



PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO MESTRADO
ACADÊMICO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS.

DAVI MARCOS VALDUGA

**INVESTIGAÇÃO DA CAPACIDADE DA ZEÓLITA NATURAL PARA REMOÇÃO
DE NITROGÊNIO AMONÍACAL**

CANOAS, 2019

DAVI MARCOS VALDUGA

**INVESTIGAÇÃO DA CAPACIDADE DA ZEÓLITA NATURAL PARA REMOÇÃO
DE NITROGÊNIO AMONIACAL**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação do Curso em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para a obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann

CANOAS, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

V148i Valduga, Davi Marcos.

Investigação da capacidade da zeólita natural para remoção de nitrogênio amoniacal [manuscrito] / Davi Marcos Valduga – 2019.

175 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2019.

“Orientação: Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann”.

1. Impacto ambiental. 2. Adsorção. 3. Zeólita. 4. Lixiviado. I. Kautzmann, Rubens Muller. II. Título.

CDU: 504.06

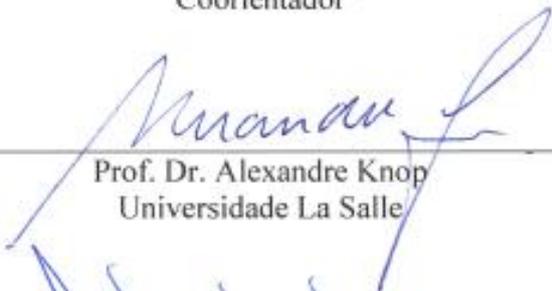
Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann
Universidade La Salle, Orientador e Presidente
da Banca

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Coorientador



Prof. Dr. Alexandre Knop
Universidade La Salle



Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto
Universidade La Salle



Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum
UFRGS

Área de Concentração: Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 09 de janeiro de 2019.

Dedico esta dissertação a todas as pessoas que buscam investigar novos materiais para serem utilizados como alternativas em tratamentos de efluentes com o objetivo da preservação do meio ambiente, que é um bem de todos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a Deus, que está sempre a guiar os meus passos e a iluminar minha mente e meu caminho nesta jornada na vida.

Aos meus pais, Darnos e Marisa (in memoria), que sempre me deram o apoio. Mãe, mesmo não estando aqui, sei que no meu coração e mente sempre estará junto a mim.

Agradeço à minha esposa Alexandra, que sempre me ajudou.

Agradecimento especial aos professores que dispuseram de seu precioso tempo para me ensinar e orientar nesta jornada do conhecimento e do crescimento pessoal e intelectual.

Agradeço especialmente ao colega Marcos, que me ajudou muito nas análises de caracterização e ensaios neste percurso de aprendizado.

A todos os colegas que me ajudaram nesta trajetória de conhecimento e evolução.

Agradeço também às colegas de trabalho da FEPAM, Aline e Daiene, que se prontificaram em me liberar quando necessário, para que eu pudesse finalizar essa dissertação.

Agradeço à Fepam e à ASFEPAM pela ajuda concedida.

Agradeço à Universidade Lasalle, à FAPERGS, ao CNPq e à UFRGS pelo apoio com recursos e disponibilização de laboratórios.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou,
mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.”
(Abraham Lincoln)

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo
vê.”
(Arthur Schopenhauer)

“Alguns homens vêem as coisas como são, e dizem ‘Por quê?’
Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo ‘Por que não?’”
(George Bernard Shaw)

“A imaginação é mais importante que a ciência,
porque a ciência é limitada,
ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.
(Albert Einstein)

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário possui várias substâncias orgânicas e inorgânicas com potencial tóxico que dificultam o tratamento como, por exemplo, o nitrogênio amoniacal. Para o tratamento do lixiviado são empregadas conjuntamente várias tecnologias físico-químicas e biológicas, tais como a adsorção. Em derrames do Grupo Serra Geral, em particular na região metropolitana de Porto Alegre – RS, ocorrem horizontes amigdaloides, em vários graus de alteração, com preenchimento das cavidades com zeólitas. A extração comercial destes horizontes (saibro) se destina a aterro ou manutenção de estradas, pelo seu baixo custo e grande demanda. As propriedades adsorventes e de troca catiônica das zeólitas estão relacionadas com a polaridade, a estrutura cristalina, a composição, a porosidade e a seletividade por íons na adsorção. O objetivo deste trabalho foi caracterizar e investigar a capacidade de adsorção de íon amônio em zeólitas que ocorrem em uma extração de saibro no RS. As amostras foram submetidas à ativação química em soluções a 1 M de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio e caracterizadas quanto à área de superfície específica, Difração de Raio - X (DRX), Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X (FRX). Os ensaios de troca catiônica avaliaram a adsorção de nitrogênio amoniacal em soluções aquosas de cloreto de amônio (solução B) e em solução diluída de lixiviado de aterro sanitário (solução A). Os resultados da caracterização mineral da amostra de zeólita indicaram uma mistura de estilbita-laumontita a 84 % - 16 %. A análise de FTIR indicou bandas do grupamento Si-O-Al para a amostra de ZN, mas não apresentou significativa alteração na modificação da estrutura nas bandas identificadas e em seus alargamentos para as amostras ativadas em relação à amostra natural. Na análise de MEV, foi possível identificar diferenças entre as morfologias superficiais das amostras. A zeólita natural mostrou aglomerados policristalinos. A amostra tratada com hidróxido de sódio mostrou partículas minerais com a superfície aparentemente recoberta por sódio, enquanto a amostra ativada com HCl mostrou corrosão das partículas e aumento das cavidades nos aglomerados policristalinos. O volume de mesoporo e área superficial foi menor para amostra ativada com NaOH e maior para amostra ativada com HCl. A composição química da amostra natural foi de 45,18 % de óxido de silício (SiO_2) e 25,95 % de óxido de alumínio (Al_2O_3), com razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,74. Essa amostra apresentou impurezas como Fe_2O_3 e CaO , que podem ocasionar a diminuição do potencial de troca iônica. Todas as amostras apresentaram Potencial Zeta baixo e carga negativa,

o que possibilita a adsorção de íons de carga positiva nas faixas de pH 4 a 7. Os ensaios de cinética demonstraram que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. E o modelo da isoterma de Freundlich foi o que melhor apresentou correlação linear. O carregamento das amostras com amônio foi baixo. O melhor resultado de adsorção foi para a amostra ativada com NaOH, com valor de $0,326 \text{ mg.g}^{-1}$ para solução B e $0,296 \text{ mg.g}^{-1}$ para solução A.

Palavras-chave: zeólita, adsorção, lixiviado.

ABSTRACT

The landfill leachate has several organic and inorganic substances with toxic potential that make it difficult to treat, such as ammoniacal nitrogen. Several physicochemical and biological technologies, such as adsorption, are employed in the treatment of leachate. In Serra Geral Group spills, in particular in the metropolitan region of Porto Alegre - RS, amyloid horizons occur, in varying degrees of alteration, with filling of the cavities with zeolites. The commercial extraction of these horizons (gravel) is destined to landfill or maintenance of roads, for its low cost and great demand. The adsorbent and cation exchange properties of zeolites are related to polarity, crystalline structure, composition, porosity and ion selectivity in the adsorption. The objective of this work was to characterize and investigate the adsorption capacity of ammonium ion in zeolites that occur in a gravel extraction in RS. The samples were subjected to chemical activation in 1M solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide and characterized for specific surface area, X - ray Diffraction (XRD), Infrared Region Adsorption Spectroscopy (FTIR), Microscopy scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy (FRX). The cation exchange tests evaluated the adsorption of ammoniacal nitrogen in aqueous solutions of ammonium chloride (solution B) and in dilute solution of landfill leachate (solution A). The results of the mineral characterization of the zeolite sample indicated a mixture of stilbite-laumontite at 84 % - 16 %. The FTIR analysis indicated bands from the Si-O-Al group for the ZN sample, but did not present a significant change in the structure modification in the identified bands and in their enlargements for the activated samples in relation to the natural sample. In the SEM analysis, it was possible to identify differences between the surface morphologies of the samples. The natural zeolite showed polycrystalline agglomerates. The sample treated with sodium hydroxide showed mineral particles with the surface apparently covered by sodium, whereas the sample activated with HCl showed corrosion of the particles and increase of the cavities in the polycrystalline agglomerates. The volume of mesopore and surface area was lower for sample activated with NaOH and higher for sample activated with HCl. The chemical composition of the natural sample was 45.18 % silicon oxide (SiO_2) and 25.95 % aluminum oxide (Al_2O_3), with $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 1.74. This sample had impurities such as Fe_2O_3 and CaO , which may lead to a decrease in the ion exchange potential. All samples showed low Zeta Potential and negative charge, which allows the

adsorption of positively charged ions in the pH ranges from 4 to 7. The kinetic tests showed that the pseudo-first order model presented better adjustment to the experimental data. And the Freundlich isotherm model was the one that presented the best linear correlation. Ammonia loading was low. The best adsorption result was for the NaOH-activated sample, with a value of $0.326 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for solution B and $0.296 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for solution A.

Keywords: zeólite, adsorption, leachate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equilíbrio da amônia livre e do íon amônio em função do pH do meio.	25
Figura 2: Estrutura de uma zeólita, onde X ⁺ representa o cátion estrutural.	28
Figura 3: Localização dos depósitos de minerais no RS.	30
Figura 4: Distribuição das zeólitas no RS.	31
Figura 5: Escolcita e heulandita em saibreira de Picada Café.	31
Figura 6: Mecanismo de adsorção.	33
Figura 7: Explicação da troca catiônica pela estrutura de uma zeólita.	35
Figura 8: Local de coleta da amostra de zeólitas.	49
Figura 9: Amostras de zeólita.	49
Figura 10: Local de recolhimento da amostra de lixiviado.	50
Figura 11: Recolhimento do efluente lixiviado tratado no decantador 02.	50
Figura 12: Zeólita de Picada Café separada do material saibroso.	51
Figura 13: Zeólita cominuída.	51
Figura 14: Agitação das amostras de zeólita, para tratamento químico.	53
Figura 15: Cromatógrafo iônico do CPA/Unilasalle.	57
Figura 16: Gráfico de tempo de análise de pico do íon sódio em relação ao íon amônio na análise de lixiviado puro sem diluição.	58
Figura 17: Gráfico de tempo de análise de picos de sódio e íon amônio após diluição do lixiviado na máxima concentração possível de 30 mg.L ⁻¹ de íon amônio.	58
Figura 18: Incubadora em que foram realizados os ensaios de adsorção.	61
Figura 19: Curva de distribuição granulométrica.	63
Figura 20: Espectro no infravermelho das amostras ZNaOH, ZHCl e ZN.	67
Figura 21: MEV da zeólita natural (ZN), aproximação: (a) 300x e (b) 5000x.	70
Figura 22: MEV da zeólita tratada quimicamente com ácido clorídrico (ZHCl) aproximação: (a) 300x e (b) 5000x.	70
Figura 23: MEV da zeólita tratada quimicamente com hidróxido de sódio (ZNaOH), aproximação: (a) 300x e (b) 5000x.	71
Figura 24: Potencial Zeta de partículas das amostras de zeólita em função da variação do pH (amostra = 0.22 g/l e 10 ⁻³ mol/L de solução de KNO ₃). Erro experimental: ± 0,85 mV.	74
Figura 25: Cinética de adsorção de íon amônio na amostra ZN.	75
Figura 26: Cinética de adsorção de íon amônio na amostra ZHCL.	76

Figura 27: Cinética de adsorção de íon amônio na amostra ZNaOH.....	76
Figura 28: Isoterma de adsorção de íon amônio para amostra ZN.	79
Figura 29: Isoterma de adsorção de íon amônio para amostra ZHCl.....	80
Figura 30: Isoterma de adsorção de íon amônio para amostra ZNaOH.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais parâmetros a serem monitorados no chorume em sua fase ácida e metanogênica.....	23
Tabela 2: Parâmetros mais frequentemente monitorados de chorume.....	24
Tabela 3: Principais processos e suas operações de tratamento para lixiviado.....	26
Tabela 4: Processo de tratamento para a composição química do lixiviado.....	27
Tabela 5: Classificação da zeólita em relação ao tamanho do poro.....	29
Tabela 6: Composição química das principais zeólitas da Formação Serra Geral, de uma pedreira no município de Morro Reuther.....	32
Tabela 7: Sequência das etapas de desenvolvimento da investigação.....	46
Tabela 8: Preparação da concentração de solução B.....	54
Tabela 9: Preparação das concentrações de soluções diluídas de lixiviado de aterro sanitário (Solução A), a partir de lixiviado com concentração de nitrogênio amoniacal de 152 mg.L ⁻¹	54
Tabela 10: Dados de ensaio cinético de adsorção com solução B.....	60
Tabela 11: Dados do ensaio cinético de adsorção com solução A.....	60
Tabela 12: Resultado do ensaio de distribuição granulométrica.....	62
Tabela 13: Condições das amostras de zeólita após ativação: redução da massa da granulometria superior a 0,053 mm e pH pós enxágue.....	64
Tabela 14: Fases minerais predominantes para cada diagrama.....	65
Tabela 15: Características físicas pelo método BET das amostras de zeólitas.....	68
Tabela 16: Análise por fluorescência de raios-X das amostras ZN, ZNaOH e ZHCl em comparação com as zeólitas escolicitita, laumontita e estilbita da Região Formação Serra Geral, Domínio 2 da literatura.....	72
Tabela 17: Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem: q_{t1} - quantidade de adsorbato adsorvida, K_1 - constante da taxa de primeira ordem, R^2 - coeficiente de correlação, SSE – soma dos quadrados dos erros.....	77
Tabela 18: Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem: q_{t2} - quantidade de adsorbato adsorvida, K_2 - constante da taxa de primeira ordem, R^2 - coeficiente de correlação, SSE – soma dos quadrados dos erros.....	78
Tabela 19: Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, método não linear.....	81

Tabela 20: Parâmetros calculados para a isoterma de Freundlich, método não linear.	82
Tabela 21: Resultados de troca catiônica obtidos na cinética e isoterma com uso de 0,5 gramas de amostra de zeólita em concentração de 30 mg.L ⁻¹ para a solução A e B com volume de 50ml e tempo de contato de 125 min.....	83
Tabela 22: Comparação da adsorção de íon amônio.....	83

LISTA DE SIGLAS

C	Concentração da amostra no tempo/volume de amostragem, em mg L ⁻¹ .
C _e	Concentração inicial da amostra, em mg L ⁻¹ .
CTC	Capacidade de Troca Catiônica.
DRX	Difração de raios-X.
FRX	Fluorescência de raios-X.
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
IZA	Associação Internacional de Zeolita (International Zeolite Association).
K	Constante.
M	Massa.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
min.	Minutos.
N	Exponente de Freundlich.
NH ₃	Amônia na forma livre.
NH ₄ ⁺	Amônia na forma iônica (aquosa).
OH ⁻	Íon hidroxila.
q _e	Capacidade de adsorção experimental.
q _{max}	Capacidade máxima adsorção.
q _t	Capacidade de adsorção teórica.
R _L	Fator de separação de Freundlich.
R ²	Correlação Linear.
SSE	Soma dos quadrados dos erros.
T	Temperatura, em °C.
t	Tempo, em minutos.
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Unilasalle	Universidade La Salle – Canoas.
V	Volume.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Objetivo geral	21
2 REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1 Lixiviado	22
2.1.1 Nitrogênio amoniacal.....	24
2.1.2 Tratamentos de Lixivias de Aterros Sanitários	25
2.2 Zeólita	28
2.3 Adsorção	32
2.3.1 Capacidade de troca catiônica	34
2.3.2 Ativação em zeólita natural	36
2.3.3 Isotermas de adsorção.....	37
2.3.3.1 Isoterma de Langmuir.....	37
2.3.3.2 Isoterma de Freundlich.....	38
2.3.3.3 Função Erro SSE – soma do quadrado dos erros.....	38
2.3.4 Cinética de adsorção.....	39
2.3.4.1 Cinética de pseudo-primeira ordem	39
2.3.4.2 Cinética de pseudo-segunda ordem.....	40
2.4 Caracterização do mineral	41
2.4.1 Difração de Raios X – DRX.....	41
2.4.2 Propriedades físicas de superfície	42
2.4.3 Fluorescência de raios-X.....	42
2.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.....	42
2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	43
2.4.6 Potencial Zeta	43
2.4.7 Cromatografia Iônica	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Materiais	47
3.1.1 Reagentes e soluções.....	47
3.1.2 Instrumentação.....	47
3.2 Métodos	48
3.2.1 Amostragem de zeólita.....	48
3.2.2 Amostragem de lixiviado de Aterro Sanitário.....	50

3.2.3 Cominuição da amostra de zeólita	51
3.2.4 Peneiramento	52
3.2.5 Ativação de zeólita	52
3.2.6 Amostras de zeólita e soluções estudadas	53
3.2.7 Composição mineralógica (Difração de raios X – DRX).....	55
3.2.8 Grupos funcionais (Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR).....	55
3.2.9 Área de superfície específica (BET).....	55
3.2.10 Morfologia por Microscopia eletrônica de varredura - MEV.....	55
3.2.11 Composição química por Fluorescência de Raio X – FRX.....	56
3.2.12 Potencial Zeta	56
3.2.13 Cromatografia iônica	56
3.2.14 Estudo de Adsorção	59
3.2.14.1 Estudo de adsorção – Cinética.....	59
3.2.14.2 Estudo de adsorção – Isotherma.....	60
3.2.14.3 Estudo de adsorção - Troca Catiônica	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1 Distribuição granulométrica.....	62
4.2 Ativação de Zeólitas.....	63
4.3 Mineralogia - DRX.....	64
4.4 Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho – FTIR	65
4.5 Superfície Específica e Porosidade	68
4.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	69
4.7 Composição química – FRX	71
4.8 Potencial Zeta	73
4.9 Resultado de Adsorção de íon amônio	75
4.9.1 Cinética de adsorção.....	75
4.9.2 Isotherma de adsorção.....	79
4.9.3 Adsorção - Troca Catiônica.....	82
5 CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS.....	87
APÊNDICE A – CINÉTICA – SOLUÇÃO A.....	100
APÊNDICE B – CINÉTICA – SOLUÇÃO B.....	101
APÊNDICE C – ISOTERMA – SOLUÇÃO A.....	102

APÊNDICE D – ISOTERMA – SOLUÇÃO B.....	103
APÊNDICE E – TABELA DE RESULTADOS – POTENCIAL ZETA	104
APÊNDICE F – CÁLCULOS DE CINÉTICA.....	105
APÊNDICE G – CÁLCULOS DE ISOTERMA	117
APÊNDICE H – SOLUÇÕES PARA ENSAIOS DE ISOTERMA	131
ANEXO A – LAUDOS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECIFICA	132
ANEXO B – LAUDOS DE ANÁLISE DE FRX	155
ANEXO C – LAUDOS DE ANÁLISE DE FTIR	157
ANEXO D – LAUDOS DE ANÁLISE DE MEV.....	161
ANEXO E – LAUDOS DE ANÁLISE DE DRX.....	167

1 INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários produz uma quantidade expressiva de efluente líquido, o chorume ou lixiviado, que deve receber tratamento para seu retorno ao ambiente. Esse efluente é gerado pela decomposição anaeróbica dos materiais orgânicos confinados no aterro sanitário em contato com a água pluvial que percola através das células do aterro, carregando os materiais de decomposição da matéria orgânica, como também outros elementos tóxicos para a base da célula, de onde são drenados, via de regra, para as lagoas de acúmulo e tratamento (GOMES, 2009; LANGE e AMARAL, 2009; SÁ, 2012).

O chorume bruto possui alta carga poluidora, principalmente pelos elevados níveis de: DBO / DQO (demanda biológica e química de oxigênio), matéria orgânica, sulfatos, sulfetos, nitrogênio amoniacal, podendo apresentar níveis tóxicos de metais pesados (BAHE, 2008; GOMES, 2009; KAWAHIGASHI, 2012). Um dos parâmetros que merece atenção é o nitrogênio amoniacal, de difícil tratamento, podendo manter concentrações acima do limite desejado no efluente tratado. A ampla variabilidade dos contaminantes presentes em chorumes de aterros sanitários possibilita a aplicação de várias técnicas de tratamento, constituindo-se em desafio para a operação nestes empreendimentos (MOURA, 2008; MAURICIO, 2014).

Dentre as tecnologias existentes para o tratamento do lixiviado de aterros sanitários, as lagoas de decantação e estabilização são as mais empregadas. Nestas estações de tratamentos de efluentes, a carga orgânica sofre processo de decomposição aeróbica e anaeróbica. A característica principal destas ETE é a exigência de grandes áreas para o sistema de lagoas, incluindo lagoas com aeração forçada e outras para sedimentação e clarificação. Há também sistemas híbridos, contemplando o sistema de lagoas e outros, como utilizando membranas, troca iônica e adsorção para o polimento na remoção compostos persistentes de amônia ou metais pesados (BAHE, 2008; MAURICIO, 2014).

Zeólitas naturais de grandes jazimentos e zeólitas artificiais são tradicionalmente utilizadas em processo de adsorção de impurezas e contaminantes, com vantagens econômicas frente a outros adsorventes. (BABEL e KURNIAWAN, 2003; TAFFAREL e RUBIO, 2010).

As zeólitas naturais e artificiais possuem boas características de remoção de compostos iônicos solúveis, como capacidade, resistência física e química, sendo

empregadas em processos de tratamento de efluentes, esgotos, remoção de cargas tóxicas, como compostos de nitrogênio e metais pesados (MAURICIO, MARKOU et al, 2014).

No Rio Grande do Sul, os minerais de zeólita encontram-se em zonas dos derrames do Grupo Serra Geral da base ou em contato com corpos de arenito e sedimento, preenchem cavidades do tipo amígdalas. Os minerais de zeólita predominantes são a heulandita, estilbita, laumontita, escolecita e mordenita, em ordem decrescente de abundância (BRANCO, 2002; CORREIA, 2007; FRANK, 2008; BERGMANN *et al*, 2016).

Nas saibreiras dos Municípios de Morro Reuther e Picada Café, as zeólitas ocorrem em zonas amigdalóides e em brechas em rocha alterada. O material de saibro é empregado para aterros e na manutenção de estradas de terra. Por se tratar de material de baixo custo e valor é pouco estudado, e seu recurso mineral ainda não foi dimensionado. Pode ocorrer, também, em pedreiras de produção de agregados, sendo indesejado, pois prejudica a qualidade dos concretos.

Assim, o estudo dos materiais minerais contendo zeólitas e argilas esmectita, que podem conferir características de adsorção e troca iônica, justifica-se em função da abrangência destas ocorrências e do potencial de serem empregadas no tratamento de efluentes.

1.1 Objetivo geral

Investigar as características e propriedades adsorventes dos minerais de zeólitas, provenientes de jazida de saibro do Grupo Serra Geral, quanto à remoção de íon amônio.

Os objetivos específicos buscam caracterizar o material mineral e avaliar sua capacidade de remoção de amônio em solução:

- a) Caracterizar as propriedades físicas, químicas e mineralógicas de amostra contendo predominantemente minerais de zeólita;
- b) Avaliar a eficiência de remoção de amônio em amostras de zeólitas na condição natural e submetidas a diferentes tipos de ativação;
- c) Determinar o ajuste do comportamento de adsorção do íon amônio a modelos cientificamente consagrados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A base de conhecimento necessária para amparar o presente estudo compreende o conhecimento do efluente eleito como foco para fins de utilização do material da pesquisa, dos minerais de zeólita e suas características tecnológicas, como também dos mecanismos de adsorção em matrizes sólidas.

2.1 Lixiviado

A disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários ocasiona a geração de efluente lixiviado, que devem ser tratados em função de seu alto poder poluidor (CAETANO, 2009; FERREIRA, 2010).

Neste trabalho, adotaremos o termo lixiviado para o efluente líquido gerado na atividade de operação de aterro sanitário, conhecido também como chorume.

A qualidade e a quantidade do lixiviado estão diretamente relacionadas com a forma da operação do aterro sanitário, como a eficiência na compactação, o tempo de confinamento e o clima, além do tipo de material presente nas células do aterro sanitário. (BARROS, 2012; GOMES, 2009).

O lixiviado gerado no início da operação das células é ácido, com elevada carga orgânica, com poucas bactérias atuando no meio que promovem a geração de ácidos voláteis. À medida que o tempo passa, ocorre a fase metanogênica, em que as bactérias se desenvolvem e passam a consumir os ácidos voláteis, elevando o pH, gerando gás carbônico e metano, com a formação de nitrogênio amoniacal mais acentuado (MARRA, 2016). O lixiviado bruto é uma mistura do produto da fase ácida e metanogênica, tendendo a um ou outro e depende do tempo de uso da célula e épocas climáticas. A última fase é a maturação no encerramento do aterro, em que ocorre a redução da geração de gás e estabilização da massa de resíduos (MARRA, 2016). Na Tabela 1, encontram-se os principais elementos monitorados na fase ácida e metanogênica constituintes no lixiviado de um aterro sanitário.

Tabela 1: Principais parâmetros a serem monitorados no chorume em sua fase ácida e metanogênica.

