AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética

Gabriel Ramos Craesmeyer

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

**São Paulo
2013**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética

Gabriel Ramos Craesmeyer

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

*Dedico este trabalho aos meus pais que
me apoiaram e me apóiam em minha
jornada agora, antes e sempre.*

Agradecimentos

À minha orientadora Dra. Denise Fungaro por sua paciência, por sua contribuição incomensurável para este trabalho, por acreditar em mim e na minha capacidade, até mesmo mais do que eu, e por sua capacidade de me motivar para seguir em frente.

À Dra. Mitiko Yamaura, pela sabedoria e experiência transmitida, pelo intenso debate de idéias, pelas análises atenciosas, e pela constante disposição em ajudar.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), por toda infra-estrutura disponível.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz e à Dra. Liana Nakamura pelos ensinamentos e apoio na realização das análises de difratometria de raios-X.

À Maria José Alves de Oliveira, Henrique Perez Ferreira, Marcos Oliveira Damasceno, pela amizade, companheirismo e histórias compartilhadas.

Ao Dr. José Antonio Seneda, pelo seu entusiasmo e seu constante estímulo com novas idéias e soluções.

Às companheiras de trabalho, Patrícia Cunico, Carina Magdalena Pitwak, Raquel Alcântara que partilharam dúvidas, dificuldades, decepções, triunfos e experiências.

À Terezinha Elizabeth Mendes de Carvalho e Juliana de Carvalho Izidoro que iluminaram meu caminho com seus trabalhos para que pudesse seguir seguro e confiante.

Aos grandes amigos, Letícia Regina, Hermano Farias e Rayssa Bruzaca, que nas noites mais escuras e nos dias mais cinzentos trouxeram conforto, alento e carinho.

À Júlia Marina Müller por me fazer acreditar em mim mesmo mais uma vez e pela companhia e afeto nas noites insones.

“ I do not know what I may appear to the world, but to myself I seem to have been only like a boy playing on the sea-shore, and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me.”

Sir Isaac Newton

Resumo

No presente estudo obteve-se com sucesso o compósito zeólita:magnetita usando-se como material de partida sulfato ferroso para síntese da magnetita e cinzas leves de carvão para síntese da fase zeolítica. A zeólita foi sintetizada por tratamento hidrotérmico alcalino e as nanopartículas de magnetita foram obtidas pela precipitação de íons Fe^{2+} em uma solução alcalina. Uma reprodutibilidade foi alcançada na preparação de diferentes amostras do nanocompósito zeolítico. O material foi caracterizado pelas técnicas de espectrometria de Infravermelho, difratometria de raios-X de pó, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com a técnica de EDS, massa específica e área específica e por outras propriedades físico-químicas. O compósito era constituído pelas fases zeolíticas hidroxissodalita e NaP1, magnetita, quartzo e mulita das cinzas remanescentes do tratamento alcalino e magnetita incorporada na sua estrutura.

A capacidade de remoção de U(VI) de soluções aquosas sobre o compósito zeólita:magnetita foi avaliada pela técnica descontínua. Os efeitos do tempo de contato e da concentração inicial do adsorbato sobre a adsorção foram avaliados. Determinou-se o tempo de equilíbrio do sistema e foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Um tempo de contato de 120 min foi suficiente para a adsorção do íon urânio alcançar o equilíbrio. A velocidade de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, sendo que a difusão intrapartícula não era a etapa determinante do processo.

Dois modelos de isotermas de adsorção, os modelos de Langmuir e de Freundlich, também foram avaliados. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A partir do modelo cinético e da isoterma que melhor descreveram o comportamento do sistema foi possível calcular os valores teóricos para a capacidade máxima de adsorção do U(VI) sobre o compósito zeólita:magnetita. As capacidades máximas

de remoção calculadas foram de 20,7 mg.g⁻¹ pela isoterma de Langmuir e de 23,4 mg.g⁻¹ pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O valor experimental obtido foi 23,3 mg.g⁻¹.

Abstract

Within this work, a magnetic-zeolite composite was successfully synthesized using ferrous sulfate as raw material for the magnetic part of the composite, magnetite, and coal fly ash as raw material for the zeolitic phase. The synthesis of the zeolitic phase was made by alkali hydrothermal treatment and the magnetite nanoparticles were obtained through Fe^{2+} precipitation on alkali medium. The synthetic process was repeated many times and showed good reproducibility comparing the zeolitic nanocomposite from different batches. The final product was characterized using infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy with coupled EDS. Specific mass, specific surface area and other physicochemical proprieties. The main crystalline phases found in the final product were magnetite, zeolites types NaP1 and hydroxysodalite, quartz and mulite, those last two remaing from the raw materials.

Uranium removal capacity of the magnetic zeolite composite was tested using bathc techniques. The effects of contact time and initial concentration of the adsorbate over the adsorption process were evaluated. Equilibrium time was resolved and the following kinectics and difusion models were evaluated: pseudo-first order kinectic model, pseudo-second order kinectic model and intraparticule difusion model. A contact time of 120 min turned out to be enough to reach equilibrium of the adsorption process. The rate of adsorption followed the pseudo-second order model and the intraparticle diffusion didn't turned out to be a speed determinant step.

Two adsorption isotherms models, the Langmuir model and the Freundlich model, were also evaluated. The Langmuir model was the best fit for the obtained experimental data. Using the best fitted adsorption isotherm and kinectic model, the theorical maximum adsorption capacity of uranium over the composite was determined for both models. The maximum removal capacity calculated was 20.7 mg.g^{-1} for the Langmuir isotherm and 23.4 mg.g^{-1} for the pseudo-second order model. The experimental value attained was $23,3 \text{ mg.g}^{-1}$.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	vi
Abstract	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de figuras	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral.....	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3 Fundamentação Teórica.....	6
3.1 Histórico da usina terméletrica Presidente Médici	6
3.2 Cinzas de carvão mineral	9
3.3 Zeólitas	10
3.4 Síntese hidrotérmica de zeólitas.....	13
3.5 Adsorção	15
3.6 Compósito magnético de zeolita.....	16
3.7 Isotermas de adsorção	17
3.7.1 Teste não-linear do Qui-quadrado	19
3.7.2 Estimação dos parâmetros da isoterma	21
3.8 Modelagem da Cinética de Adsorção	22
3.9 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	23
3.10 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	24
3.11 Modelo de difusão intrapartícula	26
3.12 Urânio.....	28

3.13	Limites estabelecidos para o urânio	31
4	Revisão Bibliográfica	32
4.1	Adsorventes magnéticos	32
4.2	Tratamento de efluentes contendo urânio	33
4.3	Mecanismo de remoção do U(VI) por adsorventes.....	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5.1	Amostras de cinzas de carvão.....	36
5.2	Materiais	37
5.3	Síntese do Compósito	37
5.3.1	Síntese da zeólita de cinzas de carvão por método hidrotérmico convencional .	37
5.3.2	Síntese da magnetita e do compósito magnético de zeólita	38
5.4	Caracterização dos materiais	39
5.4.1	Composição química.....	39
5.4.2	Caracterização estrutural, morfológica e microanálise.....	39
5.4.3	Caracterização física.....	41
5.5	Ensaio de adsorção	43
5.6	Determinação de U(VI) usando Metodologia do Arsenazo III.....	45
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1	Síntese e caracterização do compósito.....	46
6.2	Rendimento da síntese e características físicas do material	46
6.3	Determinação do pH e Condutividade	49
6.4	Determinação de massa específica, área superficial (BET) e capacidade de troca catiônica (CTC).....	50
6.5	Fluorescência de raios-X (FRX).....	51
6.6	Determinação de fases cristalinas presentes por meio de difração de raios-X de pó	54
6.7	Análise microscópica pela técnica de microscopia eletrônica de varredura	55
6.8	Espectroscopia de radiação no infravermelho por transformada de fourier.....	60
6.9	Curva de calibração.....	62
6.10	Ensaio de Adsorção.....	63

6.10.1	Determinação do tempo de equilíbrio	63
6.10.2	Cinética da adsorção	65
6.10.3	Isotermas de adsorção	68
6.11	Comparação com outros materiais adsorventes	73
7	Conclusão	77
8	Perspectivas Futuras	78
	ANEXOS	79
9	Referências Bibliográficas	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Usina Termelétrica Presidente Médici

Tabela 2 – Valores de pH e condutividade das cinzas e dos materiais obtidos nas diferentes etapas da síntese.

Tabela 3 – Valores mensurados de massa específica, BET e capacidade de troca catiônica para ZCC e o compósito ZM.

Tabela 4 – Análise química dos elementos das amostras pela técnica de FRX.

Tabela 5 – Comparações entre picos principais presentes com a literatura.

Tabela 6 – Parâmetros calculados dos modelos cinéticos.

Tabela 7 – Parâmetros lineares e não-lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do U(VI) sobre ZM

Tabela 8 - Comparação da capacidade de adsorção do U(VI) sobre materiais zeolíticos

Tabela 9 - Comparação da capacidade de adsorção do U(VI) em vários adsorventes

Lista de figuras

Figura 1 – Geração elétrica por fonte geradora no Brasil – Participação (%) Fonte: Balanço Energético (BEN) 2013 – Relatório Final – Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE)

Figura 2 – Evolução temporal da capacidade instalada por tipo de usina (MW) Fonte: Anuário Estatístico de energia elétrica 2013 – Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE).

PCH: Pequena Central Hidroelétrica; CGH: Central Geradora Hidroelétrica

Figura 3 - Vista da Usina Termelétrica Presidente Médici (fonte <http://veja.abril.com.br/blog/ricardo-setti/files/2011/02/candiota.jpg>)

Figura 4 - Torre de resfriamento da UTPM

Figura 5 – Tetraedros TO_4 (esq.), estruturas secundárias (centro), estruturas terciárias (dir.) Fonte: <http://www.port.ac.uk/research/cmd/research/zeolitemodelling/>

Figura 6 – Estruturas para zeólitas X, Y e Sodalita, ordenadas de cima para baixo da esquerda para a direita. Fonte: <http://www.port.ac.uk/research/cmd/research/zeolitemodelling/>

Figura 7 – Mecanismo proposto para síntese de zeólitas de cinza leve de carvão. Fonte: Murayama *et al.*, 2002

Figura 8 – Distribuição de espécies de Urânio em meio aquoso em função do pH. Fonte: Missana *et al.*, 2003

Figura 9 – Precipitador eletrostático da UTPM Fonte: Denise Alves Fungaro

Figura 10 - Estrutura do Arsenazo III

Figura 11 – Foto comparativa entre os materiais: zeólita de cinzas de carvão (esq.), compósito zeólita:magnetita (centro) e compósito zeólita:magnetita oxidado (dir.)

Figura 12 - Resposta magnética do compósito zeolítico de cinzas de carvão ZM em contato com um ímã

Figura 13 – Difrátograma do compósito ZM com os picos referentes às fases cristalinas assinalados. (MAG= Magnetita; M=Mulita; HS= Hidroxisodalita; Q= Quartzo; P=Zeólita NAP1)

Figura 14 – Imagem obtida da microscopia eletrônica da Zeólita de Cinza de Carvão

Figura 15 – Imagem obtida da microscopia eletrônica do Compósito Zeólita:Magnetita

Figura 16 – Imagem obtida em microscopia eletrônica do Compósito Zeólita:Magnetita Saturado

Figura 17 – Espectro de energia dispersiva de raios-X.

Figura 18 – Comparação entre os espectros de transmissão no infravermelho.

Figura 19 – Curvas de calibração para o complexo U-arsenazo-III obtidas nos espectrofotômetros Cary e Micronal

Figura 20 – Efeito do tempo de contato e da concentração inicial na remoção de U(VI) sobre ZM.

Figura 21 – Regressão Linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Figura 22 – Regressão Linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Figura 23 – Regressão Linear dos dados experimentais no modelo de difusão intra-partícula.

Figura 24 – Isotermas de adsorção para a remoção de U(VI) pela ZM: pontos experimentais e ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich pelo método linear (tempo de contato 360 minutos, pH=3,5 e temperatura 25 ± 2 °C)

Figura 25 – Isotermas de adsorção para a remoção de U(VI) pela ZM: pontos experimentais e ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich pelo método não-linear (tempo de contato 360 minutos, pH=3,5 e temperatura 25 ± 2 °C)

Figura 26 - Curva linearizada do modelo de Freundlich da adsorção do U(VI) sobre ZM

Figura 27 - Curva linearizada do modelo de Langmuir da adsorção do U(VI) sobre ZM

Figura 28 – Isotermas de adsorção para a remoção de U(VI) pela ZM (esq) e Classificação das isotermas segundo Gilles *et al.*, 1974 (dir).

1 INTRODUÇÃO

Um país em desenvolvimento como o Brasil possui diversos desafios de infraestrutura a serem superados. A geração de energia eficiente, barata e amplamente disponível é um deles.

O desenvolvimento socioeconômico de um país com o aumento do poder aquisitivo da população gera uma demanda energética dupla associada à aquisição de novos bens de consumo e serviços. Em uma parte, o consumo doméstico per capita de energia se eleva com aquisição destes novos bens, como eletrodomésticos e eletroeletrônicos; e em outra parte, a indústria de bens de consumo, para manutenção da oferta crescente de produtos, também aumenta o consumo de energia industrial.

Apesar da matriz energética brasileira se constituir majoritariamente de geração hidroelétrica, como pode ser observado na Figura 1, gradativamente para o atendimento emergencial da demanda e manutenção da tarifa elétrica em padrões acessíveis à população têm-se observado o crescimento de fontes geradoras baseadas em carbono, como o gás natural, a biomassa, o carvão mineral e os derivados de petróleo (Figura 2).

Figura 1 – Geração elétrica por fonte geradora no Brasil – Participação (%) Fonte: Balanço Energético (BEN) 2013 – Relatório Final – Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE)

Figura 2 – Evolução temporal da capacidade instalada por tipo de usina (MW)
 Fonte: Anuário Estatístico de energia elétrica 2013 – Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE).
 PCH: Pequena Central Hidroelétrica; CGH: Central Geradora Hidroelétrica

Fontes geradoras baseadas em carbono além de gerarem grandes volumes de gases poluentes produzem cinzas como resíduo sólido. O carvão mineral brasileiro, por exemplo, tem como característica a grande geração de cinzas e a presença de metais pesados nas mesmas (Borma *et al.*, 2003).

No Brasil, cerca de 50 % das cinzas geradas são destinadas à indústria como insumo para produção de cimento (Hoppe F^o., 2008). A parcela que não possui destinação é estocada em grandes pilhas, muitas vezes a céu aberto sujeitas às interpéries climáticas. Assim, metais pesados presentes nas cinzas podem ser lixiviados (Lange *et al*, 2011) e contaminar o solo e os aquíferos, comprometendo assim não só o local da disposição assim como também fontes de abastecimento de água para consumo humano e para uso na agricultura. Portanto, é importante dar destinação adequada à cinzas geradas.

