com St. Claire Deville, aplicando a então síntese hidrotérmica e obtendo a zeólita do tipo levinita. Porém, foi a partir da década de 30 que os estudos sobre a síntese de zeólitas se intensificaram, tendo em vista o elevado número de trabalhos publicados, mas somente por volta de 1950 foi que a empresa Union Carbide deu início a comercialização das zeólitas sintéticas A, X e Y, especialmente desenvolvidas para serem aplicadas na separação e purificação de correntes gasosas (BEKKUM et al., 1991).

O método hidrotérmico de síntese consiste na dissolução de materiais precursores em solução de pH básico, (geralmente um álcali, adicionado de um composto fonte de Si e outro composto fonte de Al) com o posterior aquecimento da solução até sua cristalização, sob temperatura e pressão controladas. Outras metodologias de síntese já foram relatadas, como por exemplo, a fusão dos materiais precursores em pó, até a obtenção de um material homogêneo, seguido da dissolução em água e de aquecimento (ZHANG et al., 2011^a; IZIDORO et al., 2013), sendo todas consideradas variantes do processo hidrotérmico.

Em 2001, Robson e Lillerud publicaram o livro *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, em nome da Comissão de Síntese da Associação Internacional de Zeólitas (*Synthesis Commission of the International Zeolite Association*), abrangendo uma discussão detalhada sobre os parâmetros que afetam a síntese e incluindo as metodologias (“receitas”) para a síntese de mais de 60 tipos de zeólitas. Alguns parâmetros apresentam maior variabilidade de um trabalho para outro e, portanto, demandam maior atenção no estudo da síntese de zeólitas, estes parâmetros são abordados na sequência.

2.4.1 Materiais Precursores (fontes de Si e Al para reação)

Os materiais precursores utilizados no preparo de qualquer produto químico influenciam diretamente nas características do mesmo e quanto mais impurezas estiverem presentes nos reagentes, menor será a pureza do produto obtido final. Robson e Lillerud (2001) recomendam a utilização de produtos de alta pureza na síntese de zeólitas, uma vez que a cristalização é um processo intimamente relacionado à concentração das espécies presentes e pode ser inibida pela presença destas. Os materiais recomendados como fonte de Si e Al são respectivamente: silicato de sódio ou sílica coloidal e aluminato de sódio ou sulfato de alumínio ou nitrato de alumínio. No entanto, o mais encontrado em trabalhos científicos sobre síntese de zeólitas é o uso de materiais alternativos, visando à redução dos custos do processo.

Em estudo de revisão sobre materiais precursores alternativos, destacam-se: cinzas de casca de arroz (DEY et al., 2012; FOLETTTO et al., 2009; ALI et al., 2011; MOHAMED et al., 2015); casca de arroz (PETKOWICZ et al., 2008); cinzas volantes da queima do carvão (ZHANG et al., 2011^b; XIAOYAN et al., 2012; IZIDORO et al., 2013; CARDOSO et al., 2015); cúpula de escória de alto forno (KUWAHARA et al., 2010; SUGANO et al., 2005); mineral haloisita (ZHAO et al., 2010) e rejeito do beneficiamento do caulim para produção do papel (MAIA et al., 2007). Em todos os casos, o elemento que está em maior quantidade é o Si; isto se justifica pelo fato de que na maioria dos aluminossilicatos, o Si é o elemento que se encontra em maior proporção na fórmula química.

Segundo Robson e Lillerud (2001), nos casos onde a fonte alternativa não apresente a proporção necessária de Si:Al, torna-se necessário realizar a compensação de Al no meio reacional, adicionando-se um reagente analítico como aluminato de sódio (NaAlO_2), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou aluminato de potássio (KAlO_2). Esta recomendação é seguida na maioria dos trabalhos citados.

No trabalho publicado por Weiler et al. (2014), o rejeito do beneficiamento do carvão (rejeito RB) foi utilizado para a extração da pirita (FeS_2), originando um rejeito com baixos teores de Fe e S (rejeito RT). O rejeito RT ao final do processo de extração apresentou altos teores de Si (50,3%) e Al (22,7%), estando, portanto, na proporção mássica de 2,2:1 (proporção molar de 2,1:1). Por apresentar altos teores de Si e Al e nunca antes ter sido testado na síntese de zeólitas, o rejeito RT tornou-se um material precursor interessante, servindo como fonte alternativa tanto de Si como de Al na síntese de zeólitas.

2.4.2 Concentração de NaOH, Relação Solução/Carvão e Tempo de Cristalização

Ferret (2004) verificou a influência de alguns parâmetros na síntese de zeólitas, utilizando cinzas volantes da queima de carvão proveniente do Rio Grande do Sul. Alguns parâmetros avaliados pelo autor apresentaram forte influência na obtenção do produto final: concentração da solução de NaOH, relação solução/cinzas e tempo de cristalização. Nesse trabalho foi obtida a zeólita A (em mistura com as fases sodalita, gismondina e traços de faujasita), utilizando 24 h de reação sem agitação, solução de NaOH $3,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e relação solução/cinzas de $8 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

No trabalho de Cardoso et al. (2015), utilizando as mesmas cinzas volantes de carvão do RS, foi obtida a zeólita LTA com reação sem agitação, solução de NaOH $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e relação solução/cinzas $6 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. Entretanto, neste trabalho foi utilizada uma rota sintética dividida em duas etapas: em um primeiro momento foi feita a dissolução das cinzas em solução de NaOH $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (por 24 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$) e em um segundo momento, ao filtrado desta reação, foi adicionado Al metálico dissolvido em NaOH $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e, então, submetido a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por mais 4 h.

Também utilizando cinzas volantes de carvão, Xiaoyan et al. (2012) obtiveram zeólita LTA empregando somente uma etapa, utilizando solução de NaOH $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 48 h de reação com agitação a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ e relação solução/cinzas de $6 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$.

No trabalho de Querol et al. (2007), foi utilizada a metodologia de síntese recomendada por Robson e Lillerud (2001) para obtenção da LTA, empregando-se cinzas volantes de carvão provenientes da Espanha como material precursor, porém, foram obtidas zeólitas do tipo GIS, demonstrando que mesmo seguindo a “receita” para um tipo de zeólita, a presença dos contaminantes no material precursor interfere no produto final.

Dentre as metodologias de síntese propostas por Robson e Lillerud (2001), a da LTA é uma das mais simples e consiste resumidamente nas seguintes etapas: (i) preparação de solução NaOH; (ii) dissolução de aluminato de sódio e metassilicato de sódio em separado; (iii) mistura das porções dissolvidas até obter produto homogêneo; (iv) cristalização da mistura a $99\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3-4 h com ou sem agitação; (v) separação do sólido de interesse, lavando-se com água deionizada e (vi) secagem do produto a $80\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta metodologia é amplamente aplicada, observando-se variações na temperatura e tempo de cristalização.

Izidoro et al. (2013) sintetizaram as zeólitas X e A utilizando a fusão prévia das cinzas volantes de carvão (provenientes do sul do Brasil) com solução de NaOH e a diluição do produto da fusão em uma solução de aluminato de sódio (preparada para corrigir o teor de

alumínio no meio racional). Para a obtenção da zeólita X, a cristalização foi feita por 24 h a 100 °C, enquanto que para a zeólita A, a cristalização foi feita por 7 h a 100 °C.

2.5 Análises de Caracterização dos Materiais

2.5.1 Potencial Zeta (PZ)

Uma das características mais importantes de um material adsorvente é a sua carga superficial permanente, pois ela têm influência direta na capacidade deste material de atrair espécies de carga contrária e conseqüentemente, na sua capacidade de adsorção. Quanto maior a carga superficial permanente, maior será a capacidade de adsorção do material.

Quando um material que apresenta carga superficial permanente (positiva ou negativa) é colocado em contato com um fluido, ocorre a adsorção de íons de sinais contrários (ou contra-íons) na superfície do material, visando neutralizar a carga superficial permanente das partículas sólidas e formando assim, a camada adsorvida. Conseqüentemente, no entorno da camada adsorvida, há a formação de uma nuvem iônica (camada difusa) para o balanceamento das cargas. A camada adsorvida e a camada difusa geram uma estrutura chamada dupla camada elétrica (LIMA e LUZ, 2007).

Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever a distribuição das cargas na dupla camada elétrica (DCE), assim como existem diferentes técnicas utilizadas para medir as diferenças de potencial existentes entre as camadas, ou de alguma forma, medir a intensidade da DCE formada.

Uma das técnicas mais utilizadas nessas medições é a medida do potencial gerado na dupla camada elétrica, denominado potencial zeta (PZ) que é obtido por medidas eletrocinéticas, relacionadas ao movimento relativo existente entre a superfície sólida eletricamente carregada e a parte difusa da DCE.

O potencial zeta de partículas minerais pode ser obtido a partir da medida das velocidades de migração eletroforética das partículas finas dos minerais em soluções aquosas, em equipamentos que aplicam um campo elétrico externo e transformam a mobilidade eletroforética observada em potencial eletrocinético, medido em milivolts (mV). A medida do PZ auxilia no entendimento dos mecanismos de adsorção na interface sólido/solução e é um indicativo da carga superficial permanente do material.

2.5.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um material é uma medida da quantidade de íons que, uma vez presentes em solução, aderem-se à superfície do sólido e que, por conseguinte ocasionam a liberação de outras espécies iônicas anteriormente presentes na superfície. A medida da CTC é feita através de análises quantitativas dos íons presentes em solução, antes e após o processo de troca catiônica; pode ser feita tanto para os íons que são liberados na solução quanto para os íons que são adsorvidos ao material, desta forma é calculada a quantidade adsorvida.

A CTC consiste de uma medida direta da capacidade de adsorção do material. É frequentemente expressa em unidade de $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$, mas também pode ser dada em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Para a conversão de uma unidade para outra é utilizado o equivalente-grama da espécie iônica adsorvida.

A capacidade de troca catiônica apresentada por um material é fortemente dependente das espécies iônicas que estão envolvidas no processo. Por este motivo, deve-se ter cuidado na escolha da solução iônica. O íon presente na solução deve apresentar alta afinidade pelo material e ter preferência em relação ao íon que se quer substituir. Ainda, a concentração da solução deve ser alta, para deslocar o equilíbrio no sentido de favorecer a troca iônica.

Uma das técnicas utilizadas na medida da CTC de zeólitas é a que utiliza soluções do íon NH_4^+ , pelo fato do íon ser de fácil análise quantitativa através do método Kjeldahl, apresentar alta afinidade com uma grande variedade de zeólitas e um raio iônico hidratado relativamente pequeno.

2.5.3 Porosimetria de Nitrogênio (BET)

A porosimetria de nitrogênio é uma técnica de análise que permite obter medidas da área superficial, tamanho e volume de poros de materiais sólidos. Através desta técnica, a amostra é primeiramente submetida à degaseificação e depois colocada em atmosfera de nitrogênio a diferentes pressões, para construção de isotermas de adsorção e dessorção.

A área superficial é geralmente expressa em $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e é calculada por softwares acoplados aos medidores, utilizando-se a equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET). Os tamanhos e volume de poros são calculados pelo mesmo software, utilizando a equação de Barret-Joyner-Halenda (método BJH) e são ambos expressos em Å.

Tanto a área superficial, como o tamanho e volume dos poros, são medidas importantes na caracterização de uma material adsorvente, pois se relacionam diretamente com a capacidade de adsorção do mesmo e com a sua seletividade. Assim, um material que apresente maior área superficial (mantendo-se as outras propriedades constantes) muito provavelmente apresentará maior capacidade de adsorção, pois a área disponível para a atração entre a superfície do mesmo e os íons em solução é maior. Já o tamanho e volume de poro está relacionado com a seletividade do material, pois dependendo do tamanho do poro, este poderá ser inacessível para íons muito grandes, dando preferência por íons de menor diâmetro molecular.

2.5.4 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia por fluorescência de raios X consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação de raios X para a excitação e detecção da emissão da radiação fluorescente resultante (BELMONTE, 2005).

A fonte de raios X ioniza os níveis das camadas internas dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico. Com isso, alguns compostos presentes na amostra emitem energia na forma de um fóton, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição, retornando do estado excitado ao estado de equilíbrio. Essa emissão de energia, na forma de fluorescência, é característica de cada elemento e informa sobre a identidade dos compostos presentes. A intensidade da emissão por sua vez, informa sobre a concentração do composto, caracterizando o método analítico em qualitativo e quantitativo (SKOOG et al., 2014). Portanto, a fluorescência de raios X nos informa quais os elementos constituintes do material e a quantidade presente de cada um.

2.5.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) consiste em uma das principais técnicas de caracterização de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos, permitindo a identificação das fases cristalinas e do grau de cristalinidade de um material.

A técnica baseia-se na incidência de raios X produzidos por um cátodo metálico (geralmente cobre, molibdênio ou tungstênio) quando aquecido por uma corrente elétrica, estes raios são selecionados por difração, sobre um material. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente (θ) pode elucidar a

distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina (ROBINSON, 1995). Se o material for amorfo, ou uma mistura de infinitas fases cristalinas, os efeitos da difração não serão observados de forma periódica, podendo haver interferências destrutivas das ondas difratadas (ROBINSON, 1995).

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades eletrônicas ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado, equivalente a uma impressão digital (SKOOG et al., 2014). Desta forma, a caracterização do material através da DRX é feita através da comparação do padrão difratométrico por ela gerado com padrões de vários compostos, inseridos em uma base de dados.

Geralmente, os equipamentos destinados à geração e à incidência do feixe de raios X possuem softwares de geração de padrões difratométricos que já vêm com a base de dados para comparação e identificação do tipo cristalino presente na amostra.

2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas de caracterização mais versáteis disponíveis para o exame e análise da morfologia microestrutural de objetos sólidos. A principal razão para o uso de MEV é a alta resolução que pode ser obtida na imagem da superfície do material, atingindo valores na ordem de 5 nm (50 Å).

A imagem obtida por MEV é formada por um feixe de elétrons gerado internamente pelo aquecimento de um filamento de tungstênio até a emissão desses pelo filamento. Os elétrons são acelerados, desmagnificados e focados através de uma série de lentes eletromagnéticas em um feixe finamente focado, que bombardeia a amostra. É a interação entre o feixe primário de elétrons e a amostra que produz as várias formas de radiação (GOLDSTEIN et al., 1981).

A microscopia eletrônica de varredura permite ainda mapear de forma semiquantitativa a distribuição dos elementos, através da análise de espectroscopia por energia dispersa (EDS), permitindo ao pesquisador acompanhar as mudanças na composição superficial da amostra em diferentes situações (antes ou após tratamento químico, por exemplo).

2.5.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição química de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências vibracionais específicas e para que um modo vibracional seja detectado é essencial que ocorra modificação no momento do dipolo durante a vibração.

Em muitos modos de vibração de uma molécula os participantes principais da vibração serão dois átomos reunidos por uma ligação química. Estas vibrações têm frequências que dependem primordialmente das massas dos átomos que vibram e da força de ligação entre eles. As frequências são também ligeiramente afetadas por outros átomos ligados aos dois átomos vibrantes. Estes modos vibracionais são característicos dos grupos na molécula e têm sido utilizados na identificação de um composto e no estabelecimento da estrutura de substâncias desconhecidas (JEFFERY et al., 1992)

Durante as medidas, um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de frequências (normalmente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) um gráfico de transmitância *versus* frequência será obtido. Entretanto, para que se obtenha a transmitância em função do comprimento de onda, o sinal da fonte necessita ser decodificado por uma técnica matemática denominada Transformada de Fourier (SKOOG et al., 2014).

Para se identificar a composição de uma amostra a partir do gráfico resultante da FTIR, o usuário deve consultar uma base de referência, onde constam vários comprimentos de onda característicos de cada ligação, e a partir das ligações presentes formular a composição mais provável da amostra.

2.6 Fundamentos da Adsorção

O processo de adsorção que ocorre na superfície das zeólitas é muitas vezes citado na bibliografia como troca iônica, uma vez que há a permuta dos íons. No presente trabalho, a troca iônica é considerada como o mecanismo pelo qual ocorre a adsorção na superfície de zeólitas.

2.6.1 Estudo do Equilíbrio - Isotermas

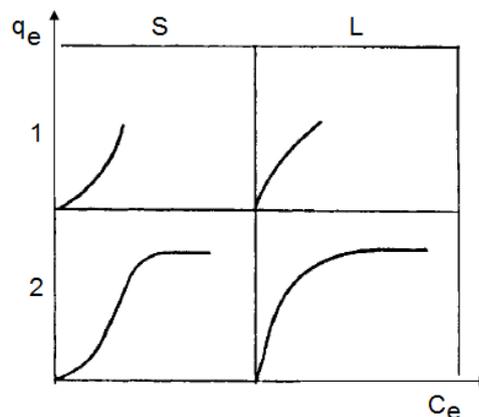
Uma isoterma é a reprodução gráfica da relação de equilíbrio entre quantidade de um componente adsorvido em um material adsorvente (q_e) e a quantidade presente do componente na fase fluida (C_e), a uma dada temperatura. O modo mais usual de obter uma isoterma de adsorção é através da determinação da concentração da solução antes e depois da adsorção, para várias concentrações iniciais de soluto a uma mesma temperatura, buscando encontrar uma curva de q_e versus C_e que indique um comportamento específico, ou exponencial ou de saturação ou linear, entre outros.

A capacidade de um material em adsorver um determinado soluto em sua superfície (q_e) envolve a interação de três propriedades: a concentração do soluto na fase fluida, a concentração do soluto na fase sólida e a temperatura (RICHARDSON e HARKER, 2002).

Segundo Féris (2001), as isotermas também podem ser construídas em unidades de $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (acumulação) em função de $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ da solução. Com isso, o valor máximo encontrado de capacidade de sorção ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$) pode ser comparado com a capacidade de troca iônica (CTI) do material, possibilitando a formulação de hipótese do mecanismo de troca iônica.

A Figura 4 apresenta a classificação de Giles et al. (1960) para as configurações de isotermas mais usualmente encontradas: do tipo S e L, entretanto, na publicação original podem ser encontrados vários outros tipos. As classes 1 e 2 indicam, respectivamente, a presença de apenas uma inclinação na curva e a presença de duas inclinações em uma única isoterma, respectivamente. Os autores citam que isotermas do tipo L são assim denominadas por apresentarem comportamento de saturação em monocamada, corroborando com a teoria de Langmuir (1918), por isso a inicial “L”.

Figura 4 – Classificação das isotermas segundo Giles et al. (1960).



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960).

Para Giles e colaboradores, a curvatura inicial na isoterma S apresenta um comportamento contrário ao esperado, e pode estar associada a três fatores:

- 1º) moléculas do soluto são do tipo monofuncionais;
- 2º) adsorção cooperativa ou, ocorrência de interação lateral entre as moléculas;
- 3º) competição do soluto com o solvente por sítios de adsorção no material adsorvente.

O comportamento esperado referido pelos autores corresponde à curvatura inicial da isoterma do tipo L, pois a curva inicia com uma inclinação em relação ao eixo das abscissas relativamente maior e vai, ao longo do processo, sofrendo uma queda neste valor. Ou seja, à medida que os sítios de adsorção são preenchidos, o processo de adsorção fica cada vez mais difícil e lento.

De forma a representar matematicamente o comportamento descrito nas isotermas, existem disponíveis na literatura vários modelos (FOO e HAMEED, 2010), alguns foram desenvolvidos com base na cinética de adsorção, outros a partir de uma análise termodinâmica e há também os modelos empíricos.

2.6.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo desenvolvido por Erving Langmuir (1918) para adsorção foi formulado com base no equilíbrio dinâmico do componente entre fase adsorvida e fase fluida, isto é, a taxa líquida de adsorção será igual a zero quando a condição de equilíbrio (velocidade de adsorção e de dessorção iguais) for atingida, conforme equação 1 a seguir.

$$k_0(1 - a_1)C_e = k_1' \cdot a_1 \quad (\text{equação 1})$$

onde a_1 corresponde a fração da superfície ocupada pelas moléculas na monocamada ou grau de recobrimento dos sítios, k_0 é constante cinética da adsorção, k_1' a constante cinética da dessorção e C_e é a concentração do soluto em solução, em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Após um rearranjo a equação 1 resulta em:

$$a_1 = \frac{k_0 C_e}{k_1' + k_0 C_e} \quad (\text{equação 2})$$

Quando se denomina k_0/k_1' de K_L , onde K_L é a constante do equilíbrio entre as reações de adsorção e dessorção, também conhecida como constante de Langmuir, então:

$$a_1 = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{equação 3})$$

Observa-se que para $K_L C_e \ll 1$, a equação é reduzida à Lei de Henry.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que o adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, haverá a formação de uma monocamada à medida que se aumenta a concentração do soluto em solução. O modelo assume que uma vez adsorvida, a molécula não está livre para se mover pela superfície do adsorvente ou interagir com outras moléculas.

Para a representação gráfica dos dados experimentais, a_1 é substituído por q_e/q_m , resultando na equação 4:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{equação 4})$$

onde q_m representa a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de adsorvente na condição extrema de equilíbrio e q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente em uma condição de equilíbrio qualquer, ambos em unidades de $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. O parâmetro K_L , que representa a constante do equilíbrio, está em $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

2.6.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (1906) foi proposto considerando que a adsorção ocorre em multicamadas, com interações entre moléculas adsorvidas. Ou seja, esse modelo não prevê uma condição de saturação, ao contrário, assume que conforme os sítios são preenchidos, maior é a capacidade de adsorção do material. A equação 5 representa o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (\text{equação 5})$$

onde K_F é a constante de Freundlich, em unidades de $\text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mg}^{(n-1)/n}$ e o expoente n é adimensional.

Pelo modelo de Freundlich, quanto mais próximo de 1 for o expoente n , maior a relação linear entre q_e e C_e e quanto mais próximo de 0, mais exponencial (com concavidade para cima) é o comportamento. Segundo Giles et al. (1960), um comportamento adsorptivo exponencial pode indicar uma maior afinidade entre as moléculas do adsorvente em relação à afinidade

destas com o material. Quanto maior for o valor de n ($n > 1$), a curva apresentará o comportamento mais próximo da saturação, aproximando-se da curva de Langmuir.

Inicialmente desenvolvida de forma empírica, posteriormente a equação de Freundlich foi justificada termodinamicamente por Zeldowitch, em 1935, onde o autor considera o fato de que há um declínio logarítmico no calor de adsorção com o aumento do grau de recobrimento dos sítios (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

2.6.1.3 Modelo de Redlich e Peterson

O modelo de Redlich e Peterson (1958) foi proposto baseado apenas na reformulação matemática das equações de Langmuir e Freundlich, onde os autores citam que a primeira não corresponde muito bem a sistemas mais concentrados e a segunda não se ajusta de forma satisfatória a sistemas diluídos. Portanto, apenas com a introdução de um parâmetro a mais, os autores chegam a um modelo que pode ser aplicado a amplas faixas de concentração. Esse modelo está representado pela equação 6.

$$q_e = \frac{q_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta} \quad (\text{equação 6})$$

onde q_{RP} (em unidades de $L \cdot g^{-1}$), K_{RP} (em $L^\beta \cdot mg^{-\beta}$) e β são constantes do modelo de Redlich e Peterson. A constante β é chamada de constante de heterogeneidade e varia de 0 a 1.

Quanto mais próximo da unidade for o expoente β , menos heterogênea é a superfície de adsorção, aproximando a equação ao modelo de Langmuir.

Para $C_e \gg 1$ (concentrações elevadas), a equação fica reduzida à de Freundlich, conforme equação 7:

$$q_e = \frac{q_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta} = \left(\frac{q_{RP}}{K_{RP}} \right) C_e^{1-\beta} \quad (\text{equação 7})$$

Para $C_e \ll 1$ (concentrações muito diluídas) a equação de Redlich e Peterson fica reduzida à de Langmuir quando extrapolada aos limites inferiores de concentração ou, à equação de Henry (equação 8):

$$q_e = \frac{q_{RP} C_e}{1} \quad (\text{equação 8})$$

Estas simplificações conferem consistência ao modelo proposto por Redlich e Peterson, pois segundo Levan e Carta (2008), a análise termodinâmica da adsorção requer que as

equações das isotermas sejam reduzidas à forma linear quando levadas aos limites inferiores de concentração, em conformidade com a região da Lei de Henry.

2.6.2 Estudo Termodinâmico

O estudo termodinâmico possibilita obter informações sobre a espontaneidade e ainda, sobre a intensidade da natureza da sorção, através do conhecimento da energia envolvida na interação das espécies.

2.6.2.1 Constante de Equilíbrio Termodinâmico (K_0)

A influência da concentração na posição do equilíbrio químico é convenientemente descrita em termos quantitativos por uma expressão da constante de equilíbrio (K_0). O conhecimento de K_0 é muito importante na área de reações químicas, porque permite prever a direção e a extensão de uma reação. Considerando a reação representada pela equação 9:



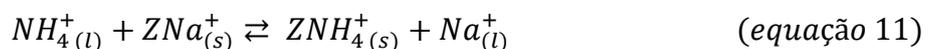
A expressão para cálculo de K_0 , que tem origem na termodinâmica, é então representada pela equação 10 (SKOOG et al., 2014):

$$K_0 = \frac{[a_C]^c [a_D]^d}{[a_A]^a [a_B]^b} = \frac{[\gamma_C \cdot C_C]^c [\gamma_D \cdot C_D]^d}{[\gamma_A \cdot C_A]^a [\gamma_B \cdot C_B]^b} \quad (\text{equação 10})$$

onde:

- A, B, C e D são as espécies envolvidas na reação;
- a_A, a_B, a_C e a_D são as atividade de cada espécie;
- a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos da reação;
- $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$ e γ_D são os coeficiente de atividade;
- C_A, C_B, C_C e C_D são as concentrações molares das espécies.

A quantificação de C_A, C_B, C_C e C_D no caso de um processo de adsorção é dificultada pelo fato de que as espécies oscilam entre fase adsorvida (s) e fase fluida (l), conforme demonstra a equação 11 (exemplificada para adsorção de NH_4^+ em uma zeólita sódica):



A equação 10 aplicada à adsorção do íon amônio, como representada na equação 11, fica na seguinte forma:

$$K_0 = \frac{[\gamma_{ZNH_4^+} \cdot ZNH_4^+][\gamma_{Na^+} \cdot Na^+]}{[\gamma_{NH_4^+} \cdot NH_4^+][\gamma_{ZNa^+} \cdot ZNa^+]} \quad (\text{equação 12})$$

onde as espécies *A*, *B*, *C* e *D* estão representadas por NH_4^+ , ZNa^+ , ZNH_4^+ e Na^+ , respectivamente.