Variável	Unidade	Fase ácida		Fase metanogênica	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH		5,10	8,30	7,10	8,70
DBO	mg.L ⁻¹	35,00	25.400,00	60,00	6.000,00
DQO	mg.L ⁻¹	540,00	53.700,00	700,00	13.500,00
Nitrogênio amoniacal	mg.L ⁻¹	10,00	1.800,00	50,00	2.400,00
Cádmio	mg.L ⁻¹	n.d.	0,09	n.d.	0,10
Chumbo	mg.L ⁻¹	n.d.	1,30	n.d.	1,10
Zinco	mg.L ⁻¹	n.d.	7,00	0,01	2,00

Observação: "mínimo" e "máximo" são os valores extremos observados na maioria dos aterros e a sigla "n.d." denota que não há dados disponíveis.

Fonte: (MARRA, 2016)

É possível verificar na Tabela 1, que há uma grande variação de composições em uma mesma fase, onde o nitrogênio amoniacal pode apresentar baixos valores na fase ácida (10 mg.L⁻¹), e elevados na fase metanogênica (2400 mg.L⁻¹).

O lixiviado é composto por quatro grupos de poluentes: materiais orgânicos dissolvidos (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻), metais pesados (Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, sólidos dissolvidos totais, DQO, DBO, odor entre outros). Possui também uma elevada carga de nitrogênio total e amoniacal (BAHE, 2008; GOMES, 2009; KAWAHIGASHI, 2012; FIALHO, 2017).

Os parâmetros que são monitorados com maior frequência no lixiviado de aterro sanitário são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros mais frequentemente monitorados de chorume.

Parâmetros	Unidade	Tratamento Final
Cádmio	mg.L ⁻¹	<0,003
Cálcio	mg.L ⁻¹	103
Chumbo	mg.L ⁻¹	<0,008
Condutividade	mg.L ⁻¹	7010
Cromo	mg.L ⁻¹	0,035
DBO ₅	mgO ₂ .L ⁻¹	74
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	220
Fosforo total	mg.L ⁻¹	0,23
Magnésio total	mg.L ⁻¹	77,7
Manganês total	mg.L ⁻¹	1,4
Mercúrio	mg.L ⁻¹	<0,0001
Níquel total	mg.L ⁻¹	0,032
N. amoniacal	mg.L ⁻¹	152
N total Kjeldajl	mg.L ⁻¹	185
Oxigênio	mg.L ⁻¹	8,3
pH	mg.L ⁻¹	6,8
Sólidos Sedimentáveis	mg.L ⁻¹	3,9
Sólidos Suspensos	mg.L ⁻¹	98
Sulfato	mg.L ⁻¹	1786
Temperatura	°C	16,7

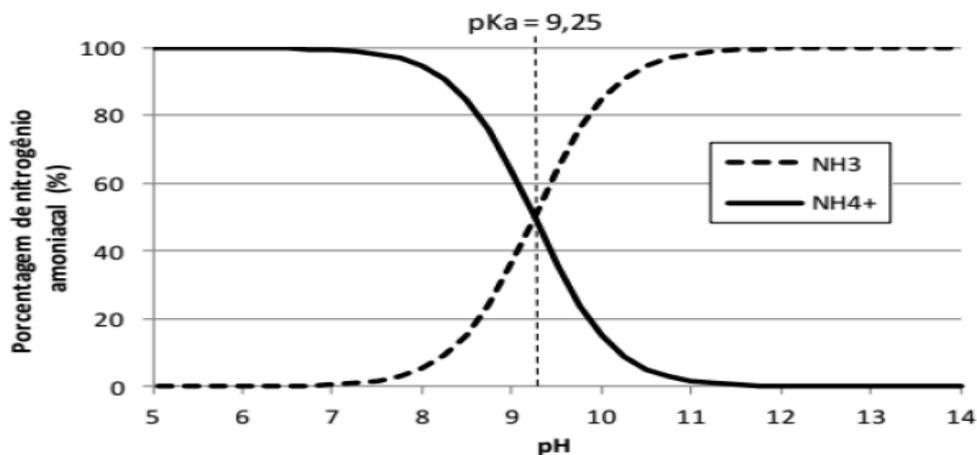
Fonte: Adaptado (SILVA, 2018).

2.1.1 Nitrogênio amoniacal

O nitrogênio é um dos principais elementos de proteínas, ácidos nucleicos e biomoléculas, que são nutrientes no desenvolvimento de bactérias. Nos lixiviados de aterros sanitários, os microrganismos se desenvolvem em condições anaeróbicas, responsáveis pela geração do nitrogênio amoniacal a partir da decomposição dos resíduos orgânicos (JORGENSEN, 2003; AITA, 2007; ASSUNÇÃO, 2009; ANDRADE, 2010).

O nitrogênio amoniacal no lixiviado se encontra como íon amônio (NH_4^+) ou como amônia (NH_3), dependendo do pH da solução e da reação de equilíbrio entre as formas iônicas. Assim, para os valores de pH inferior a 9,25, o íon amônio é predominante, e para pH acima de 9,25 predomina a amônia, que tende a se volatilizar na forma de gás (amônia livre, NH_3). Esta emissão é um dos principais problemas do manejo de aterro, pois implica a indesejada poluição atmosférica. A Figura 1 mostra o equilíbrio entre as espécies de nitrogênio amoniacal em função do pH (METCALF e EDDY, 2003; DENIZ, 2010; SILVA, 2015; ASSUNÇÃO, 2009).

Figura 1: Equilíbrio da amônia livre e do íon amônio em função do pH do meio.



Fonte: (METCALF e EDDY, 2003; SOUTO, 2009; DENIZ, 2010)

No lixiviado bruto (chorume), a presença de nitrogênio amoniacal e alta carga orgânica favorecem a depleção do oxigênio e disponibilidade de fósforo e quando descartado em corpos d'água, promove a eutrofização do ambiente, devido ao crescimento de organismos anaeróbicos (FERREIRA, 2014; TAKI, 2015; KEHL, 2015).

2.1.2 Tratamentos de Lixivias de Aterros Sanitários

Dos vários processos de tratamento para lixiviados de aterros sanitários, o mais usual no caso brasileiro é o de lagoas de estabilização e decantação, onde são promovidos os processos biológicos de degradação e processo físico e químico de decantação. Outras tecnologias de tratamento disponíveis podem ser empregadas para melhorar a eficiência de remoção de compostos tóxicos como os nitrogenados,

metais pesados e sais inorgânicos contidos nos lixiviados. A Tabela 3 classifica os vários tipos de processos físicos, químicos e biológicos que podem ser empregados no tratamento de lixiviados.

Tabela 3: Principais processos e suas operações de tratamento para lixiviado.

Operações Físicas	Aplicação	Comentários
Coagulação Floculação Sedimentação Filtração	Retirada de sólidos em suspensão	Aplicação limitada
Arraste por ar (Air Stripping) Adsorção Troca iônica	Eliminação de amônia e compostos orgânicos voláteis Separação de orgânicos Remoção de inorgânicos	Controle do ar Custos variáveis Processo de refino
Osmose reversa	Eliminação de inorgânicos diluídos	Custo alto e pré-tratamento
Ultrafiltração	Separação de bactérias e de orgânicos com alto peso molecular	Aplicação limitada
Evaporação	Pequenas quantidades de chorume	Utilizado como pré-tratamento como redução do volume de chorume
Processos Químicos	Aplicação	Comentários
Neutralização	Controle de pH	Aplicação imediata
Precipitação	Separação de metais e alguns ânions	Resíduo (lodo) perigoso
Oxidação	Separação de orgânicos	O cloro forma hidrocarbonetos clorados
Processos Biológicos	Aplicação	Comentários
Lodos ativados Reatores em sequência Lagoa aerada	Separação de orgânicos Separação de orgânicos Separação de orgânicos	Formador de espuma Pequenas vazões Grande área Processo mais lento que o anaeróbio
Lagoa anaeróbia	Separação de orgânicos	Baixa produção de lodo

Fonte: (BAHE, 2008).

O projeto de um sistema de tratamento de lixiviado usualmente contempla vários tipos de processos que sejam adequados às características e composição da lixívia a ser tratada. A Tabela 4 mostra quais processos podem ser empregados para

o tratamento dos diferentes poluentes contidos em lixiviados (FOUST, 1982; KENJIWAI, 2005; GIORDANO, 2011).

Um dos processos químicos mais usuais para a remoção do nitrogênio amoniacal é o de troca iônica ou adsorção. As zeólitas sintéticas e naturais possuem uma elevada capacidade de troca iônica, sendo muito estudadas e utilizadas no pós-tratamento de efluentes e águas residuais, reduzindo a amônia para concentrações da ordem de 15 ppm a 2 ppm (LUZ 1995; KENJIWAI, 2005; DIAS, 2013; BASTOS, 2011).

Segundo Wasem (2015), a capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal empregando zeólitas tem sido pesquisada e apresenta boa eficiência como polidores no pós-tratamento de esgotos domésticos, efluentes de curtumes, chorume de aterros sanitários e efluentes de dejetos suínos.

Tabela 4: Processo de tratamento para a composição química do lixiviado.

Compostos	Características gerais	Processo de Tratamento Provável
Substâncias orgânicas em elevadas concentrações	Chorume novo (DBO=10.000 mg.L ⁻¹). Na forma de ácidos graxos. Viável ao tratamento biológico, restando-se qualquer inibição tóxica.	Tratamento biológico
	Chorume velho (DBO abaixo de 1.000 mg.L ⁻¹ e DQO acima de 1.000 mg.L ⁻¹). Na forma de ácidos húmicos e fúlvicos.	Adsorção
Nitrogênio amoniacal	Acima de 1.000 mg.L ⁻¹	Nitrificação/desnitrificação Cloração ao Breakpoint Troca iônica
Metais pesados	Em dezenas ou centenas (mg.L ⁻¹) Fe principalmente, Zn, Pb, Cu.	Precipitação química Tratamento bioquímico
Fósforo	Em dezenas (mg.L ⁻¹)	Adição suplementar necessária ao tratamento biológico
pH	O chorume é geralmente ácido	Neutralização por cal ou hidróxidos
Íons conservativos	Cl ⁻ e SO ₄ ⁻² , K ⁺ e Na ⁺ em milhares (mg.L ⁻¹) , altas concentrações de sólidos dissolvidos são comuns no chorume.	Osmose reversa e ultrafiltração.

2.2 Zeólita

A palavra Zeólita tem origem da letra grega Zeo – que ferve, e lithos – pedra, assim denominada pedra que ferve, termo introduzido pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt em 1756, pela característica e propriedade peculiar de o mineral liberar vapor quando aquecido (LUZ, 1995; GOTTARDI, 1989; ZEN, 2016; FERNANDES, 2018).

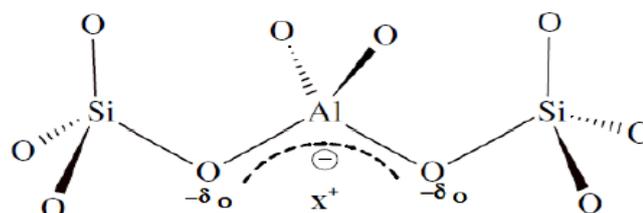
As zeólitas naturais são formadas em depósitos onde rochas vulcânicas reagem com água alcalina na presença de altos conteúdos de Si e Al (WASEM, 2012). Também tem ocorrência em locais pós-deposicionais, formando cristais ao longo de milhares ou mesmo milhões de anos, sendo contaminados em grau variável por outros minerais, metais, quartzo ou outras zeólitas. (LOBO, 2013; CAVALCANTI, 2017)

São conhecidos 64 minerais de zeólitas naturais e aproximadamente 176 diferentes estruturas cristalinas sintéticas (LOBO, 2013).

Os minerais de zeólita definem um grupo de minerais da classe dos tectossilicatos (aluminossilicatos hidratados), em que o arranjo da estrutura possui poros estruturais interconectados, nos quais se encontram íons de compensação como Na^+ , K^+ , Ca^+ e Mg^+ e H_2O . A porosidade pode variar de macro a microporos, com elevada superfície específica. (PAIVA, 2004; MELLO, 2009; TAFFAREL & RUBIO, 2010; WASEM, 2012; LOBO, 2013; INÁCIO, 2016)

A estrutura cristalina da zeólita apresenta um arcabouço de anéis de um encadeamento tetraédrico de TO_4 , onde T é um átomo de Si ou Al ligado a 4 átomos de Oxigênio na geometria tetraédrica, conforme pode ser observado na Figura 2. Esta estrutura porosa pode apresentar diferentes diâmetros, nos quais se situam os cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos como íons salinos, que facilmente podem ser removidos ou trocados por outros cátions (REZENDE, 2005; MELLO, 2009; FERNANDES, 2018; ANTHONY, 2003).

Figura 2: Estrutura de uma zeólita, onde X^+ representa o cátion estrutural.



Fonte: (FERNANDES, 2018)

A zeólita possui uma fórmula geral que descreve a célula unitária e sua composição química dada por: $M_{x/n}[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y] wH_2O$, onde n é a valência do íon, M (elemento químico), x+y é o número total de tetraedros por célula ou por malha elementar; e w é o número de moléculas de água. (MÜLLER, 2013).

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros pelo número de átomos T no anel que forma a abertura, conforme pode ser observado na Tabela 5, podendo ser de diâmetro de poro pequeno (<4Å), médio (4 Å a 6 Å) ou grande (6 Å a 8Å) e supergrande (8 Å a 20Å). Estes tamanhos estão relacionados à eficiência e ao tamanho dos cátions que podem ser adsorvidos ou trocados na superfície dos poros (RIBEIRO, 2001; BOER, 2013).

Tabela 5: Classificação da zeólita em relação ao tamanho do poro.

Tamanho do poro da zeólita	Átomo T que forma a abertura	Diâmetro do poro (Å)
Pequeno	8	<4
Mediano	10	4<Θ<6
Grande	12	6<Θ<8
Extragrande	>12	8<Θ<20

Fonte: (Adaptado de GIANETO,1990; RIBEIRO, 2001; BOER, 2013).

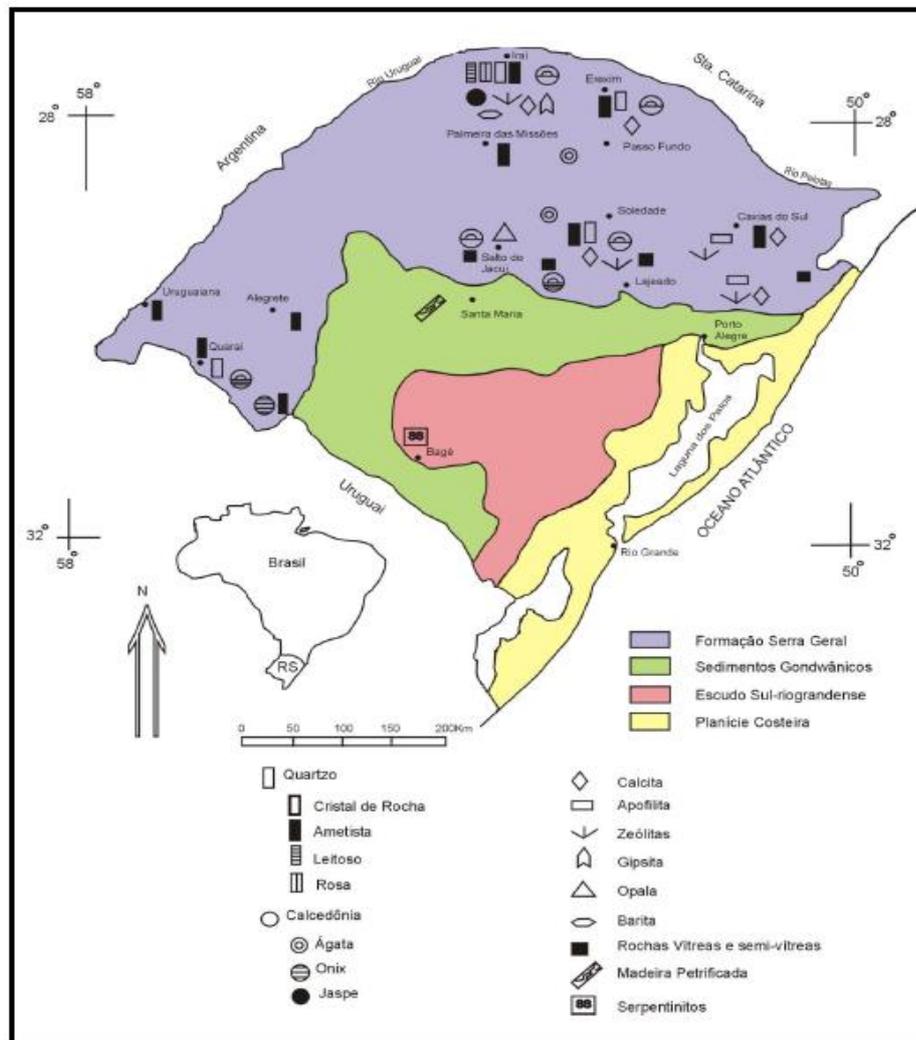
O volume, o diâmetro de poros e a área de superfície da zeólita define o potencial de adsorção (MULLER, 2013).

As principais propriedades a conferirem valor comercial às zeólitas são: a estabilidade, a seletividade, a superfície específica interna e o desequilíbrio de cargas causado pela substituição de um átomo de silício por um átomo de alumínio na estrutura, o que gera uma carga negativa a ser compensada por cátions metálicos, prótons ou complexos catiônicos, a fim de manter a neutralidade do mineral. As zeólitas se diferenciam pela razão Si/Al, em que, quanto menor a razão, maior será a capacidade de troca catiônica e vice-versa. (TAFFAREL & RUBIO, 2010; ISIDORO, 2013; FERREIRA, 2014; ZEN, 2016; FERNANDES, 2018).

No Rio Grande do Sul, o Grupo Formação Serra Geral, de cor lilás na Figura 3, apresenta diferentes zonas amigdalóides e os respectivos tipos de preenchimentos destas cavidades (CPRM, 2008; JUCHEM, 1999). Estas amígdalas ou geodos podem

ser preenchidos com ágata, ametista, quartzo rosa, opala, ônix, jaspe, calcita, apofilita, gipsita, barita e zeólitas. (JUCHEM, 1999; BERGMANN, 2016)

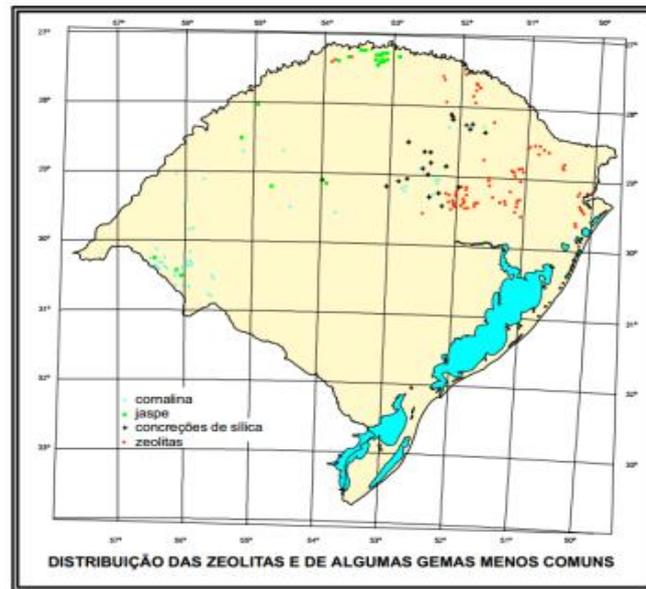
Figura 3: Localização dos depósitos de minerais no RS.



Fonte: (JUCHEM, 1999).

A Figura 4 mostra a distribuição das zeólitas no Rio Grande do Sul. No Bloco Litoral Norte, a maior predominância de zeólitas abrange os municípios de Santo Antônio da Patrulha e Maquiné. No Bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre, além de cortes na Rodovia BR 290, BR 101, RS 30 e Rodovia Rota do Sol, ocorrem zeólitas nos municípios de Novo Hamburgo, Morro Reuther e Picada Café, sendo que, nestes últimos municípios, há lobos que se apresentam bem expostos pela atividade extrativista em lavras de saibro (DRESCH, 2010; BERGMANN, *et al*, 2013; LOBO, 2013).

Figura 4: Distribuição das zeólitas no RS.



Fonte: (CPRM, 2008).

O bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre, segundo Bergmann *et al* (2013), apresenta predominância dos minerais de zeólita heulandita, estilbita, laumontita, esolecita e mordenita, em ordem decrescente de abundância. O conteúdo em zeólitas (Figura 5), presente nas cavidades do tipo amígdala ou brechas, pode superar a proporção de 30% do conteúdo da fase mineral nas amostras e ocorrências estudadas por Branco (2002), Correia (2007) e Bergmann *et al.* (2016).

Figura 5: Esolecita e heulandita em saibreira de Picada Café.



Fonte: Adaptado de BERGMANN et al (2013).

Conforme Bernardi et al (2008), nos municípios de Morro Reuther e Picada Café, as zeólitas ocorrem principalmente em geodos e apresentam composição química variável descritas na Tabela 6, com capacidade média de troca catiônica em torno de 2,5 meq.g⁻¹.

Tabela 6: Composição química das principais zeólitas da Formação Serra Geral, de uma pedra no município de Morro Reuther.

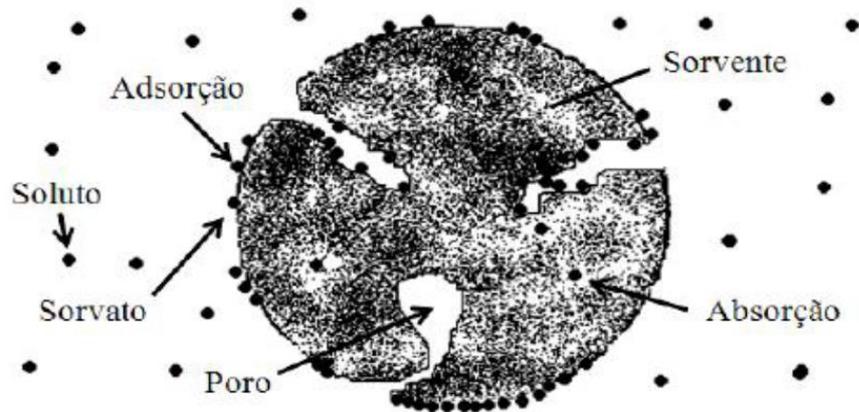
Zeólita	Heulandita	Estilbita	Estilbita	Laumontite	Escolecita
Óxidos	Dom. 2 (12)	Est.-Ca	Est.-Na	Dom. 2 (5)	Dom. 2 (10)
SiO ₂	56,25	58,46	58,34	51,41	46,59
Al ₂ O ₃	17,51	14,17	14,14	20,59	24,86
Fe ₂ O ₃	<0,01	-	-	<0,01	<0,05
MnO	0,003	-	-	<0,01	<0,01
MgO	<0,01	-	-	0,01	<0,01
CaO	7,56	7,79	5,83	11,74	15,08
Na ₂ O	1,66	1,08	3,22	0,27	0,04
K ₂ O	0,27	-	-	<0,05	<0,05
TiO ₂	<0,001	-	-	0,03	0,01
P ₂ O ₅	<0,01	-	-	<0,01	<0,01
Si/Al	3,21	4,12	4,12	2,49	1,87

Fonte: Adaptado de FRANK (2008).

2.3 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico em que moléculas ou íons são transferidas da fase líquida (solução) para a fase sólida, conforme ilustra a Figura 6. Este fenômeno é dependente da temperatura, natureza e concentração do adsorbato (espécie química em solução) e das características de superfície, tamanho de poros e químicas do adsorvente, além das condições do meio, como pH e força iônica (MELLO, 2009; ZANIN, 2011; ALVES, 2013; BAHE 2008).

Figura 6: Mecanismo de adsorção.



Fonte: (ZEN, 2016)

A adsorção química é resultante de reações de transferência de elétrons (oxido-redução) entre espécies químicas do adsorbato com outras do adsorvente (GOMES, 2014).

A adsorção física ou de Van der Waals apresenta-se como um fenômeno reversível, no qual estão envolvidas força de atração eletrostática relativamente fraca, entre as espécies em solução e aquelas presentes na superfície do adsorvente (OLIVEIRA, 2016). O processo de adsorção física ou troca iônica é muito utilizado por apresentar um custo relativamente baixo, e é uma metodologia de execução simples.

Dentre os vários tipos de adsorventes trocadores iônicos, as zeólitas naturais ou sintéticas são muito utilizadas na troca de cátions, apresentando alta seletividade e capacidade de carregamento. As zeólitas naturais ocorrem em jazimentos formados na deposição de sedimentos silicáticos, como também preenchendo cavidades em rochas vulcânicas. As sintéticas são produzidas a partir de cinzas de biomassa ou carvão mineral.

A excelente propriedade de troca iônica da zeólita é resultado da estrutura de canais abertos, com carga superficial negativa, permitindo, assim, a adsorção seletiva de cátions em função do tamanho e da densidade de carga (WELLER, 2017).