Outra alternativa à geração de energia hidráulica é a geração nucleoe elétrica. Neste caso o principal íon metálico de interesse energético é o urânio, combustível das usinas nucleares. Dentro da realidade brasileira uma discreta parcela da geração de energia elétrica é nuclear (Figura 1). Entretanto, contaminantes radioativos, como o urânio, que é objeto de estudo neste trabalho, não são liberados apenas na produção do combustível das centrais nucleares. Este elemento de elevada toxicidade está presente, em maior ou menor grau, associado a diversos minerais.

A indústria de implementos agrícolas, por exemplo, explora minerais ricos em fosfato aos quais o urânio está comumente associado e produz fertilizantes com concentrações do metal pesado de ordens de grandeza que variam de dezenas de ppm à 0,04% (Avelar *et al*, 2007). O urânio, metal pesado, apresenta elevada toxicidade para o ser humano, e assim como os outros metais pesados possui comportamento bioacumulativo, se acumulando na cadeia alimentar e gradativamente contaminando cronicamente os indivíduos heterotróficos da mesma. Os indivíduos intoxicados apresentam o quadro sintomático usual de contaminação por metais pesados.

Visando remediar o problema de efluentes contaminados com urânio se propõe neste estudo utilizar um resíduo de termelétricas, as cinzas leves, para sintetizar um material capaz de remover urânio eficientemente de meios aquosos em baixa concentração. Aliando assim uma destinação nobre para as cinzas geradas e a remoção de contaminantes de água, reduzindo simultaneamente o impacto ambiental de duas fontes geradoras de energia.

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa em zeólitas de cinzas de carvão desenvolvida pela Dra. Denise Alves Fungaro e colaboradores. Em trabalhos anteriores do grupo foram realizadas caracterizações do material adsorvente e foram obtidas informações fundamentais para o embasamento e o direcionamento dos estudos aqui apresentados. Sendo assim, tais resultados serão utilizados no decorrer do texto como objeto de comparação, em especial os trabalhos desenvolvidos em parceria com IZIDORO, J. C. e YAMAURA, M.

A metodologia sintética empregada nesse trabalho tem como material de partida as cinzas leve de carvão para produção de um material zeolítico a baixo custo e o modifica com a magnetita, óxido de ferro ferromagnético, conferindo ao compósito resultante a possibilidade de ser separado magneticamente. Uma das diversas aplicações desse material é a remoção de contaminantes, como corantes, fármacos e metais pesados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão e a avaliar a sua aplicação como material adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente contendo urânio.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar compósito de zeólita de cinzas de carvão magnético.
- Caracterizar físico-quimicamente a zeólita magnética.
- Estudar o processo de adsorção do U(VI) de meio aquoso sobre zeólita magnética: modelagem cinética; modelagem de equilíbrio e estudo dos principais parâmetros que afetam a adsorção.

3 Fundamentação Teórica

3.1 Histórico da usina termelétrica Presidente Médici

A Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) está localizada no município de Candiota - RS, distante 400 quilômetros de Porto Alegre e sua construção aconteceu em etapas (Figura 3). A história do complexo termelétrico de Candiota inicia em 1950 com as primeiras pesquisas sobre o aproveitamento do carvão mineral para geração de energia elétrica.

Figura 3 - Vista da Usina Termelétrica Presidente Médici

(fonte <http://veja.abril.com.br/blog/ricardo-setti/files/2011/02/candiota.jpg>)

A Fase 'A' da Usina, com duas unidades de 63 MW cada, foi inaugurada em 1974 quando foi integrada ao Sistema Interligado Brasileiro. No final de 1986 entrou em operação a Fase B com duas unidades de 160 MW cada, totalizando 446 MW instalados. Em janeiro de 2011 entrou em operação comercial a Fase C, unidade com capacidade instalada de 350 MW.

Destacam-se, no conjunto da Usina, a torre de resfriamento. Trata-se de uma estrutura em casca de concreto com 124 metros de diâmetro e 133 metros de altura que tem a finalidade de resfriar a água utilizada para trocar calor no condensador e a chaminé de exaustão com 150 metros de altura, em concreto, que possibilita ampla dispersão dos gases resultantes da queima de carvão, diminuindo a agressão ao meio ambiente (Figura 4).

Figura 4 - Torre de resfriamento da UTPM

A Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica – Eletrobras CGTEE - possui os direitos de exploração e produção de energia elétrica da UTPM. As características das unidades são descritas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Usina Termelétrica Presidente Médici

	Fase A	Fase B	Fase C
Turbinas	2 Franco Tosi (Itália)	2 Alston (França)	1 Harbin Turbine Co. Ltd. (China);
Alternadores	2 (2 x 63 MW) Asgen (Itália)	2 (2 x 160 MW) Brown-Boveri (Suíça)	1 (1 x 350 MW) Harbin Electric Machinery Co. Ltd. (China)
Caldeiras	2 Ansaldo (Itália)	2 Stein Industrie (França)	1 Harbin Boiler Co. Ltd. (China)
Combustível	Carvão mineral		
Poder calorífico	2.600 a 3.200 Kcal/Kg		
Cinzas	52,2 a 59,0%		
Fornecedor	Cia Riograndense de Mineração		
Local	Mina Candiota		
Transporte	correias transportadoras		
Capacidade instalada: 796 MW			

No presente estudo foram utilizadas as cinzas volantes da Fase A.

3.2 Cinzas de carvão mineral

Os carvões minerais brasileiros apresentam frequentemente metais pesados e elevados teores de pirita (FeS_2) em sua composição. Durante a queima desses sólidos, cerca de 50% é transformado em cinzas. São majoritariamente do tipo betuminoso e sub-betuminoso. (Borma *et al.*, 2003)

A produção de cinzas por combustão ocorre em atmosfera rica em oxigênio a temperaturas entre 1200 a 1600 °C, visando a fusão parcial ou completa do material. Os três principais resíduos sólidos gerados pelo processo de queima em usinas termelétricas são (Kreuz, 2002):

- Cinza grossa (ou escória) – Usualmente de granulometria grosseira, alto teor de carbono não queimado (entre 10 e 20%) e se apresentando em blocos sinterizados, é produto da queima ou gaseificação do carvão em grelhas móveis. É removida do fundo da fornalha após resfriamento com água;
- Cinza pesada (ou cinza úmida) – De granulometria grossa e pesada, se acumula no fundo das fornalhas e gaseificadores e, comumente, é removida com auxílio de fluxo de água;
- Cinza leve (ou cinza volante ou cinza seca) – Coletada em ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, é constituída de partículas de granulometria extremamente fina (dimensões inferiores a 0,15 mm) e, por ser facilmente transportada pelo fluxo de gases da combustão, pode ser inclusive lançada na atmosfera.

Entretanto, no Brasil não existe um sistema ou norma técnica que classifique formalmente os tipos de cinzas (Rohde *et al.*, 2006).

A composição e as características estruturais do carvão mineral e seus parâmetros de queima estão diretamente relacionados com a composição e a estrutura das cinzas resultantes (Silva *et al.*, 1999). Esse material resultante da combustão tem componentes inorgânicos, metais e radionuclídeos do carvão concentrados em sua composição (Flues *et al.*, 2008; Pires e Querol, 2004).

Os carvões do tipo linhito e sub-betuminoso produzem, durante a queima, cinzas leves de tipo C, que contém teores de sílica, alumina e óxido de ferro superiores a 50% e que também são ricas em cálcio (15-30%). Já os carvões do tipo betuminoso e antracito geram cinzas leves de tipo F, que possuem mais de 70% dos óxidos de silício e alumínio e que apresentam teores de óxido de cálcio inferiores a 7% (Klyosov, 2007; Fischer *et al.*, 1978).

Durante a queima do carvão mineral, seus componentes são fundidos formando fases cristalinas de silício e alumínio (como o quartzo, SiO_2 , alumina, Al_2O_3 , e a mulita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) no núcleo das partículas de cinzas leves. Este núcleo é recoberto por uma fase amorfa de aluminosilicato ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$) na superfície (Jha *et al.*, 2008; Inada *et al.*, 2005a).

O tipo de sistemas de filtragem instalados nas usinas são determinantes para a granulometria das cinzas leves coletadas (Polic *et al.*, 2005). Essas cinzas são compostas de partículas ocas e vítreas, com dimensões entre 0,01 a 100 μm (Ferret, 2004).

3.3 Zeólitas

Zeólitas são uma classe de aluminosilicatos de estrutura cristalina bem definida que possuem características estruturais comuns entre si, podendo ser de origem natural ou sintéticas (Giannetto, 1990). São compostas fundamentalmente de tetraedros TO_4 , onde T pode ser silício, alumínio, germânio, ferro, boro, fósforo, cobalto, entre outros, sendo mais frequentemente encontrados os átomos de silício e alumínio (Costa, 2012).

Os tetraedros TO_4 (Figura 5 (esq.)) são as unidades estruturais primárias das zeólitas, em que os átomos centrais T partilham seus quatro oxigênios com outros quatro átomos centrais de tetraedros vizinhos, formando nestas ligações as unidades estruturais secundárias das zeólitas (Figura 5 (centro)) A combinação entre as diferentes estruturas secundárias resultará nas diferentes estruturas terciárias que formam as variadas fases cristalinas características de cada tipo de zeólitas (Gianetto, 1990).

Figura 5 – Tetraedros TO_4 (esq.), estruturas secundárias (centro), estruturas terciárias (dir.)

Fonte: <http://www.port.ac.uk/research/cmd/research/zeolitemodelling/>

Figura 6 – Estruturas para zeólitas X, Y e Sodalita, ordenadas de cima para baixo da esquerda para a direita.

Fonte: <http://www.port.ac.uk/research/cmd/research/zeolitemodelling/>

Nos tetraedros TO_4 a presença de alumínio, devido sua à sua valência +3, gera uma diferença de carga na rede cristalina. Essa diferença é diretamente proporcional ao número de átomos de silício substituídos por alumínio na estrutura e essa carga residual é compensada pela presença dos denominados cátions de compensação, que podem ser

metais alcalinos e alcalinos terrosos, como sódio, potássio e cálcio. Esses cátions, apesar de ligados à zeólita, possuem mobilidade nos canais da rede zeolítica e podem ser substituídos por íons pelos quais possuam maior afinidade (Ferreira, 1998; Aguiar *et al*, 2002). Como consequência dessa característica, a capacidade de troca catiônica está intimamente relacionada à razão Si/Al do material zeolítico (Ferret, 2004).

É importante ressaltar que a afinidade de uma zeólita por um íon específico irá depender não só da estrutura e composição da mesma, mas também da afinidade do íon com o meio que o solvata (Ferret, 2004).

Outra característica fundamental e vantajosa para as mais diversas aplicações dos materiais zeolíticos são as suas estruturas de canais, cavidades e poros, que possuem dimensões específicas para cada tipo de zeólitas. Os canais e cavidades de dimensões moleculares, além de conferirem a estes materiais elevada área superficial, permitem sua aplicabilidade como peneiras moleculares (Gianetto, 1990).

A versatilidade das zeólitas é ainda expandida com a possibilidade de substituição dos átomos de silício por outros elementos químicos e também pela substituição dos cátions de compensação por outros íons (Ferreira, 1998).

A fórmula estrutural genérica da cela unitária da zeólita segundo Gianetto (1990) é:

Onde n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água de hidratação, x+y é o número total de tetraedros TO₄ por cela unitária e y/x é a razão Si/Al, a qual pode variar de 1 até infinito (Guisnet e Ribeiro, 2004; Breck, 1984).

Uma das principais aplicações da zeólita de cinzas de carvão tem sido na remoção de íons metálicos em água porque a zeólita exibe alta capacidade de troca catiônica.

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em soluções

aquosas e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solos contaminados (Fungaro e Izidoro, 2006). O adsorvente saturado pode então ser descartado em aterro sanitário ou incinerado como resíduo classe IIA, conforme as normas ABNT-NBR 10004/04.

3.4 Síntese hidrotérmica de zeólitas

O primeiro relato de síntese de zeólitas foi em 1862, por St. Clair Deville, na produção da zeólita levinita, fazendo uso de silicato de potássio e aluminato de sódio, em meio aquoso, sob aquecimento em tubo de vidro a 170 °C (Luz, 1994).

Diversas matérias-primas que contém sílica e alumina podem ser utilizadas na produção de materiais zeolíticos, quando em contato com soluções de hidróxidos de metais alcalinos em temperaturas pouco elevadas.

Desde o trabalho de Höller e Wirsching (1985), no qual foi relatada a síntese de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão, seguiram-se diversas pesquisas e publicações com esse objeto de estudo (Paprocki, 2009; Wu *et al.*, 2007; Fungaro e Izidoro, 2006; Inada *et al.*, 2005b; Tanaka *et al.*, 2004; Ferret, 2004; Murayama *et al.*, 2002; Querol *et al.*, 2001; Moreno *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2000; Querol *et al.*, 1997; Amrhein *et al.*, 1996; Querol *et al.*, 1995; Henmi, 1987).

A alcalinidade do meio é de fundamental importância para que os aluminosilicatos da superfície das cinzas leves sejam solubilizados e estejam disponíveis como precursores do material zeolítico. Além disso, metais pesados, como As, Pb, Mn e V, presentes nessa fase vítrea, são também solubilizados e separados durante o processo de zeolitização na fase aquosa (Inada *et al.*, 2005a).

Murayama *et al.* (2002) propõe um mecanismo para síntese de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo proposto para síntese de zeólitas de cinza leve de carvão. Fonte: Murayama *et al.*, 2002

Durante a elevação de temperatura de 20 a 120 °C, a superfície da partícula se torna irregular devido ao início da dissolução da fase amorfa da superfície das partículas de cinzas leves. A alcalinidade do meio reacional é fator determinante para a eficiência da reação.

A etapa de gelificação ou condensação dos íons silicatos e aluminatos começa por volta de 120°C. A reação continua com a formação do gel de aluminosilicato. O processo de cristalização das zeólitas ocorre em temperaturas já inferiores a 120 °C e sua cinética está diretamente ligada a presença de íons de sódio. (Murayama *et al.*, 2002)

3.5 Adsorção

O primeiro estudo sobre adsorção relatado data de 1773, na Suécia, onde se observou a adsorção de gases em carvão ativado. A adsorção é um fenômeno de transferência de massa que envolve o acúmulo de substâncias na interface de duas fases, por exemplo, gás-sólido, gás-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido. Define-se como *adsorvente* o material que adsorve e *adsorbato* a substância que é adsorvida na interface. Este fenômeno se baseia na interação do adsorvente com o adsorbato e, portanto, depende intrinsecamente da constituição tanto do material adsorvente quanto do adsorbato (Grassi, 2012). Nesta dissertação foi estudada a interface líquido-sólido. Os fenômenos de adsorção podem ser divididos em duas grandes classes, a quimissorção e a fisissorção.