Na equação 12 os coeficientes estequiométricos são todos iguais a 1, por tratar-se de íons sódio e amônio, que possuem cargas de mesmo valor.

Devido à dificuldade na quantificação das concentrações das espécies, quando aderidas ao adsorvente (em estado sólido) e dos coeficientes de atividade, para determinação da constante de equilíbrio (K_0) é necessário recorrer a referências onde a estimativa do parâmetro é feita sob algumas considerações. Estas considerações diferem no embasamento teórico, no entanto, deveriam levar à obtenção dos mesmos valores, ou pelo menos da mesma ordem de grandeza.

Existem basicamente três considerações envolvidas na estimativa de K_0 , que instigam questionamentos e levam às aproximações, que são reproduzidas no valor resultante de K_0 :

- 1º) desprezar ou não o valor de γ , que tende a 1, no caso de “diluições infinitas” (C_e tendendo a zero);
- 2º) considerar se a constante K_0 é função somente da temperatura ou também da força iônica da solução;
- 3º) considerar que a concentração de ZNH_4^+ e ZNa^+ está em unidade de quantidade mássica adsorvida por unidade de volume de solvente *em solução* ou, por unidade de volume de solvente *em contato com a superfície do adsorvente*.

Kallay et al. (2006) citam que desconsiderar a variação no valor de γ no caso de diluições não infinitas, por exemplo, pode levar a divergências da ordem de 10^6 no valor de K_0 .

Na sequência são revistos os métodos mais comumente utilizados para estimativa de K_0 , e que apresentam certa coerência nas suas formulações. É válido ressaltar que em uma série de referências são encontradas aproximações para o cálculo de K_0 sem consistência alguma. Como por exemplo, o cálculo apresentado pelos autores Khan e Singh (1987), que utilizaram de forma equivocada a formulação inicialmente proposta por Biggar e Cheung (1973), isto é, consideraram q_e tendendo a zero ao invés de C_e , para aplicar a condição de diluição infinita.

Esse erro se perpetuou, sendo encontrado em um vasto número de publicações da área de adsorção (RAJI e ANIRUDHAN, 1998; LYUBCHIK et al., 2004; SCHNEIDER et al., 2007; PICCIN et al., 2011; SALTALI et al., 2007).

Análise termodinâmica de Biggar e Cheung

Segundo Biggar e Cheung (1973), a concentração do composto adsorvido (C_C) deve ser expressa em unidade de quantidade mássica de adsorbato por unidade de volume de solvente em contato com a superfície do adsorvente. Além disso, o equacionamento foi desenvolvido considerando somente uma espécie envolvida no mecanismo, isto é, as espécies representadas por B e D nas equações 9 a 12 não entram na estimativa de K_0 .

Para quantificar C_C em unidades de quantidade mássica de adsorbato por unidade de volume de solvente em contato com a superfície do adsorvente, os autores propõem o seguinte cálculo, representado na equação 13:

$$C_C = \frac{S \cdot N \cdot D \cdot q_e}{P \cdot A} \quad (\text{equação 13})$$

onde:

- S representa a seção transversal da molécula do solvente ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$);
- N é o nº Avogadro ($\text{moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- D representa a densidade da água ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);
- q_e representa a quantidade adsorvida de soluto no adsorvente;
- P é a massa molar da água ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- A representa a área superficial específica do adsorvente ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de zeólita).

Tendo feito a estimativa de C_C , os autores então propõem que seja calculado K_0 para cada ponto de equilíbrio da faixa de concentração avaliada, através da expressão representada pela equação 14.

$$K_0 = \frac{a_C}{a_A} = \frac{\gamma_C}{\gamma_A} \cdot \frac{C_C}{C_A} \quad (\text{equação 14})$$

A fim de desprezar o valor de γ (considerando-o igual a 1 na equação), os autores sugerem a extrapolação gráfica dos valores encontrados da curva obtida de $K_0 (=C_C/C_A)$ versus C_A para C_A tendendo a zero (situação de “diluição infinita”), conforme representada na equação 15.

$$\lim_{C_A \rightarrow 0} \frac{C_C}{C_A} = \frac{a_C}{a_A} = K_0 \quad (\text{equação 15})$$

A equação 15 proposta por Biggar e Cheung (1973) é corretamente descrita no texto do artigo publicado, porém apresenta um erro de digitação na equação ilustrada (onde tem $C_C \rightarrow 0$, deveria ser $C_A \rightarrow 0$, de acordo com o que os autores supõem). Este fato foi o que possivelmente gerou o erro no trabalho dos autores Khan e Singh (1987).

Análise termodinâmica por K_L

Os autores Zhao et al. (2010) e Zhang et al. (2011^b), em estudos de remoção de íon amônio com zeólitas, utilizam K_L para estimar K_0 , baseando-se na formulação da equação de Langmuir. Por este método, a constante K_L é, em alguns casos, transformada da unidade em que normalmente se encontra, em $L \cdot mg^{-1}$ ou $L \cdot g^{-1}$ para unidade de $L \cdot mol^{-1}$.

Este método, extensivamente utilizado por pesquisadores da área de adsorção, deve ser aplicado somente a casos de diluição infinita, pois desconsidera o coeficiente de atividade γ . Entretanto, a partir desta consideração, outro questionamento passa a ser colocado: até que faixa de concentração deve ser considerada a “diluição infinita” de um sistema?

Segundo Kallay et al. (2006), um método simples de se determinar o limite da diluição infinita de um sistema, consiste em analisar a partir de qual concentração, se observa o efeito do pH no comportamento de equilíbrio do sistema. Sendo assim, até o ponto em que não se verificou mudança nos valores de q_e em função do pH, pode-se considerar que o sistema se comporta como “diluição infinita”.

Além da distorção no valor K_0 , atribuída ao se desprezar o coeficiente de atividade, outro fator que favorece a não aplicabilidade do K_L é que o modelo de Langmuir foi formulado com base na adsorção de espécies gasosas e com interação de uma espécie somente com a superfície do adsorvente, conforme expressão representada pela equação 16.



Cada caso deve ser analisado separadamente quanto às espécies envolvidas no equilíbrio. No caso de uma troca iônica, por exemplo, tem-se o envolvimento de mais de uma espécie adsorvendo e desorvendo da superfície, conforme apresentado na equação 11, tornando a abordagem mais complexa.

Análise termodinâmica de Zheng

Zheng et al. (2008) utilizam somente os compostos em solução para o cálculo de K_0 e desprezam o coeficiente de atividade (ZNH_4^+ e ZNa^+ da equação 12 são desconsiderados). A equação 12 com base nas considerações propostas por Zheng é, então, escrita como:

$$K_0 = \frac{[Na^+]_{final}}{[NH_4^+]_{final}} = \frac{[NH_4^+]_{inicial} - [NH_4^+]_{final}}{[NH_4^+]_{final}} \quad (\text{equação 17})$$

Por este método admite-se a obtenção de mais de um valor de K_0 para cada temperatura, ou seja, cada ponto da curva de equilíbrio q_e versus C_e gera um valor de K_0 . Em sua publicação, os autores calculam ΔH^0 e ΔS^0 para o valor de K_0 estimado na condição de concentração (C_e) de $80 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, mas não explicam porque escolheram este valor específico de concentração.

Este método seria mais consistente se fosse acrescentada a teoria da extrapolação de Biggar aos valores de K_0 , de forma que se obtivesse um valor somente para cada temperatura, na condição de infinita diluição, ou seja, C_e tendendo a zero.

Análise termodinâmica de Gaines e Thomas

No livro publicado por Dyer (2007) é apresentada uma metodologia distinta para o cálculo de K_0 , baseada no trabalho de Gaines e Thomas (1953), intitulado “Estudos de Adsorção em Minerais: Uma Formulação da Termodinâmica da Adsorção por Troca Iônica”. Em sua publicação, Gaines e Thomas relatam a necessidade que havia, naquele momento, em encontrar uma formulação do equilíbrio químico que fosse aplicável a sistemas com trocadores iônicos em contato com soluções e que fosse rigorosa às formulações termodinâmicas, ou seja, derivada apenas de equações baseadas na termodinâmica.

A metodologia também pode ser encontrada em outras publicações da área de termodinâmica aplicada à troca iônica em soluções (DYER e EMMS, 2005; LEVAN e CARTA, 2008; WANG et al., 2008).

O desenvolvimento das equações para a obtenção de uma expressão, onde os termos sejam de fácil medida na prática, parte da expressão para a constante de equilíbrio K_0 como apresentada na equação 10. A equação final obtida é representada pela equação 18:

$$K_0 = \frac{[N_A \cdot f_A]^{Z_B} [M_B \cdot \gamma_B]^{Z_A}}{[N_B \cdot f_B]^{Z_A} [M_A \cdot \gamma_A]^{Z_B}} \quad (\text{equação 18})$$

onde f_A e f_B são os coeficientes de atividade dos componentes A e B na fase sólida, e γ_A e γ_B são os coeficientes de atividade dos componentes A e B na fase líquida, respectivamente. M é a concentração molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e N a quantidade molar por unidade de massa da fase sólida ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Os autores utilizam uma abordagem termodinâmica da teoria do equilíbrio químico formulado por Gibbs e aplicam a equação de Gibbs-Duhem para a fase sólida tornando possível a determinação dos coeficientes f^s , resultando na expressão para o cálculo de K_0 representada pela equação 19:

$$\ln K_0 = (Z_A - Z_B) + \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z \quad (\text{equação 19})$$

onde Z_A e Z_B são as cargas dos íons envolvidos na troca iônica, K_C é o coeficiente de Kielland, dado por:

$$K_C = \frac{A_Z(1 - A_S)}{(1 - A_Z)A_S} \quad (\text{equação 20})$$

onde A_S e A_Z representam a quantidade adsorvida em relação à capacidade total de adsorção e a concentração de equilíbrio em relação à concentração inicial, respectivamente. A_S e A_Z são obtidas através das equações 21 e 22:

$$A_S = \frac{C_e}{C_0} \quad (\text{equação 21})$$

$$A_Z = \frac{q_e}{q_{\text{máx}}} \quad (\text{equação 22})$$

onde:

- C_0 e C_e representam as concentrações de soluto inicial e na condição de equilíbrio, respectivamente;
- q_e e $q_{\text{máx}}$ são a capacidade adsorvida no equilíbrio e a capacidade máxima adsorvida no equilíbrio ($\text{mg NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente.

Como Z_A e Z_B são iguais para o caso de íon amônio e íons Na^+ , a equação 19 pode ser simplificada como:

$$\ln K_0 = \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z \quad (\text{equação 23})$$

2.6.2.2 Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS)

A partir do conhecimento de K_0 , os parâmetros termodinâmicos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) são estimados utilizando-se as equações:

$$\Delta G = -R.T.\ln K_0 \quad (\text{equação 24})$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (\text{equação 25})$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta em Kelvin (K).

Os valores ΔH e ΔS são os coeficientes linear e angular da reta obtida de ΔG versus a temperatura, respectivamente.

A energia envolvida na adsorção que acontece no sistema zeólita-íon amônio é avaliada e comparada, por vários autores, através do valor resultante de ΔG (ZHENG et al., 2008; UGURLU e KARAOGLU, 2011; ZHAO et al., 2010; SALTALI et al., 2007). Em todos os casos, os autores citam que para valores maiores que $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (de -20 a $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) tem-se processo com fraca energia envolvida, o que caracteriza um processo de adsorção física. Em contrapartida, quando se obtém valores maiores e negativos de ΔG , pode-se caracterizar o processo como sendo de natureza química, pois a energia específica de interação entre as espécies é maior.

Segundo Adamson (1982) o calor envolvido na adsorção deve ser relacionado à energia de condensação da molécula (adsorvato). Ou seja, se a energia livre do sistema é significativamente maior que a energia de condensação do adsorvato, então deve ser considerada adsorção química e se for próxima ou menor que a energia de condensação pode-se considerar adsorção física.

Através de uma consulta em gráficos de propriedades termodinâmicas para o NH_3 , calculou-se a energia de condensação da molécula, resultando em $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a temperatura de 20°C e $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para 40°C (LEVAN e CARTA, 2008).

A variação na entropia informa sobre o aumento ou diminuição no grau de desordem após ocorrido o processo de adsorção. O grau de desordem irá aumentar ou diminuir, para valores de $\Delta S > 0$ ou para valores $\Delta S < 0$, respectivamente. A variação na entropia é também associada à espontaneidade do processo. Processos com $\Delta S > 0$ são espontâneos, ou seja, ocorrem mais facilmente.

Já a entalpia informa se o processo é endotérmico ou exotérmico, também de acordo com o sinal obtido. Se o valor obtido for $\Delta H < 0$ o processo é exotérmico e se $\Delta H > 0$ é endotérmico.

2.6.3 Regeneração do Adsorvente

Um adsorvente, além da alta capacidade adsorptiva, deve apresentar também alta capacidade de regeneração, possibilitando seu reuso. Se o adsorvente não puder ser regenerado, o processo de adsorção acontece até a saturação do material, que deverá então ser disposto no meio ambiente ou necessitará da existência de algum outro processo que promova sua reutilização, o que inviabilizaria o processo. Por outro lado, se o material apresentar capacidade de regeneração baixa, será necessário um custo muito alto para a liberação (dessorção) do soluto de sua superfície, como por exemplo, o uso de altas temperaturas ou grandes volumes de soluções regenerativas. Ao usar um material com alta capacidade de regeneração, a etapa de dessorção pode envolver o uso de volumes pequenos de soluções regenerativas, ou até mesmo o mesmo volume de solução por várias etapas de dessorção.

Na aplicações práticas dos processos de adsorção, a disposição do adsorvente como resíduo não apresenta-se como uma alternativa do ponto de vista econômico e, portanto a etapa de regeneração é geralmente realizada *in situ* ou em um reator separado do adsorvedor. Na prática, a etapa de dessorção (ou regeneração) inclui um ou, mais usualmente, a combinação dos seguintes métodos (CRITTENDEN e THOMAS, 1998):

- aumento na temperatura;
- redução da pressão parcial;
- redução da concentração;
- uso de solução com alta afinidade pelo adsorvente;
- mudança no pH.

Novos estudos utilizando processos alternativos de regeneração têm sido desenvolvidos, como a regeneração por processo eletroquímico, extração supercrítica com CO_2 , irradiação de micro-ondas e inclusive regeneração microbiológica (ZANELLA, 2012).

Por tratar-se de trocadores iônicos, as zeólitas são facilmente regeneradas através do uso de uma corrente contendo espécies com alta afinidade pelo adsorvente, como íons K^+ , Na^+ . Os resultados encontrados até aqui indicam que o uso de sistemas que envolvam gasto energético (mudança de pressão e temperatura) para regeneração de zeólitas é impraticável, devido aos altos índices de regeneração atingidos quando se utilizam soluções de NaCl ou NaOH.

Deve-se ressaltar que mesmo que a dessorção do soluto seja conseguida facilmente com o uso de altas temperaturas, como por exemplo no caso do íon amônio, o componente passará para a fase gasosa na forma de NH_3 e por ser um componente que não pode ser emitido para a atmosfera, o mesmo deverá ser submetido a uma etapa de lavagem de gases, para solubilizá-lo novamente, exigindo mais energia e equipamentos do que a regeneração por solvente.

Além disso, os processos citados, como o eletroquímico, por micro-ondas ou microbiológico têm a função da dessorção (ou decomposição) do adsorvato, mas seria necessária uma etapa adicional para restabelecer a forma sódica da zeólita.

Li et al. (2011) estudaram três diferentes métodos para regeneração de zeólita natural modificada utilizada na remoção de íon amônio em leito fixo: por temperatura em forno a $200\text{ }^\circ\text{C}$, tratamento ácido com solução $1,0\text{ M HCl}$ ou tratamento com solução de $NaCl\ 2,0\text{ M}$. Os autores concluíram que a solução NaCl foi o tratamento mais efetivo, atingindo $96,7\%$ de regeneração após 3 ciclos de regeneração/sorção.

Leyva-Ramos et al. (2004) investigaram a regeneração de zeólita natural saturada com íons amônio, utilizando soluções 1% de NaCl e de KCl. Os autores concluíram que devido ao fato da zeólita ser mais seletiva a íons K^+ do que NH_4^+ , a dessorção de NH_4^+ ocorre de forma mais eficiente, porém a regeneração do material é reduzida, visto que os íons K^+ não dessorvem tão facilmente quanto os Na^+ , reduzindo assim a capacidade de adsorção a cada ciclo.

Alshameri et al. (2014) realizaram um estudo de ativação de zeólita clinoptilolita (zeólita não estava na forma sódica) utilizando solução NaCl e variando os parâmetros tempo, concentração de adsorvente e temperatura. Entretanto, a ativação difere da regeneração pelo fato de que no primeiro, não existem íons amônio dessorvendo, o que provavelmente irá aumentar o tempo necessário para atingir uma ótima regeneração.

Existem poucos estudos na literatura que tratam da regeneração de zeólitas em batelada onde os parâmetros tempo e concentração molar da solução NaCl são avaliados quanto ao efeito na regeneração de zeólitas após sucessivos ciclos de regeneração/sorção. Além disso, não foram encontrados até o presente momento, estudos que reutilizem a solução de regeneração sucessivas vezes, com o objetivo de reduzir o seu consumo.

Malekian et al. (2011), por exemplo, avaliaram o efeito dos parâmetros tempo (10 a 300 minutos) e molaridade de NaCl (0,03 a 0,3 mol·L⁻¹) na dessorção da zeólita, através da análise da concentração de íons NH₄⁺ na solução. O objetivo principal do estudo foi estabelecer a cinética da dessorção e, portanto, os autores não realizaram ciclos de regeneração para verificar se a capacidade de adsorção do material sofreu alteração. Embora os autores tenham conseguido até 73 % de dessorção do íon amônio (para NaCl de 0,3 mol·L⁻¹), somente a medida da capacidade de adsorção (q_e) da zeólita após a dessorção, pode indicar se o processo foi satisfatório. Isto se deve ao fato de que cada zeólita possui uma resistência física característica, alterando ou não a sua estrutura (como a abertura e/ou fechamento de poros, por exemplo) após sucessivos ciclos.

2.7 Qualidade do Ajuste dos Modelos

Após obtenção dos dados experimentais, para encontrar uma função que represente as observações feitas, geralmente recorre-se a um ajuste a modelos prontos, procedimento feito através da minimização de funções erro. Em seguida, para a seleção do melhor modelo, é feita uma análise de parâmetros estatísticos e, baseado no modelo selecionado, informações a respeito dos mecanismos envolvidos no sistema podem ser obtidas.

Pelo fato de prover informações de tal importância a respeito do sistema e de seu modelo representativo, deve-se estudar de forma criteriosa a escolha do parâmetro estatístico a ser considerado na seleção do modelo.

2.7.1 Soma dos Quadrados dos Erros (SQE)

O método de estimativa de SQE é representado matematicamente pela equação 26:

$$SQE = (Q_{e,calc} - Q_{e,exp})^2 \quad (\text{equação 26})$$

onde $Q_{e,calc}$ representa o valor da variável dependente estimada pelo modelo e $Q_{e,exp}$ é o valor da mesma obtida experimentalmente.

Ainda que extensivamente utilizada, esta função erro apresenta uma falha pertinente no que se refere aos parâmetros encontrados. Segundo Gimbert et al. (2008), os parâmetros do modelo obtidos através da minimização desta função erro apresentarão um melhor ajuste para os valores mais elevados da variável independente. Isto ocorre porque a magnitude dos erros irá aumentar com o aumento da variável, fazendo com que a minimização do erro priorize o

ajuste aos maiores valores ao longo das iterações e conseqüentemente o modelo apresente uma tendência de se ajustar melhor aos maiores valores.

2.7.2 Coeficiente de Determinação (R^2)

O coeficiente de determinação é a ferramenta mais comumente utilizada na análise do ajuste dos dados. Seu valor pode variar de 0 a 1 e quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor será o ajuste. Matematicamente, R^2 é definido como representado na equação 27:

$$R^2 = 1 - \frac{SQE}{SS_{tot}} \quad (\text{equação 27})$$

onde SS_{tot} é o somatório dos quadrados das diferenças entre cada ponto e a média de todos os pontos.

Segundo El-Khaiary e Malash (2011), apesar da aparente simplicidade em aplicar e interpretar o valor de R^2 (calcular e escolher o modelo de maior R^2) o seu uso nem sempre é viável para se avaliar a qualidade do ajuste e comparar modelos. As justificativas mais óbvias, colocadas pelos autores, para este fato são:

- R^2 é sensível a dados extremos, perdendo a confiabilidade na indicação da qualidade do ajuste. Isto pode se intensificar ainda mais quando é feita a linearização do modelo, pois esta faz com que pontos extremos desapareçam ou novos pontos extremos surjam, alterando o valor de R^2 ;
- R^2 é influenciado pela faixa da variável independente, ou seja, R^2 aumenta quando a faixa da variável independente aumenta e diminui quando a faixa diminui;
- R^2 pode ser artificialmente aumentado através da inserção de mais parâmetros ao modelo, isto é, R^2 aumenta diminuindo-se os graus de liberdade, sendo assim, o modelo com maior número de parâmetros será o de melhor ajuste.

2.7.3 Coeficiente de Determinação Ajustado (AR^2)

A inclusão de inúmeros parâmetros, mesmo que tenham pouco poder explicativo sobre a variável dependente, aumentarão o valor de R^2 . Isto incentiva a inclusão indiscriminada de parâmetros, prejudicando o princípio da parcimônia. Para combater esta tendência, pode-se usar

uma medida alternativa do coeficiente de determinação (MITTLBOCK, 2002). Trata-se do R^2 ajustado (AR^2) conforme equação 28:

$$AR^2 = 1 - \left[\frac{n-1}{n-k-1} (1-R^2) \right] \quad (\text{equação 28})$$

onde k representa o número de parâmetros e n representa o número de amostras.

Percebe-se que a inclusão de mais parâmetros prejudica o valor AR^2 , porque aumenta k uma unidade, sem aumentar substancialmente o R^2 .

O coeficiente de determinação ajustado é um método de análise, assim como o AIC , que leva em consideração o número de amostras e número de parâmetros, sendo assim útil para comparação entre modelos.

2.7.4 Critério de Informação de Akaike (AIC)

O Critério de Informação de Akaike (AIC) foi primeiramente desenvolvido por Hirotugu Akaike (1974) e atualmente consiste em um método estatístico bem reconhecido para a comparação entre modelos, sendo representado pela seguinte equação 29:

$$AIC = -n \cdot \ln \left(\frac{SQE}{n} \right) + 2 \cdot k \quad (\text{equação 29})$$

O Critério de Informação de Akaike Corrigido (AIC_C), desenvolvido para amostras de pequeno tamanho ($n/p < 40$) por Sugiura (1978) e posteriormente aprimorado por Hurvich e Tsai (1989), pode ser representado pela equação 30:

$$AIC_C = -n \cdot \ln \left(\frac{SQE}{n} \right) + 2 \cdot k + \left[\frac{2k(k+1)}{n-k-1} \right] \quad (\text{equação 30})$$

Na equação 30 o primeiro termo fornece uma medida da tendência ou imprecisão do modelo quando utilizados os parâmetros do modelo que melhor minimizam a função erro. Enquanto o segundo e terceiro termos servem como uma penalidade para a falta de consistência do modelo ou, uma compensação para o desvio no primeiro termo quando mais parâmetros são incluídos no modelo. Pelo fato de AIC_C ser uma soma de termos onde são penalizados o desvio e a incerteza resultantes do ajuste ao modelo, os menores valores de AIC_C correspondem aos modelos que se ajustam aos dados de forma mais parcimoniosa (WANG, 2012).

El-Khaiary e Malash (2011) demonstraram que, através do AIC_C , é possível comparar modelos com diferentes números de parâmetros de forma mais adequada. Os autores obtiveram valores de R^2 e SQE que indicam melhor ajuste para o modelo de Redlich-Peterson enquanto

que os valores de AIC_C foram melhores para Langmuir, conforme exposto na Tabela 4. Isto comprova que o AIC_C é sensível ao número de parâmetros de um modelo.

Tabela 4 – Parâmetros estatísticos obtidos por El-Khaiary e Malash.

ISOTERMA	PARÂMETRO ESTATÍSTICO		
	R^2	SQE	AIC_C
Langmuir	0,993	3,20	1,521
Redlich-Peterson	0,995	2,34	6,330

Fonte: Adaptado de El-Khaiary e Malash (2011).

Ainda, segundo Akpa e Unuabonah (2011), em um trabalho utilizando bentonitas para remoção de íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , os autores concluem que o critério de Akaike mostrou-se o mais adequado entre as funções erro avaliadas (função erro híbrida, erro relativo médio, desvio padrão percentual de Marquardt e soma dos erros absolutos – comumente abreviadas por HYBRID, ARE, MPSD e EABS, respectivamente) na indicação do ajuste dos seguintes modelos: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Fritz-Schlunder-3 parâmetros e Fritz-Schlunder-4 parâmetros, devido a maior sensibilidade de AIC_C quanto aos desvios dos modelos e ao número de parâmetros.

Wang (2012), após utilizar as funções erros, Chi-quadrado (X^2), desvio padrão percentual de Marquardt e critério de informação de Akaike corrigido (AIC_C) na modelagem da adsorção de corantes em carvão ativado, também constatou que o melhor parâmetro na comparação de modelos cinéticos de diferentes ordens de reação, é o AIC_C .

2.8 Considerações Finais do Capítulo

Através da revisão bibliográfica foi evidenciada a importância do estudo de aplicação de zeólitas naturais na remoção de íon amônio de efluentes, uma vez que as zeólitas apresentam alta afinidade pelo íon e boas perspectivas para a dessorção e consequente regeneração, com o uso de soluções salinas. No que se refere ao estudo termodinâmico do processo de adsorção do íon amônio com o uso de zeólitas, não foram encontrados trabalhos onde tenha sido feita uma análise aprofundada das teorias propostas para estimativa dos parâmetros termodinâmicos importantes como K_0 , ΔH , ΔG e ΔS , e nem um comparativo dos dados obtidos aplicando-se cada uma das teorias, para então apontar qual o método mais adequado à situação. Também foi

verificado que são poucos os trabalhos publicados sobre regeneração de zeólitas e que, até o presente momento, nenhum experimento de regeneração de zeólitas foi feito onde a capacidade regenerativa da mesma é analisada através de sucessivos ciclos de adsorção-dessorção com o reuso da solução salina utilizada.