A boa performance das zeólitas naturais ou sintéticas na adsorção do cátion amônio (NH_4^+) em efluentes águas sintéticas tem sido muito utilizada (ZEN, 2016; LIMA, 2018). No Brasil, vários estudos de tratamento de efluentes utilizando zeólitas são reportados na literatura técnica e científica como o de Correia, (2007) que buscou determinar a capacidade de remoção de cobre e zinco a partir de duas zeólitas, uma

ocorrendo em basalto de Urupema – SP, e outra uma zeólita comercial de Cuba; Vaclavik (2010) utilizou zeólita comercial para remoção de íons de nitrogênio, fósforo e metais contidos em efluentes via processo de adsorção e troca iônica; Boer (2013) utilizou zeólita sintética produzida a partir de cinzas de carvão mineral para a remoção de nitrogênio amoniacal; Ferreira (2014) estudou a aplicação de zeólita como adsorvente de nitrogênio amoniacal proveniente de lixiviado de aterro sanitário; Silva (2016) caracterizou química e minerologicamente uma zeólita natural para aplicação no tratamento de efluentes na remoção do elemento K^+ ; Taffarel e Rubio (2009 e 2010) utilizaram tratamento químicos (ativação) com solução de NaCl, NaOH, NH_4Cl e Na_2CO_3 para proporcionar melhoramentos nas propriedades de adsorção em zeólita natural chilena para remoção de manganês; Reis (2018) buscou caracterizar e tratar quimicamente com NaOH uma zeólita sintética exaurida utilizada no craqueamento do petróleo, a fim de atestar a viabilidade na remoção de manganês; Hahn et al (2018) construiu colunas de filtração para tratar efluentes oriundos da indústria de plásticos utilizando zeólita natural como material filtrante, obtendo remoção de 86,7 % de DQO e Borges (2018), que buscou remover cobre e alumínio de águas residuais de piscinas utilizando zeólita comercial como adsorvente, obtendo resultados satisfatórios, entre outras publicações de autores.

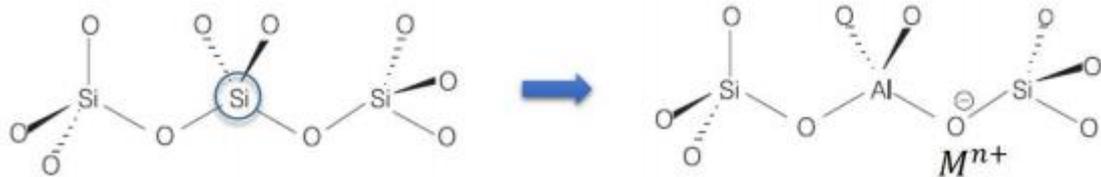
2.3.1 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é definida como a medida do número de cátions de adsorbato por unidade de massa do adsorvente, que podem ser carregados (adsorvidos) ou removidos (eluídos). No caso das zeólitas, a capacidade de troca catiônica está relacionada à densidade de carga negativa (desequilíbrio de cargas), à superfície específica, aos diâmetros dos espaços porosos do adsorvente e à valência e diâmetro do cátion de troca.

Como já foi mencionado, a densidade de carga negativa das zeólitas resulta do desequilíbrio estabelecido pela substituição isomórfica do silício (valência 4+) pelo alumínio (valência 3+) na configuração dos tetraedros que formam a estrutura polimérica do aluminossilicato (LUZ, 1995; RESENDE, 2005; BOEIRA, 2014). Portanto, essa carga é contrabalaneada pelos cátions que estão presentes dentro das cavidades e canais, onde as forças eletrostáticas fracas ligam os cátions de

compensação à estrutura, permitindo que sejam trocados com determinados cátions na solução, como pode ser observado na Figura 7. (BASSE, 2016).

Figura 7: Explicação da troca catiônica pela estrutura de uma zeólita.



Fonte: (BASSE, 2016).

A fim de neutralizar estas cargas, cátions alcalinos se fixam eletrostaticamente nos canais das estruturais das zeólitas. Os cátions naturais ou adsorvidos nas zeólitas, em geral, são: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros (BOER, 2013).

Não há um método ou procedimento específico descrito na literatura para os testes de capacidade de troca catiônica (CTC). Assim, para determinação da CTC do íon amônio, Taffarel e Rubio (2010) utilizaram 0.25 g de zeólita imersa em 100 ml de solução 1 M de NH_4Cl , por 2 horas. Outros métodos encontrados foram: utilizar 1 g de amostra com 100 ml de NH_4Cl 1 mol. dm^{-3} , na temperatura ambiente com agitação por 24 h (KRAGOVIĆ et al, 2018); utilizar 50 ml de uma solução de 0.1 mol. L^{-1} de acetato de amônio, com 0.5 g de amostra de zeólita, agitada por 24 horas em agitador Wagner, filtrada e analisada em um Cromatógrafo de íon modular (HUBNER, et al, 2018); Falcão (2005) utilizou uma zeólita natural caracterizada como mordenita e obteve resultados de remoção de íon amônio de 9 mg. g^{-1} com uso de solução de sulfato de amônio na concentração de 42 mg. L^{-1} ; Higarashi (2008) utilizou zeólita comercial natural clinoptilolita-mordenita 70-85 % para remoção de nitrogênio amoniacal na concentração de 59,0 mg. L^{-1} de efluente suinícola pré-tratado e obteve resultado de 0,720 mg. g^{-1} ; Boer (2013), em seu estudo com zeólita sintetizada a partir de cinza pesada de carvão mineral, removeu nitrogênio amoniacal de efluente de processo industrial por meio de ensaios em leito fluidizado, obtendo resultados de 23.43 mg. g^{-1} por sua vez, Wansen (2015), utilizando o mesmo procedimento de síntese de zeólita, tratou amônio em efluente industrial com concentrações de 49.35 mg. L^{-1} a 355.52 mg. L^{-1} obtendo resultados de adsorção em leito fluidizado entre 21.8 mg. g^{-1} e

22.97 mg.g⁻¹; Ferreira (2014) não obteve resultados favoráveis de remoção de nitrogênio amoniacal utilizando zeólita natural comercial clinoptilolita (Zn-410) em comparação à Vermiculita em coluna de leito fixo; Cardoso (2016) comparou a zeólita natural comercial Na-clinoptilolita com zeólita obtida a partir do rejeito do beneficiamento do carvão, para adsorção de íon amônio em solução de sulfato de amônio, atingindo 6.8 mg.g⁻¹, equivalente a um terço da CTC da zeólita natural comercial; estudos com o uso de estilbita demonstraram a grande capacidade de adsorção de elementos químicos, principalmente na retenção do íon amônio em processo de nitrificação (JUSTO, 2013; LOBO, 2013) e Aita (2016) realizou testes com estilbita natural adicionada a dejetos líquidos suínos, na proporção de 20 %, para redução da volatilização de NH₃. Uma informação válida nos testes de CTC e parametrizada por Sonnenholzner (2004), em seus estudos, em que “os adsorventes são mais eficientes quando existe uma elevada concentração de soluto relativo à quantidade de adsorvente”.

2.3.2 Ativação em zeólita natural

Apesar da ótima qualidade de adsorção das zeólitas sintéticas, as zeólitas naturais são largamente utilizadas por apresentarem boa propriedade de estabilidade térmica. Porém, sua condição natural implica a presença de óxidos metálicos preenchendo seus poros e apresentam poros não uniformes. Para melhorar estas condições, essas zeólitas são submetidas a procedimentos de ativação química, para aumentar a exposição dos sítios de troca e a conexão entre poros.

Os principais ativadores utilizados na preparação de zeólitas naturais são as soluções de NaCl, NH₄Cl, NaOH e Na₂CO₃. Taffarel e Rubio (2009) encontraram os melhores resultados de CTC para ativações com NaOH e NaCl. Para melhorar a adsorção de Cr (VI), Neolaka (2017) ativou a zeólita natural de cor verde de Ende-Flores, da Indonésia, com uma sequência de ácidos HF, HCL e NH₄Cl. Há outros estudos de ativações também com ácido HCL e base NaOH, em concentração de 0,5, 1,5 e 3,0 M, que demonstraram bons resultados para remover as impurezas adsorvidas sobre a superfície da zeólita e proporcionar o aumento da área de contato (NGAPA, 2016; FIGUEIREDO, 2010).

Tomando como exemplo os estudos de adsorção de cátions em solos, a sequência de afinidade entre o absorvido e a superfície adsorvente depende de

vários fatores como: concentração do adsorbato, pH da solução, força iônica (ALLEONI, et al. 2009). Ames, apud Cardoso (2016), estudou a afinidade da zeólita Clinoptilolita, por cátions, encontrando a seguinte sequência, ou ordem de deslocamento: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$. Portanto, os íons Na^+ são mais facilmente substituídos por íons NH_4^+ . Isto sugere que, ao se ativar a zeólita com hidróxido de sódio, está torna-se mais propícia a trocar o cátion Na^+ pelo cátion NH_4^+ .

Lins (2015) e Cardoso (2016) reuniram valores de literatura para a CTC de zeólitas naturais (clinoptilolita e mordenita) que variam de 2.3 a 27.6 $mg.g^{-1}$. Mas Lins (2015) ainda comenta que as zeólitas naturais ativadas deverão apresentar um valor de capacidade de troca catiônica (CTC) acima de 150 $cmol.Kg^{-1}$ (27.06 $mg.g^{-1}$), para serem consideradas de boa qualidade, para uso no tratamento de efluentes na remoção de nitrogênio amoniacal (LINS, 2015).

2.3.3 Isotermas de adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção apresentam informações sobre a distribuição do adsorbato na fase sólida para várias concentrações de equilíbrio da fase líquida RANGABHASHIYAM et al (2014). Os modelos são representados por curvas em gráficos, que relacionam a quantidade a ser adsorvida por uma unidade de massa de adsorvente relacionada à quantidade de adsorbato restante no meio líquido, para uma temperatura constante (MENDES, 2016).

2.3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir tem sido empregado para descrever a adsorção que ocorre em sítios superficiais do adsorvente, quando apenas uma molécula é adsorvida em cada sítio. Neste caso, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas não existem (SOUZA, 2007; MARGETA et al, 2013; FIGUEIREDO, 2014). A representação matemática do modelo de Langmuir é apresentada na Equação 1:

$$q_e = \frac{q_{max}Kc_e}{1+Kc_e} \quad [1]$$

Onde, C_e é a concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), K é a constante de afinidade de Langmuir (L.mg^{-1}) e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg.g^{-1}) (CARDOSO, 2010; FIGUEIREDO, 2014).

2.3.3.2 Isotherma de Freundlich

O modelo de Freundlich tem ajuste melhor para sistemas heterogêneos, e tem como fundamento a distribuição logarítmica das energias em diferentes sítios ativos. Esta condição admite que a adsorção se dê em multicamadas, considerando assim uma superfície infinita (MARGETA et al, 2013; FIGUEIREDO, 2014). A Equação 2 apresenta a fórmula do modelo de Freundlich:

$$q_e = K_f C_e q^{1/n} \quad [2]$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}), as constantes de Freundlich, K_f que representa a capacidade de adsorção (fator de capacidade) e n é fator de intensidade de adsorção. Assim, quanto maior for o valor de K_f , maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorvato, sendo que, para o parâmetro n , valores maiores do que 1 geram uma isoterma de adsorção favorável. (CARDOSO, 2010; FIGUEIREDO, 2014; NASCIMENTO, 2014).

2.3.3.3 Função Erro SSE – soma do quadrado dos erros

Conforme Nascimento (2014), o cálculo do erro é um procedimento que fornece a avaliação da evolução do melhor modelo para a comparação entre os dados experimentais e teóricos calculados. Assim, conforme a literatura, a função erro mais utilizada é a soma do quadrado dos erros (SSE), Equação 3, onde q_e é a capacidade adsorção experimental e q_t e capacidade de adsorção teórica calculada para cada modelo (NASCIMENTO, 2014).

$$SSE = \sum_{i=1}^p (q_e - q_t) \quad [3]$$

2.3.4 Cinética de adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção é importante para o controle e a análise da eficiência do processo de adsorção, sendo muito aplicada em zeólitas para estabelecer as condições ótimas de adsorção a serem avaliadas em escala piloto ou industrial. O estudo de cinética fornece informações que descrevem o mecanismo de adsorção, como a velocidade e retenção do adsorbato e o tempo de contato ótimo adsorvente com a solução (CARDOSO, 2010; OLIVEIRA, 2013).

O processo de cinética de adsorção depende de características físicas e químicas, como: porosidade, área específica e tamanho de partícula do material adsorvente e da concentração da solução do adsorbato a serem utilizados (KEHL, 2015).

Há vários modelos elaborados para determinação das constantes intrínsecas das taxas de cinética de adsorção, sendo estes modelos classificados e descritos pelas expressões de Lagergren, em que os mais utilizados são o modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (MORAES, 2007; CARDOSO, 2010).

2.3.4.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem mostra um comportamento linear para uma função de um ajuste logarítmica, como expressa pela Equação 4 (CARDOSO, 2010).

$$\ln(q_e - q_{t1}) = -\frac{K_1}{2.303} t + \ln(q_e) \quad [4]$$

A velocidade de adsorção pode ser determinada pela expressão de velocidade de pseudo-primeira ordem para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido, em que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A Equação 5 na forma não linear é usada para a adsorção do adsorbato em uma solução aquosa (COGO, 2011) e é expressa como:

$$q_{t1} = q_e [1 - \exp(-K_1 t)] \quad [5]$$

Assim, q_{t1} é a quantidade de adsorbato a ser adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), K_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de contato (min) entre adsorvente e adsorbato.

A constante K_1 e a concentração de equilíbrio q_e podem ser obtidas pela inclinação e intersecção da reta do gráfico de $\ln(q_e - q_{t1})$ versus t (CARDOSO, 2010; COGO, 2011; KEHL, 2015).

2.3.4.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Pode-se utilizar a cinética de pseudo-segunda ordem para analisar os dados experimentais, quando a velocidade da reação for dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Esta cinética está baseada na capacidade de adsorção na fase sólida, descrevendo a situação da reação no tempo de contato (COGO, 2011; KEHL, 2015; BERTOLINI, 2011). A Equação (6) apresenta a forma linear.

$$\frac{t}{q_{t2}} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [6]$$

Onde: K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}$) e q_e e q_{t2} são as quantidades dos adsorbatos adsorvidos (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min). Para a construção do gráfico não linear, a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (COGO, 2011). O modelo não-linear é apresentado na Equação (7):

$$q_{t2} = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad [7]$$

A constante K_2 e a concentração de equilíbrio q_e podem ser obtidas pela intersecção e inclinação da reta linear do gráfico de t/q_{t2} vs t , que descreve uma relação linear, onde K_2 é obtida através do coeficiente linear da reta ($\frac{1}{K_2 q_e^2}$) (CRAESMEYER, 2013; KEHL, 2015; BARROS, 2018).

2.4 Caracterização do mineral

A caracterização de zeólitas, para fins de uso como adsorvente, compreende a identificação da composição química e mineralógica, estrutura cristalina, porosidade e propriedades mecânicas, como resistência a abrasão e densidade (INACIO, 2016; ZEN, 2016). A seguir, citam-se as técnicas utilizadas no presente estudo.

2.4.1 Difração de Raios X – DRX

Para a determinação de minerais predominantes em uma amostra em fases rochosas, a técnica usual é a Difração de Raio –X - DRX. É uma técnica simples, rápida, confiável e possibilita a determinação semi-quantitativa e qualitativa da composição mineral, porém somente identificando as fases minerais cristalinas, não sendo aplicado a minerais amorfos, como os vidros ou polímeros (ALBERS, 2002; INACIO, 2016; TASCA, 2017; ANTONIASSI, 2010).

O método utiliza o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética coerente, provocado pela difração do feixe de raios-X incidente na estrutura cristalina do mineral, apresentando comportamento ou picos específicos para cada tipo de mineral cristalino (OLIVEIRA, 2002). Em outras palavras, revela a relação entre comprimento de onda do raio X e o ângulo de difração determinado pela distância entre os planos da estrutura cristalina, característicos de cada fase cristalina, segundo a Lei de Bragg (NASCIMENTO, 2014). Portanto, cada sólido cristalino tem um padrão de difração específico que é plotado em um gráfico de picos. A limitação da técnica é dada pela acurácia na comparação da posição e intensidades dos picos do difratograma com os picos específicos dos minerais contidos em bancos de dados de amostras padrão (brancos), consideradas perfeitamente puras e cristalinas (CALLISTER JR, 2014).

Um dos cuidados na avaliação quantitativa das zeólitas deve ser na seleção dos picos de difração, cujas intensidades serão comparadas, tendo em vista que alguns sinais podem se encontrar em ângulos de difração baixos, variando sensivelmente a intensidade com o grau de hidratação (LIMA, 2018).

2.4.2 Propriedades físicas de superfície

A análise para determinação da área superficial, volume e tamanho de poros de um material adsorvente foi desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller em 1938 e é conhecida como método BET, (SCHWANKE,2010). O método BET mensura a adsorção de moléculas de um gás, como o gás nitrogênio, em superfícies sólidas de materiais poros.

Para a determinação da superfície específica, aplica-se a teoria de adsorção em monocamadas, proposta por Langmuir (subseção 2.3.3.1), determinando assim o número de moléculas adsorvidas em monocamada na superfície de um sólido, correspondente à área específica do material, expressa em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. A distribuição e o tamanho de poros na área superficial são determinados de acordo com a teoria BJH relacionada à condensação capilar do gás com os poros do sólido (SANTANA et al, 2012; REIS, 2013; ZEN 2016).

2.4.3 Fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) é empregada na obtenção de dados qualitativos e quantitativos acerca da composição expressa em óxidos da composição de um material inorgânico. A técnica se baseia na emissão de radiação secundária dos átomos que compõem o material quando este é submetido à radiação de raio X. Esta técnica é empregada na determinação dos elementos predominantes em amostras minerais (rocha), auxiliando na sua classificação petrológica (BECKHOFF, 2006; PICCOLI et al, 2006; FONSECA FILHO e LOPES, 2013; ZEN 2016).

2.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Esta técnica pode ser útil para identificar a presença de grupos funcionais presentes na estrutura e na composição química da amostra. Também pode revelar a interação entre o íon catiônico de troca em zeólita (STOLL, 2013).

O princípio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fundamenta-se na radiação de infravermelho que passa pela amostra, comparada com a radiação que passa na ausência da amostra, registrando o

resultado na forma de uma banda de adsorção, em uma faixa de interesse que varia de 4000 a 400 cm^{-1} (CUNHA et al, 2014; ALROZI, 2016).

2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura produz imagens de irradiação de um feixe estreito de elétrons acelerados a uma tensão com faixa de 1 a 50kV, que incidem em uma determinada área da amostra. O feixe eletrônico desloca os elétrons da amostra gerando fótons que são captados por detectores e convertidos em imagem de alta resolução, mostrando a topografia da superfície, morfologia e variações de composição (ZEN, 2016; ZAZERI, 2017).

2.4.6 Potencial Zeta

O potencial zeta é a técnica utilizada para determinar as características de carga superficial em relação ao pH do meio. Os materiais minerais tendem a apresentar carga superficial, seja essa positiva ou negativa. Quando em um ambiente aquoso, essa carga promove a adsorção de íons contrários, a fim de neutralizar a carga superficial, gerando uma camada adsorvida na forma de nuvem iônica, formando, assim, uma estrutura de dupla camada elétrica que é medida pela técnica (OLIVEIRA, 2006; LIMA, 2007; CARDOSO 2016).

A determinação do potencial zeta é realizado experimentalmente, submetendo amostra de material finamente cominuído a um campo elétrico externo que transforma a velocidade de migração eletroforética das partículas em um potencial eletrocinético, medido em milivolts (NUNES, 2012; CARDOSO, 2016).

Trata-se de técnica muito usada no beneficiamento de minérios para conhecer o comportamento de ionização da superfície das partículas em meio aquoso, que podem sofrer protonação e desprotonação, ou seja, deslocar o equilíbrio químico, em função do pH do meio. Assim, se o pH da solução diminui, a concentração de H^+ tende a aumentar, deslocando o equilíbrio para onde os grupos químicos começam a protonar e tendendo ao potencial zeta positivo. Se o pH aumentar, a concentração de H^+ irá reduzir-se e o equilíbrio se deslocará para o meio básico, tendendo assim a aumentar as cargas negativas na superfície das partículas, ou potencial negativo. Para um determinado pH, específico para cada tipo de material ou fase mineral, o

potencial zeta atinge carga zero, ou seja, carga superficial é zero, afetando valores eletrocinético e o processo de adsorção (SILVA, 2005; OLIVEIRA, 2006; POVINELLI, 2017).

No caso das zeólitas, que apresentam cargas superficiais negativas em função do desequilíbrio entre os tetraedros de SiO_4^{2-} e AlO_4^- na formação da estrutura cristalina, o estudo do comportamento do potencial Zeta pode trazer informação importante para a compreensão dos processos de adsorção de cátions e sua dependência ao pH do meio (TAFFAREL, RUBIO, 2010; AKGUL, 2014; SOUZA, 2016).

2.4.7 Cromatografia Iônica

A cromatografia iônica (CI), segundo Pires (1989), é uma técnica que possibilita a determinação de íons em solução, pois combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutividade elétrica. Está fundamentada no fenômeno de troca iônica, podendo usar com uma coluna simples ou duas colunas em série, em que possibilita a análise de ânions como (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) e de cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}).

Hoehne (2015) comenta que o método analítico da cromatografia iônica é utilizado para a análise de íons inorgânicos em várias matrizes como águas residuais ou caldos de fermentação (ânions tais como cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato e sulfato; cátions como lítio, cálcio, amônio, magnésio, potássio e sódio).

Segundo Monteiro (2011), a cromatografia de íons vem se tornando a opção mais simplificada em laboratórios ambientais para análise de ânions e, muitas vezes, também de cátions. Klein (2010) comenta que a principal aplicação de CI é a análise de cátions e ânions em águas ou soluções aquosas diluídas.

Furtado (2012), em seu estudo, verificou que o método para análise de nitrogênio amoniacal por cromatografia de íons apresenta uma série de vantagens, como: tempo de preparo da amostra, menor volume de amostra para análise, alta sensibilidade e reprodutibilidade frente a métodos físico-químicos atualmente utilizados para determinação deste analito.

Couto (2011), em seu estudo, teve resultados ótimos de análise com o método de cromatografia iônica para determinar a quantidade de íon amônio em solução de

chorume in natura e pós-destilação do chorume. Mas teve interferências ocasionadas pelo íon sódio nas análises quando descreve na conclusão que “Presume-se que a diferença entre concentrações de amônio encontradas no Chorume in natura e as alíquotas da destilação se dá pela presença de altas concentrações de sódio no chorume, o que interferiu na quantificação do amônio nas amostras em que este íon não foi isolado por destilação.” Descreve ainda que, após o tratamento do chorume por destilação, conseguiu isolar o sódio, facilitando a determinação do íon amônio pelo método de cromatografia iônica. (COUTO, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo objetivou estudar a fase mineral zeólita, contida em amígdalas e brechas de rocha vulcânica alterada (saibro), quanto a sua caracterização mineralógica, química e física e avaliação da adsorção ou troca catiônica de íons amônio em solução.

O planejamento experimental deste estudo está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Sequência das etapas de desenvolvimento da investigação

Sequência	Etapas
Amostragem	Amostra de fase zeólita coletada em campo.
Processamento da zeólita	Trituração; Moagem; Análise Granulométrica;
Tratamento Químico	Solução ácida (HCl); Solução básica (NaOH);
Caracterização	Mineralógica; Química; de Espectroscopia de infravermelho; da Área de superfície específica; Potencial Zeta;
Ensaio de Adsorção	Variação da concentração; Variação do tempo;
Determinação das Cinéticas	Pseudo-Primeira Ordem Pseudo-Segunda Ordem
Determinação das Isotermas	Langmuir Freundlich

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.1 Materiais

Os materiais como vidrarias, bandejas e peneiras, utilizados neste trabalho, foram lavados e secados antes de serem realizados os experimentos, a fim de evitar possíveis contaminações com outros elementos.

3.1.1 Reagentes e soluções

As soluções utilizadas na etapa experimental foram preparadas com os seguintes reagentes: nitrato de potássio a 0,01 M, hidróxido de sódio 1 M, hidróxido de cálcio 0,1M, ácido clorídrico 1 M, ácido sulfúrico 0,1 M, cloreto de amônio P.A. e solução de lixiviado de aterro sanitário com concentração de 152 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal, utilizando água deionizada obtida por meio do sistema Gehaka de Osmose Reversa OS 10 LX para elaboração das soluções.

3.1.2 Instrumentação

Para a preparação da granulometria experimental, a amostra de zeólitas foi cominuída utilizando moinho de facas de bancada modelo A11BS1 de 160W e um moinho de bolas marca Quimis, modelo 0290-2.

A análise da distribuição granulométrica foi realizada utilizando-se o equipamento agitador de peneiras eletromagnético MAQ nº 2456 série 02.06 e peneiras de malhas 0,420 a 0,074 mm. Para o enxágue da massa de zeólita, foi utilizada uma peneira com abertura de 0,053 mm.

A pesagem das alíquotas da amostra foi realizada em balança semi-analítica, marca Toledo, modelo 2098/23, e balança analítica marca Shimadzu, modelo AY220, com decimal 0,0001 g.

Para a secagem da amostra e alíquotas foi utilizada estufa marca Nova Ética, modelo 400-5ND.

Os tratamentos de ativação foram realizados sob agitação em equipamento agitador Wagner SL-97/8-A. Os ensaios para determinação do carregamento e cinética de CTC foram realizados em agitação em equipamento Shaker SP 222 da SP Labor Eq.

A determinação da composição mineralógica foi realizada em equipamento difratômetro de raios X (DRX), marca BRUKER, modelo D2 Phaser, com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de Cu, operando a 40 kV e 40 mA. A determinação dos grupos funcionais foi realizada em equipamento marca Perkin Elmer, modelo Frontier FTIR/NIR Spectrometer - Perkin Elmer Spectrum 10.5.2.

Foi utilizado o equipamento analisador de área superficial e tamanho de poros marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 2000E.