A fisissorção é o processo de interações pouco intensas com a superfície do adsorvente, onde o adsorbato interage com o material por meio de forças eletroestáticas, como as forças de van der Waals, com a formação de pares iônicos por forças de London e interações do tipo dipolo-dipolo. Por outro lado, a quimissorção é definida quando o processo envolve a ligação química propriamente dita e, assim sendo, envolve interações mais intensas, como pontes de hidrogênio, complexação na superfície do material e ligações covalentes efetivas (Dobiáns et al, 1999).

A quimissorção envolverá energias iguais ou superiores a 20 kJ.mol^{-1} , e dependendo da interação em que se baseia pode ser irreversível, diferindo da fisissorção que se trata de processos reversíveis. A quimissorção envolve a formação de uma monocamada de adsorbato enquanto os processos de fisissorção podem envolver multicamadas de adsorbato. Em condições favoráveis, ambos processos podem ocorrer simultaneamente (Grassi et al, 2012).

A técnica de adsorção para tratamento de efluentes se destaca por sua versatilidade, custo inferior em relação às outras técnicas de tratamento e simplicidade de implantação e operação (Immich, 2006; Ahmaruzzaman, 2011; Singh e Kaushal, 2013).

3.6 Compósito magnético de zeólita

Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais elementos onde suas propriedades finais não são resultantes da soma das propriedades individuais de cada componente.

Os compósitos possuem duas fases: uma matriz (fase contínua) e uma fase dispersa (partículas, fibras). As propriedades finais destes materiais não dependem somente da combinação de diferentes elementos, mas também de sua morfologia (tamanho, dispersão e distribuição das nanopartícula na matriz hospedeira) e características interfaciais.

Um compósito magnético pode ser definido como um material onde a fase contínua ou a fase dispersa apresentam comportamento paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético, ou antiferrimagnético. Nesta dissertação, partículas de magnetita estão dispersas em uma matriz hospedeira. A incorporação da magnetita na matriz pode ocorrer por impregnação, por troca iônica, precipitação ou co-precipitação.

Nanopartículas de magnetita tem uma tendência à co-agregação, constituindo um problema por causar um decréscimo da sua área superficial específica e, assim, reduzir suas atividades reacionais. O suporte das nanopartículas de magnetita sobre um material como a zeólita, por exemplo, durante o processo da sua síntese tem-se mostrado efetivo na prevenção da co-agregação. Outras vantagens postuladas do material com magnetita suportada é que pode ser mais facilmente peletizado e, assim, é mais vantajoso em processos industriais reais como reciclagem e reuso e na sua estocagem. A resposta

magnética do material pode também auxiliar, não só nas aplicações de adsorção, mas também em sua aplicação mais típica, sua utilização como catalisador (Yuan *et al*, 2009, 2010).

O processo de síntese de magnetita tomando como material de partida o sulfato ferroso em meio alcalino se dá pela formação de um hidróxido misto de Fe(II) e Fe(III) usualmente denominado ferrugem verde, devido sua coloração verde-azulada. Esse gel formado durante a adição paulatina de solução alcalina à solução de sulfato ferroso sob agitação até a estabilização do pH por volta de aproximadamente pH 11. Yamaura e Fungaro (2013) sugerem que o íons sulfato na solução tenham um papel fundamental na formação da magnetita na etapa subsequente de aquecimento.

3.7 Isotermas de adsorção

Os gráficos que correlacionam a capacidade de carga do adsorvente no equilíbrio com a concentração inicial do adsorbato em solução em uma determinada temperatura são denominados isotermas de adsorção. Eles podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo e a natureza da adsorção (McCabe *et al.*, 2003).

Giles *et al* (1960, 1974) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva.

As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”) e foram divididas nos subgrupos 1, 2, 3, 4 ou máximo, de acordo com a presença de patamares, aclives, pontos de inflexão, pontos de máximo ou mínimo.

A isoterma do tipo S sugere adsorção cooperativa, que ocorre se a interação adsorbato-adsorbato é mais forte que a interação adsorbato-adsorvente; a do tipo L reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente e pode ser indicativa de processo de quimissorção. A isoterma do tipo H indica também uma forte interação entre o adsorbato e o adsorvente e ocorre em casos extremos da isoterma do tipo L. A isoterma do tipo C sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorbato com o adsorvente.

A adsorção poderá ser avaliada quantitativamente usando-se as isotermas de adsorção. As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem frequentemente, ser representadas por equações matemáticas simples que relacionam diretamente a quantidade material adsorvido em função da concentração do material na solução.

Os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich (Langmuir, 1916; Freundlich, 1906) são os mais frequentemente usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes.

As formas não-lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentadas nas equações (3) e (4), respectivamente:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

sendo que C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), Q_0 (mg.g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes de Langmuir relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

Na equação (4): $K_F [(mg.g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}]$ e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} b + \frac{C_e}{Q_0} \quad (5)$$

O gráfico linear de C_e/q_e *versus* C_e é utilizado para avaliar a adequação do modelo de Langmuir aos dados experimentais obtidos ao para o processo de adsorção. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 b$.

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ *versus* $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável (Helby, 1952).

3.7.1 Teste não-linear do Qui-quadrado

Em um estudo de isoterma de um simples componente, a otimização do procedimento requer que uma análise de erro seja definida, de forma que esta seja capaz de avaliar o ajuste da isoterma aos dados experimentais de equilíbrio. Podem-se empregar para tal fim, os coeficientes de correlação (R) ou de determinação (R^2) dos gráficos lineares dos modelos ou um teste não-linear Qui-quadrado (χ^2) (Ho, 2004b; Osmari *et al*, 2012).

O teste não-linear do Qui-quadrado (χ^2) é empregado como um critério para encontrar o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio devido à inerente tendenciosidade resultante da linearização dos modelos de isotermas. A análise estatística é baseada na soma das raízes quadradas das diferenças entre o dado experimental e o dado calculado pelo modelo, sendo que a diferença é dividida pelo correspondente dado calculado pelos modelos. O teste do Qui-quadrado pode ser representado pela seguinte equação (Ho, 2004b):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e\exp} - q_{e\text{calc}})^2}{q_{e\text{calc}}} \quad (7)$$

onde $q_{e\exp}$ é a capacidade de equilíbrio do adsorvente obtida dos dados experimentais (mg.g^{-1}) e $q_{e\text{calc}}$ é a capacidade de equilíbrio calculada a partir do modelo (mg.g^{-1}). Quanto mais baixo é o valor de χ^2 , mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido pelo modelo.

Ho (2004) recomenda que os dados experimentais devam ser avaliados pela análise linear e pela análise de regressão não-linear para assegurar que a conclusão sobre qual isoterma melhor se ajusta ao sistema de adsorção seja correta.

3.7.2 Estimação dos parâmetros da isoterma

As equações dos modelos de isotermas são não-lineares, mas podem ser transformadas em equações lineares para obtenção de seus parâmetros a partir da reta de gráfico linear tipo Y vs X.

O método linear de mínimos quadrados é usado para estimação dos parâmetros das isotermas de adsorção e a obtenção do valor de coeficiente de correlação ou determinação.

Na avaliação do ajuste usando a análise linear, os coeficientes de correlação ou determinação (R) são comparados. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará valor de R mais próximo de um.

A grande vantagem da linearização é a simplicidade matemática das equações e sua aplicação em uma grande variedade de sistemas de adsorção, porém é evidente que a transformação de modelo não-linear em equações lineares pode implicitamente alterar a distribuição de erro (distorce os erros experimentais) e pode também violar a variância do erro e pressupostos de normalidade do método dos mínimos quadrados padrão (Kinniburgh, 1986; Ho e Wang, 2004).

Além disso, existem diferentes equações linearizadas para o mesmo modelo de isoterma (por ex. existem 6 formas diferentes de equação linearizada de Langmuir). Essas formas diferentes de linearização podem afetar significativamente o valor de R influenciando a sua consistência e exatidão (Osmari *et al*, 2012).

No presente trabalho foi selecionada uma das equações linearizadas do modelo de Langmuir mais utilizadas pelos pesquisadores porque os desvios minimizados a partir da equação ajustada resultam na melhor distribuição de erro (Hamdaoui e Naffrechoux, 2007; Mahmoud *et al*, 2012).

Atualmente estão disponíveis ferramentas computacionais para a solução do método não-linear e a estimação de parâmetros das isothermas a partir delas.

Ao longo das últimas décadas, a regressão linear tem sido usada como uma opção importante na concepção do sistema de adsorção. No entanto, investigações recentes têm indicado o aumento da discrepância entre as previsões e os dados experimentais e da deficiência de seu emprego. Assim, é altamente recomendável determinar a estimação de parâmetros das isothermas e as estimativas de desvio usando o método linear e o não-linear em conjunto nos sistemas de adsorção sólido-líquido (Foo e Hameed, 2010) Espera-se que o método não-linear forneça resultados mais confiáveis.

3.8 Modelagem da Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos se ocupam da relação de dependência da eficiência de adsorção com o tempo de contato em um sistema de leito móvel.

Durante o contato adsorvente/adsorbato sob agitação, a concentração do poluente em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a sua remoção da solução. Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente dessorvida. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares.

Esses estudos são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no exame das velocidades de adsorção que podem ser usadas para desenvolver modelos, e no entendimento dos processos que influenciam na remoção dos solutos. Além

disso, a previsão das cinéticas do processo de adsorção em leito móvel é necessária para um futuro projeto em leito fixo (Ho e McKay, 1998a; Ho e McKay, 1999).

Existem mais de 25 modelos matemáticos desenvolvidos e disponibilizados na literatura para predizer o mecanismo envolvido na cinética de adsorção. Cada modelo é baseado em considerações teóricas e experimentais específicas e, portanto, cada um tem suas próprias limitações (Khraisheh et al, 2002). Qiu et al, 2009 realizaram uma revisão crítica sobre os modelos de cinética de adsorção. Para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato, as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (classificados como modelos de reação da adsorção), e a difusão intrapartícula (classificada como modelo de difusão da adsorção).

3.9 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação cinética de Lagergren foi a primeira formulada para descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido, sendo baseada na capacidade de carga do sólido (Lagergren, 1898 *apud* Ho, 2004a; Ho, 2004a). Para distinguir a equação cinética que depende da capacidade de adsorção de sólido daquela baseada na concentração da solução, a equação de primeira ordem de Lagergren foi denominada de pseudo-primeira ordem (Ho, 2004a; Ho e McKay, 1998b).

Lagergren partiu do princípio que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido.

A cinética da pseudo-primeira ordem é representada pela Equação (6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Integrando a Equação (6) entre as condições-limite de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível rearranjá-la à forma linear da equação de pseudo-primeira que é expressa pela Equação (7):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (9)$$

onde q_e e q_t são as quantidades de adsorbato adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). As constantes k_1 e q_e podem ser calculadas a partir da inclinação e intersecção da reta do gráfico $\log_{10}(q_e - q_t)$ *versus* t , respectivamente.

A intersecção do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs t deveria ser igual a $\log(q_e)$. No entanto, se a intersecção não for igual a $\log q_e$, então a reação provavelmente não é de pseudo-primeira ordem, mesmo que o coeficiente de determinação seja o mais próximo de um (Ho e McKay, 1998b).

Para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem à faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável apenas nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (Ho e McKay, 1998b).

3.10 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A expressão de velocidade de pseudo-segunda ordem foi usada para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Ho, 2009; Ho e McKay, 1999).

A Equação (8), desenvolvida por Ho e McKay (1998c), define o modelo da pseudo-segunda ordem, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Integrando-se a Equação (8) entre as condições limite de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível rearranjá-la à forma linear da equação da pseudo-segunda ordem expressa pela Equação (9):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

na qual k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e q_e e q_t são as quantidades dos adsorbatos adsorvidos (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. A partir do gráfico de t/q vs t , podem ser calculados os valores de k_2 e q_e usando a intersecção e a inclinação da reta, respectivamente.

Para que o processo de adsorção obedeça ao modelo de pseudo-segunda ordem, é necessário que o coeficiente de determinação da reta do gráfico de t/q vs t seja o mais

próximo da unidade e, também, que simultaneamente, o valor de q_e experimental seja o mais próximo do valor do q_e calculado pelo modelo (Ho, 2009).

A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, como segue na Equação (10):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (12)$$

Ao contrário do modelo cinético de primeira-ordem, não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio para uma avaliação e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção, estando de acordo com o mecanismo responsável pela etapa controladora da velocidade (Ho e McKay, 1999)

Estudos realizados por Azizian (2004) revelaram que o processo cinético obedece melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem quando a concentração inicial do soluto é baixa, ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem.

Segundo Ho (2009) não há nenhum ensaio que forneça evidência experimental para afirmar que, em um processo de adsorção, o mecanismo de quimissorção seja a etapa determinante da velocidade, caso seja descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Esse argumento é encontrado em diversos artigos da literatura que seguiram a conclusão inicial de Ho, a qual, no entanto, mostrou-se posteriormente equivocada (Kumar, 2006).

3.11 Modelo de difusão intrapartícula

No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada por transferência de massa externa ou difusão intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por 3 etapas consecutivas:

- Transporte do soluto do seio da solução através do filme líquido para a superfície exterior do adsorvente;
- Difusão do soluto dentro do poro do adsorvente e mecanismo de difusão intrapartícula;
- Adsorção do soluto nas superfícies interiores dos poros e dos espaços capilares do adsorvente.

Segundo Allen *et al.* (1989), supõe-se que a terceira etapa é tão rápida que pode ser negligenciada. A velocidade final do processo de adsorção irá ser controlada pela etapa mais lenta, isto é, a etapa determinante da velocidade.

Em sistemas de adsorção em que há possibilidade da difusão intrapartícula ser a etapa limitante de velocidade, utiliza-se o modelo descrito por Weber e Morris (1963), que, segundo Ho *et al.* (2000), é um dos modelos de difusão intrapartícula mais utilizados. Assim, se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato variará com a raiz quadrada do tempo. A constante de difusão intrapartícula (k_{dif}) é definida pela Equação (11):

$$k_{dif} = \frac{q_t}{t^{1/2}} + C \quad (13)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q (mg.g^{-1})

versus $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$). Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios da adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (Allen *et al*, 1989). Quando o gráfico apresentar multi-linearidade, o valor de C é calculado pela primeira porção linear.

Malash *et al*, 2010 utilizaram um método estatístico alternativo, chamado de regressão linear por partes (RPP), para analisar a multi-linearidade do gráfico de difusão intrapartícula, reduzindo a subjetividade da análise.

3.12 Urânio

O urânio, de número atômico 92, é o elemento natural mais pesado encontrado na natureza e é classificado como metal radioativo. Em seu estado puro é extremamente denso, sólido a temperatura ambiente e apresenta baixa condutividade elétrica. Possui estados de oxidação +3, +4, +5 e +6, usualmente representados pelas espécies U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ e UO_2^{2+} , respectivamente. A mais estável das soluções aquosas é a dos íons uranilo (UO_2^{2+}) (Osmond *et al*, 1992).