Em relação à revisão bibliográfica sobre síntese de zeólitas, ficou claro que o emprego de resíduos alternativos como fonte de Al e Si no processo de síntese é uma proposta viável técnica e economicamente, pois reduz o impacto com a exploração de recursos naturais (zeólitas) e com a questão dos resíduos de outros processos. Unindo-se à esta constatação, tem-se o rejeito do beneficiamento do carvão, que apresenta-se como um problema econômico e ambiental às empresas mineradoras mas que ao mesmo tempo, apresenta potencial na aplicação da síntese de zeólitas, por apresentar altos teores de Si e Al. Até o presente momento, não foram encontrados estudos publicados onde o emprego do rejeito do beneficiamento do carvão foi avaliado na síntese de zeólitas e, portanto, tem-se uma oportunidade de se realizar um estudo inédito e de alta relevância econômica e ambiental.

Com a revisão bibliográfica, foi possível observar que não existem estudos onde é feito um comparativo entre zeólitas naturais e zeólitas sintetizadas a partir de resíduos na adsorção de íon amônio, sob as mesmas condições experimentais. Isto pode ser explicado pelo fato de que os estudos de síntese consomem bastante tempo e resultam em dados suficientes para uma única publicação, onde o foco é a obtenção e caracterização do material. Entretanto, a comparação do desempenho das zeólitas naturais e sintetizadas a partir de resíduos seria importante para a definição do tipo mais adequado de material para aplicar como adsorvente no tratamento de efluentes contaminados com íon amônio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos primeiramente os materiais (reagentes e equipamentos) utilizados nos experimentos, separados por tipo de estudo: adsorção e síntese. Em um segundo momento, são apresentados os métodos utilizados em cada estudo.

3.1 Materiais

3.1.1 Estudos de Adsorção

Todos os estudos de adsorção (de equilíbrio, termodinâmico e de regeneração) foram realizados utilizando água destilada e deionizada como solvente. Na produção do efluente sintético do íon amônio foi utilizado sulfato de amônio $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ (marca Dinâmica, pureza 99 %) e na produção da solução para regeneração da zeólita foi utilizado NaCl (marca Química Moderna, pureza 99,5%). Para correção do pH das soluções durante a execução dos experimentos, utilizou-se solução de HCl (marca Fmaia, concentração 36,5 - 38%).

A zeólita comercial utilizada foi fornecida pela empresa Celta Brasil, com o nome de Watercel ZS e trata-se da clinoptilolita, que depois de extraída de depósitos naturais localizados em Cuba, passa por um tratamento com solução NaCl, feito pela empresa que a comercializa, para adquirir a forma sódica. A Na-clinoptilolita apresenta granulometria de 0,4 a 1,0 mm, massa específica de $0,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e CTC de $1,5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$. Na Figura 5 está apresentada uma fotografia da zeólita utilizada nos experimentos.

Para as práticas de adsorção e dessorção foram utilizados frascos de vidro do tipo erlenmeyer, graduados até 50 mL. Como materiais auxiliares utilizou-se pipetadores automáticos, cubetas de quartzo para espectroscopia, além de espátulas, bastões de agitação magnética e vidrarias em geral.

Figura 5 – Imagem da zeólita natural comercial utilizada no presente estudo.



Fonte: Site da web <http://www.sjzminig.com>. Acesso em: 06/outubro de 2013.

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos: um banho termostatzado com agitação (modelo Q226M2, marca Quimis) para promover o contato entre solução e adsorvente; um pHmetro (marca Digimed modelo DM-22) para monitoramento do pH; estufa para secagem dos reagentes (modelo A3 da marca DeLeo) e seringa de plástico acoplada a um suporte do tipo *holder* contendo membrana de 0,45 μm de tamanho de poro nominal, para coleta e separação do sobrenadante ao final dos experimentos. Para análise quantitativa de NH_4^+ foi utilizado espectrofotômetro UV-vis modelo UV1600, marca Pró-Análise. A Figura 6 mostra o aparato utilizado para coleta e filtração das amostras ao final dos experimentos.

Figura 6 – Seringa acoplada a um suporte tipo *holder* contendo membrana.



3.1.2 Estudos de Síntese de Zeólitas

Para as práticas de síntese dos materiais zeolíticos foram utilizados os reagentes sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18\text{H}_2\text{O})$) (marca Synth, P.A.) e aluminato de sódio (NaAlO_2) (marca Sigma-Aldrich, P.A.), para compensação do teor de alumínio no meio reacional. Ainda, utilizou-se hidróxido de sódio (marca Synth, P.A.) para o preparo das soluções NaOH 3 M e 6 M.

Como fonte de Al e Si foi utilizado o rejeito RT (rejeito da extração e beneficiamento do carvão após tratamento para remoção da pirita), cuja composição mássica está apresentada na Tabela 5. O rejeito RT foi cedido por um grupo de pesquisa pertencente ao Programa de Pós Graduação da Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O rejeito RT é o produto gerado após submeter o rejeito da extração e beneficiamento do carvão ao processo de extração de pirita, processo este desenvolvido durante a elaboração da tese de doutorado de Filho (2014).

Tabela 5 – Resultado da análise de FRX para o rejeito RT.

Elemento	Si	Al	K	Fe	Zr	Sr	S	Perda ao fogo
Percentual mássico (%)	50,3	22,7	5,8	3,9	3,2	1,2	1,2	11,7

Fonte: Adaptado de Weiler et al. (2014).

Como equipamentos para síntese das zeólitas, foram utilizados: frascos em vidro borossilicato (Schott, 250 mL) e estufa para reação de síntese; centrífuga para separação do material sólido resultante e agitador magnético.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização dos Materiais

Todas as técnicas de caracterização dos materiais, exceto a capacidade de troca catiônica (CTC), foram feitas em laboratórios das dependências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a descrição de seus fundamentos foi apresentada no item 2.2. A análise da CTC foi realizada somente para a zeólita comercial clinoptilolita, pela empresa que a forneceu, a Celta

Brasil. A metodologia e os procedimentos executados para a análise da CTC não foram informados pela empresa.

3.2.1.1 *Potencial Zeta (PZ)*

Para a medida do PZ das amostras utilizou-se o equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS com células capilares. Para o preparo das amostras, coletou-se aproximadamente 25 mg do material, adicionou-se água deionizada e em seguida colocou-se a amostra em banho de ultrassom para completa dispersão dos particulados. Depois de decorridos aproximadamente 10 minutos, retirou-se uma amostra do sobrenadante e adicionou-se na célula de leitura do analisador de potencial zeta, obtendo-se assim os valores do potencial zeta expressos em mV (milivolts).

3.2.1.2 *Porosimetria de Nitrogênio (BET)*

Para análise da porosimetria de nitrogênio, uma quantidade equivalente a 100 mg de cada amostra era previamente degaseificada, submetendo-se a uma pressão de 10-2 mbar e 120°C por 12 h. As isotermas de absorção e dessorção de nitrogênio foram medidas na temperatura de -196 °C em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics. As áreas específicas ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) foram determinadas na faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,05 a 0,35, onde P representa a pressão do N_2 aplicada e P_0 é a pressão de saturação do N_2 a -196 °C.

3.2.1.3 *Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX)*

Para a realização das análises de FRX utilizou-se espectrofotômetro modelo XRF-1180 da marca Shimadzu. No preparo das amostras, pesou-se 3 g e adicionou-se 3 g de ácido bórico. Estes materiais foram homogeneizados e cominuídos manualmente com auxílio de graal e pistilo. Após, foi realizada a conformação do material na forma de um disco circular de aproximadamente 4 cm de diâmetro, com auxílio de uma prensa uniaxial de 40 MPa. A amostra foi então levada ao aparelho de FRX, onde foram feitas as leituras.

3.2.1.4 *Difração de Raios X (DRX)*

As análises de DRX foram feitas em difratômetro de Raios X marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo rotativo de cobre. O equipamento foi operado a 40 kV e 40 mA. Foram utilizados intervalos de ângulos de 5 a 75°

(2θ), com fendas de divergência e anti-espalhamento de $1/2^\circ$ e máscara de 10 mm. Passo utilizado foi de $0,05^\circ/s$ e radiação Cu $K\alpha$ (1,54060 Å). Nos casos onde após a síntese, houve formação de grânulos, o material foi macerado para obtenção de pó fino, adequado para a análise de DRX ($< 1\text{mm}$).

3.2.1.5 *Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersa (MEV-EDS)*

Inicialmente, para o preparo da amostra, depositou-se uma pequena quantidade do material sólido em uma fita dupla face colada em um porta amostra de alumínio (stub), e em seguida foi feita a metalização com ouro. Após a metalização, a amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura acoplado com o espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800 operando em 20 kV no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Para fins de comparação, todas as fotomicrografias que constam no presente trabalho foram feitas com magnificação de 6.000 vezes.

3.2.1.6 *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier em equipamento Shimadzu IR Prestige 21, com intervalo de espectro de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} . As pastilhas de KBr foram feitas utilizando-se aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr. A partir da localização das bandas dos espectros, os grupos funcionais das amostras foram identificados.

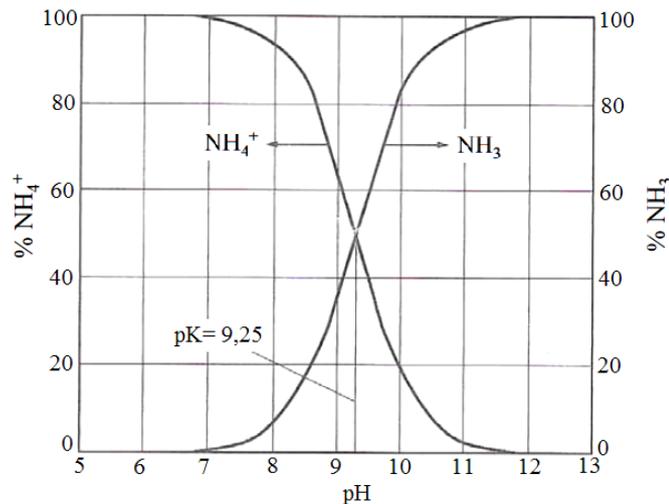
3.2.2 Experimentos de Adsorção

A Na-clinoptilolita cedida pela Celta Brasil foi peneirada em laboratório, para que a faixa granulométrica para a realização deste estudo ficasse mais estreita e para remoção do pó, presente em grande quantidade no material comercial. A faixa granulométrica selecionada foi de 0,7 a 1,0 mm.

Os experimentos de adsorção foram realizados da seguinte maneira: os frascos erlenmeyer eram preenchidos com 40 mL de solução $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ e em seguida adicionava-se a quantidade necessária de zeólita. Neste momento, se fazia uma leitura do pH inicial e então a amostra era fechada com tampa contendo fita veda-rosca para evitar a entrada da água do banho. A amostra era então imersa até que o nível da água do banho ultrapassasse o nível da solução

contida no erlenmeyer e com isso, iniciava-se a contagem do tempo de adsorção. Caso o pH inicial lido não estivesse em $5,5 \pm 0,5$, era feita correção do pH com solução de HCl. Esta faixa de pH foi adotada devido à estabilização da amônia na forma de íon NH_4^+ no meio aquoso, segundo o citado por Metcalf & Eddy (2003). Na Figura 7 está apresentado um gráfico que relaciona os percentuais de amônia livre e de íon amônio em função do pH da solução.

Figura 7 – Porcentagem de amônia livre (NH_3) e íon amônio (NH_4^+) em função do pH.



Fonte: Metcalf & Eddy, 2003.

Vale ressaltar que valores maiores de remoção são obtidos para pH mais altos, devido à competição do H^+ com os íons amônio em pH baixos; contudo, o pH não pode ultrapassar o valor de 7, onde NH_4^+ passa gradualmente a sua forma NH_3 , (Figura 7) (ALSHAMERI et al., 2014; UGURLU e KARAOGLU, 2011; ZHAO et al., 2010 e ZHANG et al., 2011^b). No presente estudo, foi estipulado o valor de pH igual a 5,5, cuja aferição era feita inicialmente e após decorridos 1,5 h de adsorção.

Ao final de cada experimento, as soluções eram coletadas e filtradas com auxílio de seringa acoplada à membrana, depois as alíquotas eram diluídas e analisadas para NH_4^+ através de método colorimétrico (APHA et al., 1992).

Todos os experimentos foram feitos em duplicata e os resultados considerados válidos foram os que apresentaram diferença menor que 5 % entre os valores observados. Então, para duas observações, por exemplo, n_1 e n_2 , foi feito o cálculo da diferença conforme:

$$\text{Diferença (\%)} = \frac{n_2 - n_1}{n_2} \times 100 \quad (\text{equação 31})$$

Os pontos para os quais era observada diferença maior que 5 % eram descartados e o experimento era repetido.

3.2.3 Estudos de Equilíbrio

Os estudos de equilíbrio foram feitos medindo-se a quantidade adsorvida (q) em função da concentração inicial de íon amônio (C_0). Os dados foram avaliados nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C com objetivo de verificar a influência da temperatura. O cálculo da quantidade de íon amônio (q) adsorvida foi feito através da equação 32:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{W} \cdot V \quad (\text{Equação 32})$$

Onde: q representa a quantidade adsorvida por unidade de adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 e C_f representam as concentrações inicial e final, respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V representa o volume da solução (L); W representa a massa de adsorvente (g).

A concentração inicial de íon amônio foi variada de 50 a 1.200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, de forma a abranger uma faixa de concentração onde muitos efluentes se encontram e estar acima do limite estabelecido pela legislação para descarte.

Foram estudados três modelos para explicar a relação de equilíbrio entre concentração do soluto em solução e quantidade adsorvida na superfície do adsorvente, os quais são: o modelo proposto por Langmuir (1918), modelo de Freundlich (1906) e finalmente o modelo proposto pelos cientistas Redlich e Peterson (1958).

Vale ressaltar que não se ajustou os dados a uma série de modelos aleatórios sem uma análise prévia do comportamento resultante das isotermas. Ao contrário, estes modelos foram escolhidos porque a isoterma a 35 °C apresenta comportamento similar ao de saturação em monocamada (em formato de “L”) e comportamento exponencial para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C.

A análise do ajuste dos modelos aos dados foi feita utilizando-se os seguintes parâmetros estatísticos: Soma dos Quadrados dos Erros (SQE), Coeficiente de Determinação (R^2), Coeficiente de Determinação Ajustado (AR^2) e Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc).

3.2.4 Estudos de Dessorção

No presente texto, o termo regeneração significa o quanto o material recuperou de sua capacidade adsorptiva inicial, ou seja, a *regeneração* inclui as etapas de adsorção, dessorção e nova adsorção do adsorvato. No caso da zeólita sódica, a regeneração inclui: adsorção do cátion de interesse, dessorção do mesmo e adsorção simultânea dos íons Na^+ e por fim, nova adsorção do cátion de interesse.

Os experimentos de dessorção foram feitos utilizando materiais e metodologia semelhantes aos de adsorção, além da solução de NaCl.

Após a adsorção, a solução de $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$ era descartada e a zeólita (sem ser retirada do erlenmeyer) era levada à estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ até remoção total da água. Após a secagem, o material era colocado em contato com a solução NaCl (20 mL) na concentração desejada e novamente imerso no banho.

Depois de realizados os experimentos de regeneração, a solução de NaCl foi descartada (ou coletada no caso do estudo da reutilização da solução) e a zeólita era novamente submetida à secagem a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Após a secagem, a zeólita era então submetida a novos ciclos de adsorção.

A regeneração em cada ciclo foi calculada com base na quantidade adsorvida inicialmente de NH_4^+ por unidade (g) do adsorvente, conforme a expressão:

$$\text{Regeneração (\%)} = \frac{q_{e,n}}{q_{e,\text{virgem}}} \times 100 \quad (\text{equação 33})$$

onde $q_{e,\text{virgem}}$ corresponde à quantidade adsorvida (mg) de NH_4^+ por unidade do adsorvente (g) na sua primeira utilização e $q_{e,n}$ corresponde à quantidade adsorvida de NH_4^+ por unidade (g) do adsorvente no ciclo n , ou seja, após sua primeira utilização e após passar pela regeneração n vezes.

No presente trabalho estabeleceu-se que o primeiro ciclo ($n=1$) ocorre quando a zeólita passa pela primeira regeneração; o segundo ciclo quando a zeólita passa pela sua segunda regeneração, e assim por diante.

Ainda, ficou definido que o estudo de regeneração seria feito com solução $1.200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_4^+ , uma vez que o material adsorvente deve ser levado à condição de total saturação para ser possível avaliar adequadamente sua capacidade de regeneração.

3.2.5 Síntese de Zeólitas

Para a seleção da metodologia a ser empregada na síntese das zeólitas, utilizou-se as metodologias sugeridas por Robson e Lillerud (2001). No entanto, deveria ser escolhida uma rota sintética dentre todas as disponíveis e, neste momento, foram avaliados somente os dados apresentados na Tabela 2 (tamanho do íon amônio e tamanhos de poros das zeólitas) e da Tabela 3 (CTC para amônio), de forma a selecionar a zeólita mais apropriada à adsorção de NH_4^+ .

Conforme dados apresentados na Tabela 2, as zeólitas HEU e GIS apresentam alguns poros com tamanhos tais que, teoricamente, o íon amônio não teria acesso. Já a zeólita FAU apresenta tamanho de poro grande demais para apresentar uma boa seletividade para NH_4^+ , podendo haver competitividade com outros íons (menos nocivos) do meio. As zeólitas LTA e CHA apresentam tamanhos adequados ao NH_4^+ , entretanto a CHA apresenta uma relação Si:Al de 2:1, o que faz com que tenha uma CTC teoricamente menor que as zeólitas LTA. De fato, muitos trabalhos citam que a LTA possui alto valor de CTC comparado a todas as outras zeólitas (FOLETTTO et al., 2009; IZIDORO et al., 2013; MAIA et al., 2007; CARDOSO et al., 2015). Analisando as CTC's obtidas para zeólitas sintéticas (Tabela 3), observa-se que os valores são muito próximos e, portanto, não é possível concluir com precisão qual tipo de zeólita apresentará o maior valor de CTC para amônio.

Uma vez que o objetivo do presente trabalho é obter uma zeólita com alta afinidade por NH_4^+ e com rota sintética com menor custo possível, determinou-se que a síntese deveria seguir o roteiro recomendado para a síntese da zeólita LTA, por ser mais simples que as rotas propostas para obtenção de GIS, FAU.

Os parâmetros adotados para as sínteses foram: relação solução/cinzas de $6 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, concentração da solução NaOH de 3 M, tempo de cristalização de 24 h e temperatura do meio de $105\pm 1^\circ\text{C}$. Os experimentos seguiram o roteiro apresentado a seguir.

- 1º passo) Preparou-se 150 mL de solução NaOH 3 M.
- 2º passo) Quando não era adicionado um reagente para correção do teor de Al no meio reacional, 25 g de rejeito RT eram dissolvidos na solução de NaOH e então passava-se direto para o 6º passo. Nos experimentos em que foi adicionado um reagente para correção do teor de Al, dividiu-se os 150 mL de NaOH 3 M em duas alíquotas de volumes iguais.
- 3º passo) Com uma metade da solução de NaOH dissolveu-se 25 g do rejeito RT e com a outra metade, dissolveu-se o reagente de Al (19,61 g de aluminato de sódio ou 79,2 g de sulfato de alumínio hidratado).

- 4° passo) As duas metades da solução NaOH eram misturadas.
- 5° passo) A suspensão resultante era agitada manualmente com auxílio de bastão de vidro, até completa homogeneização.
- 6° passo) Colocava-se a solução em frasco fechado (Schott) a 105 ± 1 °C por 24 h (etapa de cristalização), com ou sem agitação mecânica.
- 7° passo) Após 24 h, a solução resultante era deixada esfriar e depois submetida à centrifugação a 6.000 rpm.
- 8° passo) A solução era centrifugada de 4 a 7 vezes com duração de 15 min cada, até que o pH do sobrenadante clarificado estivesse entre 8-10. A cada intervalo, fazia-se medição do pH do sobrenadante, o mesmo era descartado e os frascos eram preenchidos com água deionizada.
- 9° passo) Os frascos contendo os sólidos remanescentes da centrifugação eram colocados em estufa para secagem a 100 °C por 24 h.

Alguns experimentos foram realizados com o rejeito RT submetido a uma etapa preliminar de calcinação a 800 °C ou a 600 °C. Para esses experimentos, as quantidades usadas dos reagentes de Al foram alteradas para: 22,96 g de aluminato de sódio ou 83,2 g de sulfato de alumínio hidratado. Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros adotados em cada um dos experimentos de síntese realizados neste trabalho.

Tabela 6 – Etapas e parâmetros adotados na síntese de zeólitas em cada experimento.

Experimento	Calcinação do rejeito RT	Fonte de Al	Solução NaOH	Agitação
1	Não	Não	3 M	Sim
2	Não	Não	3 M	Não
3	Não	(Al) ₂ (SO ₄) ₃	3 M	Não
4	Não	NaAlO ₂	3 M	Não
5	800°C	Não	3 M	Não
6	800°C	Não	3 M	Sim
7	600°C	Não	3 M	Não

Em todos os experimentos foram utilizados 25 g de rejeito RT, calcinado ou não. Quando foi feita agitação do meio reacional, utilizou-se rotação de 400 rpm.

4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os artigos publicados e submetidos durante a execução da tese.

4.1 Artigo 1

Título: *Comparative Study of the Adsorption Thermodynamic Parameters Estimated through Different Approaches*

Periódico: *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*

Situação: *Publicado em setembro de 2014.*

Comparative Study of the Adsorption Thermodynamic Parameters Estimated Through Different Approaches

Manuela Gomes Cardoso, Odivan Zanella, Leandro Marques Paim, Isabel Cristina Tessaro and Liliana Amaral Féris

Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre 90040040, Brazil

Abstract: The equilibrium constant (K_0), change in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) of ammonium adsorption by a Cuban natural zeolite were estimated at the temperatures of 25, 35, 45 and 55 °C using extensively used approaches. Equilibrium data were obtained in the concentration range 50-1,200 mg·L⁻¹ of ammonium and used in the estimation of thermodynamic parameters. Freundlich's isotherm model was found as with the best adjustment to equilibrium data at 25, 45 and 55 °C, whereas, Redlich-Peterson's model had a better performance at 35 °C. A discontinuous and unusual behavior was observed on adsorption capacity of the zeolite, with an increase from 25 to 35 °C followed by a decrease from 35 to 55 °C. K_0 values presented differences that reached up to 10⁵ from one methodology to other. Depending on the method considered, ΔS results indicated both increase or decrease in system degree of disorder and ΔG indicated both physisorption or chemisorption process, proving the poor correlation between the estimation proceedings of such important data. The results from Gaines and Thomas method were recognized as the most correlated to calorimetric studies, as well as to equilibrium data and observations related to system entropy.

Key words: Adsorption, thermodynamic, zeolite, ammonium.

1. Introduction

Wastewater from petrochemical, pulp and paper mill industries, fertilizers production and nutrients loss from soil to water resulting from a mishandled fertigation have been cited as the most probable sources of the high nitrogen levels constantly found in surface and ground waters [1-3]. Ammonia nitrogen in the form of ammonium ion (NH₄⁺) or dissolved ammonia (NH₃) are the main forms of nitrogen present in these effluents and can cause serious environmental

impacts if released into water bodies without proper treatment [4]. Brazilian law determines a concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as the maximum allowed limit of ammonium nitrogen in wastewater [5]. In other countries, such as Romania, the limit to such compound in wastewater falls to only $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [6].

Some of wastewater treatments that provide removal of ammonia nitrogen are biological treatment, air stripping, reverse osmosis, adsorption and distillation [7]. Among these, adsorption appears as an attractive alternative, since it does not consume significant amounts of energy and it can be applied in the presence of high BOD (biochemical oxygen demand) and anions as phosphate or sulfate, constituents frequently present in effluents [8, 9].

Zeolites are inorganic materials capable of accomplishing adsorption through mechanism of ion exchange and present high affinity to ammonium ion. Despite the great interest in adsorption with zeolites, few data exist referred to the estimation proceedings of adsorption equilibrium constant (K_0), especially when the mechanism of ion exchange is taking place.

The objective of this work was to estimate the thermodynamic parameters of ammonium adsorption by a zeolite using the most commonly used approaches, analyze and compare the results with the aim of pointing out the most reasonable method for obtaining such important parameters. A study regarded to equilibrium data (isotherms) was performed to support the observations and conclusions about the system's thermodynamics.

2. Materials and Methods

2.1 Adsorbent Characterization

The natural zeolite used in this study is originally from a Cuba deposit and was supplied from Celta Brazil Company, with a particle size of 0.4-1.0 mm. The mineral was superficially treated by the referred company through immersion in a batch mixer reactor containing sodium chlorine solution.

The superficially treated zeolite (herein called ZS) was characterized by XRD (X-Ray diffraction), CEC (cation exchange capacity), XRF (X-Ray fluorescence), SEM (scanning electron microscopy), EDS (energy dispersive spectroscopy), FTIR (fourier transform-infrared spectroscopy), specific surface area and pore volume.

XRD analysis was done with a Siemens D500 XRD diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, radiation $\text{CuK}\alpha$, ranging from 5 to $50^\circ 2\theta$ and a step width of 0.05° . The CEC of the material was provided by Celta Brazil Company. Identification of chemical composition of the zeolite by XRF was done with a Shimadzu XRF-1,800 spectrophotometer. The morphology

analysis by SEM was observed using a microscope EVO50-Carl Zeiss, nominal resolution 3.0 nm at 30 kV. Infrared spectroscopy was accomplished with a PerkinElmer spectrum 100 FTIR spectrometer in the range 700-4,000 cm^{-1} . Specific surface area and pore volume were determined using a micromeritics instrument corporation TriStar II3020 analyzer.

2.2 Adsorption Isotherms

2.2.1 Batch Experiments

Equilibrium experiments were performed in a thermostatic shaker bath in the concentration range 50-1,200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of ammonium, contact time of 3 h, zeolite dosage of 12.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH 5.0 ± 0.5 . Analytical grade ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and deionized water were used in the preparation of stock NH_4^+ solutions. Chloride acid solution was used for pH control during the adsorption experiments in order to guarantee that all dissolved ammonia (NH_3) would be converted to ammonium form. A membrane of 0.45 μm nominal pore size was used for collecting and filtering the suspension and an ultraviolet spectrophotometer (UV1600, pro-analysis) was used to determine the residual concentration of ammonium [10]. Adsorption isotherms were obtained at temperatures of 25, 35, 45 and 55 $^\circ\text{C}$.