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento marca Phenom modelo Prox.

A composição química foi determinada por análise semi-quantitativa em espectrômetro de raio X, RAY NY EDX-720 marca SHIMADZU.

Para determinar o potencial Zeta, foi utilizado o instrumento Zeta Plus, da Brookhaven Instruments.

As medições de pH das soluções foram realizadas utilizando pHmetro Hanna modelo HI 9811-5.

A filtração ou separação sólido líquido, após os procedimentos de ativação, ensaios de carregamento e cinética foi realizada a vácuo, utilizando bomba de sucção ¼ CV da Primatec acoplada a sistema de filtração constituído de kitasato (500ml) e filtro buchner com membranas de 47mm da Millipore com porosidade de 0,45µm.

A análise para determinação de capacidade de troca catiônica foi realizada utilizando o Cromatógrafo Iônico da Metrohm modelo 883 Basic IC Plus.

3.2 Métodos

3.2.1 Amostragem de zeólita

A amostra de zeólita foi coletada em julho de 2017 de uma saibreira (Figura 8) localizada no município de Picada Café, Região Metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Figura 8: Local de coleta da amostra de zeólitas.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Na Figura 9, é possível observar as amostras de mão constituídas de minerais de zeólita que pesaram 4.250 kg, in natura. As amostras de zeólita apresentaram coloração rosa clara, típica das zeólitas da Formação Serra Geral (FRANK, 2008), que podem preencher geodos e brechas de diferentes diâmetros e espessuras (JUCHEM, 1999; JUSTOS, 2013; LOBO, 2013).

Figura 9: Amostras de zeólita.



Fonte: Autoria própria, 2018.

As amostras de zeólita apresentavam hábito de massa, friável ou pouco consistente, composta de pequenos cristais prismáticos, algumas vezes em disposição radial.

3.2.2 Amostragem de lixiviado de Aterro Sanitário

A coleta de lixiviado foi realizada em 05/09/2018 no aterro sanitário denominado Rincão das Flores, localizado no município de Caxias do Sul (Figura 10). Neste aterro sanitário, o chorume ou lixiviado bruto, da ordem de $7,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, recebe tratamento biológico composto por três lagoas: anaeróbia, aeróbia e facultativa, e desta última recebe ainda um tratamento físico-químico, compreendendo os processos de coagulação, floculação e decantação (SILVA, 2018).

O lixiviado coletado para os testes de remoção de nitrogênio amoniacal corresponde ao efluente do pós-tratamento físico químico do segundo tanque de decantação (Figura 11). Para o armazenamento do lixiviado, utilizou-se uma bombona de cinco litros. A concentração de nitrogênio amoniacal na amostra coletada, conforme informação da empresa é de $152 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 10: Local de recolhimento da amostra de lixiviado.



Fonte: Adaptado de Google Earth (2018).

Figura 11: Recolhimento do efluente lixiviado tratado no decantador 02.



Fonte: Autoria própria, 2018.

3.2.3 Cominuição da amostra de zeólita

A Figura 12 apresenta o aspecto da amostra de zeólita após sua fragmentação utilizando martelo de borracha, que resultou em uma massa de 4.246 kg de zeólita.

Figura 12: Zeólita de Picada Café separada do material saibroso.



Fonte: Autoria própria, 2018..

A massa de zeólita destorroada foi cominuída em bateladas. No primeiro estágio, sofreu uma pré-moagem em moinho de facas de bancada durante 10 minutos e posteriormente, moída em moinho de bolas com câmara de ferro e elementos moedores de esferas de aço, de tamanhos variados, por um tempo de 20 minutos. O material das diversas bateladas de cominuição foi misturado e homogeneizado manualmente, conforme Figura 13.

Figura 13: Zeólita cominuída.



Fonte: Autoria própria, 2018.

3.2.4 Peneiramento

A massa de zeólita cominuída foi quarteada e peneirada em batelada, em peneiras de malhas entre 0,25 mm e 0,074 mm, para a análise de distribuição granulométrica.

Posteriormente ao peneiramento, a massa passante na peneira 0,074 mm foi submetida a quatro enxágues com uso de 2 litros de água deionizada e removida utilizando-se de uma peneira de malha 0,053 mm, para obtenção de um padrão de granulometria isento da fração pó. Essas massas foram colocadas para secar em estufa por um período de 24 horas, a temperatura de 100°C.

3.2.5 Ativação de zeólita

A escolha dos tipos de ativações de zeólita foi baseada nos seguintes estudos: Ngapa (2016) ativou 0,5 gramas zeólita natural da região de Ende-NTT da Índia, em 25 ml de soluções de HCl e NaOH nas concentrações de 0,5 M e 1,5 M, por 24 horas. Taffarel e Rubio (2009) ativou zeólita comercial com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M, em uma relação de 100 mL de solução para 5 gramas de zeólita, sob agitação por 24 h em temperatura ambiente.

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de zeólitas previamente lavadas com água deionizada, na faixa granulométrica entre 0,15 mm e 0,074 mm. Estudaram-se dois tipos de ativação: com solução de 1 M de hidróxido de sódio (NaOH) e 1 M de ácido clorídrico (HCl) tratadas na proporção de 1 grama de amostra de zeólita para 10ml de solução de ativação.

Para o procedimento de ativação, foi utilizada a relação mássica de 40g de amostra para 400mL de solução de ativação, procedendo-se com duas bateladas de 320 gramas de cada amostra, adicionadas em oito frascos de vidro âmbar de 500ml, agitadas em agitador orbital por 24h a uma rotação 2 RPM em temperatura ambiente de $21,5^{\circ}\text{C} \pm 3$, (Figura 14).

Após o procedimento de ativação, as amostras foram enxaguadas utilizando 1,33 litros de água deionizada para cada enxágue por amostra, com uso de uma peneira de abertura de 0,053 mm. Este procedimento de lavagem levou o pH da água de enxágue a $7,0 \pm 1,5$. Após, as amostras foram secadas em estufa por 24 horas a 100°C.

Figura 14: Agitação das amostras de zeólita, para tratamento químico.



Fonte: Autoria própria, 2018.

3.2.6 Amostras de zeólita e soluções estudadas

Amostras de Zeólita

Os estudos de caracterização e avaliação do comportamento de adsorção de nitrogênio amoniacal foram realizados em uma amostra de zeólita *in natura*, denominada zeólita natural (ZN), e duas amostras de zeólita ativadas com solução de hidróxido de sódio 1 M (ZNaOH) e com solução de ácido clorídrico 1 M (ZHCl):

- ZN – zeólita *in natura* lavada sem ativação;
- ZNaOH – zeólita tratada com hidróxido de sódio (NaOH);
- ZHCl – zeólita tratada com ácido clorídrico (HCl).

Para as análises de DRX, FTIR, BET, MEV, FRX e Potencial Zeta, foram empregadas alíquotas de 5 gramas de cada tipo de zeólita.

Soluções com nitrogênio amoniacal

Para os ensaios de adsorção de nitrogênio amoniacal, foram utilizadas duas soluções: uma preparada utilizando o sal cloreto de amônio P.A. (NH_4Cl) e outra a partir da diluição de licor coletado em estação de tratamento do chorume de aterro sanitário (subseção 3.2.2), assim denominadas:

- Soluções A – Solução aquosa de nitrogênio amoniacal diluída de lixiviado proveniente de aterro sanitário;
- Soluções B – Solução aquosa de cloreto de amônio P.A.;

Os valores de massa e volume para preparação das soluções estão apresentados na Tabela 8 (Solução B) e Tabela 9 (Solução A).

Tabela 8: Preparação da concentração de solução B

Concentração desejada	Massa de cloreto de amônio	Massa de água utilizada	Valor obtido na análise do Cromatógrafo iônico.		
			1ºensaio	réplica	média
mg.L ⁻¹	(g)	(g)	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
5	0,0149	1.000,1	4,074	3,774	3,924
10	0,0298	1.000,3	8,821	8,638	8,729
15	0,0445	1.000,0	13,316	12,470	12,893
20	0,0594	1.000,4	18,277	18,250	18,266
25	0,0744	1.000,1	23,627	23,277	23,452
30	0,0891	1.000,2	29,538	26,9470	28,242

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 9: Preparação das concentrações de soluções diluídas de lixiviado de aterro sanitário (Solução A), a partir de lixiviado com concentração de nitrogênio amoniacal de 152 mg.L⁻¹.

Concentração desejada	Diluição calculada de lixiviado	Massa de lixiviado	Massa de água utilizada	Valor obtido na análise do Cromatógrafo iônico		
				1ºensaio	réplica	média
mg.L ⁻¹	mL	(g)	(g)	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
5	3,2291	3,3020	1.000,2	4,911	4,905	4,908
10	6,5833	6,5775	1.000,0	9,939	9,970	9,945
15	9,8749	9,8748	1.000,3	15,217	15,260	15,238
20	13,1665	13,1998	1.000,1	19,645	19,641	19,643
25	16,4582	16,4970	1.000,0	24,487	24,474	24,480
30	19,7498	19,7820	1.000,4	30,380	31,121	30,750

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.2.7 Composição mineralógica (Difração de raios X – DRX)

A caracterização mineralógica por DRX das amostras ZN, ZNaOH e ZHCl foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O intervalo angular analisado foi de 2 a 72° 2 θ em passo de 0,02°/1s, utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0,2 mm no detector.

3.2.8 Grupos funcionais (Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR)

As análises por espectroscopia de infravermelho foram realizadas na Central Analítica da Escola de Engenharia – UFRGS, com o objetivo de verificar o comportamento nas bandas de adsorção que se encontram presentes na estrutura das amostras de zeólita. Todas as amostras com massa de 2 mg foram previamente prensadas. A análise utilizou espectros de refletância total atenuada - UATR, no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹.

3.2.9 Área de superfície específica (BET)

A análise BET foi empregada para a análise da superfície específica, diâmetro e volume do poro, realizada no Laboratório do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando uma quantidade em torno de 0,165 g para cada amostra.

A determinação foi realizada à temperatura de 77,35 K, por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo a 0,100 mmHg de pressão. A área de superfície específica foi determinada utilizando-se o método de isoterma de adsorção de nitrogênio (BET, Surface Área & Pore Size Analyser, Quantachrome Instrumentes, Nova Station A).

3.2.10 Morfologia por Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A análise de MEV foi realizada no Laboratório de LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o qual operou a

5 kV e 10 kV. O objetivo do uso do MEV foi para visualizar a morfologia, superfície da partícula e cristalitos das amostras (LIMA, 2018).

3.2.11 Composição química por Fluorescência de Raio X – FRX

A análise da composição química elementar foi realizada no Laboratório de LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para assim caracterizar os teores na forma de óxidos com uso de fonte de radiação, potência de 4 kW, operando em 40 kV e 80 mA diretamente na amostra. O objetivo é verificar se ocorreu diferença da composição química das amostras de zeólita.

3.2.12 Potencial Zeta

As medições de Potencial Zeta foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A análise foi feita em amostras na faixa granulométrica de 0,074 mm a 0,037 mm, na condição de polpa de 0,01% V/V, com uma solução salina 10^{-3} M de nitrato de potássio (KNO_3). O pH do meio foi adequado para as faixas de 2, 4, 6, 7 e 8, com uso da adição das soluções 1 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ($\text{pH}<7$) e hidróxido de sódio (NaOH) ($\text{pH}>7$), sendo agitadas 10 minutos antes da análise, na qual foram retiradas alíquotas de 5 mL da parte superior das suspensões.

3.2.13 Cromatografia iônica

Para escolha do procedimento analítico de determinação das concentrações de íon amônio em solução, avaliou-se a possibilidade do método de cromatografia iônica.

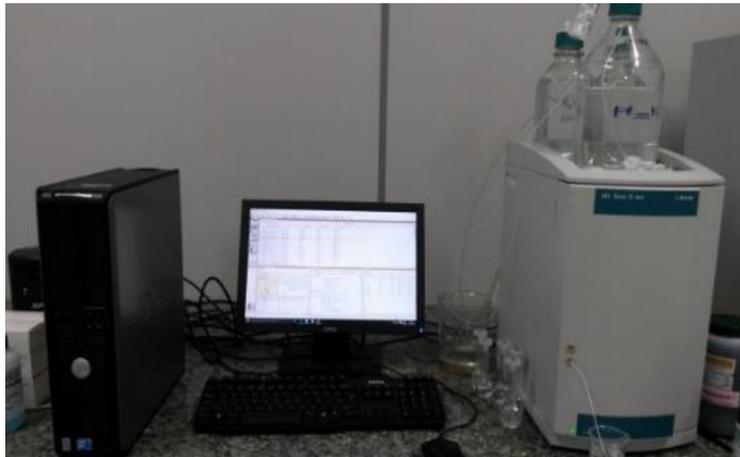
A cromatografia iônica foi a técnica eleita, principalmente pela disponibilidade de equipamento no Centro de Pesquisas Ambientais da Unilasalle.

O equipamento utilizado (Figura 15) foi o Cromatógrafo Iônico da Metrohm modelo 883 Basic IC Plus, composto por uma bomba de alta pressão inteligente (lpump), um detector de condutividade 1 (883 Basic IC plus 1) com estabilizador de detecção controlado por um software MagIC Net Basic e um sistema de supressão

química composto por três pequenas colunas que trabalham em revezamento e uma coluna catiônica Metrosep C4-150/4.0 de range de pH 2 a 7, compatível para detectar e quantificar cátions como: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Li^+ , com tempo de corrida de análise de 10 minutos, pressão de operação de 7,4 Mpa, com fluxo de 0,900 mL/min.

Para a fase móvel de transporte do analito, foi preparada solução eluente de HNO_3 na concentração de 2,5 mM e ácido dipicolínico na concentração de 1,5 mM.

Figura 15: Cromatógrafo iônico do CPA/Unilasalle.



Fonte: Autoria própria, 2018.

As alíquotas para análise foram previamente filtradas a vácuo em membrana filtrante da marca Millipore com diâmetro de 47 mm e porosidade de 0,45 μm que, após, foram armazenadas em frascos para serem injetadas em volumes 2 ml no Cromatógrafo iônico (CI).

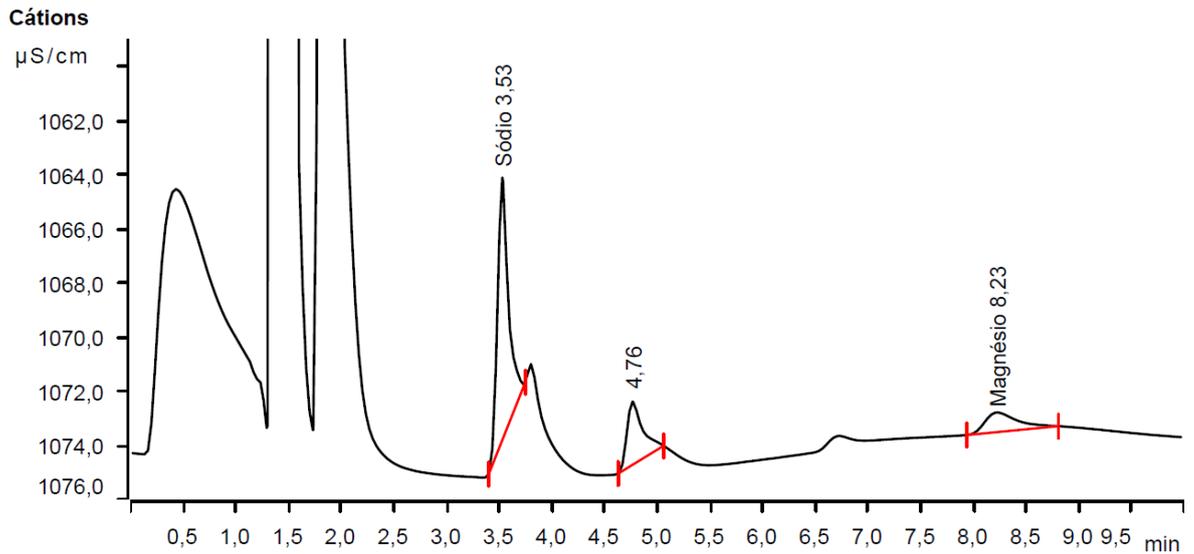
A escala de calibração aplicada para as análises foi de 1, 5, 10, 20 e 30 mg.L^{-1} , para manter a linearidade da curva de calibração e possibilitar a mínima variação de dados nas análises no CI.

O uso desta técnica impôs limitações à concentração de análise do NH_4^+ para valor de 30 mg.L^{-1} , o que mantém a linearidade da curva de calibração, mas principalmente devido à presença e interferência de sódio no lixiviado (Solução A), conforme Couto (2011). As Figuras 16 e 17 mostram o efeito desta interferência.

Na Figura 16, observa-se que o tempo de pico do sódio encobre o tempo do pico do íon amônio, não sendo possível indicar a quantidade de íon amônio presente na amostra. Na Figura 17, observa-se que, após a diluição do lixiviado, a máxima concentração possível de 30 mg.L^{-1} não ocorreu mais a sobreposição do íon sódio

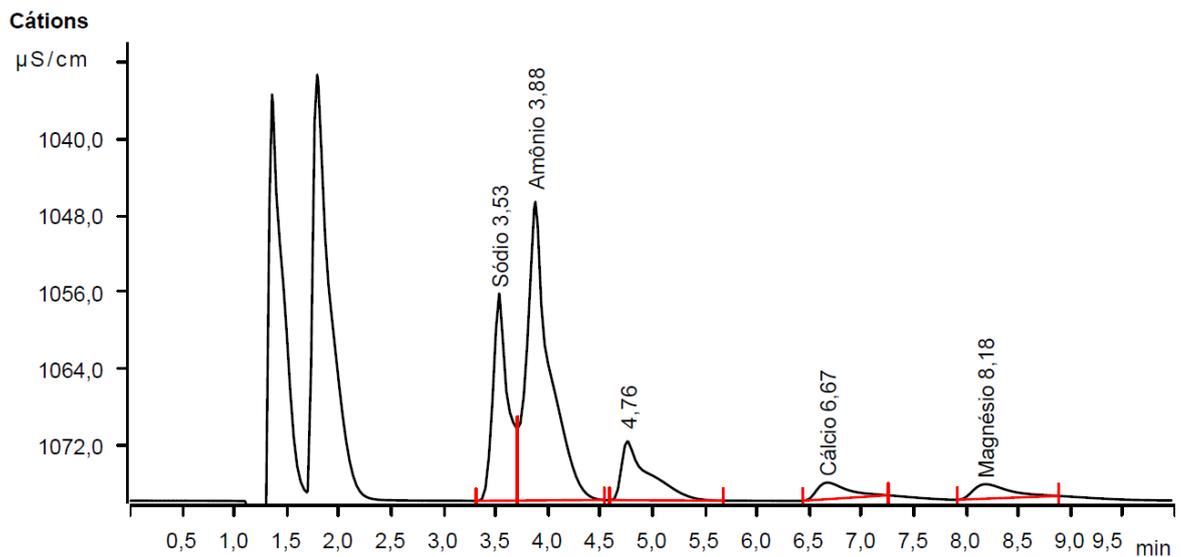
sobre o íon amônio no tempo de corrida de análise, sendo possível efetuar a leitura da quantidade de íon amônio em solução.

Figura 16: Gráfico de tempo de análise de pico do íon sódio em relação ao íon amônio na análise de lixiviado puro sem diluição.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 17: Gráfico de tempo de análise de picos de sódio e íon amônio após diluição do lixiviado na máxima concentração possível de 30 mg.L⁻¹ de íon amônio.



Fonte: Autoria própria, 2018.

3.2.14 Estudo de Adsorção

A pesquisa encontrou vários procedimentos de avaliação da adsorção e troca catiônica. Conforme Paprocki, (2009) não há uma metodologia padrão e específica para a determinação da troca catiônica. Assim, foi utilizado o método adaptado de Paprocki (2009), Boer (2013) e Wasem (2012) para determinação da adsorção de íon amônio, cinéticas e isothermas de adsorção. Para a quantificação da adsorção, foi utilizada a Equação 6 (BOER, 2013; ZEN, 2016; FLORES, 2016).

$$q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m_{zeólita}} \quad [6]$$

Onde o C_o é a concentração inicial (mg.L^{-1}), C_f é a concentração final (mg.L^{-1}), V é o volume da solução (Litros) e $m_{zeólita}$ é a massa de zeólita (g).

O experimento utilizou a condição de pH 7, considerando os estudos realizados por Zhang (2007), em que adsorção de íon amônio em zeólitas foi satisfatória no pH entre 5,5 a 10,5. Fora dessa faixa de pH, houve a diminuição da capacidade de troca iônica. Soltani et al (2015) também relata nos seus experimentos que a faixa de pH 6,0 a 9,0 é ótima para a adsorção de íon amônio em compostos de silicato. Deve-se considerar, também, que a estabilidade do íon amônio o pH se dá abaixo de pH 9, pois acima deste há a passagem gradual para a forma de gás amônia (NH_3^+) (METCALF e EDDY, 2003; DENIZ, 2010; SILVA, 2015; CARDOSO, 2016).

3.2.14.1 Estudo de adsorção – Cinética

O estudo de cinética de adsorção para as amostras ZN, ZHCl e ZNaOH teve a duração de 125 minutos e foram coletadas alíquotas para análise nos tempos de 5, 35, 65, 95 e 125 minutos. Os valores de massa, volume e pH inicial para os ensaios de cinética estão apresentados na Tabela 10 (Solução B) e Tabela 11 (Solução A).

A partir dos resultados dos ensaios de cinética, foram aplicados dois modelos matemáticos: de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Nos Apêndices A e B, estão apresentados os resultados brutos do experimento, e no Apêndice F está apresentado o memorial de cálculos para determinação dos gráficos das isothermas.

Tabela 10: Dados de ensaio cinético de adsorção com solução B.

Amostra	Volume de solução de		Massa de zeólita (g)	pH
	íon amônio (g)			
ZN	150,2		1,5024	7,03
ZNaOH	150,1		1,5097	7,04
ZHCl	150,3		1,5272	7,02

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 11: Dados do ensaio cinético de adsorção com solução A.

Amostra	1° Ensaio			Réplica		
	Volume de	Massa	pH	Volume de	Massa de	pH
	solução de íon amônio (g)	de zeólita (g)		solução de íon amônio (g)	zeólita (g)	
ZN	150,73	1,5050	7,01	150,57	1,5044	7,02
ZNaOH	150,37	1,5045	7,06	150,66	1,5017	7,00
ZHCl	150,40	1,5074	7,01	150,58	1,5023	7,03

Fonte: Autoria própria, 2018.

3.2.14.2 Estudo de adsorção – Isoterma

A adsorção do íon amônio nas amostras de zeólita compreenderam a realização de ensaios de carregamento de amostras de zeólita *in natura* e ativadas em 50 mL de soluções A e B nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹ para 0,5 g de zeólitas, sob agitação por 125 minutos. No Apêndice H, são apresentados os volumes utilizados de solução. Nos Apêndices C e D são apresentados os dados do experimento para a solução A e B, e no Apêndice G está o memorial de cálculos para determinação dos gráficos das isotermas.

O estudo do mecanismo de adsorção foi feito através da aplicação dos resultados dos ensaios, ou seja, as concentrações iniciais e finais, nos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.2.14.3 Estudo de adsorção - Troca Catiônica

Para a determinação do nível de adsorção, foram utilizados os resultados determinados nos estudos de cinética e de isoterma para a concentração máxima de 30 mg.L^{-1} , considerando o volume de 50 ml para as duas soluções A e B, massa 0,5 g de amostras de zeólitas (ZN, ZHCl e ZNaOH) e tempo de contato com agitação de 125 minutos.

Os ensaios de cinética e isoterma de adsorção foram realizados em equipamento incubadora tipo *shaker* com agitação orbital (Figura 18).

A escolha deste equipamento permite submeter diferentes amostras à mesma condição de ensaios, com a vantagem de uma agitação menos brusca que o agitador Wagner, reduzindo, assim, o efeito de quebra de partículas, como ocorreu na ativação das amostras.

Figura 18: Incubadora em que foram realizados os ensaios de adsorção.



Fonte: Autoria própria, 2018.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados abordará a caracterização de amostras da fase zeólita in natura (ZN) e dos dois tipos de zeólita ativadas (ZNaOH e ZHCl). Na sequência, serão discutidos os resultados dos experimentos de adsorção quanto ao comportamento de carregamento cinético e de isoterma para a solução preparada com cloreto de amônio NH_4Cl (Solução B) e lixívia diluída de aterro sanitário coletado na etapa de tratamento secundário ou decantação (Solução A).

4.1 Distribuição granulométrica

Na Tabela 12 e Figura 19, encontra-se o resultado da amostra de zeólita natural cominuída submetida a análise de caracterização granulométrica.