Figura 8 – Distribuição de espécies de Urânio em meio aquoso em função do pH. Fonte: Missana *et al*, 2003

O urânio é extremamente reativo, reagindo com praticamente todos os elementos não-metálicos, salvo os gases nobres; se dissolve em ácido clorídrico e nítrico, entretanto, dissolve-se muito lentamente em ácidos como sulfúrico e fosfórico.

Na natureza é encontrado na forma de três diferentes isótopos: ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , respectivamente, na seguinte razão, 99,28%, 0,71% e 0,006%. Devido à sua elevada seção de choque para fissão induzida por nêutrons lentos, o urânio-235 é o componente de interesse das pastilhas de combustíveis da grande maioria dos reatores nucleares de potência. Visto que sua concentração é bastante reduzida na composição isotópica natural do urânio, são necessários processos de enriquecimento isotópico que, baseados em separações físicas, gradativamente separam as moléculas compostas de isótopos de maior massa dos de menor massa. O processo mais comum utilizado mundialmente é o de ultracentrifugação de hexafluoreto de urânio (Leal, 2006), processo o qual o Brasil possui tecnologia própria e que se destaca por sua eficiência.

Para obtenção de urânio, os minerais, após a lavra, são submetidos a processos de beneficiamento que, em uma dada etapa, envolve lixiviação dos mesmos com ácido sulfúrico

para extração do urânio. O lixiviado é tratado, purificado e concentrado para utilização nas etapas seguintes do ciclo do combustível nuclear. O urânio extraído é utilizado como material físsil em reatores nucleares de potência, usado na geração de energia e em reatores de pesquisa para desenvolvimento de estudos em ciências básicas e aplicadas, e na produção de radioisótopos para medicina.

O elemento químico urânio, natural ou enriquecido, apresenta uma radioatividade intrínseca assim como uma potencial toxicidade à espécie humana, afetando principalmente o fígado e os rins, e acumulando-se biologicamente nos ossos e rins e podendo causar câncer. As vias comuns de contaminação estão associadas à ingestão de alimentos ou líquidos contaminados ou inalação de pós que contenham esse elemento.

O urânio é liberado no meio ambiente, tanto naturalmente (pela lixiviação de depósitos minerais ricos nesse elemento) assim como por resultado de atividades humanas que envolvam, ou não, sua extração. Neste último caso, pode-se destacar: a queima de combustíveis fósseis, que geram cinzas contaminadas com metais pesados, entre eles o urânio; e a produção e uso de fertilizantes a partir de minerais ricos em fosfato, os quais, no Brasil, possuem teores de urânio que variam entre 37 e 390 mg.kg⁻¹ (Avelar *et al*, 2007). Dessa maneira, não somente o ciclo do combustível mobiliza o urânio no meio ambiente, mas também atividades completamente não correlatas com a indústria nuclear.

Todos esses processos supracitados geram contaminações de efluentes com urânio, seja na lixiviação de pilhas de fosfogesso (Paes, 2001), ou na lixiviação de cinzas de carvão mineral (Depoi *et al*, 2008). Nesses casos, muitas vezes, tanto as cinzas quanto as pilhas são estocadas a céu aberto ou em efluentes próximos à produção tanto do combustível nuclear quanto de fertilizantes (Fernandes *et al*, 2004). Apesar disso, os processos de tratamento para remoção do urânio são, muitas vezes, ignorados devido a sua baixa concentração.

3.13 Limites estabelecidos para o urânio

A Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) regula os padrões de qualidade das águas e estabelece que os limites máximos estabelecidos para o urânio são de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em águas doces (classes 1 e 3) e salinas (classe 1), respectivamente. Apesar de seus limites serem consideravelmente baixos, o urânio não está incluso na lista padrão de lançamento de efluentes, estabelecida por esta resolução (CONAMA, 2005).

A Organização Mundial de Saúde, também possui diretrizes com relação a presença de urânio em água potável. Nestas estabelece que pode ser tolerada uma concentração limite diária de urânio de $15 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (WHO, 2005).

A *Environmental Protection Agency*, EPA, agência governamental estadunidense que regula e fiscaliza, tem como recomendação o limite de $30 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para águas potáveis (EPA, 2010).

No Brasil, é importante salientar que o descarte de todo e qualquer rejeito radioativo está sujeito à prévia aprovação da CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear), conforme as normas específicas para cada tipo de instalação (Lei Federal 10.308/01).

A Norma “*CNEN NE-6.05 Gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas*”, classifica os diferentes tipos de rejeitos radioativos, suas devidas destinações e estabelece limites para descarte. Na norma são definidos os limites para o descarte de radionuclídeos como efluentes no esgoto sanitário ou como rejeito sólido no resíduo sólido comum, e para gases na atmosfera sem tratamento. São os seguintes:

- líquidos solúveis ou de fácil dispersão em água: quantidade anual total de radionuclídeos, excluindo o H-3 e o C-14, não deve exceder $3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ (1Ci);
- sólidos: atividade específica limitada a $2 \text{ } \mu\text{Ci/kg}$;
- gasosos: necessitam previamente de autorização da CNEN.

4 Revisão Bibliográfica

4.1 Adsorventes magnéticos

Uma das principais desvantagens dos processos de tratamento por adsorção é a necessidade de um processo de separação sólido-líquido dispendioso como centrifugação ou filtração. A utilização de um adsorvente com características magnéticas facilita a remoção do mesmo do meio aquoso utilizando apenas um campo magnético de ímã. As características magnéticas são conferidas ao material zeolítico por meio da incorporação de nanopartículas magnéticas na sua composição.

Diversos estudos relatam que adsorventes magnéticos preparados a partir de diversos resíduos industriais podem ser uma opção de baixo custo para remoção de poluentes, criando assim uma destinação mais nobre para tais resíduos (Fungaro *et al*, 2011 e 2012; Stopa e Yamaura, 2010; Yuan *et al*, 2009 e 2010).

Fungaro *et al* (2011 e 2012) se utilizaram também de cinzas leves de carvão modificadas com magnetita sintetizadas da mesma maneira para remoção de corantes e íons metálicos de meios aquosos.

Stopa e Yamaura (2010) se valeram de um subproduto da indústria de pesca, a quitosana, obtida de cascas de crustáceos. Partículas de magnetita recobertas de quitosana foram utilizadas para remoção de urânio de soluções aquosas.

Yuan *et al* (2009) modificaram zeólitas naturais com nanopartículas de magnetita para avaliar sua capacidade de remoção de cromo hexavalente. Yuan *et al* (2010) modificaram diatomáceas com magnetita para também avaliar a remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

4.2 Tratamento de efluentes contendo urânio

Figuram dentre os diferentes tratamentos de efluentes radioativos técnicas que utilizam adsorção, precipitação, reações de troca iônica e tecnologias de membranas, muitas das vezes utilizadas conjugadas para possibilitar uma remoção eficiente dos poluentes.

A adsorção é uma técnica vastamente utilizada na indústria para remoção de poluentes de efluentes, principalmente por associar baixo custo à elevadas taxas de remoção, podendo ainda muitas vezes permitir a recuperação dos materiais adsorvidos. Figura dentre um dos materiais mais populares para tal finalidade o carvão ativado por sua eficiência, mas apesar disso possui custo elevado o que restringe seu uso significativamente.

A adsorção tem sido estudada para remoção de íons urânio de soluções aquosas utilizando-se materiais alternativos obtidos de fontes alternativas como resíduos orgânicos e agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, casca de banana, fibras de coco verde, etc) dando assim uma destinação mais nobre a uma parcela destes resíduos (Boniolo, 2010, Gupta *et al*, 2009, Yamamura, 2009).

Boniolo (2010) avaliou a remoção de urânio de soluções utilizando cascas de banana desidratadas ao sol, buscando uma alternativa realmente sustentável para o tratamento destes resíduos.

Gupta *et al* (2009) estabeleceu uma extensa revisão de diferentes materiais de baixo custo para remoção de íons metálicos de água.

Yamamura (2009) utilizou como material de partida o bagaço de cana-de-açúcar modificado com nanopartículas de magnetita, se valendo de resíduos agroindustriais e das vantagens atribuídas à adsorventes magnéticos para sintetizar um compósito adsorvente visando a remoção de urânio de efluentes.

Existem estudos nos quais se utilizaram tanto zeólitas naturais (chabazita, heroinita, clinopilita, etc.), quanto zeólitas sintéticas disponíveis comercialmente na remoção de urânio de efluentes (Krestou *et al*, 2003; Missana *et al*, 2003; Nuñez *et al*, 1999). Aytas *et al* (2004), Camacho *et al* (2010) e Kilincarslan e Akyil (2005) avaliam o uso de zeólitas naturais do tipo estrutural clinopilita em diversas condições experimentais.

Destacam-se como um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume, no Brasil, as cinzas de carvão provenientes da geração termelétrica de energia a partir de carvão mineral. Estima-se que são geradas 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão por ano no país e esta quantidade tende a aumentar visto que a demanda por energia é sempre crescente. Material zeolítico sintetizado partindo de cinzas de carvão demonstra grande potencial como alternativa de baixo custo.

4.3 Mecanismo de remoção do U(VI) por adsorventes

É muito difícil obter um conhecimento razoável e exato sobre as espécies adsorvidas na superfície de um material adsorvente após um processo em batelada e assumir um modelo de adsorção. Algumas técnicas são capazes de fornecer essas informações.

Os principais mecanismos de adsorção de U (VI) relatados em literatura em diferentes meios incluem: troca iônica, formação de complexos na superfície (esfera externa e esfera interna) precipitação superficial e redução na sub-superfície do adsorvente (Fan *et al*, 2011).

Nanopartículas de magnetita foram sintetizadas e usadas na remoção de U(VI) de solução aquosa. A análise do material saturado após a adsorção indicou que a redução do U(VI) pelo Fe(II) era um dos processos envolvidos na remoção do urânio pelas nanopartículas da magnetita. A presença de óxido de urânio $\text{UO}_{2.2}$ não estequiométrico também foi identificada na superfície do material (Das *et al*, 2010).

As zeólitas possuem carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na sua estrutura cristalina. A carga negativa na estrutura é balanceada por cargas positivas de cátions metálicos trocáveis presentes nos canais. Além deste tipo de carga superficial, existem alguns outros sítios que irão contribuir para a essa carga. Estes sítios carregados devem ser responsáveis pela atenuação do U(VI) da solução aquosa por um mecanismo típico de adsorção.

*Um estudo foi realizado focando o mecanismo de remoção do U(VI) de solução aquosa sobre zeólita natural clinoptilolita. Os resultados indicaram que o mecanismo predominante para a remoção de urânio não era a troca iônica, sendo atribuído ao mecanismo de adsorção. Esse fato foi concluído porque foi estimado que o diâmetro do íon urânio hidratado é de pelo menos 6,5 Å, tendo um tamanho bem maior que os canais existentes na zeólita (Krestou *et al*, 2003).*

Nibou *et al* relataram que a remoção do U(VI) sobre zeólita NaA, sintetizada em laboratório, ocorria por processo de troca iônica porque a análise por DR-X identificou urânio dentro da estrutura de zeólita (Nibou *et al*, 2011).

A remoção do U(VI) ocorreu por complexação superficial de esfera externa e por troca iônica com Na^+/H^+ sobre zeólita comercial NKF-6 em valores de pH baixos. A complexação na superfície por esfera interna foi o principal mecanismo de adsorção em altos valores de pH (Zong *et al*, 2013).

Assim, a retenção do íon metálico pelo material zeolítico envolverá várias forças atrativas, tais como: troca iônica, reação superficial com grupos hidroxila terminais, atração eletrostática entre o cátion metálico e a superfície carregada negativamente, complexação e precipitação dependendo da concentração do íon. No compósito magnético também será possível ocorrer a redução do íon urânio pelo ferro (Das *et al*, 2010).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostras de cinzas de carvão

As cinzas leves geradas no processo de combustão do carvão para obtenção de energia foram coletadas diretamente no precipitador eletrostático da Fase A da UTPM, o qual é sistema de retenção de cinzas de menor granulometria (Figura 9).

Figura 9 – Precipitador eletrostático da UTPM
Fonte: Denise Alves Fungaro

5.2 Materiais

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. Agitador mecânico com temperatura controlada, mesa agitadora, imã e espectrofotômetro de bancada Micronal B582 foram utilizados. As soluções de urânio foram preparadas a partir da diluição de solução nítrica padrão de U (nitrato de urânio $155 \pm 2 \text{ g.L}^{-1}$) com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Os pHs das soluções de urânio foram ajustadas com soluções de HNO_3 e NaOH conforme necessidade do ensaio a ser realizado.

5.3 Síntese do Compósito

5.3.1 Síntese da zeólita de cinzas de carvão por método hidrotérmico convencional

Em um béquer de teflon foram pesadas 20 g de cinzas leve de carvão e foram adicionados 160 mL de solução aquosa de NaOH $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$. O béquer foi tampado com vidro de relógio, para reduzir a perda de água, e levado à estufa a 100°C por 24 h. O produto foi filtrado em papel de filtro quantitativo e lavado com água destilada até o filtrado atingir pH ~ 11 , aferido com papel indicador Merck. O sólido foi transferido para uma cápsula de porcelana e levada à estufa a 50°C durante 24 h para secagem. O sólido seco foi submetido à moagem com pistilo e almofariz cerâmicos (Hemni, 1987). O material zeolítico foi denominado ZCC A solução de NaOH remanescente após a síntese contém substâncias tóxicas provenientes das cinzas. Essa solução foi estocada e encaminhada para o descarte adequado podendo também ser reutilizada (Izidoro, 2013).

5.3.2 Síntese da magnetita e do compósito magnético de zeólita

Em um béquer de vidro foram adicionados 1,8111 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o qual foi dissolvido em 100 mL de água destilada. Sob agitação constante, fazendo o uso de um dispersor Quimis modelo Q252-K28, adicionou-se gota a gota uma solução aquosa de NaOH $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ com intervalo de 30 s entre cada adição para homogeneização do meio reacional.

A reação foi monitorada com um eletrodo de vidro e quando o valor do pH estabilizou por volta de 11, após o intervalo de 30 s, as adições foram interrompidas e esperou-se mais 5 min para confirmar a manutenção do pH nessa faixa. Se o pH não permaneceu constante, adicionou-se mais gotas da solução alcalina.

Após a estabilização do pH, a agitação foi interrompida e o material foi levado ao banho-maria de água destilada por 75 min. Após o resfriamento, o material foi colocado sobre um imã de bancada de ferrite, deixado em repouso por 1 h para separação magnética do sobrenadante. Após esse tempo, foi feita a lavagem das paredes do béquer e o material foi deixado em repouso por mais 12 h sobre o imã.