The sorption capacity at equilibrium, expressed as q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) was determined by Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

where, C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations of ammonium in solution, respectively. V is the solution volume and m is the mass of adsorbate.

2.2.2 Non-linear Optimization

Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherm models, represented in Eqs. (2)-(4), respectively, were evaluated in the representation of experimental data.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_{RP} \cdot C_e}{1 + K_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (4)$$

where, q_m and K_L are Langmuir model constants [11], n and K_F are Freundlich model constants [12], q_{RP} , K_{RP} and β are the Redlich-Peterson model constants [13].

The model's constants were assessed by non-linear regression, and reducing the value of the objective function (F_{obj}) of the minimum-squares (Eq. (5)).

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^S (q_{e,\text{mod}}^i - q_{e,\text{exp}}^i)^2 \quad (5)$$

where, $q_{e,\text{mod}}$ and $q_{e,\text{exp}}$ are the sorption capacity at equilibrium (dependent variable) estimated by the model and obtained experimentally, respectively. The above-written i indicates the considered data and S is the total number of data.

The accuracy of the models with respect to experimental data was examined by corrected AIC_C (Akaike's information criterion), represented by Eq. (6) [14]:

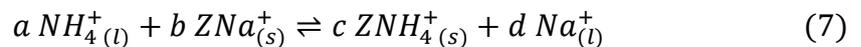
$$AIC_C = -S \cdot \ln\left(\frac{SSE}{S}\right) + 2k + \left[\frac{2k(k+1)}{S-k-1}\right] \quad (6)$$

where SSE represents the sum of square of errors and k is the number of parameters of the corresponding model.

2.3 Thermodynamic Analysis

The chemical reaction equilibrium constant (K_0) provides the feasibility (tendency to the formation of products or reactants) and extension of a given reaction [15]. Change in free energy (ΔG) quantifies the energy involved in adsorption and so it is possible to characterize the process as physisorption or chemisorption with respect to extent of energy. An increase or decrease in enthalpy (ΔH) characterizes the phenomenon as exothermic or endothermic, while entropy (ΔS) gives us an idea about the system degree of disorder.

Considering that the ammonium adsorption on the ZS surface is occurring through the mechanism of ion exchange between sodium and ammonium ions, the chemical reaction can be represented as:



where, NH_4^+ , ZNa^+ , ZNH_4^+ and Na^+ are the species involved in reaction; a , b , c and d are the stoichiometric coefficients. The expression for K_0 is then represented as follows [15-17]:

$$K_0 = \frac{[\gamma_{\text{ZNH}_4^+} \cdot \text{ZNH}_4^+]^c \cdot [\gamma_{\text{Na}^+} \cdot \text{Na}^+]^d}{[\gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot \text{NH}_4^+]^a \cdot [\gamma_{\text{ZNa}^+} \cdot \text{ZNa}^+]^b} \quad (8)$$

where, $\gamma_{\text{ZNH}_4^+}$, γ_{Na^+} , $\gamma_{\text{NH}_4^+}$ and γ_{ZNa^+} are the activity coefficients. The species NH_4^+ , ZNa^+ , ZNH_4^+ and Na^+ are expressed in concentration unit.

Because sodium and ammonium ions have the same charges, the stoichiometric coefficients are all equal to unity and consequently the thermodynamic parameter K_0 is dimensionless in the

case of ion exchange of ammonium by ZS zeolite.

In adsorption processes, the quantification of concentrations is complicated because species vary between fluid and adsorbed phases, as represented by the underwritten (*l*) and (*s*) in Eq. (7). Due to the difficulty in quantifying the concentrations of adsorbed species ($Z\text{NH}_4^+$ and $Z\text{Na}^+$), as well as the activity coefficients, the estimation of K_0 has been done under different approaches. The most frequently used methodologies for this purpose are shown as follows and were afterward applied to ammonium adsorption by ZS.

2.3.1 Equilibrium Constant (K_0) by Gaines and Thomas

Gaines and Thomas [18] proposed a methodology for calculating K_0 firstly developed to ion exchange adsorption on clay minerals. The methodology can also be found in other publications in the field of thermodynamics of solutions [17, 19, 20]. According to authors, the equilibrium constant (K_0) is estimated as follows:

$$\ln K_0 = (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z \quad (9)$$

where, Z_A and Z_B are the charges of ions involved in process, A_Z represents the ratio between equilibrium concentration and initial concentration (C_e/C_0) and K_C is the Kielland coefficient, given by:

$$K_C = \frac{A_Z(1 - A_S)}{(1 - A_Z)A_S} \quad (10)$$

where, A_S is the ratio between adsorption capacity at equilibrium and maximum adsorption capacity ($q_e/q_{em\acute{a}x}$). Once Z_A and Z_B are the same for the case of ammonium and sodium ions, Eq. (9) becomes:

$$\ln K_0 = \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z \quad (11)$$

Therefore, to estimate K_0 , it is necessary to integrate the area below the curve obtained from plotting $\ln K_C$ versus A_Z .

2.3.2 Equilibrium Constant (K_0) by Biggar and Cheung

According to Biggar and Cheung [21], the concentration of the adsorbed compound at equilibrium ($Z\text{NH}_4^+$) can be expressed in mass of adsorbate per volume of solvent in contact with the surface of the adsorbent ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). In addition, the authors consider just one cation involved in adsorption, resulting from Eq. (8):

$$K_0 = \frac{[\gamma_{ZNH_4^+} \cdot ZNH_4^+]}{[\gamma_{NH_4^+} \cdot NH_4^+]} \quad (12)$$

To quantify ZNH_4^+ in the required unit of concentration, the authors propose the following calculus:

$$[ZNH_4^+] = C_C = \frac{\sigma \cdot N \cdot D \cdot q_e}{P \cdot A} \quad (13)$$

where, σ is the cross section area of the solvent molecule ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$); N is Avogadro number ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$); D is the density of water ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$); q_e is the adsorbed amount of solute in the sorbent; P is the molecular weight of water ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) and A is the sorbent specific surface area ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

After calculating C_C for each equilibrium point (q_e, C_e), the authors apply a graphical extrapolation of the curve constructed by (C_C/C_e) versus C_e to zero C_e :

$$\lim_{C_e \rightarrow 0} \frac{C_C}{C_e} = K_0 \quad (14)$$

Through a graphical extrapolation, the activity coefficient (γ) can be considered equal to 1, since the system is in the condition of infinite dilution. On the original paper [21], the extrapolation to infinite dilution ($C_e \rightarrow 0$) is described on the text as it is shown on Eq. (14), however, the equation on the original paper is represented as $C_C \rightarrow 0$. This fact may have originated from the different interpretations found on publications in adsorption area.

2.3.3 Equilibrium Constant (K_0) by Khan and Singh

Khan and Singh [22] applied the graphical extrapolation proposed by Biggar and Cheung, and they do it for the curve constructed by (C_C/C_e) versus C_C , extrapolating to zero C_C . Additionally, the authors consider that C_C is in dimensions of $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and doing this, K_0 shows a dimension of $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$. This methodology can be then expressed as:

$$\lim_{C_C \rightarrow 0} \frac{C_C}{C_e} = K_0 \quad (15)$$

The authors do not mention the fact of assigning a dimension to the K_0 equilibrium constant. Nevertheless, this methodology can be found in a wide number of publications in the adsorption field [23-26].

2.3.4 Equilibrium Constant (K_0) by Langmuir Model's Constant (K_L)

The equilibrium constant K_0 is frequently estimated based on Langmuir model's constant K_L .

This approach is based on the development of Langmuir isotherm model, where K_L represents the ratio between concentration of products and concentration of reagents of adsorption [11]. When applying this method, K_L is generally expressed in dimensions of solution volume per quantity of adsorbate, in $L \cdot g^{-1}$ or $L \cdot mol^{-1}$ [27-29]. Although extensively applied to a wide range of concentrations, the estimation of K_0 from K_L has been done without mentioning the contribution of activity coefficients, which becomes stronger as concentration increases.

2.3.5 Thermodynamic Parameters ΔG , ΔH and ΔS

Change in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were estimated using Eqs. (16) and (17):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_0 \quad (16)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (17)$$

where, R is ideal gas constant ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) and T is temperature. Once the multiplication of R and T corresponds to the ΔG unit ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), it can be stated that $\ln K_0$ must be dimensionless in Eq. (16).

To evaluate the intensity of forces involved in adsorption, the measure of change in free energy must be correlated to the energy of condensation of adsorbate molecule (for ammonium, $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 20°C and $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 40°C [17]). That is, if the free energy of the system is significantly greater than the energy of condensation, the adsorption is occurring as chemisorption (stronger energy involved) and if it is less than the energy of condensation, the physisorption is taking place [30].

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of the Zeolite

The diffractogram of ZS zeolite, shown in Fig. 1, pointed the presence of 98% clinoptilolite and 2% mordenite in crystalline phase of the material. It is already stated that, clinoptilolite contains three sets of intersecting channels with apertures of $3.1 \times 7.5 \text{ \AA}$, $3.6 \times 4.6 \text{ \AA}$ and $2.8 \times 4.7 \text{ \AA}$ [31], therefore, ZS can be considered as an adsorbent with pores of different sizes.

The ZS cation exchange capacity was evaluated as $1.5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$, which corresponds to $27 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ of adsorption capacity. This result indicates that, the superficially treated zeolite used in this study has a great capability in removing ammonium from solutions comparing to natural zeolites reported elsewhere [32].

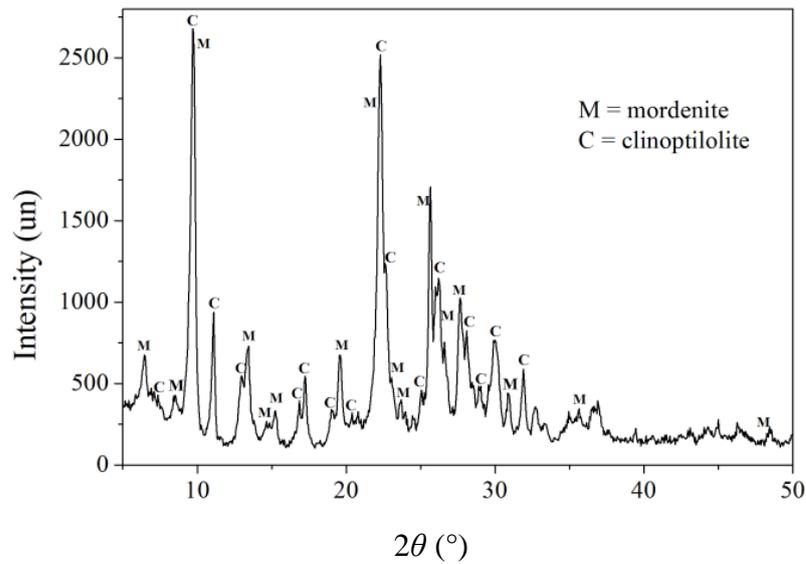


Fig. 1 XRD analysis of the ZS zeolite.

Major constituents of ZS, indicated by XRF analysis, are SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Cl and Na_2O (Table 1). Other constituents such as TiO_2 , SO_3 , MgO , SrO , ZnO and ZrO_2 are also presented in the material but in less quantity, totalizing no more than 2% from ZS composition.

Table 1 Chemical composition of the used zeolite (ZS).

Constituent	(%)
SiO_2	76.05
Al_2O_3	8.60
Fe_2O_3	5.56
CaO	3.45
K_2O	2.60
Cl	1.08
Na_2O	0.94

A photomicrograph from SEM (Fig. 2) revealed that, ZS has a rough surface with particles irregular in shape and size, which is common to a sample of natural origin.

Surface area and pore volume are $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Fig. 3 displays the spectrogram of ZS before and after adsorption, called ZSb and ZSa, respectively. As shown, the intensity of the peak associated to zeolite pores (approximately $1,031\text{-}1,039 \text{ cm}^{-1}$ [33]) was reduced after the process. This observation confirms that adsorption is occurring specially on these sites and that ammonium ion neutralizes more the vibration energy from zeolitic pores than sodium ion.

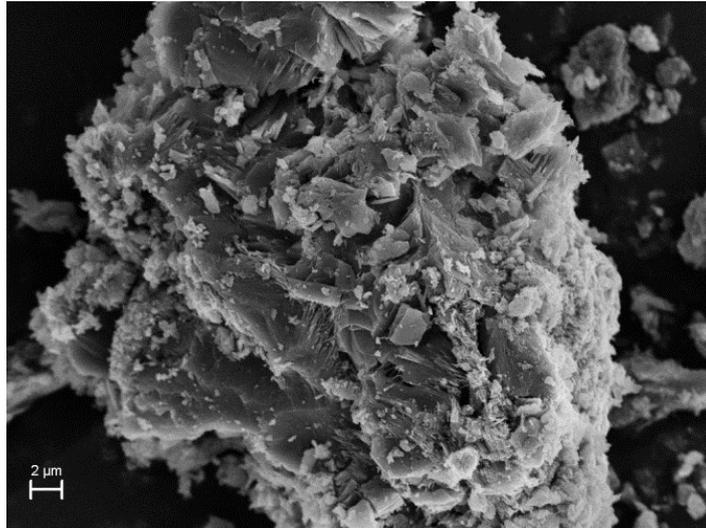


Fig. 2 SEM image of the used zeolite (ZS) 6,000 \times .

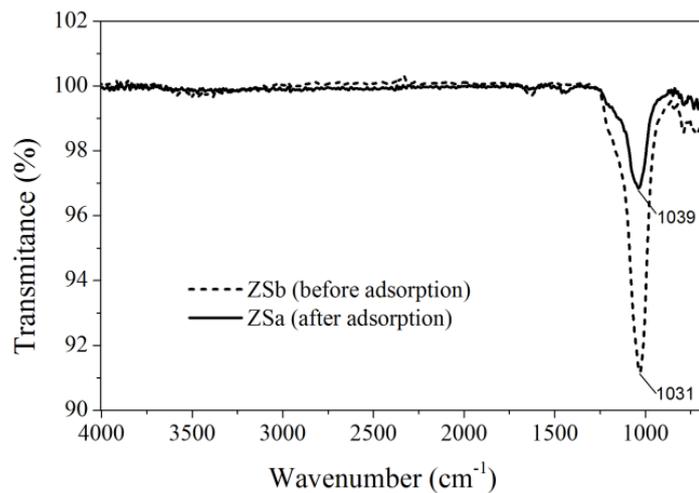


Fig. 3 Spectrogram from zeolite before (ZSb) and after (ZSa) adsorption of ammonium.

3.2 Isotherms

Fig. 4 shows the graphical representation of ammonium adsorption isotherms by ZS at 25, 35, 45 and 55°C. The solid and dashed lines represent the isotherm models that had the best adjustment. As indicates the sorption capacity (q_e) achieved at 800 mg·L⁻¹ of C_e (values of 19.8, 21.7, 20.9 and 22.6 mg·g⁻¹ at 25, 35, 45 and 55°C, respectively, with no more than 0.8 of standard deviations), the capacity of the adsorptive material does not change significantly with increasing temperature. Despite from very close results attained at 800 mg·L⁻¹, the isotherm at 35 °C reaches the highest values to mostly of the studied range of concentration (Fig. 4).

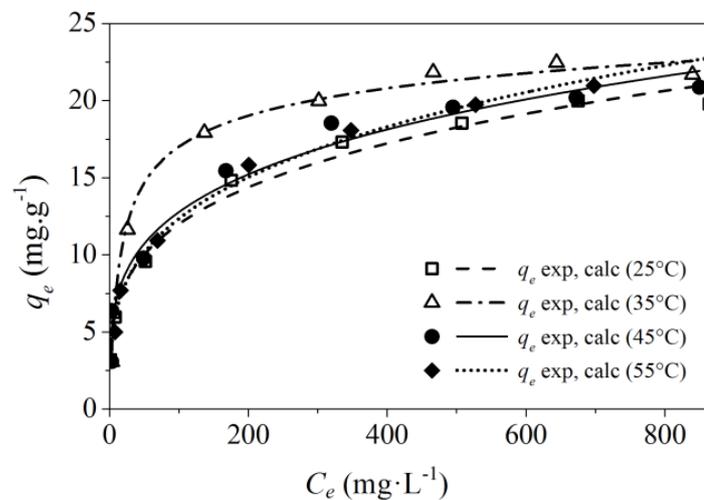


Fig. 4 Ammonium adsorption isotherms by ZS at 25, 35, 45 and 55 °C (contact time 3 h; zeolite dosage 12.5 g·L⁻¹; particle size 0.7-1.0 mm; initial ammonium concentration ranging from 50-1,200 mg·L⁻¹; pH 5.0 ± 0.5).

Therefore, it can be stated that, there is an increase in q_e with increasing temperature from 25 to 35°C and a subsequent decrease in q_e with temperature from 35 to 55°C. Apparently, the improvement in adsorption capacity through heating has a limit, and so does not change regularly with temperature.

This same behavior was observed by Zheng et al. [4], studying the removal of ammonium by zeolite containing potassium as exchangeable cation. The authors observed an increase in ammonium removal efficiency with increasing temperature from 20 to 30°C, and a subsequently decreased in removal from 30 to 50°C. The authors associated this behavior to existence of chemical and physical adsorption occurring simultaneously in process.

Results from non-linear optimization of the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherm models to experimental data are shown in Table 2.

Table 2 Isotherm model constants and $AICc$ for the ammonium adsorption by ZS at 25, 35, 45 and 55 °C.

Isotherm	Constant	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir	K_L (L·mg ⁻¹)	0.0219	0.0495	0.020	0.021
	q_m (mg·g ⁻¹)	20.240	22.075	21.446	21.726
	$AICc$	13.995	5.657	18.184	14.346
Freundlich	K_F (L ^{1/n} ·g ⁻¹ ·mg ^{(n-1)/n})	3.622	4.778	4.004	3.349
	n	3.841	4.157	3.966	3.527
	$AICc$	1.081	15.648	8.799	-3.675
Redlich-Peterson	K_{RP} (L ^β ·mg ^{-β})	1.434	0.132	1.759	0.558
	$β$	0.769	0.911	0.775	0.760
	q_{RP} (L·g ⁻¹)	6.273	1.665	8.381	2.500
	$AICc$	4.077	2.863	13.747	-3.401

Equilibrium data at 25, 45 and 55°C were best correlated to Freundlich model, whereas at 35°C, data were best correlated to Redlich-Peterson model, as shown by the lowest values of $AICc$. Freundlich model fits better to reversible and energetically heterogeneous adsorption processes, which is in agreement to clinoptilolites, with pores in different sizes and easily regenerated. So, the findings suggest that at 45 and 55°C the ion exchange is more reversible and less energetically homogeneous than that at 35°C. Once the zeolite was the same for all temperatures, it can be assumed that, there is a change in ions behavior according to temperature.

3.3 Thermodynamic Study

Fig. 5 shows the employment of methods cited in this work for estimation of K_0 , except for the one based on K_L constant, once graphical extrapolation is not necessary.

The method proposed by Gaines and Thomas was applied. Values of $\ln K_C$ (K_C obtained from Eq. (10)) were plotted as function of Az , as can be seen in the Fig. 5(a). The integration of each curve obtained at each temperature was calculated and it corresponds to $\ln K_0$. Applying the exponential, K_0 was finally obtained.

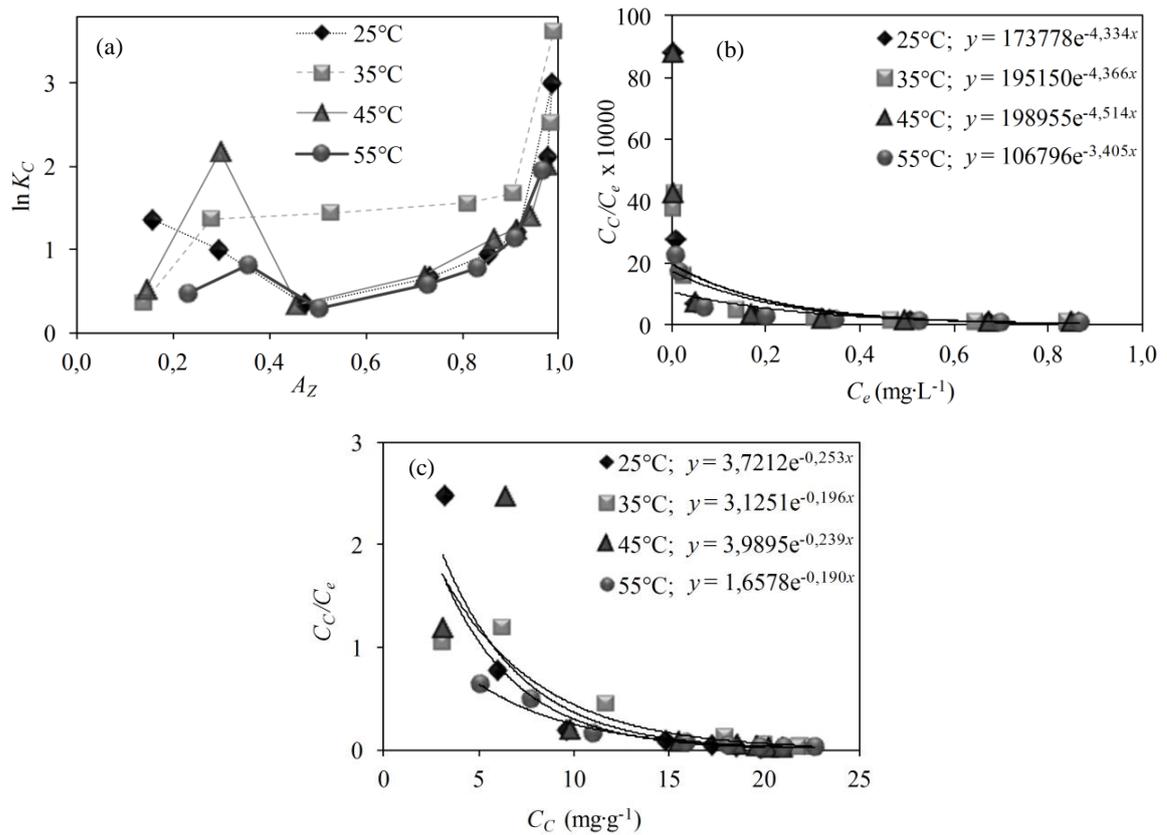


Fig. 5 Employment of (a) Gains and Thomas, (b) Biggar and Cheung and (c) Khan and Singh methodologies for estimation of K_0 .

Fig. 5(b) shows the application of the methodology proposed by Biggar and Cheung. Results from employment of Eq. (13) were converted to C_C/C_e , and plotted as function of ammonium equilibrium concentration (C_e). Exponential trend lines represent the extrapolation of data to the infinite diluted condition, for each temperature evaluated. The linear coefficients correspond to K_0 .

Employment of Khan and Singh method is shown in Fig. 5(c). Results of C_C/C_e were plotted as function of concentration of the adsorbed compound at equilibrium (C_C) and an exponential trend line was added. Through graphical extrapolation to zero C_C , K_0 at each temperature was then obtained.

The method of estimating K_0 from K_L constant was applied. The unit of measurement obtained for K_L , as shown in Table 2, was converted to L·g⁻¹ for better comparison with other methods.

As shown in Table 3, the resulting K_0 presented differences of up to 10^5 from one methodology to other.

Table 3 Equilibrium constants (K_0) at 25, 35, 45 and 55 °C for ammonium adsorption by ZS zeolite obtained using different methodologies.

Method	Dimension	K_0			
		25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Gaines and Thomas	dimensionless	2.81	4.98	3.11	2.19
Biggar and Cheung	dimensionless	1.74×10^5	1.95×10^5	1.99×10^5	1.07×10^5
Khan and Singh	$L \cdot g^{-1}$	3.72	3.13	3.99	1.66
Proportional to K_L	$L \cdot g^{-1}$	21.86	49.55	20.07	20.63

It is important to observe that, if the methodology that uses K_L constant was considered, it could be stated that, the zeolite used in this study has a much higher performance on ammonium removal (with K_0 higher than $20 L \cdot g^{-1}$), comparing to various data reported in literature [2, 4, 20, 29, 34].

In a study using a salt activated clinoptilolite, Alshameri, et al. [34] obtained 2.89, 2.01 and 0.82 as K_0 at temperatures of 25, 35 and 45 °C. In experiments carried out with zeolites Na-P and Na-Y, Wang et al. [20] obtained K_0 values of 3.7, 3.0 and 2.1 at 25, 35 and 45 °C, respectively. Zheng et al. [4] obtained K_0 values of 7.82, 5.65 and 4.00, at 30, 40 and 50 °C, respectively, using a zeolite synthesized from fusion of alkaline feldspar and analytical reagents. As can be seen, K_0 obtained from Gaines and Thomas and Khan and Singh methodologies (Table 3) are very close to reported data. Additionally, both methodology proposed by Gaines and Thomas, and the one that uses the K_L constant resulted in values of K_0 that agreed to what was observed in isotherms: the highest value obtained for 35 °C.

Change in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) estimated using the obtained K_0 with Eq. (16) and Eq. (17) are shown in Table 4.

The ΔG obtained from Biggar and Cheung, Khan and Singh and K_L methods are very close to energy of condensation of ammonium, and therefore, these methodologies characterize the process as chemisorption, whereas, the lower ΔG values obtained from Gaines and Thomas method characterize it as physisorption.

The resulting enthalpy from all methodologies are negative, characterizing the process as exothermic. Except for negative entropy obtained from Gaines and Thomas method, all other entropies are positive, suggesting that ion exchange of $Na^+ \rightarrow NH_4^+$ increases the system degree of disorder.

In order to verify the methodologies reliability, the values obtained were compared to data from calorimetric studies of adsorption by zeolites. So far, it was found only one work related

to the ion exchange of ammonium by clinoptilolite in aqueous system, published by Penn et al. [35]. The authors observed about 425 μW as power generation from the ion exchange of $\text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ in experiments carried out at 25 °C. After calculating the corresponding area from the curve of power versus time (in order to transform power unity to energy unity) and considering that 0.175 mmols NH_4^+ were titrated, a value of 0.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was obtained as the heat from ammonium adsorption. This value, compared to the energy of condensation of ammonium, indicates that ammonium ion exchange involves lower forces and so it can be characterized as physisorption, which is in accordance with results from Gaines and Thomas method obtained in the present study (ΔG of 2.56 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at 25 °C).