Tabela 12: Resultado do ensaio de distribuição granulométrica

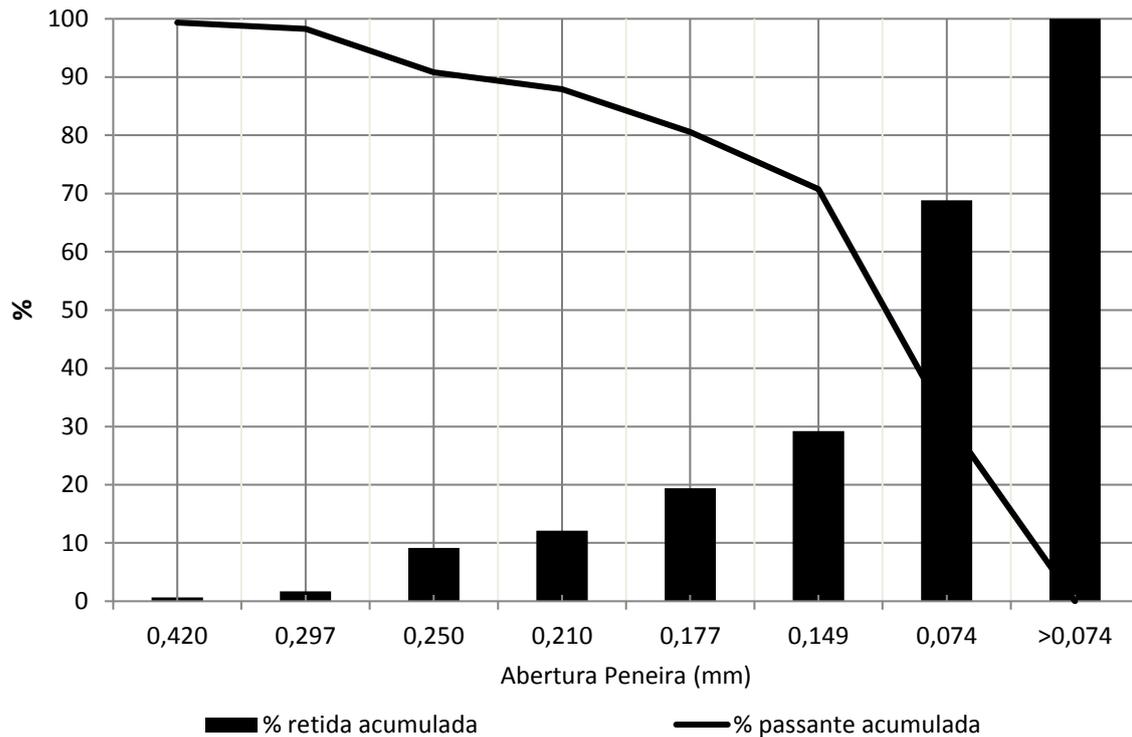
Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Massa retida (gramas)	% Retido	% Retido acumulado
+ 40	0,420	0,9	0,64	0,64
-40 + 50	0,297	1,5	1,07	1,72
-50 + 60	0,250	10,4	7,45	9,17
-60 + 70	0,210	4,1	2,94	12,11
-70 + 80	0,177	10,2	7,31	19,41
-80 + 100	0,149	13,7	9,81	29,23
-100 + 200	0,074	55,3	39,61	68,84
-200		43,5	31,16	100,00
TOTAL		139,6	100,00	-

Fonte: Autoria própria, 2018.

Obteve-se a redução de 68,84 % abaixo de 0,149 mm, faixa granulométrica onde foram concentrados os estudos de caracterização e adsorção. A literatura consultada indica que os experimentos com zeólitas utilizaram faixas granulométricas entre 0,149 mm, 0,105 mm e 0,074 mm (TAFFAREL e RUBIO, 2010; NGAPA, 2016;

NEOLAKA, 2017). Esta granulometria mostra a busca de associar a menor granulometria com ganho em superfície específica (HIGARASHI et al, 2008, NUNES, 2012), a um tamanho de partículas que mantenha uma permeabilidade adequada para montagens em coluna, o que é reduzido para materiais muito finos.

Figura 19: Curva de distribuição granulométrica.



Fonte: Autoria própria, 2018.

4.2 Ativação de Zeólitas

A ativação com NaOH e HCl espera dotar os campos de troca catiônica da zeólita com cátions Na^+ e H^+ , que são susceptíveis a serem deslocados pelo cátion NH_4^+ . A Tabela 13 apresenta os resultados de perda de massa na granulometria superior a 0,053 mm e pH da solução final de lavagem.

Era esperada uma redução de massa da faixa granulométrica superior a 0,053 mm, estabelecida como tamanho de corte para os experimentos de adsorção, devido ao processo de agitação empregado e de possível remoção de substâncias aderidas à zeólita no estado natural. No entanto, os valores de redução observados foram considerados acima do esperado.

Tabela 13: Condições das amostras de zeólita após ativação: redução da massa da granulometria superior a 0,053 mm e pH pós enxágue.

Amostra	Solução 1M	Massa inicial	Massa final	% de redução de massa	pH
ZNaOH	NaOH	320	240	25	7,27
ZHCl	HCl	320	98	70	6,28

Fonte: Autoria própria, 2018.

A redução de 25 % da massa na ativação com NaOH pode estar relacionada à remoção do silicato e do alumínio da estrutura da zeólita, que, segundo Taffarel e Rubio (2010), resulta em uma estrutura com menor estabilidade, causada pela hidrólise de ligações Si-O-Si e Al-O-Al por íons hidroxila. Essa alteração dos aluminossilicatos é confirmada pelos resultados da análise de FRX para amostra ZNaOH, discutida na sessão 4.7.

As reduções de 70% na ativação com HCl é explicada pela corrosão e deslocamento dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ dos sítios ativos da zeólita e, principalmente, da presença de carbonatos e óxidos associados à massa de zeólita natural.

4.3 Mineralogia - DRX

A determinação mineralógica através da análise por DRX mostra que os minerais predominantes nas amostras são de duas zeólitas: a estilbita e a laumontita, conforme apresentado na Tabela 14. Os resultados mostraram uma grande variação entre as proporções destas duas zeólitas nas três amostras analisadas, como também a identificação de quartzo nas duas amostras ativadas. Tal variabilidade de composição, principalmente pela presença de quartzo, pode estar relacionada a uma falha na homogeneização da amostra principal, de onde foram separadas as amostras para ativação, ou na coleta das alíquotas das amostras dos três tipos de zeólita.

Por outro lado, deve-se considerar a constatação da ocorrência da redução da massa na faixa granulométrica de trabalho nas amostras submetidas à ativação, o que pode ter influenciado na degradação seletiva de um tipo de zeólita em relação ao

outro. Esta possibilidade não foi estudada, porém, na subseção de análise por microscopia MEV, será retomada a análise comparativa entre as amostras de zeólita.

Tabela 14: Fases minerais predominantes para cada diagrama.

Amostra	Fase	Composição padrão	Classe	%	Anexo
ZN	Estilbita	$\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{S}_{72} \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$	Zeólita	84	E (A)
	Laumontita	$\text{Ca}_{0.95}\text{K}_{0.03}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2.92}$	Zeólita	16	
ZHCl	Estilbita	$\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{S}_{72} \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$	Zeólita	49	E (B)
	Laumontita	$\text{Ca}_{0.95}\text{K}_{0.03}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2.92}$	Zeólita	45	
	Quartzo	SiO_2	Silicatos	6	
ZNaOH	Estilbita	$\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{S}_{72} \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$	Zeólita	22	E (C)
	Laumontita	$\text{Ca}_{0.95}\text{K}_{0.03}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{2.92}$	Zeólita	76	
	Quartzo	SiO_2	Silicatos	2	

Fonte: Autoria própria, 2018.

Todavia, os resultados mostram que a amostra de zeólita natural possui uma predominância de zeólita estilbita (84%), enquanto que na zeólita ZHCl há um equilíbrio entre estilbita (49%) e laumontita (46%), e na zeólita ZNaOH a laumontita é predominante (76%). No caso da ZNaOH, a redução da estilbita pode ser explicada pelo estudo de Mello (2017), em que nas zeólitas tratadas com NaOH há efeito da dessilificação com hidróxido de sódio na estrutura da zeólita e portanto, podendo alterar seletivamente a estilbita a outra fase mineral. Os difratogramas das três amostras são apresentados no anexo E.

4.4 Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho – FTIR

O espectro vibracional de uma zeólita se apresenta composto de uma série de contribuições da estrutura cristalina e dos grupos isolados como o OH^- (FUGARRO; STOLL, 2013).

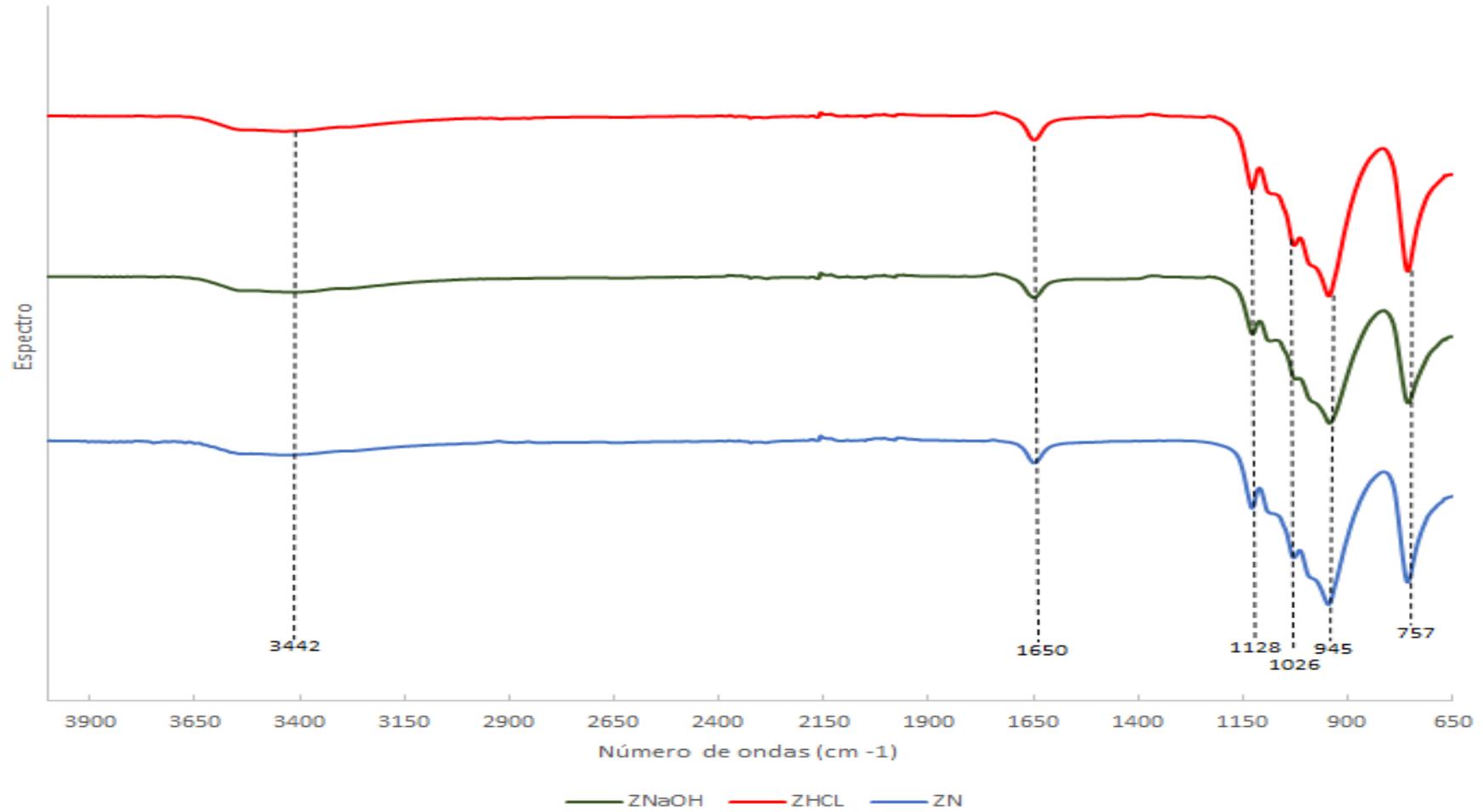
Na Figura 20, observa-se que, para as três amostras: ZN, ZNaOH e ZHCl, o pico de 3442 cm^{-1} indica uma banda larga e de baixa intensidade, atribuída a vibrações simétricas e assimétricas do grupo O-H. Isso sugere a presença de material silicato com características amorfas com alumínio hidratado, típica do modo de vibração de flexão da molécula de água em zeólitas. O pico de 1650 cm^{-1} de banda estreita

confirma a presença de água na estrutura da zeólita (PAZ et al, 2010; FREITAS, 2014; FUGARO, 2012; HILDEBRANDO, 2012; STOLL, 2013; BESSA, 2016).

Considerando-se que a região entre 1300 a 200 cm^{-1} é conhecida como região do espectro de infravermelho médio, onde se observam informações sobre a constituição das zeólitas e das vibrações fundamentais da sua estrutura. A banda 1128 cm^{-1} mostra que há vibração do estiramento assimétrico no tetraedro, o que é confirmado pela banda 1026 cm^{-1} , que indica presença de átomos de Al na forma tetraédrica na estrutura do silicato, com modo de alongamento assimétrico das ligações externas de Si-O-Al dos tetraedros de Si e Al (OJHA et al, 2004; PAZ et al, 2010; BRANCO, 2011; FREITAS, 2014; BESSA, 2016).

O pico 945 cm^{-1} indica a deformação de hidroxila ligada à camada de silício e de alumínio. Nas regiões de 820 e 650 cm^{-1} , ocorre o modo de estiramento envolvendo átomos tetraédricos que são mais sensíveis à razão Si/Al na estrutura do silicato. Esta situação é verificada na banda 757 cm^{-1} , que confirma as bandas de vibração com a formação de ligação de Si-O-Al da zeólita. A maior presença de átomos de Al tetraédricos pode levar à redução da intensidade dos picos, o que não foi observado qualitativamente nos espectros da Figura 20. (PAZ et al, 2010; FUGARO, 2012; BESSA, 2016). Na Figura 20, é apresentado o espectro com as características de zeólita, porém sem mostrar evidências que possuam diferencial entre as três amostras analisadas.

Figura 20: Espectro no infravermelho das amostras ZNaOH, ZHCl e ZN.



Fonte: Autoria própria, 2018.

4.5 Superfície Específica e Porosidade

O resultado da área de superfície específica, volume e diâmetro de poro das amostras de zeólitas (Tabela 15) mostra valores distintos para as três amostras com área superficial entre 2,2 e 5,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, para a faixa granulométrica fina retida na peneira 0,053 mm.

Tabela 15: Características físicas pelo método BET das amostras de zeólitas.

Amostra	Área superficial específica $S_{\text{BET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Volume de mesoporos ($\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de mesoporos (Å)	R^2
ZN	4,628	1,5233	227,2	0.998094
ZHCl	5,308	1.7449	197,5	0.999180
ZNaOH	2,259	0,7453	467,4	0.997100

Fonte: Autoria própria, 2018.

Nota-se um aumento da área superficial da amostra ZHCl em relação à amostra ZN, o que indica a ação do ácido clorídrico no aumento da área superficial pelo efeito de corrosão observado nas imagens de MEV (ver subseção 4.6).

No caso da amostra ZNaOH, ocorreu a redução da área superficial, o que corrobora com a observação feita por Mello (2017), em que a zeólita tratada com hidróxido de sódio apresentou redução significativa da área específica e do volume do poro, ocasionado pelo efeito da dessilificação com hidróxido de sódio na estrutura da zeólita.

Os valores encontrados para as três amostras estudadas estão próximos à área superficial de $8.62\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ obtida por Soares (2010), para zeólita estilbita proveniente da Bacia do Parnaíba, com granulometria de 0,050 mm. No entanto, também para zeólita estilbita da Bacia do Parnaíba Lins (2003) encontrou-se a área superficial de $226,80\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para uma granulometria de 0,126 mm.

O comportamento dos volumes de poros das amostras ZN, ZNaOH e ZHCl acompanhou aquele observado para a área superficial. No entanto, para o diâmetro de poros, o comportamento foi o inverso. Enquanto a amostra ZN apresentou um diâmetro médio de 227,2 Å , a amostra ZHCl mostrou uma redução no diâmetro médio

de poros para 197,5 Å, enquanto a ZNaOH quase dobrou este diâmetro, com valor de 467,4 Å. O aumento do diâmetro do poro da amostra ZNaOH, tratada com hidróxido de sódio, confirma a ação alcalina que torna a estrutura da zeólita menos estável, causada pela ação de hidrólise dos íons hidroxila nas ligações Si-O-Si, ocasionando o aumento dos mesoporos (Taffarel e Rubio, 2010).

As três amostras ZN, ZNaOH e ZHCl podem ser caracterizadas como adsorventes sólidos mesoporos, apresentando diâmetros médios de poros entre 20Å a 500Å, conforme o *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1985).

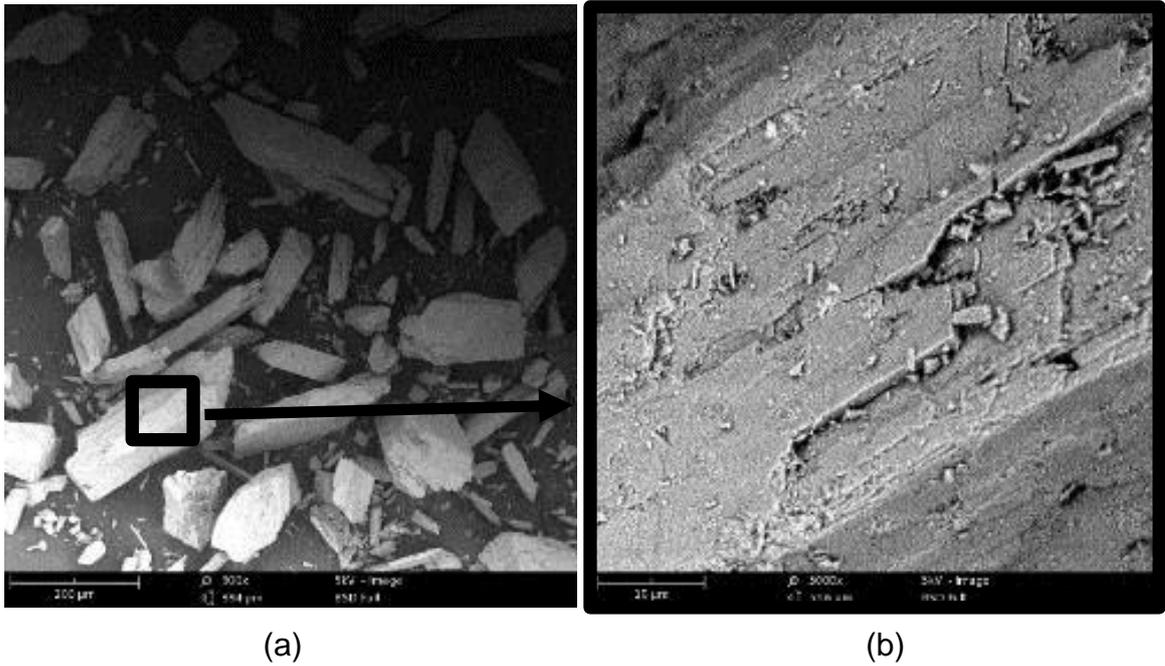
O raio iônico do cátion de amônia é 2,5 Å, muito abaixo do raio médio da porosidade das amostras de zeólitas estudadas.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A análise de MEV possibilita a visualização das características de morfologia em detalhes de micrômetros. Nas fotos das Figuras 21 (a), 22 (a) e 23 (a), em maior aumento, observam-se partículas de aproximadamente 200 µm, com aspectos semelhantes. Em maior detalhe, nas Figuras 21 (b), 22 (b) e 23 (b), visualizam-se melhor as diferenças superficiais.

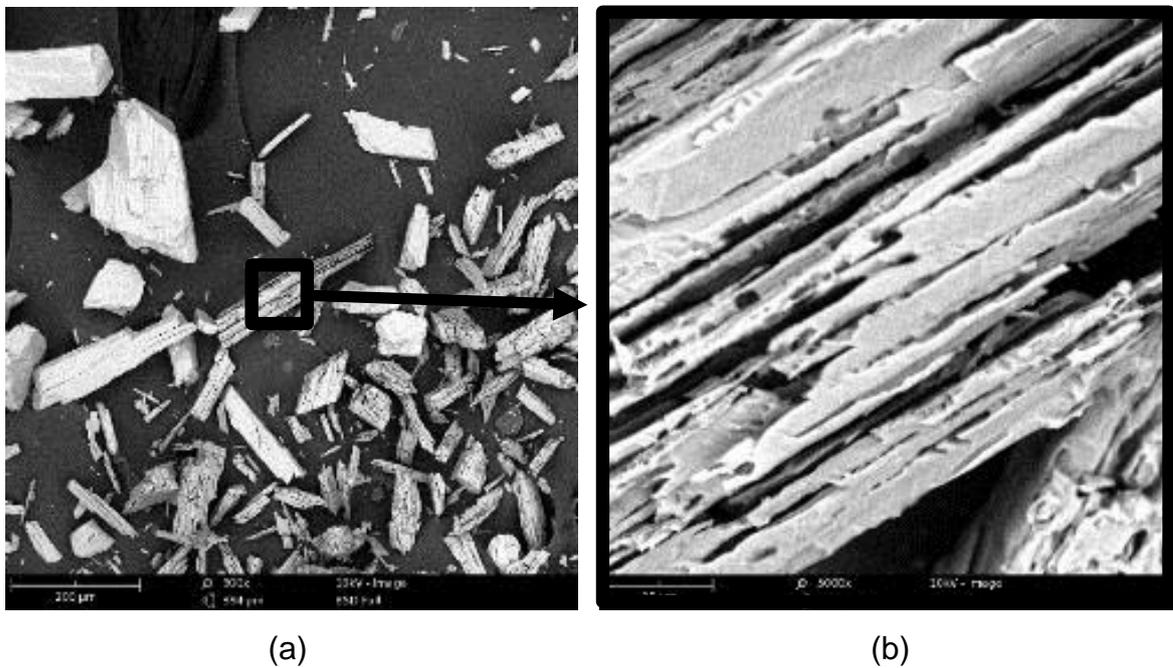
Na imagem em maior aumento, os grãos da amostra ZN mostram uma superfície com planos de clivagem e algumas microfissuras que permitem melhor acesso de íons e incremento à área superficial. Por sua vez, as duas ativações mostram distintas morfologias superficiais. A ativação por ataque ácido na amostra ZHCl resultou em um aumento do número e amplitudes das cavidades que acompanham a clivagem planar dos cristais ou grão, correspondendo a um incremento de 29,85 % na área superficial em consequência da ativação da ZNaOH (Tabela 15). Por sua vez, a ativação com hidróxido de sódio implicou a diminuição em 32,81 % da área superficial em relação à zeólita natural (ZN), claramente explicada pelo recobrimento com hidróxido de sódio nas partículas, observado na Figura 23 (b).

Figura 21: MEV da zeólita natural (ZN), aproximação: (a) 300x e (b) 5000x.



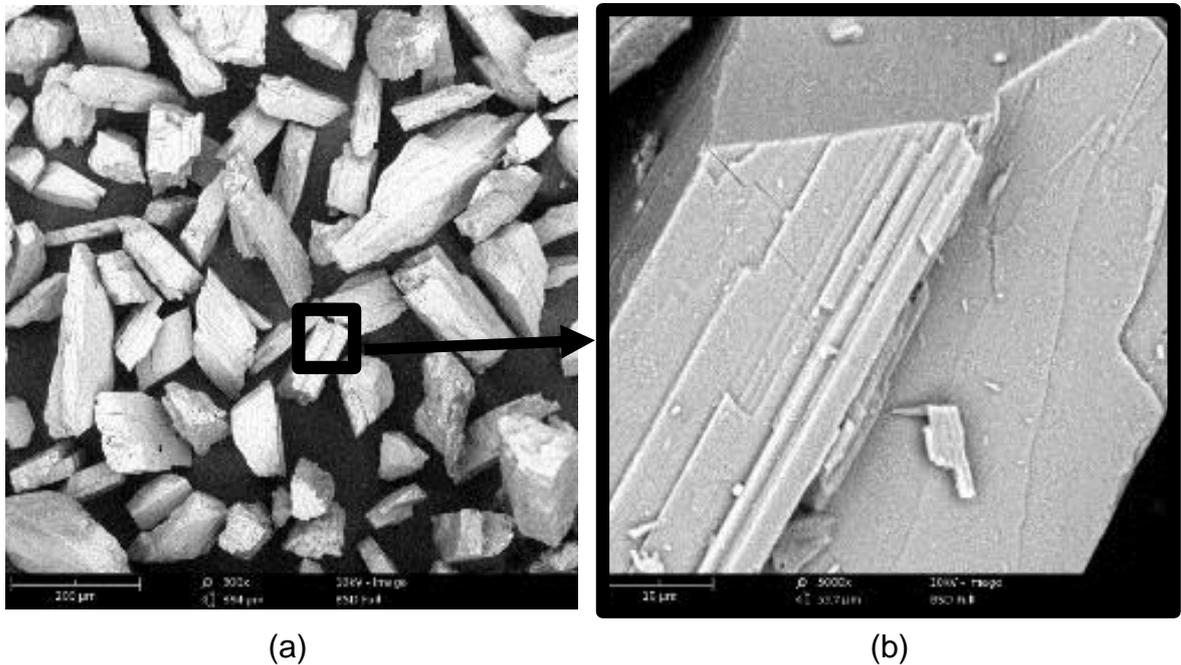
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 22: MEV da zeólita tratada quimicamente com ácido clorídrico (ZHCl) aproximação: (a) 300x e (b) 5000x.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 23: MEV da zeólita tratada quimicamente com hidróxido de sódio (ZNaOH), aproximação: (a) 300x e (b) 5000x.



Fonte: Autoria própria, 2018.