O material foi lavado seis vezes e separado magneticamente sobre o imã totalizando cerca de 100 mL de água destilada. Descartado o sobrenadante, foram adicionados 100 mL de água destilada e o material foi resuspenso com auxílio do dispersor. Nesta etapa as partículas suspensas em solução já são a magnetita pura que será agregada ao material zeolítico.

Novamente sob agitação, foram adicionados gradativamente 1,5 g da ZCC previamente preparada conforme descrito na etapa anterior e o sistema foi mantido sob agitação durante mais 10 min após a completa adição do material zeolítico. Terminada a agitação, procedeu-se uma etapa de lavagem semelhante à anterior salvo que esta foi interrompida somente quando se observou o sobrenadante límpido. O sólido foi seco em dessecador durante 48 h, moído levemente e peneirado para se obter homogeneidade

granulométrica. O compósito magnético zeólita:óxido de ferro foi denominado ZM (Yamaura e Fungaro, 2013).

5.4 Caracterização dos materiais

5.4.1 Composição química

Para a determinação da composição dos materiais sintetizados foi escolhida a técnica de fluorescência de raios-X (FRX), foi utilizado o espectrômetro de FRX modelo RIX 3000, da marca Rigaku Co. com sistema de dispersão de comprimento de onda (WDXRF, Wavelength Dispersion X-Ray Fluorescence) acoplado do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. A metodologia empregada foi a de parâmetros fundamentais para determinação semi-quantitativa dos componentes das amostras (Scapin, 2003).

O porta-amostra metálico foi preenchido com uma amostra dos materiais e estas foram manualmente acondicionadas no mesmo, a metodologia de preparo de amostra denominada de pó solto. O porta-amostra foi recoberto por um filme de polietileno para impedir a contaminação do material visando o reaproveitamento do mesmo para ensaios posteriores, dado que a técnica é não destrutiva.

5.4.2 Caracterização estrutural, morfológica e microanálise

5.4.2.1 Difratomia de raios-X de pó (DRX)

Para determinação das fases cristalinas predominantes no material foi utilizado um difratômetro de bancada modelo Miniflex II da marca Rigaku, com monocromador instalado e

fonte de emissora de raios-X de Cu instalado no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. A radiação Cu K- α foi gerada a 30 kV com uma corrente de 15 mA. A velocidade de varredura foi inicialmente de 0,05°/s variando de 5° a 80°, entretanto, visando resolver melhor os picos e a relação sinal/ruído, ajustou-se a velocidade de varredura para 0,005°/s e, para a identificação de outros picos foi aumentada a amplitude da varredura até 120°.

Para a identificação das fases cristalinas foi utilizada a biblioteca de padrões do *Joint Comitee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) e o auxílio do software PDXL da Rigaku.

5.4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica dos materiais foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN e executada em microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30, marca Phillips, com aumentos de 500x, 2000x, 5000x e 10000x a 15 kV.

Todas as amostras foram depositadas em um fino filme de carbono adesivo sobre porta-amostra metálico. A amostra de material saturado foi recoberta com ouro pela técnica de *sputtering* para aumentar sua condutividade e assim ter melhor resolução quando da utilização da técnica de EDS para caracterização química qualitativa do material.

5.4.2.3 Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Para as análises de FT-IR foi utilizado um equipamento com acessório para técnica de ATR (Attenuated Total Reflectance) o que permitiu a análise do material sem necessidade de

preparo prévio da amostra. Uma pequena quantidade de cada material, suficiente para cobrir o porta-amostra, foi disposta para análise e comprimida pelo acessório.

5.4.3 Caracterização física

5.4.3.1 Determinação da massa específica

Para determinação da massa específica foi utilizado o picnômetro de hélio do Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN, no laboratório de metrologia deste centro. O equipamento de modelo Accupyc 1330 da marca Micromeritics Instrument Corporation utilizou gás hélio 4.5 (99,995% de pureza).

A massa dos materiais foi aferida em balança analítica de precisão de 0,0001 g e então os materiais pesados foram submetidos ao ensaio nas seguintes condições padrão: pressão de preenchimento: 19,5 psi.g; pressão de purga: 19,5 psi.g; taxa de equilíbrio: 0,005 psi.g.min⁻¹; porcentagem de variação: 0,05%; temperatura de análise: 28,0 °C; número de purgas: 30; número de repetições: 30.

5.4.3.2 Determinação da área superficial do material

O equipamento utilizado para a determinação de área superficial pelo método BET foi o BET Surface Area Analyser modelo Nova – 1200 v 3.11 da marca Quanta Chrome.

Baseado nas isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio, nas massas específica e efetiva da amostra e na equação de BET o equipamento determinou a área superficial do compósito ZM analisado.

As amostras foram previamente submetidas ao Degasser modelo Nova 1000, da marca Quanta Chrome, durante 12 h a 150 °C para remoção de interferentes na análise como compostos voláteis e umidade. Ambas as etapas do ensaio foram realizadas no de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do IPEN.

5.4.3.3 Determinação da capacidade de troca catiônica

Para determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC), 1,0 g de compósito ZM foi saturado com 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol.L⁻¹ (CH₃COONa.3H₂O) sob agitação durante 24 h à 120 rpm a temperatura ambiente. Após a saturação, o material foi filtrado em papel de filtro quantitativo e seco em dessecador.

O material saturado seco foi pesado e foi adicionada quantidade suficiente de solução de acetato de amônio 1 mol.L⁻¹ (CH₃COONH₄) tal que se mantivesse a relação 1 mL por 0,01 g de compósito. A solução com o material foi então, levada novamente para agitação por 24 h à 150 rpm a temperatura ambiente. Após a etapa de agitação, a solução foi filtrada e reservada para análise.

A técnica de espectrometria por emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi utilizada para determinar a quantidade de íons Na⁺ que foram trocados por íons NH₄⁺ no material. Para obtenção do valor da CTC, o resultado obtido foi dividido pela relação de massa por volume da solução de acetato de amônio e foi então convertido para miliequivalentes de sódio por grama de adsorvente (meq g⁻¹), a unidade geralmente utilizada para tal resultado.

5.4.3.4 Determinação do pH e da condutividade

Um grama de amostra foi pesado dentro de um béquer de polietileno, onde foram adicionados 100 mL de água deionizada (Milli-Q Plus, Millipore, $>18 \text{ M cm}^{-1}$). A mistura foi agitada por 24 h no agitador mecânico à 120 rpm seguida de centrifugação por 30 min a 2000 rpm. O sobrenadante foi separado do sólido e medições de pH (Quimis modelo Q-400 H -versão 1.06) e condutividade (Digimed CD-20) foram realizadas.

5.5 Ensaios de adsorção

Alíquotas de 1 mL da solução do íon uranilo com concentrações iniciais de 100, 225 e 500 mg.L^{-1} foram adicionadas a 10 mg de ZM em frascos de vidro. As suspensões foram agitadas a 200 rpm por intervalos de tempo entre 5 e 180 min. Todas as soluções tiveram seu pH ajustado para 3,5 com NaOH 2,5 M e HNO_3 0,5 M para garantir a presença majoritária do íon uranilo como pode ser observado na Figura 8.

Ao final de cada período de tempo, o frasco foi colocado sobre um ímã por 2 min e uma alíquota de 0,9 mL do sobrenadante foi retirada com uma pipeta e colocada em um novo frasco. Este frasco foi então colocado sobre o ímã durante 1 h. O sobrenadante foi retirado com uma pipeta e a concentração do íon uranilo foi determinada pelo método do Arsenazo III (descrito na próxima seção).

A capacidade de adsorção do íon metálico sobre o adsorvente (q em mg.g^{-1}) foi calculada conforme a equação:

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (14)$$

onde V (L) é o volume da solução do íon metálico, C_o (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da solução do íon metálico, C_f (mg.L^{-1}) é a concentração final da solução do metálico obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

A eficiência de remoção foi calculada usando-se a equação:

$$R = 100 \frac{V(C_o - C_f)}{C_o} \quad (15)$$

onde R é a eficiência de remoção (%); C_o é a concentração inicial do íon metálico (mg.L^{-1}); C_f é a concentração final do íon metálico no tempo t (mg.L^{-1}).

As isothermas de adsorção foram determinadas com concentrações iniciais do íon uranilo entre 4,5 a 1000 mg.L^{-1} , no tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos.

O software Origin (v. 7.0) foi utilizado para a elaboração, análise e regressão dos gráficos das isothermas. Os modelos de regressão não-linear utilizados foram o ALLOMETRIC1 e o FREUNDLICH1.

5.6 Determinação de U(VI) usando Metodologia do Arsenazo III

A concentração do íon uranilo foi determinada pelo método do Arsenazo III (Yamaura *et al*, 2002). A estrutura molecular do Arsenazo III é apresentada na Figura 10.

Alíquotas entre 100 e 500 μL de solução de urânio do sobrenadante (ou da fase aquosa) provenientes do estudo de adsorção, conforme descrito no item anterior, foram colocadas em um balão volumétrico de 5 mL. Adicionam-se na seqüência, 150 μL de ácido ascórbico 15 g L^{-1} , 100 μL de HNO_3 $0,500 \text{ mol L}^{-1}$, 1,5 mL de arsenazo III 0,06% e completou-se o volume com água destilada.

O balão foi agitado para homogeneizar a solução e esta foi colocada em uma cubeta para a leitura da absorbância no espectrofotômetro no comprimento de onda de 650 nm, relacionado à concentração de U obtida pela curva de calibração. A solução de referência, chamada branco, foi preparada segundo o procedimento citado, porém sem a adição de sobrenadante. Por diferença de concentração de U entre a solução inicial e a fase aquosa sobrenadante, determina-se a quantidade de U adsorvida pelo adsorvente.

Figura 10 - Estrutura do Arsenazo III

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese e caracterização do compósito

No primeiro momento deste estudo se desenvolveu a síntese e a caracterização do compósito ZM obtido a partir das cinzas volantes de carvão e sais de ferro em tratamento alcalino hidrotérmico, em duas etapas, conforme descrito na seção materiais e métodos: síntese do compósito. Caracterizações das cinzas de carvão (CC) e da zeólita de cinzas de carvão (ZCC) que serviram de matéria-prima para a síntese do compósito são apresentadas também para comparação.

6.2 Rendimento da síntese e características físicas do material

As cores de óxidos de ferro são bastante dependentes do tamanho das partículas e da composição química. Esta característica é um primeiro atributo auxiliar na sua identificação e pode eventualmente ser usada na estimativa da pureza do material baseado em ferro (Schwertmann e Cornell, 1991; Cornell, 2003).

Quando amostras magnéticas baseadas em ferro apresentam cor preta, esse fato sugere que magnetita (Fe_3O_4) deve ser a fase dominante, embora isso não exclua a presença de menor quantidade de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a qual possui cor castanha.

Em trabalho anterior foi relatado que o compósito zeolítico de cinzas de carvão magnético apresentava cor preta quando preparado pelo método da adição de sulfato de ferro. Já o compósito preparado pelo método da adição de cloretos de Fe(II) e Fe(III)

apresentava cor castanha indicando a mistura dos dois óxidos, magnetita e maghemita, sendo o último predominante (Fungaro *et al*, 2011, 2012).

É importante ressaltar que, no estudo sobre o desenvolvimento da síntese ficou provado que método da adição de sulfato de ferro, utilizado nesse trabalho, é o mais adequado para a obtenção de compósito magnético onde a magnetita é a fase predominante. Os resultados estão discutidos nos artigos mencionados no parágrafo anterior. Yamaura e Fungaro (2013) apresentaram o mecanismo da formação da magnetita por esse método.

A magnetita presente na superfície da zeólita de cinzas de carvão é bastante suscetível à oxidação sob aquecimento em atmosfera ambiente. A suscetibilidade à oxidação do material é tamanha que o processo tradicional de moagem vigorosa, com pistilho e almofariz, realizado no compósito seco após a síntese chega a oxidar a magnetita (Fe_3O_4) à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), o que pode ser observado pelo aparecimento de coloração castanha, característica que indica a formação do referido óxido de ferro (Figura 11).

Figura 11 – Foto comparativa entre os materiais: zeólita de cinzas de carvão (esq.), compósito zeólita:magnetita (centro) e compósito zeólita:magnetita oxidado (dir.)

Diversas tentativas foram necessárias para dominar a etapa de síntese do compósito, onde foi observado que a geometria do sistema de agitação era fundamental para a formação do produto desejado, limitando a escala do sistema à produção de cerca de 2,0 g de compósito por batelada. Englobando as etapas de experimentação e domínio da síntese e produção do material foram executadas 23 bateladas de síntese. A síntese da ZCC apresentou um rendimento médio de $71,3 \pm 5\%$ e a síntese do compósito ZM teve um rendimento médio de $89,6 \pm 3\%$.

A

Figura 12 mostra a compósito ZM atraído por um ímã de ferrite de bancada. As propriedades magnéticas da ZM foram determinadas por magnetometria de amostra vibrante. O ensaio mostrou que o material possuía uma pequena histerese e valores baixos de coercitividade e magnetização residual, ou seja, apresentou comportamento conhecido como superparamagnético. Na prática, significa que esse material adsorvente apresenta condições favoráveis para ser usado na tecnologia de separação magnética sólido-líquida (Fungaro *et al*, 2011, 2012; Yamaura e Fungaro, 2013).

Figura 12 - Resposta magnética do compósito zeolítico de cinzas de carvão ZM em contato com um ímã

6.3 Determinação do pH e Condutividade

A Tabela 2 apresenta os valores de pH e condutividade determinados nos materiais conforme descrito no item materiais e métodos. A alcalinidade da solução observada tanto para a ZCC, quanto para o compósito ZM, pode ser atribuída ao uso de hidróxido de sódio em alta concentração em ambas as etapas de síntese, havendo ainda hidróxido remanescente no produto final. A coprecipitação de hidróxidos e óxidos de metais presentes nas cinzas de carvão pode também ter ocorrido.

Tabela 2 – Valores de pH e condutividade das cinzas e dos materiais obtidos nas diferentes etapas da síntese.

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-2}$)
Cinzas Volantes – Pres. Médici (CLC)*	7,6	203,0
Zeólitas de Cinzas de Carvão (ZCC)	10,4 $\pm$ 0,1	667 $\pm$ 1
Compósito Zeólita:Magnetita (ZM)	9,6 $\pm$ 0,1	180,5 $\pm$ 0,1

* (Izidoro, 2013)

No que se refere à condutividade, o aumento observado após a primeira etapa de síntese deve-se à existência de cátions trocáveis na zeólita que, quando solvatados, elevam a condutividade.

6.4 Determinação de massa específica, área superficial (BET) e capacidade de troca catiônica (CTC)

A Tabela 3 mostra os resultados dos ensaios de picnometria de hélio, BET, capacidade de troca catiônica para a ZCC e para o compósito e os compara com resultados presentes na literatura.

Tabela 3 – Valores mensurados de massa específica, BET e capacidade de troca catiônica para ZCC e o compósito ZM.