In respect to entropy values, attention should be paid to results obtained from FTIR analysis (Fig. 3), which showed that the energy of vibration of zeolite pores was decreased after the exchange of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ and so, the system entropy may also decrease. The difference in energy of hydration between ammonium and sodium ions also indicates that the release of sodium and uptake of ammonium decreases the disorder degree of the system [20]. These observations about entropy matches to results obtained from Gaines and Thomas method.

Above all methods herein considered the Gaines and Thomas was the only one where: values of K_0 simultaneously agreed to what was observed in isotherms (highest K_0 to 35 °C) and with data of K_0 from other studies; ΔG values agreed to calorimetric observations from Penn et al. [35], indicating a physisorption process; ΔS value was in accordance with FTIR analysis, indicating a decrease in the disorder degree of the system. It is clear that, until the present moment, there is a lack of calorimetric studies related to $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ ion exchange in order to confirm the findings, notwithstanding, the Gaines and Thomas method was considered as the most reliable in respect to ammonium ion exchange that occurs on clinoptilolites in sodium form.

Table 4 Change in free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) obtained through different methodologies for ammonium adsorption by ZS.

Method	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)				ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C		
Gaines and Thomas	-2.56	-4.11	-3.00	-2.13	-5.13	-7.08
Biggar and Cheung	-29.91	-31.21	-32.27	-31.59	-11.34	63.58
Khan and Singh	-20.38	-20.62	-21.93	-20.23	-17.38	10.90
Proportional to K_L	-14.82	-17.41	-15.58	-16.15	-8.33	24.46

4. Conclusions

From the equilibrium studies and CEC analysis, it was concluded that, the superficially treated natural zeolite used in this study has a great performance in ammonium removal. The thermodynamic analysis highlighted the discrepancy among values of K_0 , ΔG , ΔH and ΔS obtained from the considered methods and the importance of this study. The K_0 values obtained from Biggar and Cheung and Khan and Singh methods were not in agreement to what was observed in isotherms: the highest adsorption values were attained at 35 °C. Additionally, the method that uses the K_L constant resulted in values being higher than the observed in calorimetric studies.

As conclusion, the results obtained so far indicated that Gaines and Thomas method had the best performance in estimation of thermodynamic parameters, once they were simultaneously correlated to equilibrium isotherms, the K_0 reported from other studies, calorimetric observations and FTIR analysis.

Acknowledgements

The authors thank the CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel), the program to the plan of REUNI (restructuring and expansion of Federal Universities) for scholarships and the Celta Brasil Company for supplying the zeolite.

References

- [1] Afonso, J. C.; Lima, R. M. G.; Wildhagen, G. R. S.; Cunha, J. W. S. D. Removal of Ammonium Ion from Waters Produced on the Oil Exploration by Adsorption onto Clinoptilolite. *Quim. Nova.* 2008, 31, 1237-1242.
- [2] Ugurlu, M.; Karaoglu, M. H. Adsorption of Ammonium from an Aqueous Solution by Fly Ash and Sepiolite: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Analysis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2011, 139, 173-178.
- [3] Saltalı, K.; Sarı, A.; Aydın, M. Removal of Ammonium Ion from Aqueous Solution by Natural Turkish (Yıldızeli) Zeolite for Environmental Quality. *J. Hazard. Mater.* 2007, 141, 258-263.
- [4] Zheng, H.; Han, L.; Ma, H.; Zheng, Y.; Zhang, H.; Liu, D.; et al. Adsorption Characteristics of Ammonium Ion by Zeolite 13X. *J. Hazard. Mater.* 2008, 158, 577-84.
- [5] National Council of the Environment (CONAMA) . . CONAMA Resolution n° 397 from April 3, 2008. [Online]; , 2008; pp 2 . Available in: <http://www.mma.gov.br/>. (accessed sept

23, 2013).

[6]Marañón, E.; Ulmanu, M.; Fernández, Y.; Anger, I.; Castrillón, L. Removal of Ammonium from Aqueous Solutions with Volcanic Tuff. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137, 1402-1409.

[7]Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*; Metcalf & Eddy, Inc. McGrawHill: New York, 2003; pp 1035-1216.

[8]Moussavi, G.; Talebi, S.; Farrokhi, M.; Mojtabae, R. The Investigation of Mechanism, Kinetic and Isotherm of Ammonia and Humic Acid Co-adsorption onto Natural Zeolite. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 1159-1169.

[9]Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B.; Yang, L. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Using Natural Chinese (Chende) Zeolite as Adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 2010, 175, 247-252.

[10] Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A. D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; APHA, AWWA, WEF. APHA: Washington, 1992; pp 78-80.

[11] Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, 1361-1403.

[12] Freundlich, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. *Z. Phys. Chem.* 1906, 63, 385-470.

[13] Redlich, O.; Peterson, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem.* 1958, 63, 1024-1026.

[14] Wang, L. Application of Activated Carbon Derived from “Waste” Bamboo Culms for the Adsorption of Azo Disperse Dye: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *J. Environ. Manage.* 2012, 102, 79-87.

[15] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Thomson-Brooks/Cole: Belmont 2014, 203-204.

[16] Lützenkirchen, J. *Surface Complexation Modelling*; Academic Press: London, 2006; pp 133-170.

[17] Green, M. D.; Perry, G. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*; 8th ed., McGrawHill: New York, 2008; p 219.

[18] Gaines, G. L.; Thomas, H. C. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *The J. of Chem. Phy.* 1953, 21, 714-718.

[19] Emms, T. I.; Dyer, A. Cation Exchange in High Silica Zeolites. *J. Mat. Chem.* 2005, 15, 5012-5021.

- [20] Wang, Y.; Lin, F.; Pang, W. Ion Exchange of Ammonium in Natural and Synthesized Zeolites. *J. Hazard. Mater.* 2008, 160, 371-375.
- [21] Biggar, J. W.; Cheung, M. W. Adsorption of Picloram (4-Amino-3,5,6-Trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata and Palouse Soils: A Thermodynamic Approach to the Adsorption Mechanism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1973, 37, 1-5.
- [22] Khan, A. A.; Singh, R. P. Adsorption Thermodynamics of Carbofuran on Sn (IV) Arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ Forms. *Colloids Surf.* 1987, 24, 33-42.
- [23] Raji, C.; Anirudhan, T. S. Batch Cr (VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. *Water Res.* 1998, 32, 3772-3780.
- [24] Lyubchik, S. I.; Lyubchik, A. I.; Galushko, O. L.; Tikhonova, L. P.; Vital, J.; Fonseca, I. M.; et al. Kinetics and Thermodynamics of the Cr(III) Adsorption on the Activated Carbon from Co-mingled Wastes. *Colloids Surf. A* 2004, 242, 151-158.
- [25] Schneider, R. M.; Cavalin, C. F.; Barros, M. A. S. D.; Tavares, C. R. G. Adsorption of Chromium Ions in Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* 2007, 132, 355-362.
- [26] Piccin, J. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. Adsorption Isotherms and Thermochemical Data of FD & C Red no40 Binding by Chitosan. *Braz. J. Chem. Eng.* 2011, 28, 295-304.
- [27] Widiastuti, N.; Wu, H.; Ang, H. M.; Zhang, D. Removal of Ammonium from Greywater Using Natural Zeolite. *Desalination* 2011, 277, 15-23.
- [28] Zhang, M.; Zhang, H.; Xu, D.; Han, L.; Niu, D.; Tian, B.; et al. Removal of Ammonium from Aqueous Solutions Using Zeolite Synthesized from Fly Ash by a Fusion Method. *Desalination* 2011, 271, 111-121.
- [29] Zhao, Y.; Zhang, B.; Zhang, X.; Wang, J.; Liu, J.; Chen, R. Preparation of Highly Ordered Cubic NaA Zeolite from Halloysite Mineral for Adsorption of Ammonium Ions. *J. Hazard. Mater.* 2010, 178, 658-664.
- [30] Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*; John Wiley & Sons: Los Angeles, 1982; pp 517-519.
- [31] Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*; Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 156-157.
- [32] Wang, S.; Peng, Y. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Chem. Eng. J.* 2010, 156, 11-24.

- [33] Robson, H. *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*; Elsevier Science: Amsterdam, 2001; pp 69-70.
- [34] Alshameri, A.; Yan, C.; Al-ani, Y.; Dawood, A. S.; Ibrahim, A.; Zhou, C.; et al. An Investigation into the Adsorption Removal of Ammonium by Salt Activated Chinese (Hulaodu) Natural Zeolite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 554-564.
- [35] Penn, C. J.; Warren, J. G.; Smith, S. Maximizing Ammonium Nitrogen Removal from Solution Using Different Zeolites. *J. Environ. Qual.* 2010, 39, 1487-1485.

4.2 Artigo 2

Título: *Adsorption-Desorption Cycles of Ammonium by Na-clinoptilolite with Reuse of Regenerative Solution*

Periódico: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*

Situação: *Submetido em janeiro de 2016*

ADSORPTION-DESORPTION CYCLES OF AMMONIUM BY Na-CLINOPTILOLITE WITH REUSE OF REGENERATIVE SOLUTION

Authors: M. G. Cardoso, L. M. Paim, I. C. Tessaro, L. A. Féris

Abstract: This work deals with adsorption-desorption cycles of ammonium from aqueous solution onto Na-clinoptilolite. The adsorption and desorption steps were conducted with ammonium sulfate solution of $1,200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and with sodium chloride varying from 0.5 to $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The adsorption capacity of zeolite was verified throughout 5 cycles with and without reusing the regeneration solution. A study varying the contact time of zeolite-NaCl solution from 5 to 80 minutes was made to establish the time required for regeneration. It was found that NaCl in concentrations of 1.0 or $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ can regenerate the zeolite with more than 83% of its original capacity. Results showed that the regeneration of Na-clinoptilolite can be accomplished with the reuse of the same NaCl solution for up to 3 cycles, with achievement of more than 82% of the zeolite original capacity and 88% of effluent volume reduction.

Keywords: adsorption, desorption, ammonium, clinoptilolite.

1 Introduction

The presence of high nitrogen loading in surface and ground waters causes serious environmental impacts, such as the depletion of dissolved oxygen, eutrophication and toxicity of aqueous system (ZHENG et al., 2008).

The nitrogen compounds present in wastewater are usually proteins, amino acids and urea, which by the action of microorganisms present in the aquatic environment are rapidly transformed into ammonia. The ammonia will be in the form of ammonium ion (NH_4^+) or dissolved ammonia (NH_3), depending on the solution pH (METCALF & EDDY, 2003).

The most commonly applied technique for the treatment of effluents containing high nitrogen load is the biological process via nitrification and denitrification reactions promoted by microorganisms. However, the biological process presents limitations, such as: high energy consumption for aeration, need of carbonaceous matter to denitrification, intensive control of pH and other parameters which interfere or even inhibits the nitrification-denitrification reactions (XIE et al., 2010).

Given these restrictions, alternative methods have been developed and applied as tertiary treatment for nitrogen removal from wastewaters, from which the adsorption technique has been standing out. However, in order to be an attractive technique, the adsorbent used must show good regeneration, allowing its use for prolonged periods and lowering the costs with process operation and maintenance.

In both scientific studies or in practical applications, which make use of adsorption in ammonium removal, the zeolite clinoptilolite is cited in mostly of them and has been used with or without pretreatment. Lei et al. (2008) for example, conducted studies on ammonium removal using clinoptilolite treated with NaCl solution (0.5 to $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in conjunction with thermal treatment or in conjunction with treatment by microwaves. Englert and Rubio (2005), Marañón et al. (2006) and Karadag et al. (2007) studied the adsorption of clinoptilolite without any treatment, with only a selection of the desired particle size. The most common pretreatment found in scientific studies is the one by contacting the clinoptilolite with NaCl solutions in the range of 0.6 to $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (WANG et al., 2008; LIMA et al., 2008). Despite the great interest in adsorption using Na-clinoptilolite, few data exist in respect of successive adsorption-desorption cycles by the zeolite.

In this work, it was aimed to establish the ammonium adsorption capacity by a Na-clinoptilolite through successive adsorption-desorption cycles. First, a study was conducted to establish the time required to adsorption and desorption steps. Then, experiments were done varying the concentration of NaCl solution in successive adsorption-desorption (*ads-des*) cycles. A study was also conducted with the reuse of regenerative saline solution, in order to establish how much of the effluent volume can be reduced with adsorption operation.

2 Materials and Methods

The Na-clinoptilolite used in this study was supplied by Celta Brasil Company, from São Paulo, Brazil and is originated from Cuba mine deposits. The material was superficial treated by the referred company, through immersion of zeolite in NaCl solution. As received, the material was sieved to select particles of 0.7 - 1.0 mm . Analytical grade ammonium sulfate, sodium chloride and deionized water were used in the preparation of solutions.

To the characterization of Na-clinoptilolite, the following techniques were used: XRD (X-ray diffraction), XRF (X-ray fluorescence), SEM-EDS (scanning electron microscopy with energy dispersed spectroscopy), CEC (cation exchange capacity) and N_2 Porosimetry techniques. The XRD analysis was made on a Philips X-ray diffractometer, operated at 40 kV

and 40 mA, step of 0.05°/s and radiation of Cu K α (1,54060 Å). XRF was accomplished in a Shimadzu XRF 1,800 spectrometer and for SEM-EDS technique, samples were analyzed in a scanning electron microscope, JSM 5800 operating at 20 kV. For measure of specific superficial area, via N₂ Porosimetry, adsorption and desorption isotherms were obtained in a Gemini 2375 Micromeritics equipment. The CEC data was provided by Celta Brasil Company.

In adsorption-desorption studies, the adsorption step was performed with 0.5 g of zeolite and 40 mL of ammonium solution at 1,200 mg·L⁻¹. At the end of experiments, the solution was analyzed to determine the remaining ammonium concentration via Direct Nesslerization method (ASTM, 2008) and zeolite was dried at 70°C. For desorption step, the dried clinoptilolite (0.5 g) was placed in contact with 20 mL of NaCl solution.

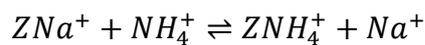
Two preliminary tests were done varying the contact time between zeolite and ammonium solution at 1,200 mg·L⁻¹ and between zeolite and NaCl solution at 1 mol·L⁻¹, with the aim of determine the time required to reach the equilibrium in adsorption and desorption steps, respectively. After, a sequence of five *ads-des* cycles was conducted with 0.5 g of zeolite, contact time as determined on preliminary tests and NaCl concentrations of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0 mol·L⁻¹. Finally, experiments with the reuse of saline solution in desorption step were done with NaCl 1 mol·L⁻¹. All tests were done in a thermostatic shaker bath, with temperature set at 25°C, pH of 5.0±0.5 and agitation of 200 rpm.

The regeneration (%) at each *ads-des* cycle was calculated according to Eq. (1):

$$Regeneration (\%) = \frac{q_{e,n}}{q_{e,virgin}} \cdot 10 \quad Eq. (1)$$

where n represents the number of the cycle, $q_{e,n}$ is the adsorption capacity (mg·g⁻¹) in the n^{th} regeneration cycle and $q_{e,virgin}$ represents the adsorption capacity by zeolite in its first use (virgin material). The Na-clinoptilolite adsorption capacity in its first use ($q_{e,virgin}$) was determined in the preliminary test. All regeneration data (%) herein presented were calculated based on $q_{e,virgin}$.

The mechanism of ion exchange occurs as described in the following reaction:



where ZNa^+ represents the Na-clinoptilolite, NH_4^+ and Na^+ are the ammonium and sodium ions present in the solution respectively, and ZNH_4^+ represents zeolite in the ammonium form.

3 Results and Discussion

3.1 Zeolite characterization

The diffractogram from Na-clinoptilolite presents peaks from clinoptilolite and mordenite (**Fig. 1**). Through analysis of peaks intensity, the material composition was estimated as 98% of clinoptilolite and 2% of mordenite.

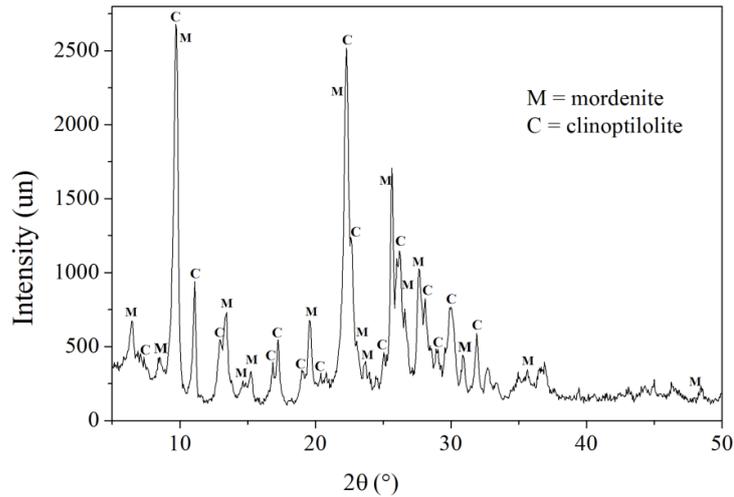


Fig 1. XRD analysis of Na-clinoptilolite.

Results from XRF (**Table 1**) shows that the major constituent from the material is SiO_2 , followed by Al_2O_3 , with 76.1 and 8.6% in mass, respectively. This is in agreement with Si:Al ratio proposed to this type of zeolite, of about 5 (COMMISSION ON NATURAL ZEOLITES, 2016). CEC and specific surface area were determined as $1.5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ and $23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Table 1. Chemical composition of Na-clinoptilolite.

Constituent	(%)
SiO_2	76.1
Al_2O_3	8.6
Fe_2O_3	5.6
CaO	3.5
K_2O	2.6
Cl	1.1
Na_2O	0.9

Fig. 2 shows the photomicrograph of Na-clinoptilolite, where it was not possible to identify uniformity in size or shape of particles, which is typical for natural zeolites (WEN et al., 2006).

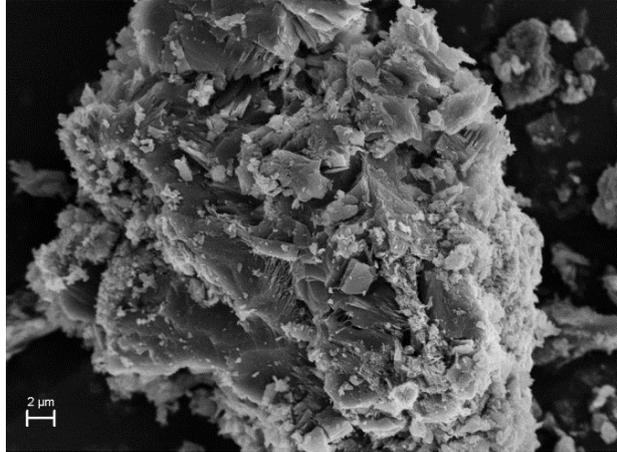


Fig 2. SEM of clinoptilolite (6,000 × of magnification).

3.2 Adsorption-desorption study

Results from preliminary tests are shown on **Fig. 3** and **Fig.4**. In the first, it is presented the result of adsorption capacity (q_t) as function of contact time between zeolite and ammonium solution (**Fig. 3**). An increase was observed in the first three points, which corresponds to 0.75, 1 and 2 h. After 4 h of contact time, equilibrium in q_t is reached and no more changes were observed. So, the contact time of adsorption step was set as 4 h and the maximum observed adsorption capacity was $20.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. All data of regeneration (%) in the present text were calculated considering this value as $q_{e,virgin}$ on Eq. (1).

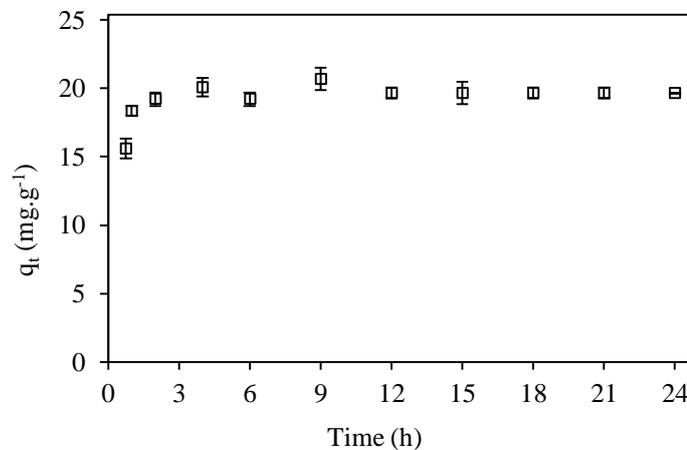


Fig 3. Adsorption capacity (q_t) as function of contact time between zeolite and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at $1,200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (conditions: zeolite dosage $12.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 5.0 ± 0.5 ; temperature 25°C ; agitation speed 200 rpm).

Results from the preliminary study of zeolite regeneration as function of contact time (**Fig. 4**) showed a significant increase in the first 40 minutes of contact with NaCl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and also that the increase in time from 40 to 80 minutes resulted in improvement of 6% in regeneration. Regeneration of 91.7% was achieved at 40 minutes of treatment with NaCl, and 97.7% was achieved at 80 minutes. It follows that to a zeolite dosage of $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and NaCl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 40 minutes are enough to achieve good regeneration.

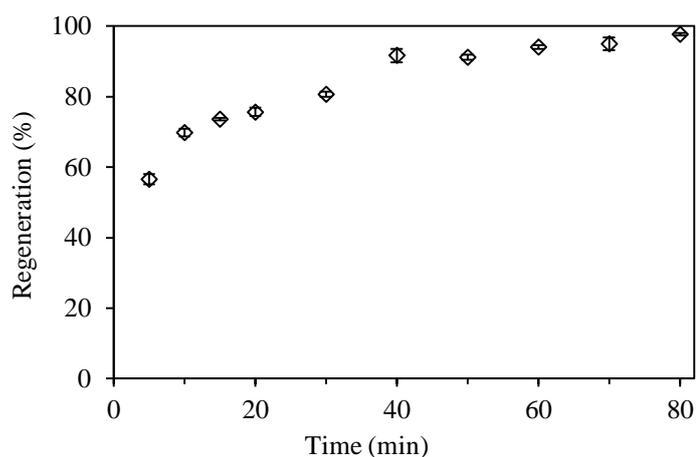


Fig 4. Zeolite regeneration (%) as function of contact time with NaCl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (conditions: zeolite dosage: $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 5.0 ± 0.5 ; temperature 25°C ; agitation speed of 200 rpm).

The zeolite regeneration within five *ads-des* cycles using fresh NaCl solution at each cycle (without reusing saline solution) is shown in **Table 2**.

Table 2. Regeneration (%) by Na-clinoptilolite through successive cycles at different NaCl concentrations without reuse of saline solution.

Cycle	1	2	3	4	5
NaCl ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Regeneration (%)*				
0.5	88.0	88.3	74.6	75.2	74.8
1.0	94.9	96.9	86.5	88.4	83.0
1.5	100.7	113.7	93.9	91.2	92.2
2.0	104.5	103.1	96.9	94.4	94.3
2.5	104.0	98.3	100.9	103.8	100.0
3.0	105.9	100.5	102.8	108.8	106.1

*All data showed less than 2.0 of standard deviation.

Data with 100% on regeneration (or higher) in **Table 2** indicates that after the regeneration step performed in laboratory, the amount adsorbed ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) was higher than at its first use. In other words, the treatment with NaCl solution applied by Celta Brasil Company was not as efficient as those applied in laboratory. It was observed an increase on regeneration with the increase in NaCl concentrations from 0.5 to $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for all *ads-des* cycles, except in the second cycle where there was an oscillation on concentrations of 1.5 and $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Also, data from regeneration showed a higher improvement when concentrations were increased from 0.5 to 1.0 and when it was increased from 1.0 to $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, compared to the sequent increases. This leads to the conclusion that NaCl solution in concentrations of 1.0 or $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ is more adequate to desorption step.

The study about zeolite regeneration with the reuse of same NaCl solution in desorption steps is shown in **Fig. 5**. For better comparison, data from the test conducted without the reuse of saline solution were plotted together.

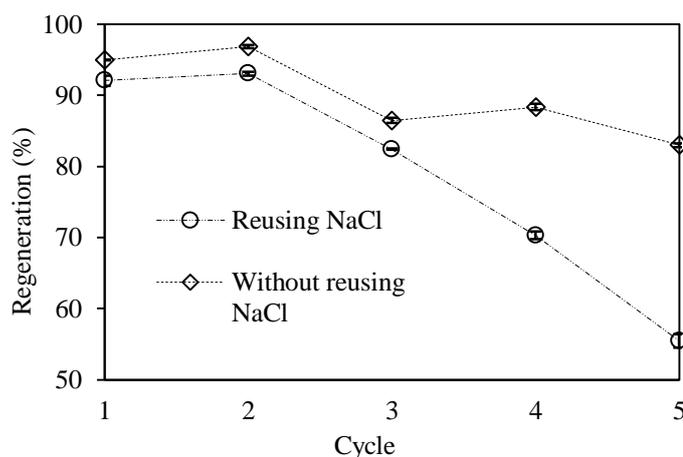


Fig 5. Zeolite regeneration (%) with and without the reuse of NaCl $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

The difference observed between the two conditions was less than 4% up to the third cycle. However, from the 4th cycle on, the NaCl reused solution was not efficiently able on desorption and as a consequence, regenerations data (%) decreases more drastically from this point on. This result indicates that it is possible to regenerate the zeolite for 3 cycles using the same NaCl solution, maintaining about 80% of the zeolite original capacity.

Considering the fact that 40 mL were used in adsorption and only 20 mL were used in desorption step, it was concluded that is possible to treat 160 mL (first adsorption plus three cycles) of an ammonium contaminated solution using only 20 mL of NaCl solution, reducing the effluent volume from 160 to 20 mL. This configures a reduction of 88% in volume of

effluent. Until the present moment no work was found where the reuse of the regeneration solution in adsorption of ammonium using zeolites is being investigated, which consists in a fundamental feature in wastewater treatment.

4 Conclusions

From the study of zeolite regeneration as function of contact time with NaCl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a regeneration of 91.7% was achieved at 40 minutes and 97.7% of regeneration was achieved at 80 minutes, which is considered a promising data to the adsorption operation. The regeneration of zeolite through successive adsorption-desorption cycles at different NaCl concentrations showed that concentrations of 1.0 and $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ are the most adequate to the process, with more than 83% of regeneration for 5 cycles. This allows that the adsorbent to be reused instead of discharged in the environment. Finally, the tests performed with the reuse of saline solution permitted to concluded that one can reuse both zeolite and saline solution for up to 3 cycles of adsorption-desorption, which results in 88% of reduction in the volume of effluent generated.