4.7 Composição química – FRX

As concentrações dos elementos predominantes nas amostras estão expressas na forma de seus óxidos simples na Tabela 16, onde são comparadas à composição de outras zeólitas, encontradas no Grupo Serra Geral (FRANK, 2008), que descreve para o Domínio 2 (Município de Morro Reuter – RS) a estilbita – Ca, laumontita e a escolicitita. A zeólita utilizada no estudo mostra-se como um mineral cálcico (FIGEIREDO, 2010), dada a expressiva concentração do óxido de cálcio (CaO) em relação ao óxido de sódio (Na₂O) e óxido de potássio (K₂O).

Os resultados mostram maior semelhança composicional entre as amostras ZN e ZHCl, indicando que a degradação e ataque na fase zeólitas pouco influenciou no balanço composicional e mineral que houve na zeólita ativada com ácido clorídrico (HCl). Esta ativação preservou mais os minerais potássicos e ferrosos, com um pequeno incremento na composição. Nota-se também que, apesar da análise mineralógica indicar a zeólita calco-sódica estilbita, os teores de sódio foram muito baixos, principalmente para a ZN e não detectado na ZHCl.

Por sua vez, a ativação com hidróxido de sódio produziu uma maior alteração de composição, principalmente no ataque à estrutura aluminossilicato da zeólita com

hidrólise do alumínio (Al) e silício (Si), o que incrementou o óxido de cálcio (CaO), que pode estar também na forma de hidróxido ou óxido junto com o sódio (Na).

A presença dos elementos como óxido de potássio (K₂O) e óxido de magnésio (MgO), ocupando sítios de troca na zeólita ou substituindo elemento como alumínio (Al), promovendo o desarranjo na estrutura tetraédrica da zeólita, pode reduzir a adsorção de cátions ou CTC (BOER, 2013; FLORES, 2016).

Tabela 16: Análise por fluorescência de raios-X das amostras ZN, ZNaOH e ZHCl em comparação com as zeólitas escolicitita, laumontita e estilbita da Região Formação Serra Geral, Domínio 2 da literatura.

Óxidos (%)	ZN	ZNaOH	ZHCl	Escolicitita	Laumontita	Estilbita - Ca
SiO₂	45,18	37,12	47,70	46,59	51,41	58,46
Al₂O₃	25,95	21,71	25,41	24,86	20,59	14,17
CaO	26,39	36,80	24,09	15,08	11,74	7,79
Na₂O	0,26	1,88	—	0,04	0,27	1,08
K₂O	0,85	0,86	1,34	<0,05	<0,05	—
MgO	0,28	0,26	—	<0,01	0,01	—
Fe₂O₃	0,66	1,04	1,15	<0,05	<0,01	—
CO₂	0,39	0,30	0,29	—	—	—
Si/Al	1,74	1,71	1,93	1,87	2,49	4,12

Fonte: Autoria própria, 2018.

Na comparação da amostra de zeólita natural ZN com os padrões, a relação tende à da escolicitita, quando se esperava um valor entre o da estilbita e o da laumontita, identificadas na análise mineralógica. A presença de minerais com alto silício (Si), presente na amostra utilizada, não pode ser descartada. Quanto à relação SiO₂/Al₂O₃, esta não teve alteração significativa para as amostras ativadas. Segundo Taffarel & Rubio, (2010) uma zeólita que possui maior quantidade de alumínio (menor razão Si/Al) proporciona o maior número de cátions de compensação e desbalanceamento de carga, possibilitando uma boa capacidade de troca catiônica.

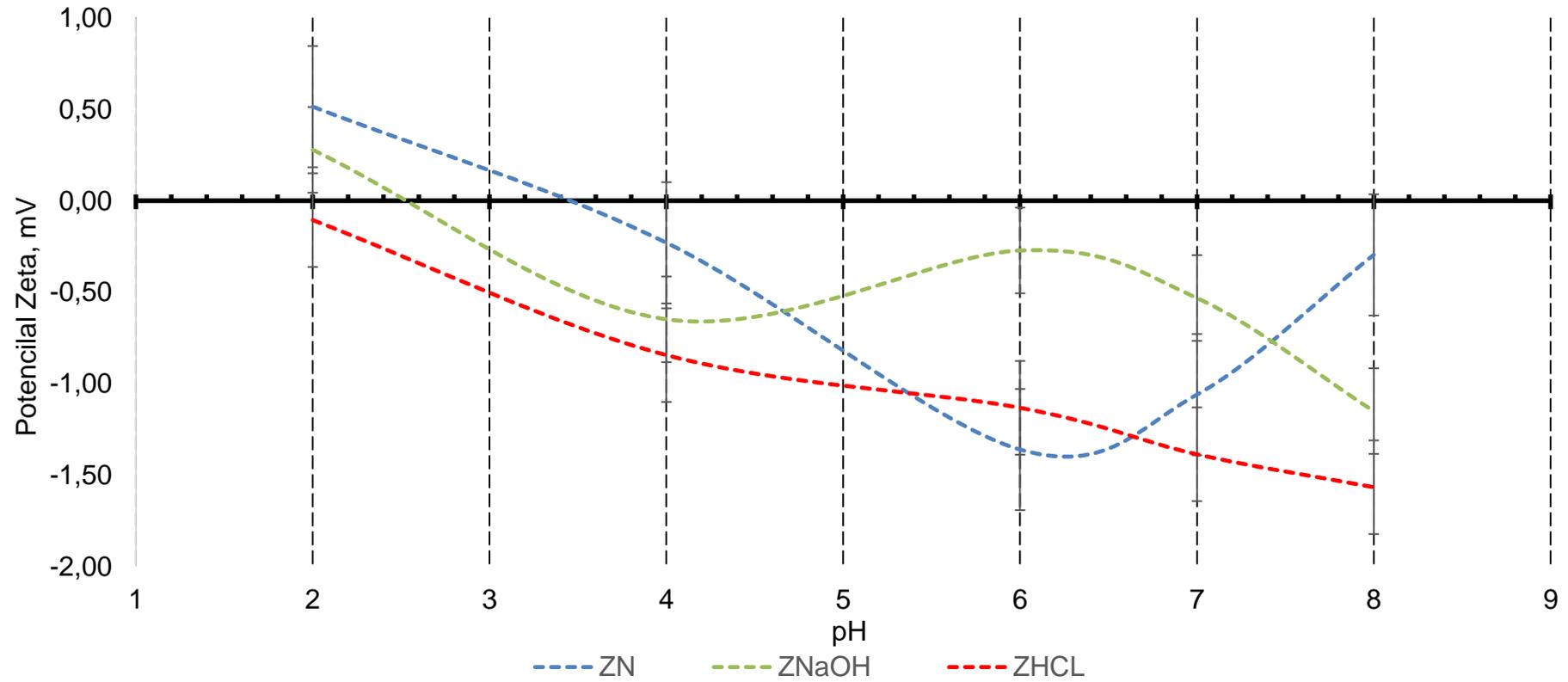
4.8 Potencial Zeta

O potencial Zeta fornece a carga superficial dos materiais particulados e sua relação com o pH do ambiente. As amostras apresentam potencial zeta de carga baixa, entre 0,51 e -1,57 mV, para adsorção de íon. Taffarel e Rubio (2010) obtiveram para toda faixa de pH potencial zeta variando de 20 a -40 mV. Nunes (2012) encontrou para o Basalto um potencial zeta de 0 a -30 mV, e Souza (2016) para zeólita natural e modificada um potencial zeta de 0 a -70 mV. A Figura 24 apresenta os valores de potencial em relação ao pH do meio para as amostras ZN, ZNaOH e ZHCl, que apresentaram um erro experimental de $\pm 0,85$ mV.

Verifica-se que as amostras ZN e ZNaOH apresentam potencial positivo em pH extremamente ácido, enquanto a amostra ZHCl mantém potencial negativo durante toda a faixa analisada. O valor em que ocorre o potencial de equilíbrio entre os limites com o OH^- e os íons H^+ (ponto de carga zero) foram medidos em pH 2,5 e 2,7 para as amostras ZNaOH e ZN.

O comportamento do potencial negativo frente ao pH foi diverso para as três amostras. A amostra ZHCl teve incremento do potencial negativo com o aumento do pH, a amostra ZN apresentou um incremento até o pH 6, com redução para meios básicos, enquanto a amostra ZNaOH apresentou os maiores potenciais em pH 4 e pH 8, possivelmente influenciado pela cristalização do precipitado observado nas imagens de MEV na sessão 4.6.

Figura 24: Potencial Zeta de partículas das amostras de zeólita em função da variação do pH (amostra = 0.22 g/l e 10^{-3} mol/L de solução de KNO_3). Erro experimental: $\pm 0,85$ mV.



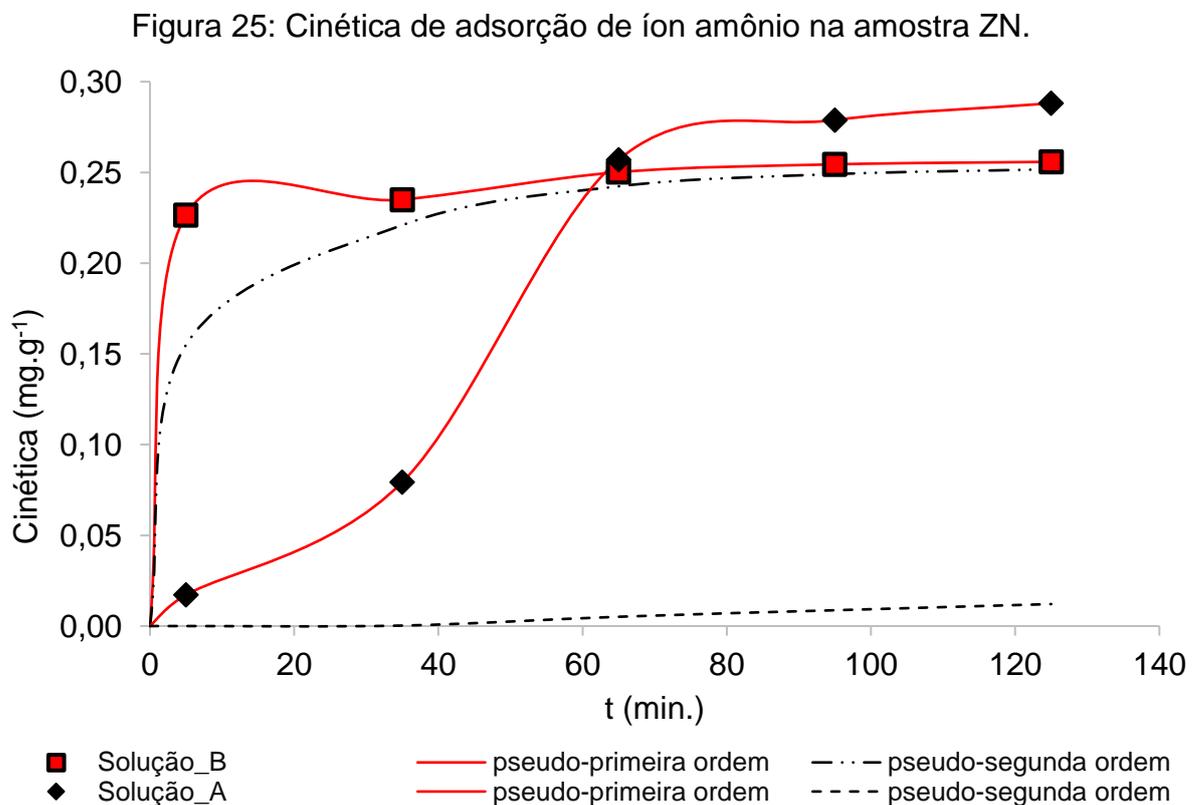
Fonte: Autoria própria, 2018.

4.9 Resultado de Adsorção de íon amônio

Os estudos de adsorção de íon amônio nas amostras ZN, ZNaOH e ZHCl contemplaram ensaios da cinética, isotermas e estudo de adsorção em soluções: Solução A - efluente tratado diluído de lixiviado de aterro sanitário e solução B - preparada com cloreto de amônio, na sessão 3.2.6.

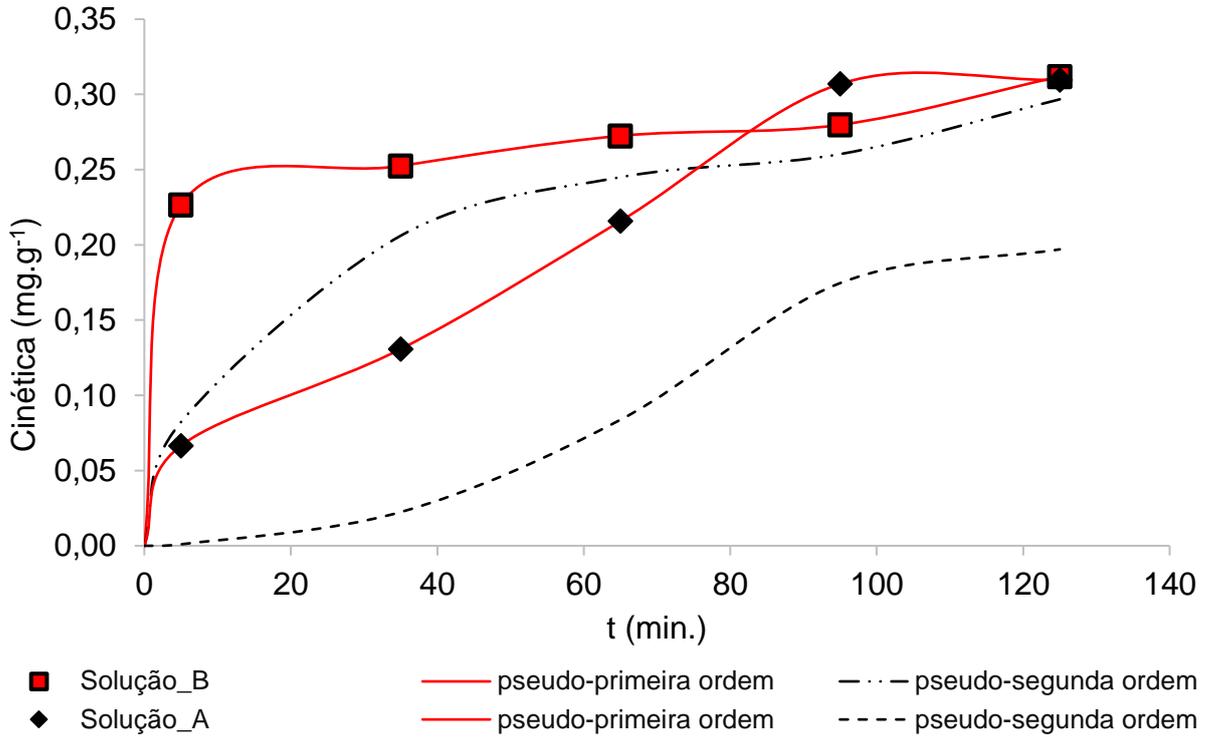
4.9.1 Cinética de adsorção.

Os resultados dos ensaios de cinética de adsorção para as amostras de zeólitas foram aplicados para os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda, descritos na subseção 2.4.4 e nos Apêndices A, B, C e D. Os comportamentos experimentais e respectivas curvas dos modelos cinéticos estão apresentados nas Figuras 25 (ZN), 26 (ZHCl) e 27 (ZNaOH). O tempo de 125 min, escolhido para o experimento, mostrou-se suficiente para que houvesse o equilíbrio químico entre a concentração dos cátions em solução e o carregamento nos sítios de adsorção das amostras de zeólita.



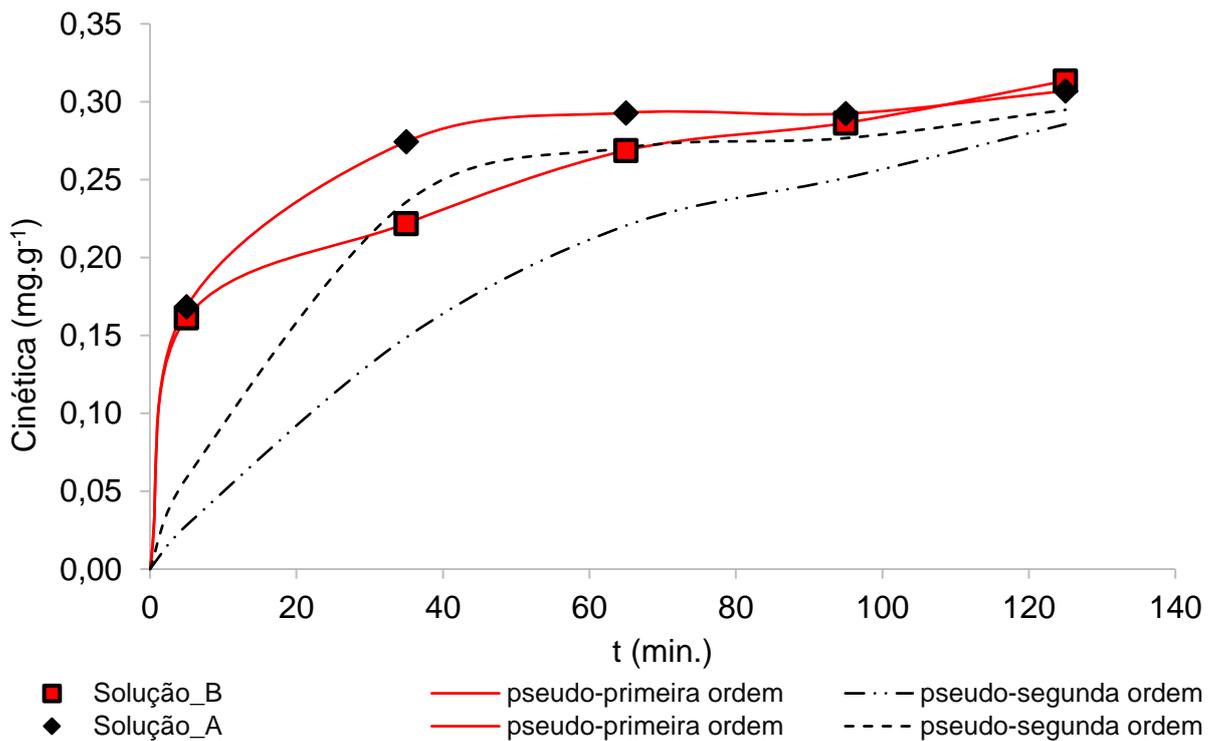
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 26: Cinética de adsorção de íon amônio na amostra ZHCL.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 27: Cinética de adsorção de íon amônio na amostra ZNaOH.



Fonte: Autoria própria, 2018.

A zeólita natural (ZN) mostrou comportamento de alta cinética para a Solução B, alcançando o equilíbrio aos 5 min de contato, com carregamento de $0,255 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto que para a solução A, o equilíbrio foi alcançado apenas aos 65 min, mas com um leve aumento no nível de adsorção de $0,288 \text{ mg.g}^{-1}$ (Figura 25).

Para as amostras ZN e ZHCl, a adsorção da solução preparada com NH_4Cl (Solução B), foi sensivelmente mais rápida que a obtida com a solução com efluente tratado (Solução A), o que pode ser atribuído à presença de outros cátions nesta solução que competiram no processo de adsorção. Ao contrário, para a amostra ZNaOH, a cinética nos primeiros 5 min. para as duas soluções se equipararam, mas com desempenho relativamente melhor para a Solução A.

O melhor ajuste dos resultados para todas as amostras e soluções foi o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, conforme pode ser visualizado nas Figuras 25, 26 e 27, e confirmado pelos valores da soma dos quadrados dos erros (SSE) da Equação 3 (Tabelas 17 e 18), ou seja, a menor diferença entre “q” experimental em relação ao “q” teórico (CARDOSO, 2010; KEHL, 2015).

Tabela 17: Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-primeira ordem: q_{t1} - quantidade de adsorbato adsorvida, K_1 - constante da taxa de primeira ordem, R^2 - coeficiente de correlação, SSE – soma dos quadrados dos erros.

Amostra	Solução	Parâmetros			
		q_{t1}	K_1	R^2	SSE
ZN	A	0,028	52,97	0,7920	0,0043
ZN	B	0,228	2,53	0,9023	0
ZHCl	A	0,076	30,17	0,9058	0,0027
ZHCl	B	0,227	5,75	0,9685	0
ZNaOH	A	0,199	9,67	0,6471	0,0026
ZNaOH	B	0,173	12,2	0,9621	0

Fonte Autoria própria, 2018.

Por sua vez, o modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou bom ajuste às três amostras para a solução B, porém, ajuste razoável para as amostras ZHCl e ZNaOH para a solução A.

O bom ajuste dos dados experimentais aos dois modelos cinéticos pode também ser atribuído à condição de baixa carga iônica de amônio (30 mg. L⁻¹) utilizada nos ensaios.

Tabela 18: Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda ordem: q_{t2} - quantidade de adsorbato adsorvida, K_2 - constante da taxa de primeira ordem, R^2 - coeficiente de correlação, SSE – soma dos quadrados dos erros.

Amostra	Solução	Parâmetros			
		q_{t2}	K_2	R^2	SSE
ZN	A	1,622	0,0012	0,1209	0,0603
ZN	B	0,259	1,91	0,9995	0,0057
ZHCl	A	0,429	0,045	0,8367	0,0243
ZHCl	B	0,313	0,503	0,9897	0,0124
ZNaOH	A	0,315	0,633	0,8367	0,0025
ZNaOH	B	0,330	0,0262	0,9875	0,0053

Fonte: Autoria própria, 2018.

Comparando os comportamentos da cinética entre as amostras, observa-se que o da amostra ZHCl foi semelhante ao da ZN, mas um pouco mais lento. Os níveis de carregamento também foram semelhantes. Já o comportamento cinético da amostra ZNaOH foi o mais lento para as três amostras. Neste caso, a cinética com a Solução A foi mais rápida do que para a Solução B e, em ambos os casos, o equilíbrio tende a se estabelecer a partir dos 125 min, com as curvas dos modelos indicando, ainda, possibilidade de carregamento nos sítios ativos da zeólita.

Os melhores resultados de cinética e nível de adsorção para as amostras ZN e ZHCl podem indicar o controle da cinética pela maior área superficial destas em relação à amostra ZNaOH (Tabela 15). Outra possibilidade para explicar a cinética

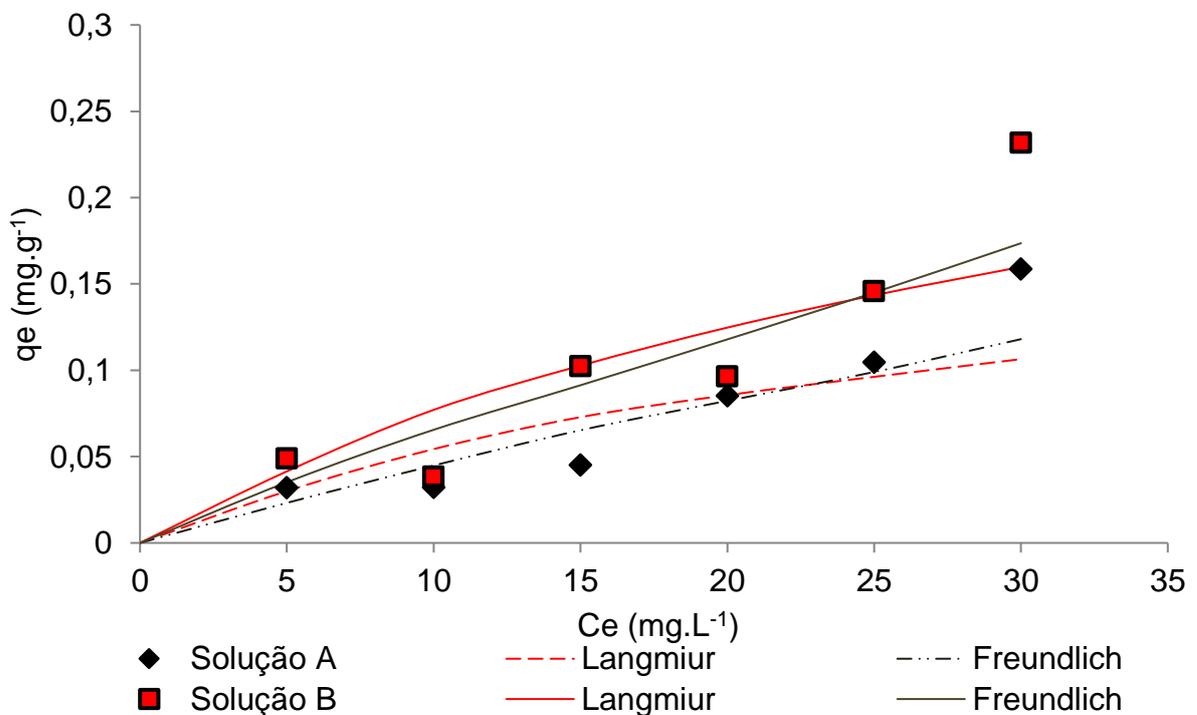
mais lenta da amostras ZNaOH é a observação em MEV (Figura 23) do recobrimento das partículas por uma película de precipitado.

4.9.2 Isoterma de adsorção

Para conhecer o comportamento da adsorção quanto à deposição dos cátions de troca nos sítios ativos das zeólitas, utilizou-se aplicação das isotermas de carregamento para os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. As Figuras 28, 29 e 30 apresentam as curvas de carregamento para uma concentração máxima de 30 mg.L^{-1} para as soluções A e B com íon amônio (NH_4^+).