Amostra	CTC (meq.g^{-1})	Massa Específica (g.cm^{-3})	Área Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Cinzas de Carvão*	0,026	2,31	1,39
Zeólitas de Cinzas de Carvão (ZCC)*	1,60	2,45	65,8
Compósito Zeólita:Magnetita (ZM)	1,79	2,92	56,4

* IZIDORO, J. C.

Em geral, zeólitas apresentam massa específica menor que as das cinzas de carvão de partida porque o material poroso formado é menos compacto. O caso das cinzas volantes da UTE Presidente Médici é uma exceção (Izidoro *et al*, 2012; Izidoro, 2013). Os resultados indicaram um acréscimo na massa específica do compósito em relação à ZCC devido à incorporação do óxido de ferro ao material.

Quanto à área superficial, é expressivo o seu aumento na comparação entre o material de origem, as cinzas leve de carvão, e o produto obtido do seu tratamento hidrotérmico, ZCC. Isso corrobora a formação de fases zeolíticas nesse processo que

possuem elevada área superficial decorrente de cavidades, canais e poros característicos de suas estruturas cristalinas.

A redução da área superficial observada para o compósito ZM pode ser atribuída à obstrução de poros e canais pelas partículas de óxido de ferro ligadas ao material. O valor é similar ao relatado em literatura para compósito preparado via sulfato de ferro (Fungaro *et al*, 2011).

Essa mesma premissa em relação ao decréscimo da área superficial específica BET foi considerada na preparação de compósitos magnéticos a partir de zeólitas comerciais (Pergher *et al*, 2006).

A capacidade de troca catiônica foi determinada seguindo o procedimento da seção materiais e apresentou um valor de $1,79 \pm 0,01 \text{ meq.g}^{-1}$ para ZM. As zeólitas de cinzas de carvão de usinas brasileiras apresentaram valores entre 1,3 e $1,9 \text{ meq.g}^{-1}$ (Paprocki, 2009) (Izidoro *et al*, 2012; Izidoro, 2013). O resultado varia com as fases zeolíticas (tipo e quantidade) predominantes no produto zeolítico final (Scott *et al*. 2001). A capacidade de troca catiônica nos materiais zeolíticos é atribuída aos cátions de compensação presentes na sua superfície. O valor da CTC do compósito ZM mostrou um aumento quando comparado com o valor da zeólita de cinzas de carvão ZCC. A dimensão nanométrica, a área superficial elevada e grupos hidroxilas ativos presentes no óxido alojado na superfície da zeólita são fatores que podem ter contribuído para o aumento da CTC (Bourlinos *et al*, 2003).

6.5 Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 4 é apresentada a composição química das cinzas de carvão (CC) e sua respectiva zeólita (ZCC), e de dois agrupamentos de três bateladas do compósito ZM, denominados ZM1316 e ZM1719, obtidos ao final do processo de síntese.

Tabela 4 – Análise química dos elementos das amostras pela técnica de FRX.

Composto	Teor (% m/m)			
	CLC*	ZCC	ZM1316	ZM1719
SiO ₂	52,4	43±1	22±1	23±1
Al ₂ O ₃	22,9	32±1	16,9±0,8	17,2±0,8
Na ₂ O	1,30	10,1±0,5	3,0±0,1	2,7±0,1
Fe ₂ O ₃	4,90	7,1±0,4	54±2	53±2
CaO	2,40	3,5±0,2	1,9±0,1	1,9±0,1
MgO	1,10	1,5±0,1	0,8±0,1	0,8±0,1
TiO ₂	1,10	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1
K ₂ O	3,00	0,7±0,1	0,42±0,04	0,43±0,04
SO ₃	0,500	0,39±0,04	0,29±0,03	0,21±0,03
MnO	0,030	0,05±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01
Cr ₂ O ₃	-	0,03±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01
ZnO	0,020	0,02±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01
SrO	-	0,02±0,01	<0,01	<0,01
NiO	-	<0,01	0,02±0,01	0,02±0,01
ZrO ₂	-	<0,01	<0,01	<0,01
Rb ₂ O	-	<0,01	<0,01	<0,01
CuO	-	<0,01	<LD	<LD
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,29	1,34	1,30	1,34

* IZIDORO, 2013.

Os resultados semi-quantitativos obtidos por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X mostraram sílica e alumina como componentes majoritários das cinzas de carvão utilizadas na síntese com aproximadamente 75% em massa. Tais proporções viabilizam a utilização destas cinzas leves de carvão como material de partida para síntese de zeólitas.

O material de partida apresentou baixos teores de Fe e Ca, 4,9% e 2,4%, respectivamente, outra condição favorável para síntese de zeólitas. Estes compostos poderiam comprometer a formação das fases zeolíticas no método utilizado (Ferret, 2004).

O papel antagonista do cálcio no rendimento da reação deve-se à formação de silicatos, assim diminuindo a disponibilidade de silício no meio reacional.

O ferro é considerado como agente inibidor devido à característica de se associar à superfície das cinzas e do material zeolítico. Assim, interferindo tanto nas etapas de dissolução do silício e alumínio presentes nas cinzas, dificultando o acesso de ambos ao meio reacional, quanto na etapa de cristalização do material zeolítico, impedindo o processo de crescimento de cristais.

Houve apenas uma moderada mudança nas proporções dos elementos que compõe o material zeolítico formado em relação às cinzas utilizadas como matéria prima, excetuando a redução de alguns metais pesados que são solubilizados no meio alcalino da síntese e separados no processo de filtração, restando estes na solução alcalina remanescente.

Outro resultado obtido a partir destes dados é a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais sintetizados, a qual é diretamente relacionada à capacidade de troca catiônica (CTC). Quanto menor a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior a capacidade de troca catiônica do adsorvente. No material zeolítico devido às substituições de silício por alumínio irão existir diferenças de carga localizadas que são compensadas por cátions trocáveis externos à estrutura cristalina. O sódio incorporado ao material a partir do hidróxido de sódio na síntese exerce predominantemente esta função.

Na análise química das amostras ZM1316 e ZM1719 (referentes às bateladas de síntese de 13 à 16 e 17 à 19 agrupadas, respectivamente) observou-se a expressiva presença do ferro confirmando a ligação de partículas de magnetita à superfície dos materiais, formando assim o compósito magnético zeólita de cinzas de carvão: óxido de ferro.

Comparando-se os dois agrupamentos de bateladas de síntese, os materiais denominados ZM1316 e ZM1719, é possível afirmar, com grau de confiança de 99%, que não existem evidências estatísticas de que as médias dos componentes principais dessas amostras sejam diferentes. Assim, apesar das dificuldades experimentais existentes anteriormente comentadas, a reprodutibilidade na preparação do compósito zeolítico magnético foi alcançada.

6.6 Determinação de fases cristalinas presentes por meio de difração de raios-X de pó

Izidoro (2013) mostrou que as cinzas de carvão (CC) usadas nesse estudo era composta principalmente por mulita e quartzo e fases minoritárias de óxidos de ferro. Já no difratograma referente ao material zeolítico obtido pelo tratamento alcalino hidrotérmico das CC foram observados os picos referentes às fases cristalinas da mulita e quartzo e das zeólitas hidroxisodalita e NaP1 e não foi observado componente cristalino da magnetita indicando a sua ausência conforme demonstrava a composição química determinada por FR-X. A análise do difratograma indicou que a conversão completa das cinzas em zeólita não foi atingida, sendo o produto da reação hidrotérmica alcalina uma mistura de fases zeolíticas e óxidos remanescentes não completamente transformados em zeólitas. Os difratogramas desses materiais encontram-se nos ANEXOS A e B.

A Figura 13 mostra o difratograma da zeólita magnética ZM. Os picos característicos da ZCC foram observados. Além disso, a presença de picos com valores de 2θ igual a 18,2, 30,0, 43,1, 62,9 e 56,95 indicaram a incorporação de magnetita na estrutura da zeólita para agregar características magnéticas ao material formando, assim, o compósito ZM.

Figura 13 – Difratograma do compósito ZM com os picos referentes às fases cristalinas assinalados. (MAG= Magnetita; M=Mulita; HS= Hidroxisodalita; Q= Quartzo; P=Zeólita NAP1)

6.7 Análise microscópica pela técnica de microscopia eletrônica de varredura

As figuras seguintes são imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura da ZCC, do compósito ZM e do compósito ZM saturado com urânio.

Figura 14 – Imagem obtida da microscopia eletrônica da Zeólita de Cinza de Carvão

Na Figura 14, apesar da elevada heterogeneidade da superfície, pode-se observar morfologias características de zeólitas como a sodalita e a faujasita (Paprocki, 2009), nos planos que formam degraus no indicativo no centro da figura e pequenos bastões entrelaçados no indicativo do quadrante superior esquerdo.

Figura 15 – Imagem obtida da microscopia eletrônica do Compósito Zeólita:Magnetita

A Figura 15 mostra o aparecimento de pequenas partículas agregadas à superfície do material de tom mais claro, indicando maior densidade eletrônica podendo se tratar, portanto das partículas de ferro que se associaram à superfície da zeólita.

Figura 16 – Imagem obtida em microscopia eletrônica do Compósito Zeólita:Magnetita Saturado

Como pode ser observado na Figura 16, não foi perceptível alteração alguma na morfologia do material após a adsorção do urânio.

Utilizando a técnica de MEV/EDS foi possível confirmar a presença de urânio na superfície do compósito ZM saturado nos ensaios de adsorção por meio das emissões características das bandas $M\alpha$ e $M\beta$ do urânio assinaladas na Figura 17.

Na Figura 17, são visíveis também, os picos referentes às emissões características das bandas $K\alpha$, $K\beta$ e L do ferro e do cálcio, às emissões características das bandas K do alumínio, oxigênio, magnésio, silício e sódio corroborando com os resultados de fluorescência de raios-X dos principais componentes do compósito. Quanto às emissões características das bandas M e $L\alpha$ do ouro, estas são atribuídas ao ouro depositado por *sputtering* para maior condutividade elétrica da superfície e consequentemente melhor resolução e sensibilidade nos resultados.

Figura 17 – Espectro de energia dispersiva de raios-X.

6.8 Espectroscopia de radiação no infravermelho por transformada de fourier

O espectro de infravermelho é capaz de fornecer diversas informações que confirmam estruturas secundárias características de certos tipos de zeólitas e diferentes modos vibracionais das ligações de seus componentes.

A Figura 18 apresenta uma sobreposição dos espectros de transmissão no infravermelho da ZCC, do compósito ZM e do compósito ZM saturado nos ensaios de adsorção com urânio. Para obtenção de tais espectros foi seguido o procedimento descrito na seção espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier do capítulo materiais e métodos. As atribuições das bandas encontradas nos materiais e as bandas fornecidas pela literatura encontram-se na Tabela 5.

Figura 18 – Comparação entre os espectros de transmissão no infravermelho.

Tabela 5 – Comparações entre picos principais presentes com a literatura.

Sintetizadas				Literatura		
	ZCC	ZM	ZMSAT	Zeólita NAP1 ¹	ZCC ²	Zeólitas ²
Anéis duplos	557 ml	565 mf	553 mf	555-599	565 ml	500-650
Estiramento	1085 mo	1087 mfro	1089 mo	940-1050	1061 mo	950-1250 (interno)
Assimétrico	960 fl	956 mfl	985 mfl		980 f	1050-1150 (externo)
					753 fr	
Estiramento	669 m	663 m	663 m	677-742	670 f	650-720 (interno)
Simétrico	690 mo	692 mo	694 mo		690 fo	750-820 (externo)
	730 m	728 m	727 m			
Deformação	472 mfo	476 mf	480 mf	430-459	470 mf	420-500
Angular	453 mf	451 mfo	447 mf			
Abertura	418 f	418 f	418 f	-	414 mf	300-420
de Poro	410 f	408 f	406 f			

fr= fraco; mfr= médio-fraco; m= médio; mf= médio-forte; f= forte; o= ombro; l=largo

¹ Covarrubias, 2006; Yanxin, 2003; Vadapalli, 2010

² Ohja, 2004

Os espectros de infravermelho dos materiais nas diferentes etapas do trabalho apresentaram pequenas variações que podem ser atribuídas às pequenas mudanças nos modos vibracionais decorrentes da associação do óxido de ferro, na formação do compósito e dos íons uranilo, após os ensaios de adsorção.

A comparação com os dados da literatura confirmam a existência das estruturas características coerentes com as zeólitas de cinza de carvão obtidas em outros trabalhos (Covarrubias *et al*, 2006; Mouhtaris *et al*, 2003; Paprocki, 2009; Somerset *et al*, 2004; Vadapalli *et al*, 2010; Yanxin *et al*, 2003)

6.9 Curva de calibração

Durante os ensaios foram utilizados dois espectrofotômetros (Cary e Micronal) devido às eventuais manutenções necessárias nos aparelhos. As curvas de calibração obtidas nos dois espectrofotômetros utilizados neste estudo estão esboçadas no Figura 19. A metodologia se mostrou repetível durante todo o desenvolvimento dos trabalhos e produziu curvas com ótimos índices de correlação na faixa de interesse, comprovando a qualidade e aplicabilidade do método para tais análises.

Figura 19 – Curvas de calibração para o complexo U-arsenazo-III obtidas nos espectrofotômetros Cary e Micronal

6.10 Ensaios de Adsorção

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata à temperatura ambiente média de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Todos os ensaios de adsorção foram executados em triplicata, apresentando resultados com desvio padrão relativo máximo obtido foi de 7,3 %.

6.10.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A primeira etapa dos ensaios de adsorção é a determinação do tempo de equilíbrio, no qual o sistema U(VI)/ZM se encontrará em equilíbrio dinâmico, ou seja, a velocidade com que os íons U(VI) se associam a superfície do material é igual à velocidade com que os íons se dissociam da mesma.

No tempo de equilíbrio é também obtida a capacidade de carga máxima (q_m), que consiste na quantidade necessária de adsorbato para saturar uma massa (m_{ads}) do material adsorvente, neste caso o compósito ZM. Vale lembrar que a capacidade de carga máxima pode variar conforme as condições experimentais.

A Figura 20 mostra o efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na eficiência de remoção do U(VI) pela ZM. Podem ser observados dois diferentes momentos no processo, um primeiro onde a remoção ocorre em uma taxa elevada (~ até 50 min) seguido de uma etapa onde a remoção ocorre mais lentamente.

A convergência para o equilíbrio foi determinada em 120 min, já que que existe pouca ou nenhuma variação da remoção do U(VI) da solução aquosa nos instantes seguintes. A capacidade máxima de adsorção de 23,3 mg_U/g_{ZM} e as remoções de 99,9%, 85,8% e 45,3% foram obtidas nas concentrações de ensaio em ordem crescente, respectivamente. A redução da remoção pode ser explicada pela quantidade limitada de sítios ativos na superfície do material adsorvente.

Figura 20 – Efeito do tempo de contato e da concentração inicial na remoção de U(VI) sobre ZM.