Acknowledgments

The authors thank Capes and CNPq for the Ph.D and undergraduate scholarships and Celta Brasil Company for supplying the zeolite.

References

- ASTM International. Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen in Water. Designation: D1426-08. **ASTM**, 2008.
- Commission on Natural Zeolites, International Zeolite Association. **Website**. Available in: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>. Accessed on: jan 14, 2016.
- Englert, A. H.; Rubio, J., Characterization and Environmental Application of a Chilean Natural Zeolite, **Int. J. Miner. Process.**, 75, p. 21-29 (2005).
- Karadag, D.; Koc, Y.; Turan, M.; Ozturk, M., A Comparative Study of Linear and Non-Linear Regression Analysis for Ammonium Exchange by Clinoptilolite Zeolite, **J. Hazard. Mater.**, 144, p. 432-437 (2007).
- Lei, L.; Li, X.; Zhang, X., Ammonium Removal from Aqueous Solutions Using Microwave-Treated Natural Chinese Zeolite, **Sep. Purif. Technol.**, 58, p. 359-366 (2008).

Lima, R. M. G.; Wildhagen, G. R. S.; Cunha, J. W. S. D., Afonso, J. C. Removal of Ammonium Ion from Waters Produced on the Oil Exploration by Adsorption onto Clinoptilolite, **Quim. Nova**, 31, p. 1237-1242 (2008).

Marañón, E.; Ulmanu, M.; Fernández, Y.; Anger, I.; Castrillón, L., Removal of Ammonium from Aqueous Solutions with Volcanic Tuff, **J. Hazard. Mater.**, B137, p. 1402-1409 (2006).

Metcalf & Eddy, Inc., **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. McGrawHill, New York (2003).

Wang, Y.; Lin, F.; Pang, W., Ion Exchange of Ammonium in Natural and Synthesized Zeolites, **J. Hazard. Mater.**, 160, p. 371–375 (2008).

Wen, D.; Ho, Y.; Tang, X., Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite, **J. Hazard. Mater.**, B133, p. 252-256 (2006).

Xie, Q.; Li, X.; Bai, S.; Li, Y., Biological Treatment of Ammonium-Rich Wastewater with the Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation. ConIn: 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, China (2010).

Zheng, H.; Han, L.; Ma, H.; Zheng, Y.; Zhang, H.; Liu, D., Adsorption Characteristics of Ammonium Ion by Zeolite 13X, **J. Hazard. Mater.**, 158, p. 577-84 (2008).

4.3 Artigo 3

Título: *Synthesis of Zeolites from Coal Beneficiation Tailings: The Effect of a Thermal Treatment Applied to the Starting Material and the Addition of Different Aluminum Sources*

Periódico: *Applied Clay Science*

Situação: *Submetido em janeiro de 2016*

SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM COAL BENEFICIATION TAILINGS: THE EFFECT OF A THERMAL TREATMENT APPLIED TO THE STARTING MATERIAL AND THE ADDITION OF DIFFERENT ALUMINUM SOURCES

Authors: Manuela Gomes Cardoso, Isabel Cristina Tessaro and Liliana Amaral Féris

Abstract: During coal mining in south Brazilian mines, approximately 50% of the extracted volume is considered inadequate for burning purposes because of its low carbon and high ash (especially Si and Al) quantities. The destination of this waste, herein called coal beneficiation tailings (CBT), is a problem to mining companies, since it can generate the acid mine drainage and occupies large areas for storage. On the other side, researchers look for low cost materials that could be used as Si and Al sources in the synthesis of zeolites, which are known for having great performance in various applications. In this way, the present work aimed to obtain a zeolitic material from a low cost starting material. Synthesis using the CBT with or without a thermal treatment were employed. In addition, synthesis tests with aluminum sulfate or sodium aluminate addition were carried out to compare the effect on the resulting material. X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), scanning electron microscopy with dispersed spectroscopy energy (SEM-EDS) and zeta potential (ZP) techniques were used for characterization. Results pointed the formation of sodalite (SOD) in all synthesized materials, exception was found to the sample in which aluminum sulfate was used as the aluminum source. The formation of both SOD and LTA zeolites was observed in the material synthesized with calcination of CBT at 800°C and without addition of any aluminum source.

Key words: coal beneficiation tailings, synthesis, zeolites.

1 Introduction

Researchers from several areas of expertise have defined zeolites as crystalline aluminosilicates of microporous uniform structure (Chandrasekhar and Pramada, 2001). However, the definition of the term “zeolite” was expanded by the Structure Commission of the International Zeolite Association, to include a broad class of materials which have a structure built by tetrahedrons of TO_4 type (where $T = Si, Al, Ga, Fe, Be, P, Ti \dots$). According to Baerlocher et al. (2007), any three-dimensional network structure composed of “T” atoms

tetrahedral coordinated, linked to each other by oxygen atoms and presenting a structural density comprised by no more than 21 atoms, can be considered a zeolite.

In Brazil, zeolites obtained from natural deposits do not exist in quantities and qualities economically feasible for mining (Research Company on Mineral Resources, 2015). Besides, the synthetic zeolites are being produced in Brazil only for catalytic oil cracking process. Most natural zeolites used in Brazil are imported from Cuba and almost all synthetic zeolites used in the country are imported from China. Whether natural or synthetic, zeolites find application as additives in papermaking, in gases separation and purification, water treatment, as support material for catalysts, formulation of detergents and as soil conditioners.

In south Brazilian coal mines (which are responsible for the major amount of mineral carbon produced in the country, according to Research Company on Mineral Resources, 2015) about 50% of the mined coal (in volume basis) is rejected during the beneficiation process for not having the organic carbon content required for burning purposes. This waste, containing high amounts of Si, Al, Fe, S and K, is stored in large open areas, enabling the formation of the acid mine drainage (AMD), which is the effluent formed by oxidation of metal sulfides present in the environment. This effluent, if released to the environment without treatment, could contaminate surface and ground waters and cause serious environmental impacts.

Weiler et al. (2014) used the coal beneficiation tailings (CBT) from a Brazilian mining company to extract pyrite, thus generating a waste with lower levels of Fe and S and lower potential for AMD generation. However, the extracted pyrite represents 18% of the CBT mass, which means that even after the extraction of this part, the remaining fraction (82%) still occupies large areas in the mining companies. Therefore, it would be interesting to combine operations that could extract as much material as possible from this waste, in order to reduce its volume in mining deposits.

In this way, the objective of this work was to obtain zeolitic materials from coal beneficiation tailings, after the pyrite extraction process. Experiments were carried out with addition of two different aluminum reactants (aluminum sulfate and sodium aluminate) in order to achieve a Si/Al molar ratio of 1 in crystallization media. A study about the influence of calcination temperature applied to the waste prior to the synthesis was also made, using 600 and 800°C. Results were compared with experiments where no aluminum supplementation or calcination of waste was done.

2 Materials and Methods

The material used for zeolitization tests was the coal beneficiation tailings (CBT) obtained from a Brazilian mining company. Briefly, CBT was separated into three fractions of different densities; the material of intermediate density (2.2 to 2.7 g·mL⁻¹) was selected for studies in the present work because it was obtained in greater quantities compared to other fractions (69% from CBT) and because it presented the highest content of Si and Al. The intermediate density fraction of CBT was herein called RT and presented Si and Al mass content of 50.3% and 22.7%, respectively.

For the synthesis, 25 g of RT (with or without calcination) were dissolved in 150 mL of NaOH solution (3 mol·L⁻¹). Then, 79 g of aluminum sulfate (or 20 g of sodium aluminate) were dissolved in 150 mL of NaOH and added to the RT solution. The resulting mixture was gently agitated for homogenization and transferred to a borosilicate flask (Schott type). The flask was closed and then submitted to the crystallization step (at 100 °C for 24 h) in oven. The resulting solution was cooled to room temperature and then submitted to centrifugation at 6,000 rpm, using conical bottle (Falcon type). The solution was centrifuged for 4-6 times with 15 min each time. At each centrifugation interval, a pH measurement was made in clarified supernatant, which was then discarded and the flasks were filled again with deionized water. This procedure was made until the pH of the supernatant was about 8-10. The remaining solids from centrifugation were dried in oven at 100°C for 24 h.

The quantity of aluminum sulfate or sodium aluminate to be added to mixture was calculated based on the Si:Al ratio in LTA zeolite, which is 1, and based on the Si:Al ratio in RT, which were 2.13.

The sample synthesized without the compensation of aluminum in reaction media and without calcination of RT was named sample 1. Samples 2 and 3 were synthesized with addition of aluminum sulfate and sodium aluminate, respectively, and without calcination of RT. Samples 4 and 5 were done with calcination of RT at 600 and 800°C, respectively, and without addition of aluminum source.

Characterization of materials (RT, samples 1, 2, 3, 4 and 5) was carried out by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), scanning electron microscopy with dispersed spectroscopy energy (SEM-EDS) and zeta potential (ZP). The XRD analyzes were made with a diffractometer, operated at 40 kV and 40 mA. Step of 0.05°/s and radiation of Cu K α (1.54060 Å) was used. FTIR analyzes were done in a Shimadzu equipment with the range of 4000 to 400 cm⁻¹ and resolution of 4 cm⁻¹. The KBr tablets were prepared using 1 mg of sample with 100 mg of KBr. For SEM-EDS analyses,

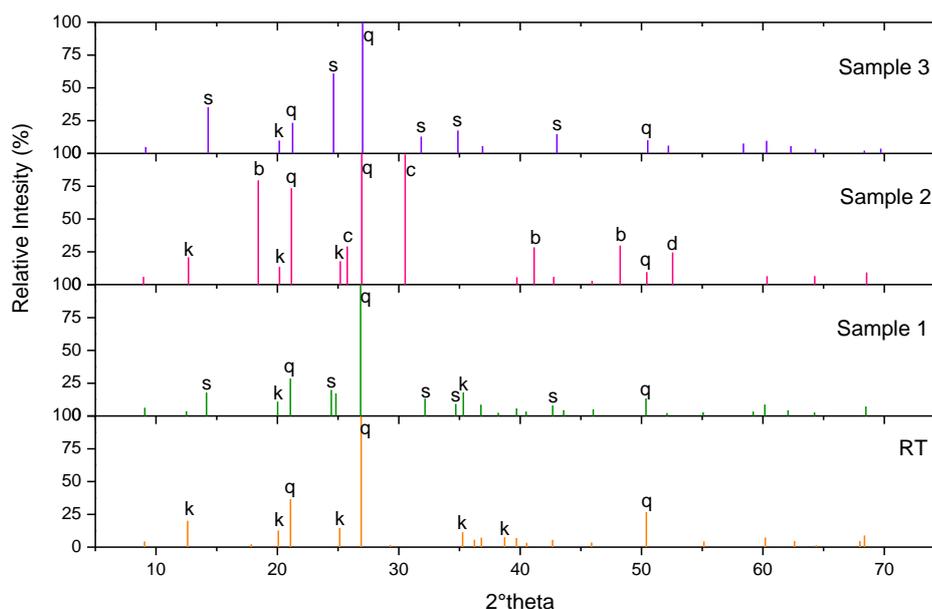
firstly, a small amount of each sample was deposited into an aluminum sample holder, and then metallization was done with gold metal. Then, the sample was analyzed in a scanning electron microscope, JSM 5800 operating at 20 kV. To ZP measurements, the equipment from Malvern-Zetasizer® nanoZS was used. Firstly, 25 mg of each sample was dispersed in deionized water and the mixture was immersed in an ultrasound bath to complete dispersion of the particles. After 10 minutes, an aliquot of the supernatant was inserted in the reading cell analyzer, obtaining the ZP values expressed in mV (millivolts).

3 Results

Effect of aluminum reagent addition in the zeolite synthesis

Figure 1 shows the XRD analysis of samples RT, 1, 2 and 3. The most intense peaks were identified with a letter, corresponding to the existing compounds, indicated on the figure caption. In RT were identified peaks from kaolinite and quartz. In samples 1 and 3 were identified peaks from quartz, kaolinite and sodalite (SOD). In sample 2 there were no peaks from sodalite or any other type of zeolites, indicating that the addition of aluminum sulfate was unfavorable to the formation of zeolites. Sample 2 presents peaks of quartz, kaolinite and other compounds indicated on the figure caption.

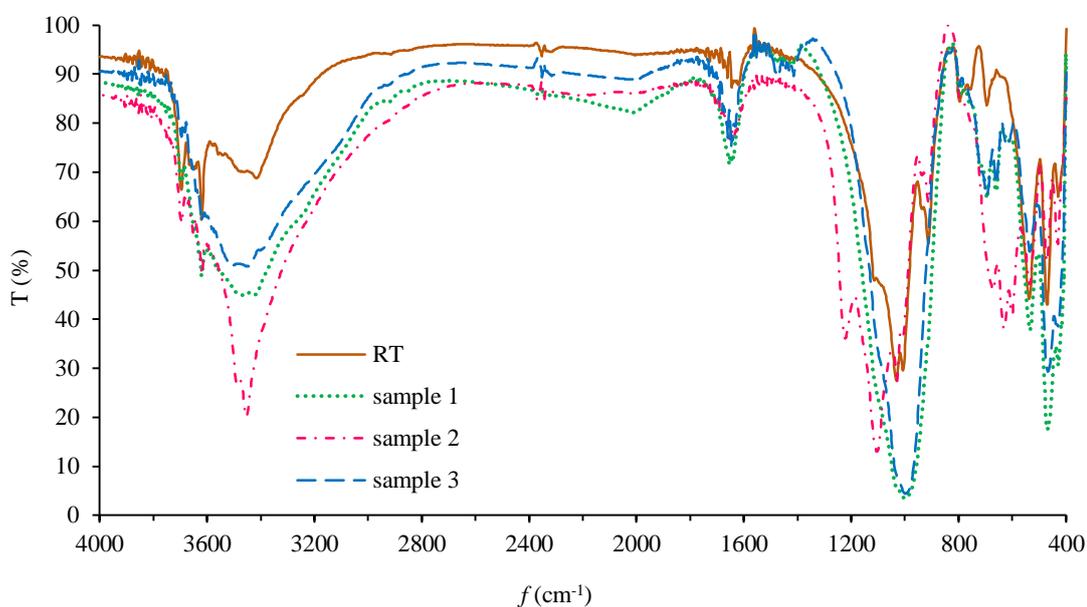
Figure 1. Peaks identified by XRD analysis of samples RT, 1, 2 and 3.



Abbreviations: k = kaolinite; q = quartz; s = sodalite; b = $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CrO}_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$; c = $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{SO}_4$; d = $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_3)$.

The FTIR spectrum of samples RT, 1, 2 and 3 are shown in Figure 2. The spectrum of samples 1 and 3 are very close to each other and different from samples 2 and RT. The peak at 1000 cm^{-1} is characteristic of aluminosilicates, resulting from the vibrations of Si-O-Si and Si-O-Al bonds. This peak is more intense in samples 1 and 3 (3.5% and 4.4%, respectively) than in samples 2 and RT (13.2% and 27.5%, respectively), indicating a more significant presence of aluminosilicates. On the other hand, the peaks at 1215 and 1100 cm^{-1} appear only in samples 2 and RT. The interpretation (corresponding bond) and transmittance of each one of the six most intense peaks shown by all samples are listed on Table 1.

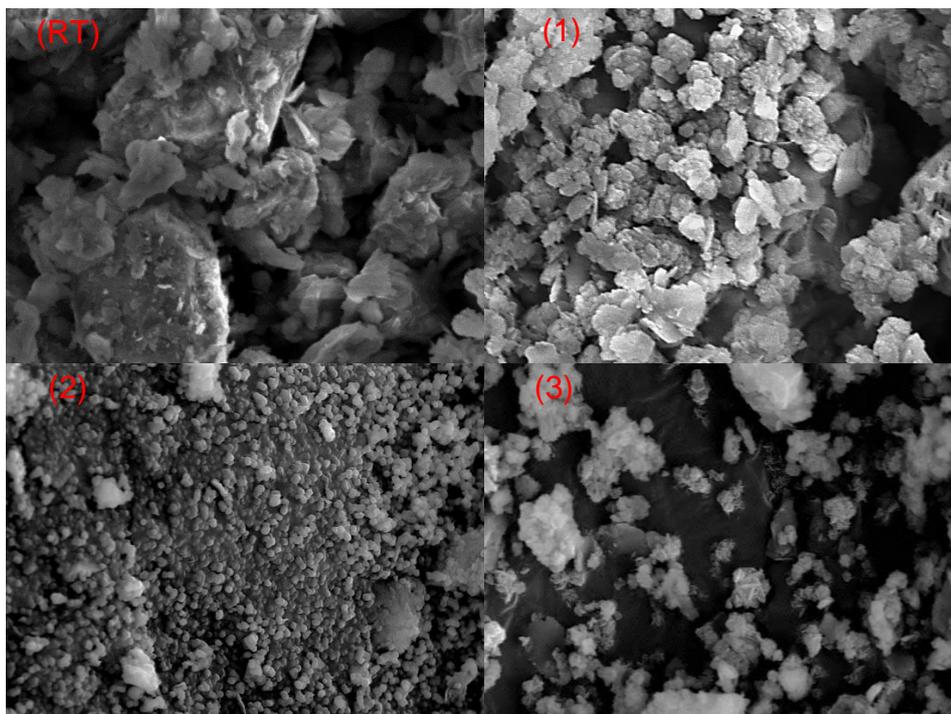
Figure 2. FTIR spectrum of samples RT, 1, 2 and 3.



From XRD and FTIR results, it is clear that samples 1 and 3 present similar composition and formation of sodalite. The SEM images, with 6k of magnification, are shown in Figure 3 and can complement this observation.

Figure 3(RT) shows the photomicrograph of RT, where it is not possible to identify uniformity in the size or shape of the particles. In Figure 3(1), denoting Sample 1, it is observed particles of 1.5 to $2.5\text{ }\mu\text{m}$ and some of these are spherical in shape. In Figure 3(2), of Sample 2, particles are in spherical shape and with size of $0.5\text{ }\mu\text{m}$. The spherical shape has been mentioned as the shape of sodalite crystals (Paz et al., 2010), however this observation alone does not allow affirming that sodalite was obtained in samples 1 and 2. Particles from sample 3 (Figure 3(3)) do not show uniformity in size, however, comparing to data obtained from Bieseki et al. (2013), they are very similar to sodalite in shape.

Figure 3. SEM images from samples RT, 1, 2 and 3.



The SEM-EDS technique, which gives the estimation of samples elemental composition, indicated a Si:Al ratio equivalent to 0.01 for sample 2 particles (approximately zero of Si). Such a result is not in agreement with the composition of aluminosilicates, which generally present Si:Al ratio of 1.0 or higher. The same technique indicated Si:Al ratio of about 1.1 to 1.3 for samples 1 and 3, in agreement to sodalite composition.

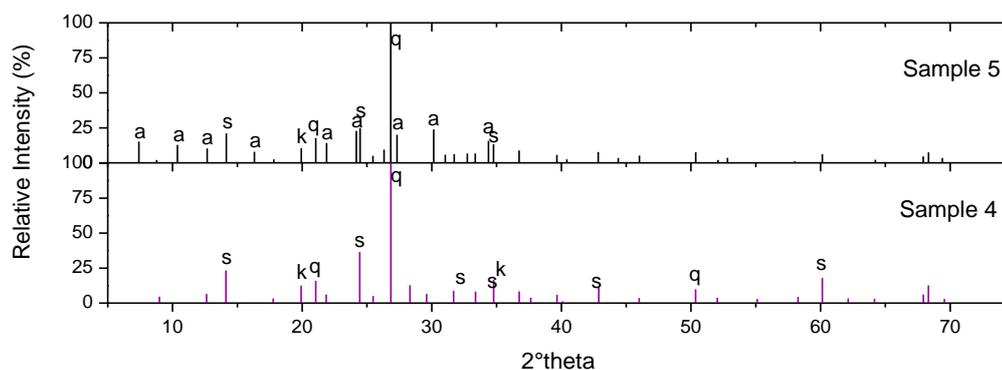
PZ results (see Table 1) show negative value to samples RT, 1 and 3 and positive to sample 2, indicating another type of structure formed in the latter. In attempt to support comparisons and conclusions about PZ values, a measurement with a commercial sample, with >96% of LTA zeolite was made, resulting in -34.8 mV. The negative value is in agreement to aluminosilicates structure, which presents a negative superficial charge resulting from the substitution of Si atoms for Al atoms. The PZ of samples 1 and 3 are about 8 to 10 times higher than RT, indicating accomplishment in zeolitization using the RT material.

Effect of RT calcination temperature before dissolutions

Figure 4 shows the peaks identified by XRD analysis of samples 4 and 5. For sample 4 peaks of sodalite, kaolinite and quartz were identified. For sample 5 were identified peaks of LTA, sodalite, kaolinite and quartz. These results indicate the presence of two different types of zeolites (LTA+SOD) in sample 5 and only one in sample 4 (SOD). It also indicates a low

yield in the zeolitization in both cases, since there are still peaks of kaolinite and quartz, which are the main constituents from RT. The formation of LTA is considered a promising result, since this type of zeolite finds application in a broad range of industries.

Figure 4. Peaks from XRD analysis of samples 4 and 5.



Abbreviations: k = kaolinite; q = quartz; s = sodalite; a = LTA zeolite.

The FTIR spectrum of samples 4 and 5 is shown in Figure 5. Except for the range of 3150-3650 cm^{-1} , the spectrums are very similar, presenting similar peaks. According to Paz et al. (2010), the peak in the range of 3150-3650 cm^{-1} indicates the presence of Si-OH and Al-OH bonds and is characteristic of aluminosilicates. The peak at 1650 cm^{-1} , more intense in sample 5, indicates the presence of water in the structure. This peak is also present in other samples (RT, 1, 2 and 3), but do not give information about better or worse zeolitization. Peaks at: 1030-990 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 660 cm^{-1} , 552-557 cm^{-1} and 472-457 cm^{-1} , characteristics of aluminosilicates as related by Yusof et al. (2010), are more intense in sample 5 (lower transmittance values, as shown in Table 1), indicating that sample 5 showed a better zeolitization than sample 4.

Figure 5. FTIR spectrum of samples 4 and 5.

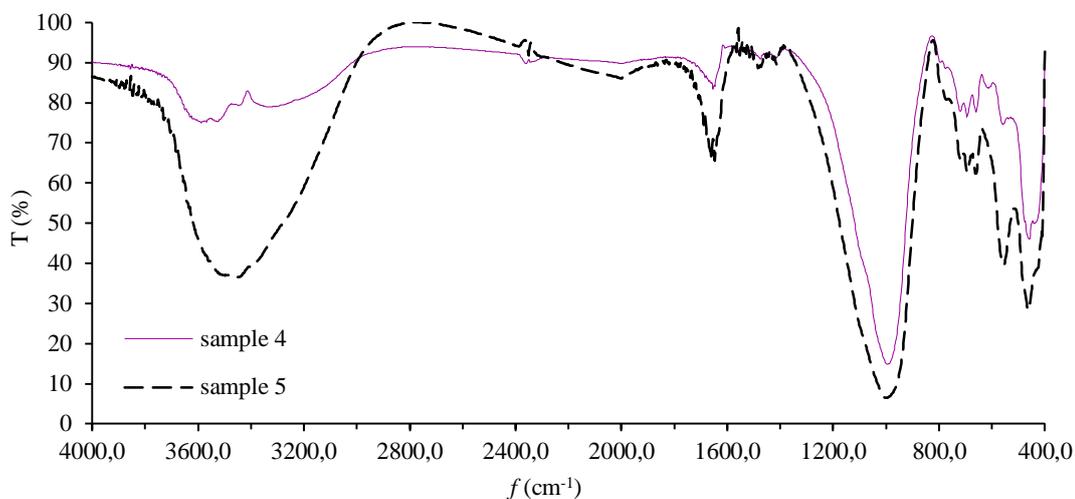


Figure 6 shows the SEM images of samples 4 and 5. In sample 4 were identified crystals of sodalite, similar as in sample 3 but larger and more regular in shape and size. In sample 5 there are crystals in cubic and spherical shape. The cubic particles are in agreement with the crystallization of LTA zeolite and spherical particles are identified as SOD, comparing to data from literature (Huang et al., 2011). PZ data of samples 4 and 5 were very close to each other and also close to PZ of samples 1 and 3.

Figure 6. SEM images from samples 4 and 5.

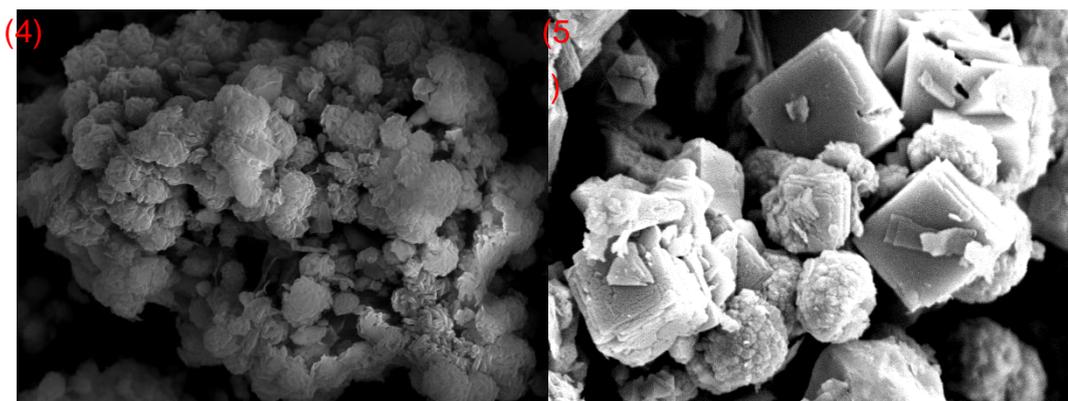


Table 1 summarizes the results obtained from all analysis (XRD, FTIR, MEV and ZP) for samples RT, 1, 2, 3, 4 and 5. Through a comparison of the characteristic peaks of each sample with the numerous compounds present in its database, the diffractometer software (X'Pert HighScore) indicated which compounds are present in each sample.

Table 1. Summary of results from all analysis of samples RT, 1, 2, 3, 4 and 5.