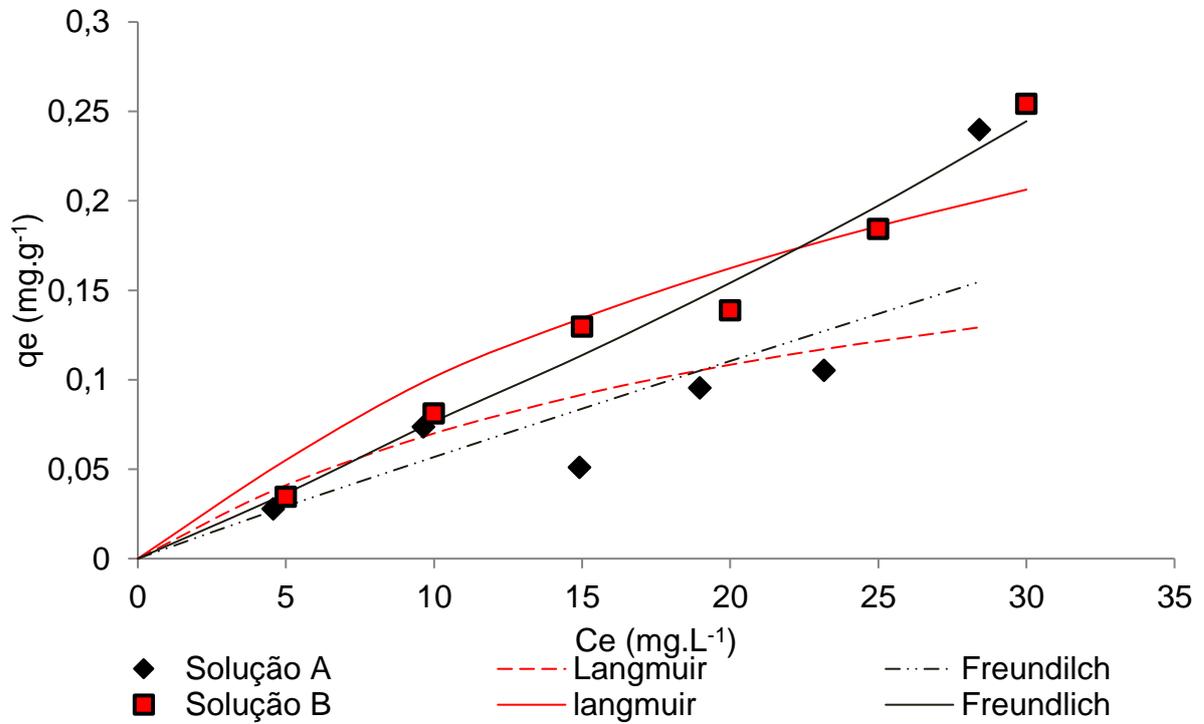
Os resultados mostram que para nenhuma das zeólitas do estudo (ZN, ZNaOH e ZHCl) foi atingido o equilíbrio de saturação dos sítios ativos. Isto indica que os resultados discutidos representam apenas uma primeira etapa de adsorção para soluções diluídas de amônio. Esta condição implica, também, um comportamento semelhante para os dois modelos.

Figura 28: Isoterma de adsorção de íon amônio para amostra ZN.



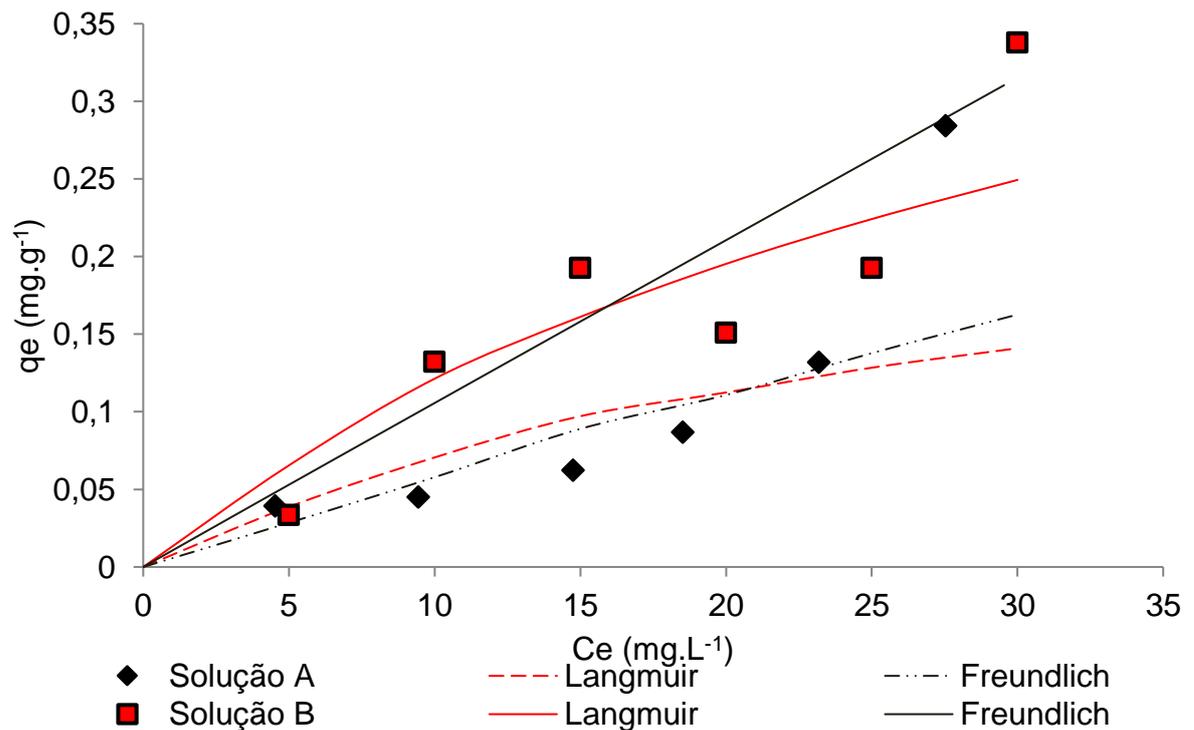
Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 29: Isoterma de adsorção de íon amônio para amostra ZHCl.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 30: Isoterma de adsorção de íon amônio para amostra ZNaOH.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Na Tabela 19 e na Tabela 20 são apresentados os valores calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich. Para a solução A na concentração de 30 mg.L⁻¹ em que foram obtidos os valores de adsorção para as amostras, ZN, 0,159 mg.g⁻¹, ZHCl, 0,240 mg.g⁻¹, e para ZNaOH, 0,284 mg.g⁻¹.

Considerando os parâmetros de ajuste das isotermas (Tabelas 19 e 20), o modelo de Freundlich obteve o melhor coeficiente de correlação (R²) em relação ao modelo de Langmuir, o que corrobora os seguintes estudos: Higarashi et al (2008) para adsorção de íon amônio de efluente suínico com zeólita clinoptilolita-mordenita; Ferreira (2014), removendo íon amônio de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário com zeólita; e de Moussavi (2011), na adsorção de íons de amônia e ácido húmico sobre a zeólita natural de águas superficiais. O melhor ajuste ao modelo de Freundlich indica que a adsorção não está restrita à adsorção em monocamada (REED e MATSUMOTO, 1993; FERREIRA, 2014).

A observação dos parâmetros do modelo de Langmuir (Tabela 19) auxilia na caracterização do comportamento de adsorção. O Fator de Separação (R_L), quando apresenta valor entre zero e um (0 < R_L < 1), indica que o cátion de troca amônio (NH₄⁺) tende a deslocar-se da fase líquida para a sólida, portanto, mostrando tendência favorável à adsorção (NASCIMENTO, 2014). Este comportamento foi observado para todas as amostras estudadas.

Tabela 19: Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir, método não linear.

Amostra	Solução	Parâmetros				
		q _{max}	K _L	R _L	R ²	SSE
ZN	A	0,208	0,0368	0,86	0,2073	0,026274
ZN	B	0,295	0,0402	0,86	0,2305	0,038120
ZHCl	A	0,240	0,0413	0,84	0,2131	0,052041
ZHCl	B	0,368	0,0432	0,85	0,3995	0,022022
ZNaOH	A	0,293	0,0336	0,87	0,1648	0,064180
ZNaOH	B	0,453	0,0415	0,86	0,2772	0,052179

Fonte: Autoria própria, 2018.

Tabela 20: Parâmetros calculados para a isoterma de Freundlich, método não linear.

Amostra	Solução	Parâmetros				
		n	1/n	K _F	R ²	SSE
ZN	A	1,12	0,8896	0,0060	0,8007	0,019405
ZN	B	1,24	0,8062	0,0113	0,7622	0,030168
ZHCl	A	1,04	0,9601	0,0062	0,7845	0,043364
ZHCl	B	1,04	0,9607	0,0095	0,9835	0,013896
ZNaOH	A	1,03	0,9653	0,0066	0,7571	0,053343
ZNaOH	B	1,00	0,9951	0,0107	0,8620	0,048638

Fonte: Autoria própria, 2018.

O modelo de Freundlich (Tabela 20), além de apresentar uma razoável correlação (R^2) e erro aceitável (SSE), indica, através do valor de “n” igual a 1 para a adsorção da amostra ZNaOH em solução B e levemente maior para os demais experimentos que a adsorção é favorável, porém com baixa interação entre adsorbato e o adsorvente. Segundo Nascimento (2014), o valor de n pode assumir valores entre 1 e 10, sendo que o valor 1 indica uma mínima interação, enquanto o valor 10 a máxima interação entre o adsorbato e o adsorvente.

4.9.3 Adsorção - Troca Catiônica

Os valores encontrados nos ensaios de cinética e de isotermas (carregamento) estão reunidos na Tabela 21, com a finalidade de avaliar o carregamento médio obtido para uma concentração de amônio a 30 mg.L^{-1} , para as soluções A e B. O melhor desempenho de carregamento em amônio, possivelmente por troca catiônica, deu-se para a amostra ativada com NaOH, apesar de ter apresentado a menor superfície específica, porém com maior diâmetro médio de mesoporos.

Tabela 21: Resultados de troca catiônica obtidos na cinética e isoterma com uso de 0,5 gramas de amostra de zeólita em concentração de 30 mg.L⁻¹ para a solução A e B com volume de 50ml e tempo de contato de 125 min.

Amostra	Adsorção	Solução A (mg.g ⁻¹)	Solução B (mg.g ⁻¹)
ZN	Cinética	0,288	0,256
	Isoterma	0,159	0,232
	Média	0,224	0,244
ZHCL	Cinética	0,310	0,312
	Isoterma	0,240	0,254
	Média	0,275	0,283
ZNaOH	Cinética	0,307	0,313
	Isoterma	0,284	0,338
	Média	0,296	0,326

Fonte: Autoria Própria, 2018.

A Tabela 22 traz a comparação entre os resultados deste estudo com outros encontrados na literatura, para 3 amostras comerciais (clinoptilolita) e uma amostra sintética. Esta comparação mostra que o nível de carregamento obtido neste estudo encontra-se bastante abaixo dos valores de carregamento encontrados na bibliografia científica. No entanto, tal comparação deve também ser relativizada, uma vez que o presente estudo utilizou somente concentrações de amônio diluídas, de 30 mg.L⁻¹.

Tabela 22: Comparação da adsorção de íon amônio.

Autor	BOER 2013	FERREIRA 2014	LINS 2008	HIGARASHI 2008	Este estudo	Este estudo
Zeólita	Na-P1	Comercial	Clinoptilolita	Clinoptilolita	ZNaOH	ZNaOH
Efluente (mg.g ⁻¹)	Ind. 22,9	Lixiviado de aterro sanitário 3,0	Lixiviado de aterro sanitário 11,0	Suinícola 0,742	Lixiviado de aterro sanitário 0,296	Cloreto de amônio 0,326

Fonte: Autoria própria, 2018.

A capacidade de troca catiônica ou adsorvente de uma zeólita está vinculada a sua espécie mineral, havendo mais de 60 minerais de zeólita, que podem ser classificadas em função do tamanho e volume de poros e pela sua natureza química, classificadas em cálcica e sódica. Segundo Mello (2010), a adsorção catiônica de uma zeólita cálcica é inferior à forma sódica. Cardoso (2016) comenta, ainda, que a baixa troca iônica de uma zeólita cálcica pode estar relacionada ao fato de o íon Ca^{2+} estar mais fortemente fixado nas cavidades estruturais da zeólita, ocasionando menor difusão deste cátion ao meio, em prejuízo à troca iônica. As amostras estudadas apresentaram uma mistura de zeólita estilbita (calco-sódica) e laumontita (cálcica) (Tabela 14), porém, para este estudo não foi identificada influência da natureza cálcica sobre o carregamento.

5 CONCLUSÕES

A caracterização da fase de minerais zeólitas utilizada neste estudo identificou várias proporções de mistura das zeólitas estilbita e laumontita. As amostras ZN, ZHCl e ZNaOH apresentaram, respectivamente, as seguintes composições: 84%, 49% e 22% de estilbita, e 16%, 45% e 76% de laumontita, além de 0%, 2% a 6% de quartzo.

As análises químicas das amostras indicaram razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,71, 1,74 e 1,93, mais próxima da razão 1,87 obtida para a zeólita escolécita (FRANK, 2008), do que para a estilbita e laumontita. As análises de FRX mostram também a característica cálcica da zeólita deste estudo.

Os resultados das medições do Potencial Zeta mostraram o caráter predominantemente negativo das zeólitas, mas com um baixo valor de carga para todo o espectro do pH.

As análises por espectroscopia de infravermelho confirmaram estrutura e ligações de aluminossilicatos.

As análises de área superficial e porosidade permitem caracterizar as amostras como mesoporosas e área superficial entre 2,2 e 5,3 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, para uma faixa granulometria fina retida na peneira de 0,053 mm.

A observação das superfícies das partículas por MEV mostra alterações significativas entre as amostras ativadas e a natural, ocorrendo uma corrosão nas amostras ZHCl e uma recobrimento por precipitado na ZNaOH.

Os ensaios de cinética de adsorção do cátion amônio obtiveram melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem com uma variação de adsorção significativa, quando comparados com o modelo de pseudo-segunda ordem para as soluções A e solução B. Os melhores resultados de cinética e nível de adsorção para as amostras ZN e ZHCl podem indicar o controle da cinética pela maior área superficial destas em relação à amostra ZNaOH. Outra possibilidade para explicar a cinética mais lenta da amostra ZNaOH é a observação em MEV do recobrimento das partículas por uma película de precipitado.

O modelo de isoterma de Freundlich apresentou o coeficiente de correlação mais elevado e uma adequação melhor aos dados experimentais em relação ao modelo de Langmuir, indicando a ocorrência de adsorção em multicamadas. A limitação dos ensaios de adsorção em soluções diluídas de amônio, para

concentrações máximas de 30 mg.g^{-1} , mostra que não foi alcançado o carregamento máximo para os dois modelos.

Os carregamentos máximos de amônio alcançados para as condições de concentração (diluída) e natureza das soluções (Soluções A e B) foram: ZN, $0,244 \text{ mg.g}^{-1}$; ZHCl, $0,283 \text{ mg.g}^{-1}$ e para ZNaOH, $0,326 \text{ mg.g}^{-1}$, sendo considerados carregamentos baixos em relação a outros estudos.

REFERÊNCIAS

- AITA, C.; GIACOMINI, D. A. Uso de Remineralizadores no processo de compostagem de dejetos líquidos de suínos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM. 3. 2016. Pelotas. **Anais...** Pelotas: Triunfal Gráfica e Editora. 2016. P. 374-386.
- AITA, C. GIACOMINI, S. J. HUBNER, A. P. Nitrificação do nitrogênio amoniacal de dejetos líquidos de suínos em solo sob sistema de plantio direto. **Revista Pesq. Agropec.** Brasília, BR, v.42, n.1, p. 95-102. 2007.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raio X. **Revista Cerâmica**, São Paulo, SP. v.48 n. 305, p. 34 – 37. 2002.
- ALLEONI, L.R.F.; DE MELLO, J.W.V.; DA ROCHA, W.S.D. XII - Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo, in: **Química e Mineralogia do Solo: Parte II – Aplicações**. Viçosa, Sociedade Brasileira dos Solos, 2009.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2013.
- ALROZI, R. ANUAR, N. S. SENUSI, F. KAMARUDDIN, M. A. Enhancement of Remazol Brilliant Blue R Adsorption Capacity by using Modified Clinoptilolite. **Journal of Energy and Environment**. Iranica, v.7 n. 2, p.129-136. 2016.
- ANTONIASSI, J. L. **A Difração de Raio X com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA. 2010**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.
- ANTHONY, J. W.; et all. Handbook of Mineralogy, v. 2, Sílica, Silicatos, Parte 1. **Mineralogical Society of America**, Chantilly, VA 20151-1110, USA. 2003.
- ANDRADE, L. KUMMER, A.C. B. FAZOLO, A. DASMACENO. S. HASAN, S. D. M. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. **Revista Eng. Agrícola**, São Paulo SP, v. 30, n. 1, p.160-167. 2010.
- ASSUNÇÃO, F. A. L. **Estudo da remoção de nitrogênio, com ênfase na volatilização de amônia, em lagoas de polimento de efluentes de reatores UASB tratando esgotos urbanos de Belo Horizonte**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestre em Saneamento) – Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 2009.
- AKGUL, M. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier. v. 267 p. 1-8, 2014.
- BABEL, S., KURNIAWAN, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials B** 97, 219–243.

BAHE, J. M. C. de F. **Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: Testes em bancada.** 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2008.

BARROS, R. M. **Tratado sobre resíduos sólidos: gestão, uso e sustentabilidade.** 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2012.

BARROS, A. C. R. de. NÓBREGA, R. Q. MEDEIROS, L. L. SILVA F. L. H. da. FERREIRA J. M. Avaliação da cinética de adsorção de furfural pelo adsorvente carvão ativado. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 12., 2018. Gramado. **Anais...** Gramado, 2018.

BASTOS, F. A. **Estudo de Remoção de Nitrogênio Amoniacal por processo de arraste com ar (airstripping) em lixiviado de Aterro.** 2011. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2011.

BERGMANN, M.; et al. Basaltos Amigdaloides à zeólitas da formação serra geral da bacia do paraná: Potencial para uso agron mico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM. 2., 2013. Poços de Caldas, Minas Gerais. **Anais...** Poços de Caldas, 2013. p. 168 – 180.

BERGMANN, M.; et al. Remineralizadores no Brasil: O trabalho da CPRM Serviço Geológico do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM. 3., 2016. Pelotas, Rio Grande do Sul. **Anais...** Pelotas, 2016. p. 71 – 90.

BERNARDI, A. C. de C.; et al. Potencial do uso de zeólitas na agropecuária. São Carlos – SP. **Revista Embrapa Pecuária Sudeste.** v. 85, n.1, p. 10-11, 2008.

BESSA, R. de A. **Síntese e caracteriza o de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas.** 2016. 65 f. Disserta o (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2016.

BECKHOFF, B.; KANNGIEBER, B.; LANGHOOF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.** 1. ed. Berlin-London: Springer, 2006.

BOEIRA, R. C.; RAIJ, B. V.; Silva A.S.; MAXIMILIANO, V. C. B. Extra o simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com soluço de cloreto de amônio. **Revista Brasileira de Ciências do Solo,** Viçosa, MG. v. 28. n. 5 p. 929-936. 2004.

BOER, S. C. de. **Adsor o de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Industriais, a partir da Síntese da Zeólita Na-P1 de Cinzas Pesadas de Carvão.** 2012. 73f. Canoas. Disserta o (Mestrado) – Centro Universitário La Salle. Canoas. 2013.

BORGES, W. A. P. **Remo o de cobre e alumínio em águas residuais de piscinas utilizando zeólita como adsorvente.** 2018. 38 f. Monografia (gradua o) -

Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Ambiental. Natal, RN, 2018.

BRANCO, P. M.; GIL, C. A. A. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul: Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas. **CPRM**. n. 05. 2. ed. Porto Alegre, 2002.

CAETANO, M. O. **Aplicação de reator de chicanas no tratamento de lixiviados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos para remoção de nitrogênio amoniacal por “stripping”**. 2009. 167f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo. 2009.

CALLISTER JR.; WILLIAM D.; REHWISH, D. G. **Materials Science and Engineering: An introduction**. United States: John Wiley & Sons, 2014.

CARDOSO, M. G. **Estudo da Adsorção do Íon Amônio Utilizando Zeólitas Naturais e Sintetizadas a Partir do Rejeito do Beneficiamento do Carvão**. 2016. 125f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente**. 2010. 164 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

CAVALCANTI, R. Zeólita, o mineral com passado, presente e futuro. **Revista TAE**. 2013. Disponível em: < <http://www.revistatae.com.br/5480-noticias>>. Acesso em: 30 jul. 2017.

COGO, J. M. **Caracterização e Funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: Estudo da Cinética e Equilíbrio do Processo**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá. 2011.

CORREIA, A. T. **Remoção de Cobre e Zinco em Zeólitas Naturais**. 2007. 58 f. Dissertação (Mestrado em ciências do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina. Lages. 2007.

COUTO, R. S. de P. **Estudo preliminar da determinação de amônio por cromatografia de íons e sua remoção em lixiviados de resíduos sólidos utilizando argilas**. 2011. 85f. Dissertação (Mestrado). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Mapa geológico do Rio Grande do Sul**. CPRM/MME, 2008.

CUNHA, D. A. da S.; et al. Aplicações de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para caracterização de complexos. In: ENEPE –

UFGD; EPEX UEMS. 8.; 5., 2014. Mato Grosso do Sul. **Anais...** Mato Grosso do Sul, 2014.

CRAESMEYER, G. R. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética.** 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado Ciências na área de tecnologia nuclear) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

DENIZ, D.T.L. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita.** 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília. Brasília. 2010.

DIAS, N. C. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em coluna de leito fixo com vermiculita expandida.** 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2013.

DRESCH, I. C. C. **Caracterização das propriedades macroscópicas de zeolitas na região entre os municípios de Picada Café e Morro Reuter – RS.** 2010. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo. 2010.

FERNANDES, D. da S. M. **Catalisadores sólidos superácidos à base de sílica-alumina, zeólita HY e óxido de cério (IV) sulfatado para produção de biodiesel.** 2018. 77 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras. 2018.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos-SP por meio da caracterização físico-química.** 2010. 134 f. Dissertação (Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo. São Carlos. 2010.

FERREIRA, P. A. S. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção.** 2014. 145 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2014.

FIGUEIREDO, R. dos S. F. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólitas sintéticas.** 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2014.

FIGUEIREDO, G. P de. **Propriedades físico-químicas de argilas e de zeólitas do estado do maranhão.** 2010. 144 f Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão. São Luiz. 2010.

FLORES, C.G.; SCHNEIDER, H.; FERRET, L.S.; MARCÍLIO, N.R. Caracterização de zeólitas potássicas obtidas a partir da cinza de carvão da Mina do Leão (RS).In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE. 5., 2016. Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: UCS, 2016. p. 1 – 8.

FONSECA F. H. D. da; LOPES, G. A. de C. Avanço em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raio X. **Revista Estação Científica** (UNIFAPA), Macapá, AP, v. 3 n. 1, p. 31-45, 2013.

FOUST, A. S.; et.al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro – RJ: Ed LTC, 1982.

FRANK, H. T. **Gênese e padrões de minerais secundários na Formação Serra Geral** (Bacia do Paraná). 2008. 322 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.

FIALHO, F. L. VALDUGA, D. M. **Determinação da adsorção de compostos nitrogênio amoniacal em agregado de rocha contendo zeólita para o tratamento de efluente**. In: SEFIC 2017. Canoas. 2017. Anais... Canoas. Universidade Lasalle. 2017. p. 1.

FURTADO, B. P. **Validação do parâmetro nitrogênio amoniacal para desenvolvimento de metodologia por cromatografia iônica**. 2012. 37 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.

FREITAS, R. P. de. **Aplicações de técnicas nucleares e espectroscopia molecular em arqueometria**. 2014. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2014.

FREITAS, C. M. A. da, S. **Catálise mono e bimetálica: uma via alternativa sustentável no tratamento de efluentes**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Técnicas de caracterização e análise química) – Universidade do Minho. Portugal. 2014.

GIORDANO, G. BARBOSA, F. CARVALHO, R. J. Processo físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos: Série Temática, **Tecnologias Ambientais**. 1. ed. Rio de Janeiro. RJ: COAMB / FEN / UERJ. v. 4. 178p. 2011.

GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. **Revista Eur. J. Mineral**. Modena. It., v. 1. p.479 – 487, 1989.

GOMES, L. P. **Estudo de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. 1. ed. Rio de Janeiro RJ: Thex. 2009.

GOMES, D. A. de A. **Adsorção de N-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre materiais microporosos**. 2014. 153 f. Tese (Doutorado Eng. Química) – Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2014.

HAHN, C. L., MOURA, J.F., SANTOS, A. V., ALVES, P. S. Avaliação da utilização da zeólita natural como material filtrante no tratamento de um efluente de uma indústria de plásticos. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 23, 2018. Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu. PR, 2018. P. 1140-1151.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ A.; MATTEI, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolas pré-tratados. **Revista Química Nova**, v. 31, n. 5, p.1156-1160. 2008.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente**. 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.

HUBNER, P.; et al. Estudo da adsorção de íons prata em zeólita clinoptilolita. In: 6° CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA PARA O MEIO AMBIENTE, 6., 2018. Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves. UCS, 2018. p. 1-8.