6.10.2 Cinética da adsorção

Para avaliar a cinética do processo de remoção de U(VI) sobre ZM foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula descritos nos itens 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 da revisão bibliográfica.

A Figura 21, a Figura 22 e a Figura 23 mostram as regressões lineares referentes às diferentes concentrações de cada modelo cinético para o processo de adsorção do U(VI) sobre ZM.

Figura 21 – Regressão Linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Figura 22 – Regressão Linear dos dados experimentais no modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Figura 23 – Regressão Linear dos dados experimentais no modelo de difusão intra-partícula.

A Tabela 6 compila os parâmetros de cada modelo obtidos pelo método dos mínimos quadrados das curvas a partir das equações linearizadas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Tabela 6 – Parâmetros calculados dos modelos cinéticos.

[U(VI)] (mg/L)	Pseudo-primeira ordem			
	K_1 (min) ⁻¹	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R_1
100	$3,87 \times 10^{-3}$	0,448	10,4	0,244
225	$26,9 \times 10^{-3}$	15,0	19,3	0,992
500	$9,42 \times 10^{-3}$	11,5	23,3	0,814

Pseudo-segunda ordem					
	K_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	q_e calc (mg/g)	q_e exp (mg/g)	R_2
100	$68,7 \times 10^{-3}$	7,09	10,2	10,4	0,999
225	$3,44 \times 10^{-3}$	1,46	20,6	19,3	0,995
500	$2,13 \times 10^{-3}$	1,17	23,4	23,3	0,966

Difusão Intrapartícula			
	C (mg/g)	K_i (mg/g min ^{0,5})	R_i
100	9,78	0,0261	0,381
225	4,72	1,27	0,973
500	9,60	0,910	0,841

(1) R_1 = Fator de correlação do modelo de pseudo primeira-ordem; (2) R_2 = Fator de correlação do modelo de pseudo segunda-ordem; (3) R_i = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula

Os coeficientes de correlação de Pearson (R) foram comparados com o objetivo de estimar qual modelo melhor se adequou ao processo da cinética de adsorção do U(VI) sobre ZM. Pode-se inferir dos dados da tabela acima que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a cinética de adsorção do que o modelo de pseudo-primeira ordem no sistema U(VI)/ZM por apresentar coeficientes de correlação superiores a 0,97 em todas as concentrações estudadas.

Outro critério usado para avaliar a adequação dos modelos cinéticos com os dados experimentais foi a comparação dos valores da capacidade de adsorção máxima determinados experimentalmente ($q_{e\text{exp}}$) com os valores calculados a partir das equações dos modelos ($q_{e\text{calc}}$). Os valores de $q_{e\text{exp}}$ e $q_{e\text{calc}}$ mostrados na Tabela 6 confirmam que o modelo de pseudo-segunda-ordem se ajustou melhor ao processo da cinética de adsorção do U(VI) sobre ZM.

A péssima adequação do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais, apresentando $R \leq 0,97$, e o fato de que a extrapolação de sua regressão linear não passar pela origem do gráfico (Figura 23) indicou que a difusão intrapartícula não foi uma etapa determinante para a velocidade da reação do U(VI) sobre ZM (Weber e Morris, 1963).

6.10.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do U(VI) sobre ZM foram avaliadas matematicamente usando-se os modelos de Langmuir e Freundlich descritos no item 3.7 da revisão teórica. As curvas de ajustes aos modelos pelo método linear e não-linear são apresentadas na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente.

Figura 24 – Isotermas de adsorção para a remoção de U(VI) pela ZM: pontos experimentais e ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich pelo método linear (tempo de contato 360 minutos, pH=3,5 e temperatura 25 ± 2 °C)

Figura 25 – Isotermas de adsorção para a remoção de U(VI) pela ZM: pontos experimentais e ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich pelo método não-linear (tempo de contato 360 minutos, pH=3,5 e temperatura 25 ± 2 °C)

Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção colocados em gráficos na forma linear dos modelos de Langmuir e Freundlich estão mostrados nas figuras Figura 26 e Figura 27.

Figura 26 - Curva linearizada do modelo de Freundlich da adsorção do U(VI) sobre ZM

Figura 27 - Curva linearizada do modelo de Langmuir da adsorção do U(VI) sobre ZM

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e por regressão não-linear e estão listados na

Tabela 7. As comparações dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e de Qui-quadrado (χ^2) foram usadas na avaliação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção do sistema U(VI)/ZM.

Tabela 7 – Parâmetros lineares e não-lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do U(VI) sobre ZM

Langmuir	Linear	Não-linear
Q_0 (mg.g ⁻¹)	22,4	20,71 ± 0,33
b (L.mg ⁻¹)	1,88	19,26 ± 10,72
R	0,999	0,996
χ^2	17,2	5,80144
Freundlich		
K_f [(mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	6,13	11,44 ± 1.72
n	3,41	7,80 ± 0,03
R	0,898	0,763
χ^2	25,2	174,32802

Pelo método linear, o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais segundo o valor de R^2 mais próximo da unidade. Essa premissa foi estatisticamente confirmada pelo valor mais baixo de χ^2 .

Pelo método não-linear, o melhor ajuste também foi alcançado pela isoterma de Langmuir, porque esse modelo apresenta valor de χ^2 mais baixo do que o valor para

Freundlich somado ao fato de seu R^2 ser igual ou superior à 0.9 o que também é fator determinante para escolha do melhor ajuste (Vieira *et al*, 2010).

Dado o melhor ajuste ao modelo de Langmuir pode-se inferir uma distribuição homogênea dos sítios de adsorção na superfície do material zeolítico de cinzas de carvão magnético, já que tal modelo tem essa hipótese como característica do sistema descrito.

De acordo com os modelos de isoterma propostos por Giles *et al.* (1960, 1974), a isoterma do sistema U(VI)/ZM pode ser classificada como de Tipo L2 (Figura 28). Este fato indica a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação do adsorvente. O formato da curva de isoterma de adsorção evidencia que ZM apresentou comportamento favorável ao processo de adsorção dos íons U^{6+} , de acordo com McCabe *et al.* (1993).

Figura 28 – Isotermas de adsorção para a remoção de U(VI) pela ZM (esq) e Classificação das isotermas segundo Gilles *et al.*, 1974 (dir).

6.11 Comparação com outros materiais adsorventes

Uma maneira de se comparar a eficiência de diferentes adsorventes é analisar a capacidade que eles têm de remover os adsorbatos. A capacidade de adsorção máxima (Q_0 , segundo Langmuir) é expressa em quantidade removida de adsorbato por quantidade utilizada de adsorvente (em mg.g^{-1}). Cabe, no entanto, ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados do desempenho do adsorvente.

A Tabela 8 e a Tabela 9 mostram uma comparação da capacidade de adsorção do U(VI) sobre ZM encontrada neste estudo com aquelas de outros adsorventes relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

Tabela 8 - Comparação da capacidade de adsorção do U(VI) sobre materiais zeolíticos

Adsorvente	ZM	Zeólita Natural Clinoptilolita			Compósito Zeólita Natural Óxido de Manganês	Compósito Quitossana - Zeólita Natural Clinoptilolita	Zeólita natural Clinoptilolita Heulandita modificada por surfactante	Zeólita sintética NaA	Zeólita natural clinoptilolita modificada com poliacrilamidoxina
Conc. Inicial de Urânio (mg/L)	100-500	25-100	0,1-500	25-175	25-400	10-100	10-50	10-300	50-2500
Temperatura	25°C	30°C	25°C	-	25-55°C	20-60°C	-	25°C	25°C
pH	3,5	6	6	5	4-6	4	6-8	2	3-5
Tempo (min)	180	1440	7200	120	30	180	120	120	1440
Qo (mg/g)	23,4* 20,7**	2,67	2,88	1,4	15,1-17,6	476,05-536,35	14,49-14,90	1,02	13,5
Referência	Este Estudo	Aytas et al., 2004	Camacho, 2010	Kilincarslan e Akyil, 2005	Han et al., 2007	Humelnicu et al., 2011	Matijasevic et al., 2006	Nibou et al., 2011	Simsek e Ulusoy, 2012

* Calculado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

** Calculado pela isoterma de adsorção de Langmuir

Tabela 9 - Comparação da capacidade de adsorção do U(VI) em vários adsorventes

Adsorvente	ZM	Magnetita	Quitosana impregnada com magnetita	Casca de Banana	Zircônia imobilizada em argila pilarizada impregnada com ácido húmico	Maghemita modificada com Arsenazo (III)	Compósito Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	Areia coberta por óxido de manganês
Conc. Inicial de Urânio (mg/L)	100-500	50-500	50-500	50-500	50-400	-	0,1-500	10-100
Temperatura	25°C	27°C	27°C	25°C	30°C	-	25-45°C	10-30°C
pH	3,5	5	5	5	6	7	6	5
tempo	180	40	40	40	30	180	30	180
Q _o (mg/g)	23,4* 20,7**	27-28	42	7,95	132,68	285	52,36-68,03	2,48-4,05
Referência	Este Estudo	Leal, 2006	Stopa e Yamaura, 2010	Boniolo et al., 2010	Anirudhan et al., 2010	Madrakian et al., 2011	Fan et al., 2012	Zou et al., 2011

* Calculado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

** Calculado pela isoterma de adsorção de Langmuir

Como pode ser observado na Tabela 8, a capacidade de adsorção da ZM encontrada neste estudo é maior do que aquelas dos materiais zeolíticos relatados em literatura, exceto para o compósito quitosana-zeólita natural clinoptilolita. Tem-se a ressalva que a síntese deste último material envolve a utilização de quitosana que possui um elevado valor de mercado (Gupta *et al*, 2009).

Quanto aos adsorventes não zeolíticos (Tabela 9) podemos ressaltar o desempenho da zircônia imobilizada e da maghemita complexada com Arsenazo-III, ambos com ótimos resultados.

O Arsenazo-III é complexante usual para urânio o que justifica os excelentes resultados, mas é importante lembrar que este é um composto de alto valor comercial, extremamente tóxico e um potencial risco ambiental por se tratar de um composto baseado em arsênio.

Os resultados de Anirudhan *et al* (2010) novamente sofrem a ressalva de custo elevado, associada a incorporação de zircônia na matriz.

Assim, o compósito ZM pode ser considerado um excelente adsorvente para os íons U(VI) apresentando uma possível aplicação na remoção desse íon em efluente industrial tendo em vista sua simplicidade de preparo e o baixo custo de seus materiais de partida.

7 Conclusão

A conversão de um resíduo industrial com potencial contaminante, como a cinza de carvão mineral de termelétricas, em material adsorvente de metais pesados e/ou radioativos soluciona simultaneamente dois problemas: a da destinação das cinzas e o da adequação de efluentes industriais aos padrões ambientais exigidos pela legislação.

O material compósito estudado foi sintetizado com sucesso e reprodutibilidade, exibindo as características magnéticas desejáveis nos ensaios de adsorção. Foi possível confirmar a formação do compósito magnético pela identificação positiva das fases cristalinas condizentes com o material zeolítico esperado e das fases cristalinas do óxido de ferro.

Apesar da dificuldade de uma análise mais profunda sobre quais são os sítios ativos de adsorção e os mecanismos envolvidos dados os diversos fenômenos envolvido e a heterogeneidade do material, foi possível observar que nos processos de adsorção envolvidos no presente estudo os fenômenos de difusão intrapartícula não são uma etapa determinante para a velocidade e também pode-se constatar que a remoção do contaminante apresenta coerência significativa com o modelo de pseudo-segunda ordem.

O compósito ZM se mostrou eficiente na remoção dos íons urânio atingindo um capacidade de carga de $23,3 \text{ mg.g}^{-1}$ experimentalmente e capacidades teóricas de $20,71 \text{ mg.g}^{-1}$ e $23,4 \text{ mg.g}^{-1}$, calculadas pela Isoterma Langmuir e pelo modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, respectivamente.

O material compósito se mostrou eficiente na faixa de trabalho estudada e superior a maioria dos materiais semelhantes, demonstrando potencial para sua efetiva aplicação com as devidas otimizações.

8 Perspectivas Futuras

A partir dos resultados sobre a remoção do U(VI) de solução aquosa sobre zeólita de cinzas de carvão magnética obtidos no presente estudo, os seguintes ensaios são sugeridos como trabalhos futuros:

- 1 Determinação das condições ótimas de remoção: As condições experimentais de remoção do íon U (VI) serão determinadas por meio de planejamento experimental, fatorial 2^n e três repetições no ponto central, em regime batelada. Para a otimização do processo será considerada a maior quantidade de remoção do íon metálico com menor quantidade de adsorvente e em menor tempo de experimento possível.
- 2 Ensaios de adsorção com outros íons da série dos actínídeos dado à provável semelhança de comportamento químico e, portanto, eficiente remoção.
- 3 Determinação do mecanismo predominante na adsorção do U(VI) sobre zeólita de cinzas de carvão magnética usando técnicas adequadas, como a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, por exemplo.
- 4 Aplicação da zeólita de cinzas de carvão magnética na remoção do íon U (VI) de efluente real.
- 5 Estudos sobre a disposição da zeólita de cinzas de carvão magnética saturada.

ANEXOS

ANEXO A - Difratoograma das cinzas de carvão (Q = Quartzo, Mu = Mulita, Ma Magnetita e H = Hematita) Fonte: Izidoro, 2013

ANEXO B - Difratoograma da zeólita de cinzas de carvão (Q = Quartzo, Mu = Mulita, P1 = zeólita NaP1 e S1 = zeólita Hidroxissodalita) Fonte: Izidoro, 2013

9 Referências Bibliográficas

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova.* n. 6B, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. v. 166, p. 36–59, 2011

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye adsorption onto sphagnum peat. *Environ. Pollut.*, v. 56, p. 39–50, 1989.

AMRHEIN, C.; HAGHNIA, G.H.; KIM, T.S.; MOSHER, P.A.; GAGAJENA, R.C.; AMANTOS, T.; DE LA TORRE, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, n. 3, p. 735-742, 1996.

ANIRUDHAN, T. S.; BRINGLE, C. D.; RIJITH, S. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay. *J. Environ. Radioact.* v. 101, n. 3, 2010

ARRUEBO, M.; FERNÁNDEZ-PACHECO, R.; IRUSTA, S.; ARBIOL, J.; IBARRA, M. R. SANTAMARÍA, J. Sustained release of doxorubicin from zeolite–magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation. *Nanotechnology*, v. 17, p.4057–4064, 2006

AVELAR, A. C.; FERREIRA, W M.; MENEZES, M. A. de B. C. Contribuição dos fertilizantes para a dispersão de urânio no meio ambiente. *Health and Environment Journal*, v. 8, n. 2, 2007

AYTAS S.O., AKYIL S., ERAL M. Adsorption and Thermodynamic Behavior of Uranium on Natural Zeolite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 260, p. 119 ,2004.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 276, p. 47–52, 2004.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-19082009-155206/>>. Acesso em: 2013-09-15.