Analysis	RT	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
XRD						
Compounds	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (<i>k</i>)	KMn ₄ O ₈ ·3H ₂ O	Zn(CH ₃ PO ₃)	AlPO ₄ ·2H ₂ O	Na ₈ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ (CO ₃) _{0.5} (OH)].3H ₂ O (<i>s</i>)**	Mn ₃ (PO ₄) ₂
	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	Na ₂ K ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCrO ₄ · 12H ₂ O	(CH ₃) _{1.5} AlP _{1.4} O _{5.8} ·H ₂ O	Na ₈ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ (HCOO) ₂] (<i>s</i>)***	Ca ₂ Mn ₁₄ O ₂₇ ·xH ₂ O
	-	Na _{2.6} [(SiO ₂) ₁₀ (AlO ₂) ₂ (OH) _{0.6}][C ₂ H ₄ (OH) ₂] _{1.68} (<i>s</i>)*	Ti ₃ SiC ₂	Na ₈ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ (CO ₃) _{0.5} (OH)].3H ₂ O (<i>s</i>)**	Na ₂ (AlO ₂) ₂ (SiO ₂) ₂ · (H ₂ O) ₂ (<i>s</i>)*****	Na ₈ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ (HCOO) ₂] (<i>s</i>)***
	-	-	Ca _{0.7} Sr _{0.3} SO ₄	-	Na ₂ K ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Na ₂ (SiO ₂) _{1.7} (Al ₄ PO ₁₀) _{0.5} (H ₂ O) ₄ (<i>a</i>)*****
Zeolite types	-	SOD	-	SOD	SOD	SOD+LTA
FTIR						
3620 -3420 cm ⁻¹ (T-OH)	60.3	45.0	20.2	51.0	75.5	36.6
1030 - 990 cm ⁻¹ (T-O-T)	27.5	3.5	13.2	4.4	15.0	6.5
694 cm ⁻¹ (T-O-T) (<i>s</i>)	-	64.6	-	65.1	-	62.7
660 cm ⁻¹ (T-O-T) (<i>s</i>)	-	66.2	-	68.0	-	62.3
552 - 557 cm ⁻¹ (<i>a</i>)	-	-	-	-	-	39.5
472 - 457 cm ⁻¹ (T-O-T)	42.9	17.5	51.9	29.3	46.3	28.3
SEM						
Particle size (µm)	-	1.5 - 2.5	0.5	1.0 (smallest)	2.0	5.0 (cubic) 3.0 (spherical)
Zeta potential						
ZP (mV)	-4.3	-34.6	14.1	-45.6	-49.2	-41.3

Abbreviations: *q* = quartz; *k* = kaolinite; *s* = zeolite SOD; *a* = zeolite LTA.

* Sato et al., 1997 ** Buhl, 1993 *** Sieger et al., 1995 **** (Not found); ***** (Not found).

All samples present quartz in their composition and in samples 1, 3, 4 and 5 was identified the presence of sodalite (SOD). In sample 4 has been identified the presence of 3 different types of SOD and in sample 5 there are the SOD and LTA types of zeolites. Except for one of the sodalites identified in sample 4, the sodalites formed in all samples contain organic radicals in their structure (shown by chemical formulas in Table 1). These radicals are encapsulated inside the sodalites cavities, as mentioned in previously works that report the first synthesis of these zeolites. The references to these works are indicated in table legend.

From results obtained to sample 2, it became clear that the addition of aluminum sulfate caused a negative effect on formation of zeolites when using RT, because was not observed the formation of any zeolite in this sample. Also, the sample obtained with temperature of calcination at 800°C (sample 5) was the only one where LTA zeolite was formed.

Except the result from SEM, all other analysis (including the intensity of FTIR spectrum peaks) clearly indicated that samples 1 and 3 are very similar in composition and so, that the addition of sodium aluminate do not improved the zeolitization of RT.

4 Conclusions

Results from this work showed that it is possible to obtain a zeolitic material through hydrothermal synthesis using the coal beneficiation tailings, which consists of an abundant alternative source of aluminum and silicon. The study about addition of aluminum reagent showed that when aluminum sulfate was added in the synthesis process, there was no zeolite formation in the product and on the contrary, when sodium aluminate was added, sodalite (SOD) was formed. Except for one of the sodalites formed in the material which calcination of RT at 600°C was employed, the sodalites formed in all samples contain organic radicals encapsulated inside its cavities. The study about the influence of calcination temperature of RT, previously to the synthesis procedure, showed that when calcination at 800°C was employed to RT, the SOD+LTA zeolites were formed in resulting material and when temperature at 600°C was used, only SOD was obtained.

Acknowledgement

The authors thank the CNPq agency for financial support and the LTM laboratory from Universidade Federal do Rio Grande do Sul for supplying the RT material.

References

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. Sixth Revised Edition, Amsterdam: Elsevier, 2007.

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

BUHL, J. C. The properties of salt-filled sodalites. Part 3. Synthesis and thermal behaviour of basic and non-basic carbonate enclathrated sodalites. **Thermochimica Acta**, v. 219, p. 205-214, 1993.

CHANDRASEKHAR, S; PRAMADA, P. N. Sintering behavior of ammonium exchanged low silica zeolites synthesized by two different routes. **Ceramics International**, v. 27, p. 351-361, 2001.

HUANG, Y.; YAO, J.; ZHANG, X.; KONG, C.; CHEN, H.; LIU, D.; TSAPATSI, M.; HILL, M. R.; HILL, A. J.; WANG, H. Role of ethanol in sodalite crystallization in an ethanol- Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O -system. **CrystEngComm**, v. 13, p. 4714-4722, 2011.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, p. 579-583, 2010.

RESEARCH COMPANY ON MINERAL RESOURCES (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, CPRM). Website. Accessed: December 23, 2015. [Online]. Available in: <http://www.cprm.gov.br/publique/Recursos-Minerais/Recursos-Minerais-do-Brasil-32>.

SATO, M.; KOJIMA, E.; UEHARA, H.; MIYAKE, M. Si,Al solid solution in sodalite: synthesis, Si NMR and X-ray structure. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 509-516, 1997.

SIEGER, P.; SCHNEIDER, A. M.; WIEBCKE, M.; BEHRENS, P.; FELSCHE, J. Synthesis and structural characterization of sodalities with acetate and formate guest anions and their intracage oxidation product. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 163-170, 1995.

WEILER, J.; FILHO, J. R. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental. **Augmdomus**, v. 6, p. 80-94, 2014.

YUSOF, A. M.; NIZAM, N. A.; RASHID, N. A. A. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite- types and NaA-type of zeolites. **Journal of Porous Materials**, v. 17, p. 39-47, 2010.

4.4 Artigo 4

Título: *Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Coal Beneficiation Tailings and Its Adsorption Isotherm for Ammonium Ion*

Periódico: *Journal of Hazardous Material*

Situação: *Submetido em março de 2016*

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM COAL BENEFICIATION TAILINGS AND ITS ADSORPTION ISOTHERM FOR AMMONIUM ION

Authors: Manuela Gomes Cardoso, Isabel Cristina Tessaro and Liliana Amaral Féris

Abstract: The coal mining and beneficiation activities in Brazil produce a waste, herein called coal beneficiation tailings, which is considered inappropriate for energy generation purposes because of its high ash and low organic carbon contents. In order to propose an alternative to management of this waste, the present work investigated the possibility of obtaining a zeolitic material using coal beneficiation tailings as a source of Al and Si in hydrothermal synthesis. In addition, the influence of the agitation during crystallization step was evaluated. The characterization of coal beneficiation tailings and the synthesized materials was done using the following techniques: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), scanning electron microscopy with dispersed energy spectroscopy (SEM-EDS), N₂ porosimetry (BET) and zeta potential (ZP). The characterization results indicated the formation of sodalite (SOD) with or without agitation of the solution during crystallization step. The formation of both zeolites SOD and LTA were observed in the material synthesized with agitation of the solution and with a pretreatment of the waste by calcination at 800°C. Adsorption isotherm determination to ammonium NH₄⁺ was carried out using the material where SOD and LTA were formed in order to evaluate the performance of the synthesized material as an adsorbent on wastewater treatment.

Key words: zeolite, synthesis, coal, adsorption, ammonium.

1 Introduction

The coal mining and beneficiation are activities of great importance and impact on the economy and development of several countries, since the use of coal plays an essential role in the power generation sector (thermal), transportation (ships and locomotives), production of ceramics and in some sectors of the petrochemical industry, among others. According to data published by Union of Coal Extraction Industries of the Santa Catarina State (SIECESC) [1], 13.5 Mt of run-of-mine (ROM) coal were produced in Brazil in the year 2014, and the state of Santa Catarina figures as the largest producer, concentrating more than 50% of the Brazilian production.

As reported by Weiler *et al.* [2] and Kalkreuth *et al.* [3], the ROM coal from the Santa Catarina state has high ash content (> 50%, weight basis) and therefore it needs to be processed to achieve the standards required for marketing. In the beneficiation operation, the coal beneficiation tailings (CBT) is produced, which is considered an inappropriate material for energy generation purposes because of its high ash and low organic carbon content. According to the SIECESC [1], in the year 2014, about 5.8 Mt of CBT were generated in Brazil. The CBT, containing high levels of Si, Al, Fe, S and K, is deposited in large open areas and remains in these places waiting for an appropriate destination. Part of this amount is destined to the cement industry. However, the cement industry demand is not as high as CBT production and for that reason, a proposal for CBT implementation in the manufacture of by-products with higher commercial value may be a solution for this problem that mining companies are facing.

Zeolite is a mineral with a network structure built by TO_4 tetrahedrons (where T = Si, Al, Ga, Fe, Be, P, Ti ...) coordinated each other by oxygen atoms, resulting in a material with cavities and channels of molecular dimensions which can hosts ions (mostly cation), molecules of water or other adsorbates. Among its various applications, zeolites have been standing out as adsorbents in wastewater treatment, especially in nitrogen removal, due to its high affinity for NH_4^+ ions [4,5]. The adsorption occurs via ion exchange mechanism between the interchangeable sodium ions present on the surface of zeolites and ammonium ions from the solution.

Natural zeolites are volcanic in origin, resulting from the reaction of ashes expelled by volcanoes with alkaline water lakes. In Brazil, there are no feasible exploitable deposits of natural zeolites and so, an alternative and inexpensive source of Si and Al to synthesis of zeolites is of high interest.

The most frequently used method for synthesizing zeolites is the crystallization of saturated aqueous solutions of Al and Si compounds, under controlled conditions of temperature and pressure, called hydrothermal synthesis. There are numerous studies where different materials have been tested as alternative sources of Si and Al in zeolite synthesis. Among these sources are: blast furnace slag [6], rice husk ash [7], coal fly ash [8] and kaolin waste from paper production [9].

In a paper published by Weiler *et al.* [2], coal beneficiation tailings (CBT) was submitted to a gravimetric process for the extraction of pyrite (FeS_2), generating a material with low contents of Fe and S. The waste, obtained after the pyrite extraction process from CBT, was named RT and presents high Si (50.3%) and Al (22.7%) content. Due to the high Si and Al content and considering that it has never been tested in zeolite synthesis previously, RT was

selected in the present work to be used as an alternative source to the main elements of the intended material.

The objective of the present work was to obtain a zeolitic material from RT which could be applied as an adsorbent of ammonium ion in wastewater treatment. Experiments were performed employing the hydrothermal synthesis with and without agitation of the media during crystallization step and with calcination of RT before the synthesis procedure, as a pretreatment. In addition, an adsorption test was performed with the material that presented the highest Na^+ content in its chemical structure, indicated by characterization techniques.

2 Materials and Methods

Coal beneficiation tailings (CBT), subjected to gravimetric separation process for extraction of pyrite by using ferrosilicon (Fe-Si) media, was used in the synthesis experiments as source of aluminum and silicon. Upon the technique of gravimetric separation, CBT was separated into three fractions of different densities [2]. The material of intermediate density (2.2 to $2.7 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) was selected to perform the studies in the present work because it represents the largest portion of the material (69% from CBT) when compared to other fractions. The intermediate density fraction of CBT, obtained after gravimetry, was herein called RT and presented Si and Al mass contents of 50.3% and 22.7%, respectively.

To the synthesis procedure, the synthetic route recommended by Robson and Lillerud [10] to zeolite LTA was applied. The LTA zeolite was chosen because it has one of the simplest synthetic routes and has already been mentioned as a good adsorbent to ammonium ions [11,12].

In the synthesis, 25 g of RT (with or without calcination) were dissolved in 150 mL of NaOH solution ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and the resulting mixture was gently agitated, until completely homogenization (about 5 minutes). The solution was then transferred to a borosilicate flask (Schott type), and submitted to the crystallization step (at $105\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h). In the case where agitation was not employed during crystallization, the flask was placed inside an oven and when agitation was done, the flask was immersed in an oil bath, placed on a hot plate with magnetic stirring, set at 400 rpm. After crystallization (in oven or in oil bath), the product was cooled to room temperature and then submitted to centrifugation at 6,000 rpm, using centrifuge tubes. The mixture was centrifuged for 4-6 times with 15 minutes each time. At each centrifugation interval, a pH measurement was done in clarified supernatant, which was then discarded and the flasks were filled again with deionized water. This procedure was made until

pH of the supernatant was about 8-10. The remaining solids from centrifugation were placed in an oven for drying at 100°C for 24 h.

The material synthesized with the use of agitation during crystallization step was named Sample 1 and material synthesized without agitation was named Sample 2. Another experiment was done with agitation during crystallization step and with a pretreatment of RT by calcination at 800°C before the synthesis procedure; the obtained material was named Sample 3.

For materials characterization (RT, Samples 1, 2 and 3), the following techniques were used: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy with dispersed energy spectroscopy (SEM-EDS), N₂ porosimetry and zeta potential (ZP). The XRD analyzes were made on a Philips X-ray diffractometer, operated at 40 kV and 40 mA, step of 0.05°/s and radiation of Cu K α (1,54060 Å).

Equilibrium data for the construction of ammonium adsorption isotherm were obtained using a thermostatic shaker bath in the concentrations of 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1,000 and 1,200 mg.L⁻¹ of ammonium ion, contact time of 4 h, zeolite dosage of 12.5 g.L⁻¹ and pH of 5.0±0.5. Analytical grade ammonium sulfate (NH₄⁺)₂SO₄ and deionized water were used in the preparation of NH₄⁺ solutions. Langmuir [13], Freundlich [14] and Brunauer-Emmett-Teller [15] isotherm models were evaluated in the representation of experimental data. The accuracy of the models with respect to experimental data was examined by the objective function (F_{obj}) of the minimum-squares (Eq. (1)).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^S (q_{e,mod}^i - q_{e,exp}^i)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

where $q_{e,mod}$ and $q_{e,exp}$ are the adsorption equilibrium capacity estimated by the model and obtained experimentally, respectively. The above-written i indicates the considered data and S is the total number of data.

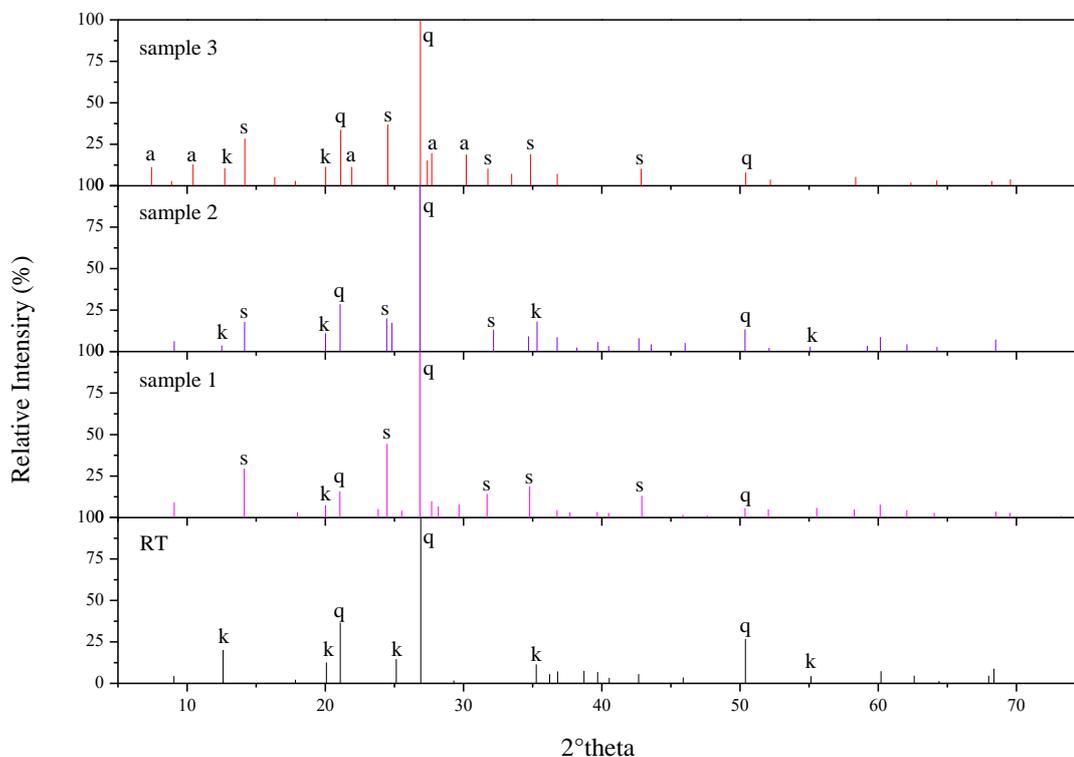
3 Results

Characterization of materials

Figure 1 shows the peaks identified with XRD technique. The most intense peaks were identified with a letter, and correspond to a specific compound (see the Figure caption with abbreviations). The presence of quartz and kaolinite in Samples 1, 2 and 3, indicates a low yield in the formation of aluminosilicates. However, it was observed the formation of sodalite (SOD) in Samples 1, 2 and 3 and Linde Type A (LTA) in Sample 3. The X'Pert HighScore

diffractometer software indicated which compounds (including those from the less intense peaks) are present in each sample and the results are summarized in Table 1.

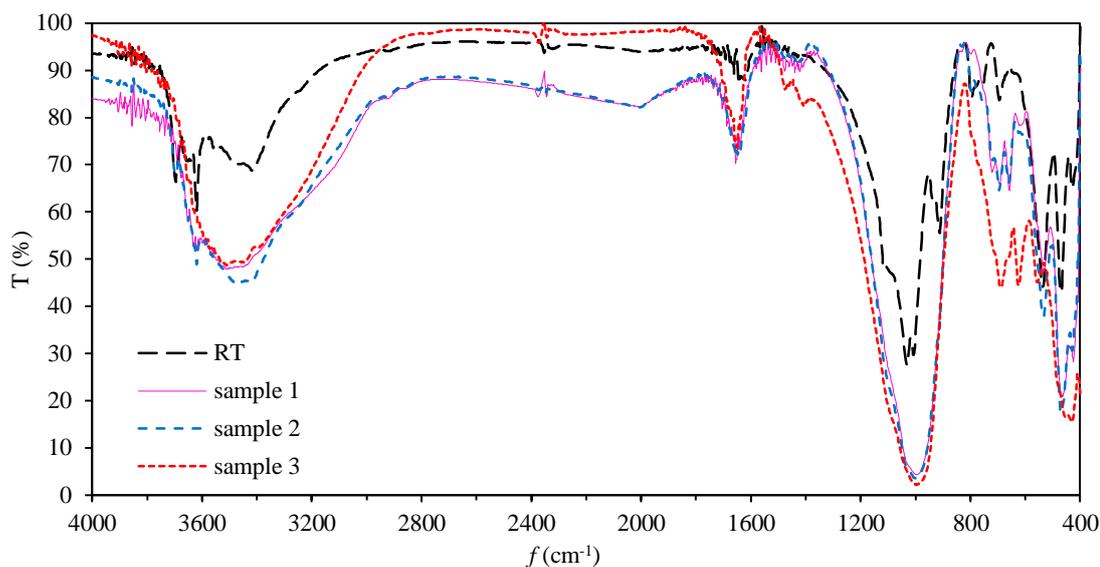
Figure 1. Peaks identified from XRD analysis of RT, Samples 1, 2 and 3.



Abbreviations: *q* = quartz; *k* = kaolinite; *s* = zeolite SOD; *a* = zeolite LTA.

In Figure 2 the spectrum in infrared (IR) region for the studied samples is depicted. Samples 1 and 2 showed a noticeable reduction in transmittance (T %) on the whole IR region compared to RT. Furthermore, the spectrum of Samples 1 and 2 are substantially similar, being very close to each other or even matching in the region from 4000 to 400 cm^{-1} . A broad peak at 3700-3300 cm^{-1} and at 1000 cm^{-1} indicates the presence of hydroxyls at the surface of aluminosilicates (represented by T-OH where T = Al, Si) and the presence of the T-O-T arrangement, respectively. The peak at 550 cm^{-1} is characteristic of zeolite LTA and was observed only on Sample 3, in agreement to the results from XRD analysis [16]. The characteristics peaks of sodalite, at 690, 660 and 428 cm^{-1} [17], are more intense on Sample 3, but also present in Samples 1 and 2. Once the sodalite cage is the basic unity of LTA, the presence of these peaks are also an indicative of LTA formation. The peak at 1650 cm^{-1} , present in all samples, indicates the presence of water inside the structures. Interpretation (type of chemical bond) and transmittance (%) of the seven most important and intense peaks are summarized in Table 1.

Figure 2. FTIR of RT, Samples 1, 2 and 3.



Micrographs obtained with SEM at 6k of magnification are shown in Figure 3. Particles from RT do not show uniformity in size or shape (Fig. 3(RT)), while in the micrograph from Sample 1 (Fig. 3(1)) it can be observed a particle formation of 2.5 - 3.5 μm in size and with a shape very similar to sodalite [18]. Fig. 3(2) shows particles of Sample 2, which are smaller than others but in a similar shape to Sample 1, indicating a change in the particle size of the final product due to agitation of the solution during the crystallization step. In Sample 3, obtained with calcination of RT before hydrothermal synthesis, spherical particles are observed, referring to sodalite crystals, which clearly do not have the same morphology as sodalite particles from Samples 1 and 2. The SEM-EDS technique, which allows the estimation of elemental composition of particles, indicated a Si/Al ratio in the range of 1.0 - 1.3 for Sample 3, in agreement with the composition of sodalite and LTA zeolites. The Si/Al ratio for RT, Samples 1 and 2 were 2.2, 1.5 and 1.9, respectively.

Particle diameter of samples was determined visually, using SEM micrographs. The particle size of Samples 1 and 3 is similar and about 3 times larger than Sample 2 (see data in Table 1), indicating that the agitation of the solution during crystallization alters the morphology of the final product.

Figure 3. Images of RT, Samples 1, 2 and 3, identified as (RT), (1), (2) and (3), respectively.

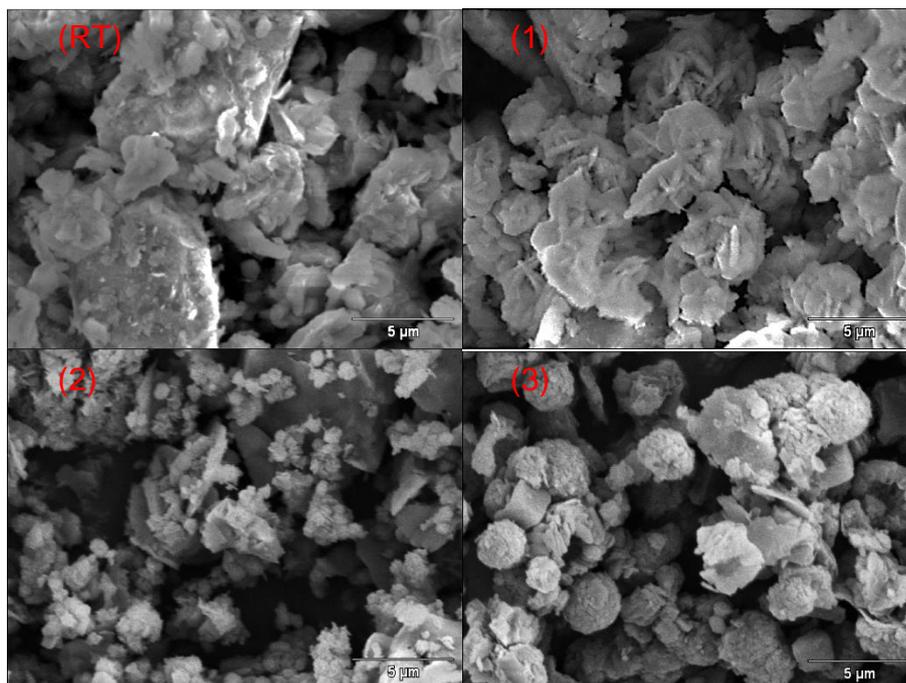


Table 1 presents a summary of the information collected in analyses of RT, Samples 1, 2 and 3. Firstly, there are the compounds identified from XRD technique. The presence of an organic compound was identified ($C_{12}H_{20}O_{10}$) in RT, representing the organic fraction, once RT has not been subjected to calcination or any thermal treatment (except before the synthesis of Sample 3). Quartz (*q*), kaolinite (*k*) and sodalite (*s*) were identified in Samples 1, 2 and 3, and the sodalite formed in these samples presents an organic radical encapsulated inside its structure. Zeolite LTA (*a*) appears only on Sample 3. References to the works that report the first synthesis of these zeolites are indicated in Table legend.

The transmittances observed in IR region are also shown in Table 1. Values for Samples 1 and 2 are very close, as previously mentioned, suggesting that the fractions of each compound and therefore the composition of these samples are very similar.

Specific superficial area (S_{BET}) from Samples 1, 2 and 3 are about 3 times higher than RT, showing an increase in porosity of the final product. This characteristic is quite relevant in application of the final product as an adsorbent, for instance, once the contact between solid-liquid phases in adsorption is determinant to obtain a good performance.

Zeta potential for Samples 1, 2 and 3 are about 8 times higher than RT, indicating that a product with higher negative superficial charge was synthesized. This result clearly indicates that there was the production of aluminosilicates, where Si atoms are replaced by Al atoms, and thus generating the negative charge in network structure.

Table 1. Characteristics of RT, Samples 1, 2 and 3, obtained from XRD, FTIR, SEM, N₂ Porosimetry and Zeta Potential.