BORMA, L.D.S.; MENDONÇA, R.G.; SOUZA, V.P.; SOARES, P.S.M. **Utilização de cinza no contexto da reabilitação de áreas de mineração de carvão**. Contribuição técnica elaborada para o V Congresso Brasileiro de Geotecnica Ambiental, Maio, 2003, Porto Alegre, RS. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2003-025-00.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

BOURLINOS, A. B.; RADEK ZBORIL, R.; DIMITRIOS PETRIDIS, D. A simple route towards magnetically modified zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 58, n. 2, p. 155–162, 2003

BRECK, D. W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. Malabar: Robert E. Krieger Publishing Company, 1984.

CAMACHO LM, DENG S, PARRA RR. Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration. *J. Hazard. Mater.* v. 175:393-398, 2010

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. CONAMA. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2010.

COSTA, S. R. M., FARIAS, T. J., FERNANDES, T. S. PAZ, C. S. Utilização de zeólitas modificadas com terras raras no craqueamento catalítico de petróleo. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Química Industrial – Faculdades Oswaldo Cruz – 2012.

CORNELL, R. M. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley: New York, 2003.

DAS, D.; SURESHKUMAR, M. K.; KOLEY, S.; MITHAL, N.; PILLAI, C. G. S. Sorption of uranium on magnetite nanoparticles *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 285: p. 447–454, 2010

DOBIÁÉS, B; QIU X.; RYBINSKI, W. VON. Solid-liquid dispersions. Marcel Dekker, New York, 1999

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int. J. Coal Geol.*, v. 76, p. 227-236, 2008.

EPA, Disponível em: < <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/uranium.html> > Acesso em: 16 jun. 2010.

FAN, Q-H.; LI, P.; CHEN, Y-F.; WU, W-S. Preparation and application of attapulgite/iron oxide magnetic composites for the removal of U(VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v.192, p. 1851–1859, 2011

FERNANDES, H. M.; RIO, M. A. P.; FRANKLIN, M. R. Impactos radiológicos da indústria de fosfato – CETEM/MCT Série Estudos e Documentos, 2004 Disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_SED_56.pdf> Acesso 16 de junho de 2010.

FERREIRA, K. D. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FISHER, G.L.; PRENTICE, B.A.; SILBERMAN, D.; ONDOV, J.M.; BIERMANN, A.H.; RAGAINI, R.C.; MCFARLAND, A.R. Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 12, p. 447-451, 1978.

FLUES, M., CAMARGO, I.M.C., SILVA, P.S.C., MAZZILLI, B.P. Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 270, n. 3, p. 597-602, 2006.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemic. Eng. J.* v. 156, p. 2–10, 2010

FUNGARO, D. A; YAMAURA, M.; CARVALHO, T. E. M.; GRACIANO, J. E. A. Zeolite from Fly Ash-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite: Synthesis and Application as an Adsorbent for Removal of Contaminants from Aqueous Solution. In: ANDREYEV, M. K; ZUBKOV, O. L. (Ed.). *Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications*. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, 2012

FUNGARO, D. A; YAMAURA, M.; CARVALHO, T. E. M. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. *J. At. Mol. Sci.* v. 2, p. 305-316, 2011

FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Quím. Nova*, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* v. 57, p. 385–447, 1906

GIANNETTO, P. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

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. *J. Chem. Soc. London*, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GHOBARAKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH U. *Prog. Solid State. Chem.*, v. 27, p. 29-73, 1999.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of emerging contaminants from Water and Wastewater by adsorption process. In: Lofrano G. (ed). Emerging compounds removal from wastewater – Natural and solar based treatments. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, p. 15-37, 2012

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; *Zeólitos – um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M.M. L.; Suhas. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* v. 39, p. 783-842, 2009.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.* v. 147 p. 381-394, 2007;

HAN R.; ZOU W.; WANG Y.; ZHU L. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect. *J Environ Radioact.* v. 93, n. 3, 127-143, 2007.

HELBY, W.A. Adsorption isotherms studies. *Chem. Eng.*, v. 59, p. 153–158, 1952.

HENMI, T. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 33, p. 517-522, 1987.

HO, Y.S. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <terezinha.de.carvalho@gmail.com> em 13 nov. 2009.

HO, Y.S. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <terezinha.de.carvalho@gmail.com> em 29 jul. 2009.

HO, Y.-S.; CHIU, Wen-Ta; WANG, Chung-Chi. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology* v. 96, p. 1285–1291, 2005

HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004a.

HO, Y.-S.; Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, v. 42, p. 2115–2116, 2004b

HO, Y.S.; NG, J.C.Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep. Purif. Methods*, v. 29, n. 2, p. 189–232, 2000.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 76, p. 822–827, 1998a.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, v. 70, p. 115–124, 1998b.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, v. 76, part B, p. 183–191, 1998c.

HOPPE FILHO, Juarez. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada**: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-19082008-172648/>>. Acesso em: 2013-09-15.

HUMELNICU D., DINU M.V., DRĂGAN E.S.. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *J. Hazard. Mater.* v. 185, p. 447-455, 2011

INADA, M.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Synthesis of zeolite from coal fly ash with different silica-alumina composition. *Fuel*, v. 84, p. 299-304, 2005a.

INADA, M.; TSUJIMOTO, H.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel*, v. 84, p. 1482-1486, 2005b.

IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Síntese e caracterização de Zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03042013-092703/>>. Acesso em: 2013-09-26.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, Shaobin. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Proc. Tech.* v. 97 p. 38-44, 2012

JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Resource recovery from coal fly ash waste: an overview study. *J. Ceram. Soc. Jpn.* v. 116, n. 2, p. 167–175, 2008.

KERR, G.T. Synthetic Zeolites. *Scientific American*, p. 82 – 87, july, 1989.

KHRAISHEH, M.A.M.; AL-DEGS, Y.S.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1651 – 1657, 2002.

KILINCARSLAN A.; AKYIL, S. Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 264, n. 3, p. 541-548, 2005

KLYOSOV, A.A. Wood-plastic composites. John Wiley & Sons, 2007. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=KmuK4w_D7UUC&pg=PA148&lpg=PA148&dq=%22fly+ash%22+produced+in+the+world&source=bl&ots=Cy5U_10upw&sig=auFTnniA_y7edbkUbNZVrvZWWhOY&hl=pt-BR&ei=cPI1Ssm-IYOGtgfmkNmWCQ&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=4#v=onepage&q=&f=false>. Acesso em: 2 ago. 2013.

KRESTOU, A., XENIDIS, A., PANIAS, D. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. *Miner. Eng.*, v. 16, p. 1363-1370, 2003.

KREUZ, A.L. Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.

[Kumar KV.](#), Comments on "Adsorption of acid dye onto organobentonite" *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 638–639.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. of the American Chem. Soc.* v. 40. p. 2212 – 2295, 1916.

LANGE, C. N.; SILVA, J. C.; BOCCI, C. S.; de CAMARGO, I. M. C. Avaliação da Lixiviação de Mo, Cd, Zn, As e Pb de Cinza de Carvão Oriunda da Termelétrica de Figueira, Paraná. 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2011

LEAL, Roberto. **Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons urânio**. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15052012-132433/>>. Acesso em: 2013-09-15.

[LEI Nº 10.308, DE 20 DE NOVEMBRO DE 2001.](#) Dispõe sobre a seleção de locais, a construção, o licenciamento, a operação, a fiscalização, os custos, a indenização, a

responsabilidade civil e as garantias referentes aos depósitos de rejeitos radioativos, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/LEIS_2001/L10308.htm> Acesso em 16 jun. de 2010

Lin C. F.; Hsi H. C., Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis Of Zeolite-like Materials. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1109-1117, 1995.

LUZ, A.B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM - Série Tecnologia Mineral, 1994. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-68.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2013

MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; RAHIMI, M. Removal, preconcentration and spectrophotometric determination of U(VI) from water samples using modified maghemite nanoparticles. *J. Radioan. & Nuc. Chem.* v. 292, n. 2, p. 597-602, 2011

MAHMOUD, D. K., SALLEH, M. A. M., KARIM, W. A. W. A. Langmuir model application on solidliquid adsorption using agricultural wastes: Environmental application review. *J. Purity, Utility Reaction and Enviroment.* v.1, n.4, 170-199, 2012

MALASH, G.F.; EL-KHAIARY, M.I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. *Chem. Eng. J.*, v. 163, p. 256–263, 2010

MATIJASEVIC, S.; DAKOVIC, A.; TOMASEVIC-CANOVIC, M.; STOJANOVIC, M.; ILES, D. Uranium(VI) adsorption on surfactant modified heulandite/clinoptilolite rich tuff. *J. Serbian Chemic. Soc.* v. 71, n. 12, p. 1323-1331, 2006

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. Editora McGraw Hill, 5a. ed., p. 810-821, 1993.

MISSANA, T.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.; FERNÁNDEZ, V. Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: experimental study and surface complexation modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, n. 14, p. 2543–2550, 2003

MORENO, N.; QUEROL, X.; AYORA, C.; PEREIRA, C.F.; JURKOVICOVA, M.J. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 3526-3534, 2001.

MOUHTARIS, Th.; CHARISTOS, D.; KANTIRANIS, N.; FILIPPIDIS, A.; KASSOLI-FOURNARAKI, A.; TSIRAMBIDIS, A. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. *Microp. Mesop. Mat.*, v. 61, p. 57–67, 2003

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process.*, v. 64, p. 1–17, 2002.

NIBOU, D.; KHEMAISSIA, S.; AMOKRANE, S.; BARKAT, M.; CHEGROUCHE, S.; MELLAH, A. Removal of UO_2^{2+} onto synthetic NaA zeolite. Characterization, equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 296– 305, 2011

Norma NE 6.05 - Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/mostra-norma.asp?op=605>> Acesso em 16 jun. 2010

NUÑEZ, L., KAMINSKI, M. D. Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carriers. *J. Magnetism Magnetic Mater.*, v.194, p. 102-107, 1999.

OSMARI, T. A.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; COUTINHO, E. B.; SEVERO JR, J. B. Comparação de regressão linear e não-linear na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir. In: *Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA)*, 5, 2012, Recife, CD

OSMOND, J.K.; COWART, J. B. Groundwater. In: Ivanovich, M. and Harmon, R.S., Editors, 1992. Uranium Series Disequilibrium: Application to Environmental Problems. 2 ed., Oxford University Press, Oxford, 1992.

PAES, V. P. Caracterização radioquímica do ^{226}Ra , ^{40}K e dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso. 2001. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Sao Paulo

PAPROCKI, A. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. 2009. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PERGHER, S.B.C; OLIVEIRA, L.C.A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D.I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. *Química Nova*, v.28, p.751-755, 2005

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *Int. J. Coal Geol.*, v 60, p. 57-72, 2004.

POLIC, P.S.; ILIC, M.R.; POPOVIC, A.R. Environmental impact assessment of lignite fly ash and its utilization products as recycled hazardous wastes on surface and ground water quality. v. 2, n. 5, *The handbook of environmental chemistry*, 2005

QIU et al. Critical review in adsorption kinetic models”, *Journal of Zhejiang University Science A*, 10 (5): 716-724, 2009.

QUEROL, X.; UMANÃ, J.C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M.J.; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale: examples of potential applications. *Fuel*, v. 80, p. 857-865, 2001.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRÉS, J.M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C.R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 2527-2533, 1997.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, v. 74, p. 1226-1231, 1995.

SCAPIN, Marcos Antonio. **Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): ensaios de argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-07052007-161852/>>. Acesso em: 2013-12-10.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Cambridge: New York, 1991

SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARN SUK, K.; THABUOT, M. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 63-69, 2001.

SHIH, W-H.; CHANG, H-L. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. *Mater. Lett.*, v. 28, p. 263-268, 1996.

SILVA, N.I.W.; CALARGE, L.M.; CHIES, F.; MALLMANN, J.E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, v. 45, n. 296, 1999.

SINGH, U.; KAUSHAL, R. K. TREATMENT OF WASTE WATER WITH LOW COST ADSORBENT – A REVIEW. *VSRD International Journal of Technical & Non-Technical Research*, v. 4, n. 3, 2013

SOMERSET, V. S.; PETRIK, L. F.; WHITE, R. A.; KLINK, M. J.; KEY, D.; IWUOHA, E. The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta*, v.64, p.109–114, 2004

SMART, L.; MOORE, E. *Solid State Chemistry*. An introduction, Chapman & Hall: London, 1992

STOPA, L. C. B.; YAMAURA, M. Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption. *International Journal of Nuclear Energy, Science and Technology* (Print), v. 5, p. 283, 2010.

STEENBRUGGEN, G.; HOLLMAN, G. G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *J. Geochem. Explor.*, v. 62, p. 305-309, 1998

TANAKA, H.; MATSUMURA, S.; HINO, R. Formation process of Na-X zeolites from coal fly ash. *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 1677–1682, 2004.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA Fº, E. C.; AIROLDI, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chem. Eng. J.* v. 173, n. 2, p. 334–340, 2011

YAMAMURA, Amanda Pongeluppe Gualberto. **Aplicação de nanotecnologia no meio ambiente**: biossorvente magnético na remoção de urânio. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-22092011-145628/>>. Acesso em: 2013-09-15.

YAMAURA, M.; WADA, L. Y.; RIBEIRO, F. C. Determinação espectrofotométrica de urânio (VI) com arsenazo II, em meio nítrico. *Rev. Bras. Pesq. Des.*, v. 4, n. 3, p. 1024-1027, 2002.

YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. *J. Mater. Sci.*, v. 48, p. 5093-5101, 2013

YUAN, P.; FAN, M.D.; YANG, D.; HE, H.P.; LIU, D.; YUAN, A.H.; ZHUA, J.X.; CHEN, T.H.. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *J. of Hazard. Mater.*, 166 (2-3), 821-829, 2009

YUAN, P.; LIU, D.; FAN, M.D.; YANG, D.; ZHU, R.L.; GE, F.; ZHU, J.X.; HE, H.P.. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 173 (1-3), 614-621, 2010

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div.*, American Society Chemical Engineering, v. 89, p. 31–60, 1963.

WHO/SDE/WSH/03.04/118 Uranium in Drinking-water. 2005 Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/uranium290605.pdf> Acesso em: 16 jun. 2013.

WU, D.; HU, Z.; WANG, X.; HE, S.; WONG, H. Use of zeolitized coal fly ash in the simultaneous removal of ammonium and phosphate from aqueous solution. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, v. 1, n. 2, p. 213-220, 2007.

ZOU, W.; ZHAO, L.; HAN, R. Adsorption characteristics of uranyl ions by manganese oxide coated sand in batch mode. *J. Radioan. & Nuc. Chem.* 2011, v. 288 n. 1, p. 239, 2011

ZONG, P.; WANG, H.; PAN, H.; ZHAO, Y.; HE, C. Application of NKF-6 zeolite for the removal of U(VI) from aqueous solution. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 295, p. 1969–1979, 2013