Analysis	RT	Sample 1	Sample 2	Sample 3
XRD				
Compounds	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)	SiO ₂ (<i>q</i>)
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (<i>k</i>)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (<i>k</i>)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (<i>k</i>)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (<i>k</i>)
	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	Al ₃ [(SO ₄) ₂ (OH) ₆]	Na ₂ K ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Na ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·3H ₂ O
	-	Na ₈ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ (HCOO) ₂] (<i>s</i>)*	Na _{2,6} [(SiO ₂) ₁₀ (AlO ₂) ₂ (OH) _{0,6}] [C ₂ H ₄ (OH) ₂] _{1,7} (<i>s</i>)**	Na ₈ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ (CO ₃)] (<i>s</i>)***
	-	Zn ₂ [O ₃ P(CH ₂) ₄ (PO ₃)]·2H ₂ O	KMn ₄ O ₈ ·3H ₂ O	Na ₉ (AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅ ·27H ₂ O (<i>a</i>)****
Type of zeolite	-	SOD	SOD	SOD+LTA
FTIR				
Transmittance (%)				
3700 -3300 cm ⁻¹ (T-OH)	60.3	47.9	45.0	49.1
1030 - 990 cm ⁻¹ (T-O-T silicates)	27.5	4.3	3.5	2.3
690 cm ⁻¹ (T-O-T sodalite)	-	66.0	64.6	44.0
660 cm ⁻¹ (T-O-T sodalite)	-	64.6	66.2	50.4
555 cm ⁻¹ (T-O-T LTA)	-	-	-	45.0
472 - 467 cm ⁻¹ (T-O-T silicates)	42.9	20.8	17.5	-
428 cm ⁻¹ (T-O-T sodalite)	68.0	28.2	30.6	15.5
SEM				
Particle diameter (µm)	-	2.5 - 3.5	0.7 - 1.0	2.0 - 3.0
N₂ Porosimetry				
S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	6.2	12.8	16.6	20.7
Zeta Potential				
ZP (mV)	-4.3	-37.0	-34.6	-49.7

Abbreviations: *q* = quartz; *k* = kaolinite; *s* = zeolite SOD; *a* = zeolite LTA. Symbols: * [19]; ** [20]; *** (Not found); **** [21].

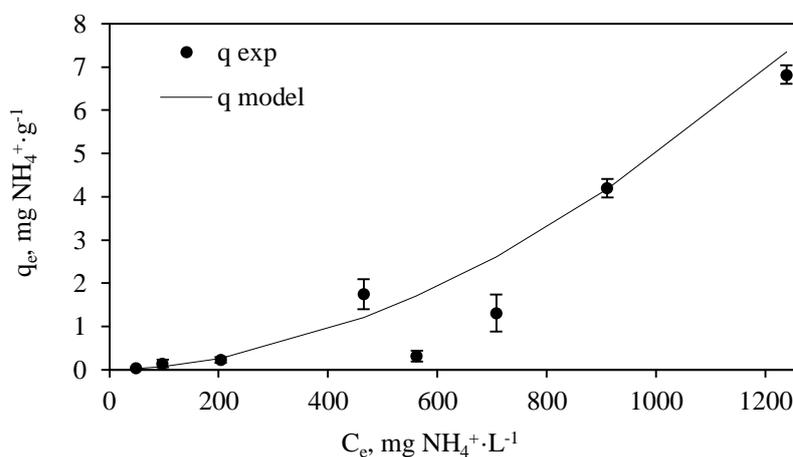
The results, especially those from XRD, FTIR and zeta potential analysis, confirmed that it is possible to obtain a zeolitic product using the hydrothermal treatment of RT with NaOH solution. The main advantage is that this process represents a simple synthetic route without any addition of other chemicals. Worth mentioning that zeolite sodalite was formed with or without agitation of solution during crystallization step and Linde Type A was obtained when RT was calcinated at 800°C before dissolution. Nevertheless, the materials synthesized still have presented unreacted compounds, like quartz and kaolinite, demonstrating that the synthesis yield was not as high as could be and that more efforts must be done in order to get a more pure product.

Ammonium adsorption isotherm for Sample 3

Results from characterization of the synthesized samples in this work pointed the formation of zeolites sodalite and Linde Type A using RT. In Sample 3, it was observed the formation of both sodalite and LTA zeolite, which indicates that this sample have more interchangeable cations Na^+ , available to adsorption via ion exchange. Also, Sample 3 presented the highest values of both, specific superficial area and zeta potential (in module).

In order to verify the possibility of application in wastewater treatment, an ammonium adsorption isotherm was obtained using Sample 3 and different initial concentrations of ammonium sulfate (Figure 4). The ammonium ion was chosen as the adsorbate since it is considered very harmful to the aquatic environment, when is present in high concentrations. Equilibrium data were best correlated to Freundlich model, once it had the lowest value of F_{obj} comparing to BET and Langmuir models. The solid line in Figure 4 represents the Freundlich equation model adjusted to the data obtained in this study.

Figure 4. Adsorption isotherm of Sample 3 (pH: 5.0 ± 0.5 ; temperature: 25°C; contact time: 4 h; solid dosage: $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).



The adsorption capacity (q_e) achieved at 1,200 mg.L⁻¹ of ammonium initial concentration was 6.8 mg.g⁻¹, which is very close to the values reported by Zheng *et al.* [22] and indicates that the synthesized material has potential to be used as adsorbent in the wastewater treatment. The exponential behavior of the isotherm was also reported by Lin *et al.* [23] to ammonium adsorption using natural and NaCl-modified zeolites and by Zhao *et al.* [24], using synthesized NaA. It is clear that the adsorptive capacity of 6.8 mg.g⁻¹ is not as high as reported values to some synthesized zeolites, however the use of a waste and a simple synthesis method must be taken into consideration when choosing an adsorbent, once the operation costs are considerably reduced.

4 Conclusions

Results from this study allowed concluding that RT, which is the intermediate density fraction of the coal beneficiation tailings obtained by gravimetric separation, is a material with potential in the application as adsorbent of ammonium ion. After experiments with or without agitation of solution in the hydrothermal synthesis using RT, it was verified the formation of zeolites in the resulting materials. Zeolite SOD was obtained when hydrothermal synthesis was done with or without agitation of solution during crystallization and both zeolites SOD and LTA were obtained in the material synthesized with agitation of solution and a pretreatment of RT before the synthesis procedure. Comparing the materials obtained with and without agitation of solution, it was observed a change in the morphology of the formed product, once the material synthesized with agitation presented particles of 3 times larger than particles formed without use of agitation. The study of ammonium adsorption using the material that presented SOD+LTA zeolites in its structure showed that the material could be applied as adsorbent in wastewater treatment.

Acknowledgement

The authors thank the CNPq agency for financial support and the LTM laboratory from Federal University of Rio Grande do Sul for supplying the RT material.

References

- [1] SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA (SIECESC). *Website*, Accessed: December 23, 2015. Available in: www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2014.pdf

- [2] WEILER, J.; FILHO, J. R. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental. *Augmdomus*, v. 6, p. 80-94, 2014.
- [3] KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná basin: 2. south Santa Catarina Coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 84, p. 213-236, 2010.
- [4] WANG, Y.; LIN, F.; PANG, W. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 371-375, 2008.
- [5] ZHANG, M.; ZHANG, H.; XU, D.; HAN, L.; NIU, D.; TIAN, B.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; WU, W. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *Desalination*, v. 271, p. 111-121, 2011.
- [6] SUGANO, Y.; SAHARA, R.; MURAKAMI, T.; NARUSHIMA, T.; IGUCHI, Y.; OUCHI, C. Hydrothermal synthesis of zeolite A using blast furnace slag. *ISIJ International*, v. 45, p. 937-945, 2005.
- [7] YUSOF, A. M.; NIZAM, N. A.; RASHID, N. A. A. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites. *Journal of Porous Material*, v. 17, p. 39-47, 2010.
- [8] QUEROL, X.; MORENO, N.; ALASTUEY, A.; JUAN, R.; ANDRÉS, J. M.; LÓPEZ-SOLER, A.; AYORA, C.; MEDINACELI, A.; VALERO, A. Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta*, v. 5, p. 49-57, 2007.
- [9] MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.
- [10] ROBSON, H. E.; LILLERUD, K. P. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Second Revised Edition, Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [11] KWAKYE-AWUAH, B.; LABIK, L. K.; NKURUMAH, I.; WILLIAMS, C. Removal of ammonium ions by laboratory-synthesized zeolite linde type A adsorption from water samples affected by mining activities in Ghana. *Journal of Water and Health*, v. 12.1, p. 151-160, 2014.
- [12] ZHAO, Y.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; WANG, J.; LIU, J.; CHEN, R. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 658-664, 2010.
- [13] LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

- [14] FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 63, p. 385-470, 1906.
- [15] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- [16] RONDON, W.; FREIRE, D.; BENZO, Z.; SIFONTES, A. B.; GONZÁLEZ, Y.; VALERO, M.; BRITO, J. L. Application of 3A zeolite prepared from venezuelan kaolin for removal of Pb (II) from wastewater and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 4, p. 584-593, 2013.
- [17] PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, v. 33, p. 579-583, 2010.
- [18] BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. *Cerâmica*, v. 59, p. 466-472, 2013.
- [19] SIEGER, P.; SCHNEIDER, A. M.; WIEBCKE, M.; BEHRENS, P.; FELSCHE, J. Synthesis and structural characterization of sodalities with acetate and formate guest anions and their intracage oxidation product. *Chemistry of Materials*, v. 7, p. 163-170, 1995.
- [20] SATO, M.; KOJIMA, E.; UEHARA, H.; MIYAKE, M. Si,Al solid solution in sodalite: synthesis, Si NMR and X-ray structure. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 105, p. 509-516, 1997.
- [21] KERR, G. T.; KOKOTAILO, G. T. Sodium zeolite ZK-4, a new synthetic crystalline aluminosilicate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 83, p. 4675-4675, 1961.
- [22] ZHENG, H.; HAN, L.; MA, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, H.; LIU, D.; LIANG, S. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 577-584, 2008.
- [23] LIN, L.; LEI, Z.; WANG, L.; LIU, X.; ZHANG, Y.; WAN, C.; LEE, D.; TAY, J. H. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. *Separation and Purification Technology*, v. 103, p. 15-20, 2013.
- [24] ZHAO, Y.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; WANG, J.; LIU, J.; CHEN, R. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 658-664, 2010.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente tese teve como objetivo o estudo da remoção do íon amônio utilizando zeólita de ocorrência natural e zeólita obtida em laboratório a partir do rejeito do beneficiamento do carvão fóssil.

As atividades iniciaram com a zeólita natural comercial clinoptilolita, gentilmente cedida pela empresa Celta Brasil, e permitiram a obtenção de dados que foram utilizados no estudo sobre as diferentes metodologias aplicadas na obtenção de parâmetros termodinâmicos da adsorção quando a mesma é realizada segundo o mecanismo da troca iônica.

Nesta etapa inicial, destacam-se os resultados obtidos de capacidade de regeneração da zeólita natural, observada nos experimentos de adsorção-dessorção utilizando-se solução salina. Nos testes onde a solução salina não foi reutilizada, foram obtidos valores acima de 74 % de regeneração para qualquer concentração entre 0,5 e 3,0 M de NaCl. Os testes com reutilização da solução salina por sua vez, permitiram demonstrar que a adsorção utilizando a Na-clinoptilolita não consiste em um tratamento de efluente onde há a simples transferência do contaminante de uma corrente para outra, mas sim, um tratamento que reduz a quantidade de volume gerado do mesmo, atingindo 88% de redução de efluente com a manutenção de pelo menos 80% da capacidade original do adsorvente. Não menos importantes foram os resultados obtidos do estudo comparativo dos parâmetros termodinâmicos da adsorção estimados através de diferentes metodologias. Neste estudo foi comprovada a divergência entre os valores de K_0 estimados por diferentes métodos e foi determinado que o método de Gaines e Thomas é o que apresenta melhor concordância com os dados de equilíbrio e com dados de outras publicações. Desta forma, o estudo termodinâmico pode servir de referência para estudos onde a adsorção aconteça através do mecanismo da troca iônica e se deseje estimar tais parâmetros.

Após verificar o desempenho e o comportamento de um material já utilizado no tratamento de efluentes, o foco da tese voltou-se para a obtenção de zeólitas a partir de um subproduto do beneficiamento do carvão fóssil, aliando assim a eficiência comprovada das zeólitas com o aproveitamento de um rejeito em situação crítica no que diz respeito à elevada quantidade gerada e falta de destino apropriado. Uma série de testes de síntese de zeólitas foi realizada para verificar se o rejeito poderia ser aplicado para tal finalidade. Os resultados obtidos foram positivos e comprovaram que é possível a obtenção de zeólitas com tal material. Após uma comparação entre os produtos sintetizados, o material que apresentou maior número de cátions Na^+ presentes na fórmula química foi testado na adsorção do íon amônio nas mesmas

condições que a Na-clinoptilolita. O produto de maior número de íons sódio presentes na fórmula química e que continha as formas SOD e LTA em sua composição, apresentou capacidade adsorptiva (q) equivalente a $6,8 \text{ mg.g}^{-1}$, representando aproximadamente um terço da capacidade da zeólita natural. Apesar do valor inferior de q , o fato de não terem sido realizados melhoramentos no processo de síntese, demonstra que o material apresenta possibilidade de ser aprimorado com o conseqüente aumento na sua capacidade de adsorção, podendo até mesmo atingir os valores da Na-clinoptilolita. A substituição da Na-clinoptilolita no tratamento de efluentes seria um destino nobre ao rejeito do beneficiamento do carvão, gerando lucro para as empresas mineradoras e reduzindo o impacto ambiental associado à deposição do mesmo no solo.

Do exposto, concluiu-se que os objetivos propostos na tese foram atingidos e que, além disso, criaram possibilidades de estudos futuros utilizando tanto zeólitas naturais como o rejeito do beneficiamento do carvão, ambos com possibilidade de aplicação na remoção do íon amônio.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 4th. ed. Los Angeles: John Wiley & Sons, Inc., 1982.

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. AC-19, nº 6, p. 716-723, 1974.

AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-sample corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, p. 20-26, 2011.

ALI, I. O.; HASSAN, A. M.; SHAABAN, S. M.; SOLIMAN, K. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 38-44, 2011.

ALSHAMERI, A.; YAN, C.; AL-ANI, Y.; DAWOOD, A. S.; IBRAHIM, A.; ZHOU, C.; WANG, H. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 554-564, 2014.

AMES, L. L. Jr. The cation sieve properties of clinoptilolite. **The American Mineralogist**, v. 45, p. 689-700, 1960.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th. ed. Washington: American Public Health Association, 1992.

ARSLAN, A.; VELI, S. Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 393-398, 2012.

ASADA, T.; OHKUBO, T.; KAWATA, K.; OIKAWA, K. Ammonia adsorption on bamboo charcoal with acid treatment. **Journal of Health Science**, v. 52, p. 585-589, 2006.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Sixth Revised Edition, Amsterdam: Elsevier, 2007.

BALCI, S.; DINÇEL, Y. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 79-85, 2002.

BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1991.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo**. Dissertação de mestrado. Mestre em Ciências em Engenharia Nuclear. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

BERNAL, M. P.; LOPEZ-REAL, J. M. Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. **Bioresource Technology**, v. 43, p. 27-33, 1993.

BIGGAR, J. W.; CHEUNG, M. W. Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on panoche, ephrata, and palouse soils: A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. **Soil Science Society America Journal**, v. 37, p. 863-868, 1973.

BONMATÍ, A.; FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 23, pg 261-272, 2003.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008. Publicada no **DOU** nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 68-69. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 23 set. 2013.

CARDOSO, A. M.; HORN, M. B.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 69-77, 2015.

CARDOSO, M. G.; CALGARO, C. O.; ALBIERO, J. K.; JAHN, S. L. Bioaugmentação em reatores anaeróbio e aeróbio e uso de reator nitrificante para redução da carga orgânica e nitrogenada. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 09 a 12 de setembro de 2012, Búzios - RJ. **Anais...Búzios: ABEQ**, 2012.

CASTOLDI, M. C. M. **Síntese de zeólitas utilizando cinzas de casca de arroz como fonte de silício**. Dissertação de mestrado. Mestre em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2003.

COMMISSION ON NATURAL ZEOLITES, IZA. **Clinoptilolite**. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology and Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Materials Letters**, v. 87, p. 87-89, 2012.

DYER, A. Ion-exchange properties of zeolites and related materials. Chapter 16. p. 525-553. In: Cejka, J.; Bekkum, H.; Corma A.; Schiith, F. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3 rd Revised Edition. Salford: Elsevier, 2007.

DYER, A.; EMMS, T. I. Cation Exchange in high silica zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, 5012-5021, 2005.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314-320, 2011.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, p. 21-29, 2005.

FARKAS, A.; ROZIC, M.; BARBARIC-MIKOCEVIC, Z. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. **Journal of Hazardous Materials**, v. B 117, p. 25-33, 2005.

FÉRIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. Tese de doutorado. Doutor em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Tese de doutorado. Doutor em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

FILHO, J. R. A. **Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil**. Tese de doutorado. Doutor em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

FOLETTTO, E. L.; CASTOLDI, M. M.; OLIVEIRA, L. H.; HOFFMANN, R.; JAHN, S. L. Conversion of rice husk ash into zeolitic materials. **Latin American Applied Research**, v. 39, p.75-78, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 63, p. 385-470, 1906.

GAINES, G. L.; THOMAS, H. C. Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 714-718, 1953.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 786, p. 3973-3993, 1960.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34-46, 2008.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 1st Edition, New York: Plenum Press, 1981.

HALIM, A. A.; AZIZ, H. A.; JOHARI, M. A. M.; ARIFFIN, K. S. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 262, p. 31-35, 2010.

HOFFMANN, H.; WOLFF, D. B.; PLATZER, C.; HOSSA, C. L.; COSTA, R. H. R. Capacidade de uso de filtro de areia como pós-tratamento de reatores biológicos em batelada para remoção de nutrientes. In: 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 18 a 23 de setembro de 2005, Campo Grande - MS. **Anais...Campo Grande: ABES**, 2005.

HOLLMAN, G. G.; STEENBRUGGEN, G.; JANSSEN-JURKOVICOVA, M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. **Fuel**, v. 78, p. 1225-1230, 1999.

HUANG, H.; XIAO, X.; YAN, B.; YANG, L. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 247-252, 2010.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. Regression and time series model selection in small samples. **Biometrika**, v. 76, p. 297-307, 1989.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; ABBOTT, J. E.; WANG, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827-834, 2013.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel-Análise Química Quantitativa**. 5ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 1992.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná basin: 2. south Santa Catarina Coalfield, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 84, p. 213-236, 2010.

KALLAY, N.; KOVACEVIC, D.; ZALAC, S. Thermodynamics of the solid/liquid interface – its application to adsorption and colloid stability. Chapter 6. p. 133-170. In: Lützenkirchen, J. **Surface Complexation Modelling**. Zagreb: Elsevier, 2006.

KARADAG, D.; KOC, Y.; TURAN, M.; OZTURK, M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 432-437, 2007.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms. **Colloids and Surfaces**, v. 24, p. 33-42, 1987.

KOYUNCU, I.; TOPACIK, D.; TURAN, M.; CELIK, M. S.; SARIKAYA, H. Z. Application of the membrane technology to control ammonia in surface water. **Water Science and Technology**, v. 1, pg. 117-124, 2001.

KUWAHARA, Y.; OHMACHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. A novel conversion process for waste slag: synthesis of a hydrotalcite-like compound and zeolite from blast furnace slag and evaluation of adsorption capacities. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 5052-5062, 2010.

KWAKYE-AWUAH, B.; LABIK, L. K.; NKURUMAH, I.; WILLIAMS, C. Removal of ammonium ions by laboratory-synthesized zeolite linde type A adsorption from water samples affected by mining activities in Ghana. **Journal of Water and Health**, v. 12.1, p. 151-160, 2014.

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

LEI, L.; LI, X.; ZHANG, X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 359-366, 2008.

LEVAN, M. D.; CARTA, G. Adsorption and Ion Exchange. Section 16. In: **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th. Edition. New York: McGrawHill, 2008.

LEYVA-RAMOS, R.; AGUILAR-ARMENTA, G.; GONZALEZ-GUTIERREZ, L. V.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; MENDOZA-BARRON, J. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 651-657, 2004.

LI, M.; ZHU, X.; ZHU, F.; REN, G.; CAO, G.; SONG, L. Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. **Desalination**, v. 271, p. 295-300, 2011.

LIAO, Z.; CHEN, H.; ZHU, B.; LI, H. Combination of powdered activated carbon and powdered zeolite for enhancing ammonium removal in micro-polluted raw water. **Chemosphere**, v. 134, p. 127-132, 2015.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Mobilidade Eletroforética (Eletroforese). Parte VIII, Capítulo 29, p. 507-530. In: CETEM/MCT/COPM. **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2007.

LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R. S.; CUNHA, J. W. S. D.; AFONSO, J. C. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas *offshore* por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**, v. 31, pg 1237-1242, 2008.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces**, v. 242, p. 151-158, 2004.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

MALEKIAN, R.; ABEDI-KOUPAI, J.; ESLAMIAN, S. S.; MOUSAVI, S. F.; ABBASPOUR, K. C.; AFYUNI, M. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 323-329, 2011.

MARANON, E.; ULMANU, M.; FERNANDEZ, Y.; ANGER, I.; CASTRILLON, L. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1402-1409, 2006.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4th. Edition, New York: McGrawHill, 2003.

MITTLBOCK, M. Calculating adjusted R² measures for Poisson regression models. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, v. 68, p. 205-214, 2002.

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A.; BARAKAT, M. A. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 48-53, 2015.

MOUSSAVI, G.; TALEBI, S.; FARROKHI, M.; SABOUTI, R. M. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1159–1169, 2011.

NIGHTINGALE, E. R. Jr. Phenomenological theory of ion solvation: Effective radii of hydrated ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1381-1387, 1959.

PETKOWICZ, D. I.; RIGO, R. T.; RADTKE, C.; PERGHER, S. B.; SANTOS, J. H. Z. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 548-554, 2008.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C RED n ° 40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 295-304, 2011.

QUEROL, X.; MORENO, N.; ALASTUEY, A.; JUAN, R.; ANDRÉS, J. M.; LÓPEZ-SOLER, A.; AYORA, C.; MEDINACELI, A.; VALERO, A. Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. **Geologica Acta**, v. 5, p. 49-57, 2007.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and Thermodynamics. **Water Resolution**, v. 32, p. 3772-3780, 1998.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1026, 1958.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H. **Chemical Engineering**. Volume 2, Fifth Edition, Particle Technology and Separation Processes. Oxford: Elsevier Science, 2002.

ROBINSON, J. W. **Undergraduate Instrumental Analysis**. 5th Edition, New York: Marcel Dekker, 1995.

ROBSON, H. E.; LILLERUD, K. P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Second Revised Edition, Amsterdam: Elsevier, 2001.

ROSA, M. F.; FURTADO, A. A. L.; ALBUQUERQUE, R. T.; LEITE, S. G. F.; MEDRONHO, R. A. Biofilm development and ammonia removal in the nitrification of a saline wastewater. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 135-138, 1998.

ROZIC, M.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; KURAJICA, S.; VANCINA, V.; HODZIC, E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. **Water Resolution**, v. 34, p. 3675-3681, 2000.

SALTALI, K.; SARI, A.; AYDIN, M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 258-263, 2007.

SARIOGLU, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 1-11, 2005.

SCHNEIDER, R. M.; CAVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Adsorption of chromium ions in activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 355-362, 2007.

SHI, M.; WANG, Z.; ZHENG, Z. Effect of Na⁺ impregnated activated carbon on the adsorption of NH₄⁺-N from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 1501-1510, 2013.

SILVA, J. P. S. Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço da Sophia**, nº 8, ano 1, novembro de 2007.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DO ESTADO DE SANTA CATARINA (SIECESC). Disponível em: <www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2014.pdf> Acesso em: 23 dez. 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Ninth Edition, Belmont: Brooks/Cole, 2014.

SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 2a. ed., Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

SUGANO, Y.; SAHARA, R.; MURAKAMI, T.; NARUSHIMA, T.; IGUCHI, Y.; OUCHI, C. Hydrothermal synthesis of zeolite A using blast furnace slag. **ISIJ International**, v. 45, p. 937-945, 2005.

SUGIURA, N. Further analysis of the data by Akaike's information criterion and the finite corrections. **Communications in Statistics - Theory and Methods**, v. 7, p. 13-26, 1978.

UGURLU, M.; KARAOGLU, M. H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, p. 173-178, 2011.

VASSILEVA, P.; TZVETKOVA, P.; NICKOLOV, R. Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation. **Fuel**, v. 88, p. 387-390, 2008.

WANG, L. Application of activated carbon derived from "waste " bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 79-87, 2012.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 11-24, 2010.

WANG, Y.; LIN, F.; PANG, W. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 371-375, 2008.

WEILER, J.; FILHO, J. R. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental. **Augmdomus**, v. 6, p. 80-94, 2014.

WEN, D.; HO, Y.; TANG, X. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. B133, p. 252-256, 2006.

XIAOYAN, C.; WENDELL, K.; ZHU, J.; JIANGLI, L.; XIANXIAN, Y.; ZHIJIAN, Z. Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 79-85, 2012.

XIE, Q.; LI, X.; BAI, S.; LI, Y. Biological treatment of ammonium-rich wastewater with the partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation. In: 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 18-20 June 2010, China. **Anais...** Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=5517526>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

YUSOF, A. M.; KEAT, L. K.; IBRAHIM, Z.; MAJID, Z. A.; NIZAM N. A. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 380-385, 2010.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/regeneração**. Dissertação de mestrado. Mestre em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

ZHANG, M.; ZHANG, H.; XU, D.; HAN, L.; NIU, D.; TIAN, B.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; WU, W. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. **Desalination**, v. 271, p. 111-121, 2011^a.

ZHANG, M.; ZHANG, H.; XU, D.; HAN, L.; NIU, D.; ZHANG, L.; WU, W.; TIAN, B. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes. **Desalination**, v. 277, p. 46-53, 2011^b.

ZHAO, Y.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; WANG, J.; LIU, J.; CHEN, R. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 658-664, 2010.

ZHENG, H.; HAN, L.; MA, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, H.; LIU, D.; LIANG, S. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 577-84, 2008.

ZHU, K.; FU, H.; ZHANG J.; LV, X.; TANG, J.; XU, X. Studies on removal of NH₄⁺-N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 43, p. 18-25, 2012.