HOEHNE, L. SANTOS, F. STULP, S. TISCHER, J. S. SCHNEIDER, F. A. Avaliação das técnicas de determinação de nitrogênio por cromatografia iônica (IC) e por teor de nitrogênio total (TN) por quimiluminescência. **Revista Tecnológica**, Santa Cruz do Sul RS, v. 20, n. 1, p. 09-13. 2015.

INÁCIO, T. D. **Estudo Sobre Zeólitas 4A de Liberação Lenta de Nutrientes**. Porto Alegre. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

ISIDORO, J. de C. **Síntese e Caracterização de Zeólita Pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.

IUPAC RECOMMENDATIONS. Pure and Applied. **Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619. 1985.

JORGENSEN ,T.C.; WEATHERLEY, L.R. 2003. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. **Water Research**. v. 37 n. 8. p.1723–1728. 2003.

JUCHEM, L. P. **Mineralogia, Geologia e Gênese dos depósitos de ametista da região do alto Uruguai, Rio Grande do Sul**. 1999. 239 f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.

JUSTO, A. P.; et all. Identificação de minerais do grupo das zeólitas por espectroscopia de reflectância, para aplicação como remineralizadores de solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2., 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: Petrobras: Embrapa, 2013. p. 1-6.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2012.

KRAGOVIĆ, M.; et al. Natural and Modified Zeolite—Alginate Composites. Application for Removal of Heavy Metal Cations from Contaminated Water Solutions. **Minerals**, Suíça, v. 8, n.11, p. 1-16. 2018.

KEHL, C. C. P. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**. 2015. 43 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2015.

KLEIN, A. C. **Cromatografia iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos**. 2010. 46 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Geração e Características do lixiviado. In: GOME, L., P. (coord.) et al. Resíduos Sólidos. **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de lixiviados de Aterros Sanitários para as condições brasileiras**. PROSAB5. Rio de Janeiro. ABES.2009.

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

LIMA, R. C. **Zeólita mordenita: um estudo sobre a formação e o tamanho dos cristais**. 2018. 237 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2018.

LINS, C. M. M. S.; ALVES, M. C. M.; CAMPOS, J. C.; SILVA, F. M. S.; JUCÁ, J. F. T.; LINS, E. A. SILVA. M. Removal of ammonia nitrogen from leachate of Muribeca municipal solid waste landfill, Pernambuco, Brazil, using natural zeolite as part of a biochemical system. **J. Environ. Sci. Health, USA**, v. 50, n. 9. p. 980–988. 2015.

LINS, F. A. **Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica**. 2003. 136 f. Dissertação (Mestrado Eng. Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2003.

LEAL, P. G. Efeito da modificação química da zeólita natural estilbita na remoção de metais pesados presentes em águas residuárias. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA. 2015. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro. CETEM. 2015. p. 97-108.

LOBO, R. J. B. **Identificação e uso potencial de zeólitas de rochas da formação serra geral (K INF.) da região da Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil**. 2013. 70f. Trabalho de Conclusão do Curso (Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2013.

LUZ, A. B. da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, RJ, v. 68. p. 3-42.1995.

MACHADO, G. B. **Portal De Resíduos Sólidos, Lixo e Rejeito**. Disponível em: <www.portalresiduossolidos.com/lixo-e-rejeito>. Acesso em: 11 abr. 2017.

MACHADO, G. B. **Portal Resíduo Sólido, Tratamento de Resíduos Sólidos**. Disponível em: < <http://www.portalresiduossolidos.com/tratamento-de-residuos-solidos/>>. Acesso em: 19, abr. 2017.

MAURICIO, R. G. **Tratamento de lixiviado de Aterro Sanitário utilizando processos de separação de membranas e zeólita natural**. 2014. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. 2014.

MARKOU, G.; VANDAMME, D.; MUYLEAERT, K. Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *arthrospira platensis*. **Bioresource Technology**, vol. 155, p. 373-378. March 2014.

MARRA, A. B.; ZAGONEL, G. D.; BERNARDES, A. M. Diagnóstico da Disposição final de resíduos sólidos urbanos gerados no estado do Rio Grande do Sul – 2014 e 2015. In: FORUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS – RESÍDUOS SÓLIDOS E MUDANÇAS CLIMÁTICAS. 7., 2016. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Venturi. 2016. p. 1-10.

MARRA, A. B. **Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil e em Portugal: Análise dos Planos de Resíduos Sólidos e da Disposição Ambientamente Adequada**. 2016. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

MENDES, E. **Modelagem cinética da adsorção e da dessorção de íons zinco por micropartículas de vidro ricas em sódio no desenvolvimento de aluminossilicatos antimicrobianos atóxicos**. 2016. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2016.

METCALF EDDY. **Engenharia de Águas Residuais: Tratamento e Reutilização**. 4. Ed. McGraw-Hill, Nova Iorque. 2003.

MELLO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2009.

MELLO, J. H. dos Santos. AQUINO, A. FONTOURA, L. A. M. SOUZA, Guilherme de. SOUZA, M.O. de. MARCILIO, N. R. Avaliação de rotas para criação de mesoporosidade em zeólitas para aplicação em processos catalíticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5., 2017, Criciúma - SC. **Anais...** Criciúma: CBCM, 2017. p. 1-12. 2017.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de zeólitas por dessaluminização para desidratação de álcoois**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Distrito Federal. Brasília. 2013.

MONTEIRO, L. R. GONÇALVES, C. COTRIM, M. B. PORFÍRIO, D. M. PIRES, M. A. F. Caracterização iônica de águas salinas e salobras por cromatografia de íons. In:

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA. 5., 2011. Santos, São Paulo. **Anais...**São Paulo: CNEN/Ipen, 2011. p. 1-5. 2011.

MORAES, W. de A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada.** 2007. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2007.

MOURA, A. G. **“Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários”.** Rio de Janeiro, 2008. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ 2008.

NASCIMENTO, R. F. de.; et al. **Adsorção:** aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2014.

NASCIMENTO, T. G. V do. **Apliação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluentes de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea.** 2017. 45 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Federal de São João Del-Rei. Ouro Branco. 2017.

NEOLAKA, Y. A. B.; et al, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Acid Activated of Natural Zeolite Collected from Ende-Flores, **Rasayan J. Chem.** Indonésia., v. 10, n. 2. p. 606 – 612. 2017.

NGAPA, Y. D. SUGIARTI, S. ABIDIN, Z. Hydrothermal transformation of natural zeolite from Ende-NTT and its application as adsorbent of cationic dye. **Indones. J. Chem.** Indonésia. v.16. n. 2. p.138-143. 2016.

NUNES, J. M. G. **Caracterização de resíduos e produtos da britagem de rochas basálticas e avaliação da aplicação na rochagem.** 2012. 94f. Dissertação (Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) – Universidade La Salle. Canoas. 2012.

OLIVEIRA, A. M. de. **Decomposição de NO em Cobre Suportado sobre Zeólitas.** 2002. 96 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

OLIVEIRA. C. da R. **Adsorção-Remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada.** 2006. 161 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2006.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações.** 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2013.

OLIVEIRA, F. M. de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso.** 2016. 163 f. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade de Goiás. Catalão.2016.

OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Material Sciences**, Índia. v. 27, n. 6. p. 555-564. 2004.

PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P; SALIM, H.; BARROS, F. S; HAIN, P. G. Aplicação de zeólita natural como fertilizante de liberação lenta.

Comunicação Técnica – CETEM, Rio de Janeiro, RJ, v. 1, p. 259-266, 2004.

PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P; SALIM, H.; BARROS, F. S; HAIN, P. G. Avaliação agrônômica de substratos contendo zeólita enriquecida com nitrogênio, fósforo e potássio. **Comunicação Técnica elaborada para o Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da EMBRAPA Solos**, Rio de Janeiro, RJ, n. 57, p. 5-28, 2004.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156 f.

Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

PAPROCKI, A. HAMMERSCHMIT, M. E. AZEVEDO, C. M. N. & PIRES, M. Otimização de uma metodologia para a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) de zeólitas. In. ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA. 23., 2009. Gramado. **Anais...** Gramado: UFRGS. 2009. p. 165.

PICCOLI, R.; et al. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006. Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** Foz do Iguaçu. 2006. v.17. p.289-300. 2006.

POVINELLI, A. P. R. **Otimização da síntese das zeólitas NaA e NaX utilizando radiação de micro-ondas para aplicação como agentes hemostáticos coagulantes**. 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto. 2017.

PAZ, S. P. A. da. ANGÉLICA, R. S. NEVES, R. de F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Revista Química Nova**, v. 33, n. 3. 579-583. 2010.

RANGABHASHIYAM, S.; et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1. p. 398-414, 2014.

REIS, D. C. N. da S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico**. 2013. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização), Instituto de Tecnologia em Fármacos – FIOCRUZ. Rio de Janeiro. 2013.

REIS, F. D., LEAO, V. A., CUNHA, E. C. da. Caracterização tecnológica de uma zeólita exaurida, para remoção de íons Mn^{2+} . **Tecnol. Metal. Mater. Miner.** São Paulo. v. 15, n. 2, p. 122-128, abr.-jun. 2018.

REZENDE, N. G. A. da M. ; MONTE, M. B. M. Zeólitas Naturais. **Revista Rochas e Minerais Industriais**, Rio de Janeiro, RJ: CETEM. 2. ed. p. 889 – 915. 2005.

RIBEIRO, K. D. F. Tratamento de efluentes galvânicos utilizando zeólitas natural e sintética. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica. 45., 2001, Florianópolis, Santa Catarina. **Anais...** Florianópolis, Santa Catarina, 2001. p. 1-13. 2001.

REED B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. **Separ. Sc. and Tec.**, v. 28, n. 13 e 14, p. 2179 - 2195, 1993.

SÁ, L. F. de, JUCÁ, J. F. T., SOBRINHO, M. A. da M. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário usando destilador solar. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v. 7, n. 1, p. 204-217. Mar. 2012.

SANTANA, M. de F. S. de.; et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande. SP, v.14, n.3, p.261-273, 2012.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparação e caracterização de Materiais Mesoporosos tipo Si-Mcm-41 e Al-Mcm-41. **Perspectiva**, Erechim, RS, v. 34, n. 127, p. 99-104, 2010.

SILVA, F. R. A. da. **Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado Sistema de Gestão) - Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2005.

SILVA, A. S. Avaliação do potencial tóxico dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Campina Grande-PB. **Revista Matéria**, Campina Grande, PB, v. 20, n. 4, p. 840-851, 2015.

SILVA, C. E. da. BEAL, L. L. Lagoas aeradas facultativas aplicadas ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. In: FORUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. 9., 2018. Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Venturi, 2018. p. 1-6.

SILVA, C. E. da. GIROTTO, H. VARELLA, T. BEAL, L. L. Coagulação, Flocculação e decantação de lixiviado de resíduos sólidos urbanos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE. 6., Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: FIEMA, 2018. p. 1-7.

SILVA, A. M. **Caracterização química e mineralógica de zeólitas naturais com potencial para aplicação em tratamento de efluentes**. 2016. 42 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2016.

SOUZA, V. C de. VINACHES, P. EUSTÁQUIO, H. M. B. Caracterização de zeólitas clinoptilolita destinadas à remediações de efluentes com presença de metais In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 11., Sergipe. 2016. **Anais...** Sergipe. SE: ABEQ, 2016. p. 2-17. 2016.

SOUZA, R. S. CHAVES, L. H. G. FERNANDES, J. D. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da Adsorção de zinco em solos do Estado do Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, Pernambuco, v. 2, n. 2. p. 123-127, 2007.

SOARES, F.S. C. **Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais**. 2010. 196 f Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2010.

SOLTANI, R. D. C.; SAFARI, M.; REZAEI, A.; GODINI, H. Application of a Compound Containing Silica for Removing Ammonium in Aqueous Media. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 1. p.104 – 113, 2015.

SOUTO, G. D. de B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“atripping”)**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009.

STOLL, G. C. **Estudo de Processos de Sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água**. 2013. 48 f. Trabalho de Conclusão do Curso de (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2013.

TAFFAREL, Silvio R. RUBIO, Jorge. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. Porto Alegre. **Minerals Engineering**, n. 23, p. 771–779, 2010.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. Porto Alegre. **Minerals Engineering**, n. 23. p. 1131–1138, 2010.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Porto Alegre. **Minerals Engineering**, n. 22, p. 336–343, 2009.

TAKI, P. K. F. **Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de efluente gerado no processamento do couro**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina. 2015.

TASCA, K. R. **Estudo da Dinâmica de Sistemas da Matéria Condensada por Difração de Raios X Resolvida no Tempo**. Campinas. 2017. 127 f. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2017.

WASEM, A.; BOER, S.A.; SABEDOT, S.; CUNHA, A. C. B. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 193 – 202, 2015.

WASEM, A. **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de efluentes utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Avaliação de impactos ambientais em mineração) - Centro Universitário La Salle. Canoas. 2012.

WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKEET, J. **Química Inorgânica**. 6. ed. Porto Alegre. Bookman. 2017.

ZANIN, T. L. **Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com Zeólita de cinzas de carvão mineral**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011.

ZAZERI, G. **Síntese de zeólita Mordenita (MOR) utilizando radiação de micro-ondas e sua aplicação como potencial agente hemostático coagulante**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestre em Biofísica Molecular) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto. 2017.

ZEN, B. P. **Síntese de Zeólita a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

ZHANG, B.; ZHANG, Z. & WANG, C.; WU, D.; HE, S.; KONG, H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. **Journal of Environmental Sciences**, n. 19, p. 540-543. 2007.

APÊNDICE A – Cinética – Solução A

Amostra	N°	Tempo (min.)	Padrão inicial (mg.L-1)	1° Ensaio adsorção (mg.L-1)	o (mg.L-1)	Réplica adsorção (mg.L-1)	o (mg.L-1)	1° Ensaio resultado (mg.g-1)	Replica resultado (mg.g-1)	Média ensaio (mg.g-1)	Desvio padrão (mg.g-1)	Erro padrão (mg.g-1)
ZN	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	5	30,410	30,264	0,146	30,212	0,198	0,015	0,020	0,017	0,004	0,003
	3	35	30,410	29,729	0,681	29,505	0,905	0,068	0,091	0,079	0,016	0,011
	4	65	30,410	27,865	2,545	27,821	2,589	0,255	0,259	0,257	0,003	0,002
	5	95	30,410	27,7	2,710	27,549	2,861	0,271	0,286	0,279	0,011	0,007
	6	125	30,410	27,725	2,685	27,339	3,071	0,269	0,307	0,288	0,027	0,019
ZNaOH	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	8	5	30,410	28,351	2,059	29,104	1,306	0,206	0,131	0,168	0,053	0,037
	9	35	30,410	28,165	2,245	27,176	3,234	0,224	0,324	0,274	0,071	0,050
	10	65	30,410	27,562	2,848	27,407	3,003	0,285	0,301	0,293	0,012	0,008
	11	95	30,410	27,61	2,800	27,370	3,040	0,280	0,305	0,292	0,018	0,013
	12	125	30,410	27,275	3,135	27,413	2,997	0,313	0,301	0,307	0,009	0,006
ZHCL	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	14	5	30,410	29,404	1,006	30,083	0,327	0,100	0,033	0,067	0,048	0,034
	15	35	30,410	28,79	1,620	29,413	0,997	0,162	0,100	0,131	0,044	0,031
	16	65	30,410	29,204	1,206	27,304	3,106	0,120	0,311	0,216	0,135	0,095
	17	95	30,410	27,023	3,387	27,655	2,755	0,338	0,276	0,307	0,044	0,031
	18	125	30,410	27,087	3,323	27,539	2,871	0,331	0,288	0,310	0,031	0,022

APÊNDICE B – Cinética – Solução B

Amostra	Nº	Tempo (min.)	Padrão inicial (mg.L-1)	1º Ensaio adsorção (mg.L-1)	Réplica adsorção (mg.L-1)	1º Ensaio resultado (mg.g-1)	Réplica Resultado (mg.g-1)	Média ensaio (mg.g-1)	Desvio Padrão (mg.g-1)	Erro padrão (mg.g-1)
ZN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1	5	27,532	25,591	24,942	0,194	0,259	0,226	0,046	0,032
	3	35	27,532	25,673	24,690	0,186	0,284	0,235	0,069	0,049
	2	65	27,532	25,249	24,811	0,228	0,272	0,250	0,031	0,022
	4	95	27,532	25,241	24,733	0,229	0,280	0,254	0,036	0,025
	5	125	27,532	25,321	24,625	0,221	0,291	0,256	0,049	0,035
ZNaOH	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	7	5	27,532	26,355	25,465	0,117	0,206	0,161	0,063	0,044
	8	35	27,532	25,573	25,027	0,195	0,249	0,222	0,038	0,027
	9	65	27,532	25,232	24,426	0,229	0,309	0,269	0,057	0,040
	10	95	27,532	24,825	24,477	0,269	0,304	0,286	0,024	0,017
	11	125	27,532	24,581	24,178	0,293	0,333	0,313	0,028	0,020
ZHCL	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	13	5	27,532	25,748	24,713	0,176	0,277	0,227	0,072	0,051
	16	35	27,532	24,801	25,133	0,269	0,236	0,252	0,023	0,016
	15	65	27,532	24,822	24,705	0,267	0,278	0,272	0,008	0,006
	17	95	27,532	24,691	24,687	0,280	0,280	0,280	0,000	0,000
	14	125	27,532	24,74	23,986	0,275	0,349	0,312	0,052	0,037

APÊNDICE C – Isoterma – Solução A

Tipo de amostra	1º Ensaio								Réplica							
	Padrão		Massa Zeólita	Solução de íon amônio	Concentração inicial de íon amônio	Concentração final de íon amônio	Resultado adsorção de íon amônio	Massa Zeólita	Solução de íon amônio	Volume Solução	Concentração inicial de íon amônio	Concentração final de íon amônio	Resultado adsorção de íon amônio	Média		
	Nº	mg.L-1	gramas	ml	pH	mg/L	mg/L	mg/g	gramas	ml	pH	litros	mg/L	mg/L	mg/g	mg/g
	0	0	0	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
ZN	1	5	0,5024	50,1731	7,1	4,9080	4,5810	0,033	0,5087	50,2191	7,1	0,05022	4,9080	4,5910	0,031	0,032
	2	10	0,5079	50,0809	7,1	9,9545	9,6320	0,032	0,5073	50,6420	7,1	0,05064	9,9545	9,6310	0,032	0,032
	3	15	0,5096	50,7893	7,1	15,2385	14,8880	0,035	0,5038	50,2568	7,1	0,05026	15,2385	14,6850	0,055	0,045
	4	20	0,5088	50,4168	7,0	19,6430	18,5100	0,112	0,5081	50,6507	7,1	0,05065	19,6430	19,0590	0,058	0,085
	5	25	0,5065	50,9725	7,1	24,4805	23,4090	0,108	0,5036	50,0281	7,1	0,05003	24,4805	23,4600	0,101	0,105
	6	30	0,5090	50,0371	7,0	30,2390	28,7010	0,151	0,5064	50,6137	7,2	0,05061	30,2390	28,5800	0,166	0,159
	7	0	0	0		0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
ZHCl	8	5	0,5030	50,2162	7,1	4,9080	4,6860	0,022	0,5050	50,6767	7,1	0,05068	4,9080	4,5730	0,034	0,028
	9	10	0,5087	50,6211	7,1	9,9545	8,7840	0,116	0,5019	50,3108	7,0	0,05031	9,9545	9,6440	0,031	0,074
	10	15	0,5044	50,8185	7,1	15,2385	14,5440	0,070	0,5095	50,3813	7,0	0,05038	15,2385	14,9140	0,032	0,051
	11	20	0,5046	50,0389	7,1	19,6430	18,3870	0,125	0,5079	50,0767	7,0	0,05008	19,6430	18,9700	0,066	0,095
	12	25	0,5088	50,2121	7,0	24,4805	23,6860	0,078	0,5036	50,6003	7,1	0,05060	24,4805	23,1630	0,132	0,105
	13	30	0,5051	50,9593	7,1	30,2390	27,2750	0,299	0,5094	50,4474	7,1	0,05045	30,2390	28,4130	0,181	0,240
	14	0	0	0		0	0	0	0	0,0	0	0	0	0	0	0
ZNaOH	15	5	0,5092	50,2607	7,0	4,9080	4,4890	0,041	0,5071	50,1630	7,0	0,05016	4,9080	4,5290	0,037	0,039
	16	10	0,5088	50,0712	7,1	9,9545	9,5570	0,039	0,5049	50,0465	7,1	0,05005	9,9545	9,4360	0,051	0,045
	17	15	0,5050	50,3015	7,0	15,2385	14,4820	0,075	0,5046	50,8336	7,1	0,05083	15,2385	14,7460	0,050	0,062
	18	20	0,5086	50,1494	7,0	19,6430	19,0300	0,060	0,5007	50,1998	7,0	0,05020	19,6430	18,5110	0,113	0,087
	19	25	0,5016	50,1497	7,1	24,4805	23,1290	0,135	0,5059	50,3678	7,0	0,05037	24,4805	23,1870	0,129	0,132
	20	30	0,5001	50,2847	7,0	30,2390	27,2750	0,298	0,5004	50,2036	7,1	0,05020	30,2390	27,5390	0,271	0,284

APÊNDICE D – Isoterma – Solução B

Tipo de amostra	Nº	Padrão	Massa Zeólita	Solução de ion amônio	pH	Concentração inicial de ion amônio	Concentração final de ion amônio	Resultado adsorção de ion amônio
		mg.L-1	gramas	ml		mg-L-1	mg-L-2	mg.g-1
ZN	1	0	0	0	0	0	0	0
	2	5	0,503	50,0674	6,5	4,074	3,583	0,049
	3	10	0,5097	50,3057	6,63	8,821	8,433	0,038
	4	15	0,5092	50,2636	6,61	13,316	12,279	0,102
	5	20	0,5072	50,2356	6,64	18,277	17,304	0,096
	6	25	0,5068	50,3315	6,54	23,627	22,16	0,146
	7	30	0,5078	50,2897	6,63	29,538	27,198	0,232
ZHCl	8	0	0	0	0	0	0	0
	9	5	0,5092	50,6111	6,75	4,074	3,727	0,034
	10	10	0,5082	50,5083	6,67	8,821	8,004	0,081
	11	15	0,5088	50,9958	6,66	13,316	12,023	0,130
	12	20	0,504	50,2942	6,73	18,277	16,887	0,139
	13	25	0,5067	50,4498	6,67	23,627	21,776	0,184
	14	30	0,5089	50,28	6,56	29,538	26,965	0,254
ZNaOH	15	0	0	0	0	0	0	0
	16	5	0,5052	50,9228	6,65	4,074	3,741	0,034
	17	10	0,5049	50,8142	6,7	8,821	7,506	0,132
	18	15	0,5026	50,4098	6,71	13,316	11,395	0,193
	19	20	0,507	50,1077	6,79	18,277	16,75	0,151
	20	25	0,5039	50,2604	6,75	23,627	21,695	0,193
	21	30	0,5078	50,3632	6,86	29,538	26,131	0,338

APÊNDICE E – Tabela de Resultados – Potencial Zeta

Identificação	pH	Valor	erro
ZN	2	1,03	0,82
ZN	4	-0,30	0,45
ZN	6	-1,36	0,45
ZN	7	-1,06	0,43
ZN	8	-0,30	0,68
ZNaOH	2	0,37	0,27
ZNaOH	4	-0,83	0,64
ZNaOH	6	-0,63	0,69
ZNaOH	7	-0,89	0,69
ZNaOH	8	-1,62	0,39
ZHCL	2	-0,37	0,39
ZHCL	4	-0,84	0,78
ZHCL	6	-1,01	0,45
ZHCL	7	-1,39	0,85
ZHCL	8	-1,13	0,23

APÊNDICE F – Cálculos de cinética

Cálculos da Cinética de pseudo-primeira ordem

Amostra: ZN

Solução teste: A

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) Ln (qe-qt)	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,0172	-4,06	0,0172
35	0,0793	-2,53	0,0793
65	0,2570	-1,36	0,2570
95	0,2788	-1,28	0,2788
125	0,2881	-1,24	0,2881

Dados Calculados

k1 (min-1): 52,9690

qt1 (mg.g-1): 0,028

R²: 0,7920

Erro (mg.g-1): 0,000000

Equação

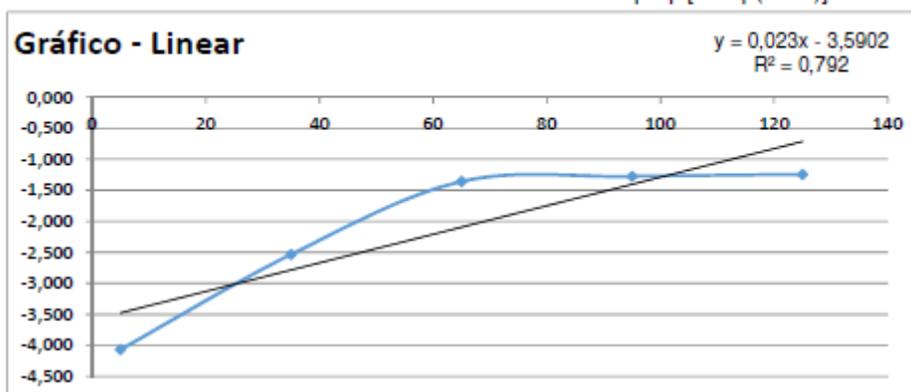
$y = b + ax$

linear

$\text{Ln}(qe-qt) = \text{Ln}(qe) - (K1/2.303) \cdot t$

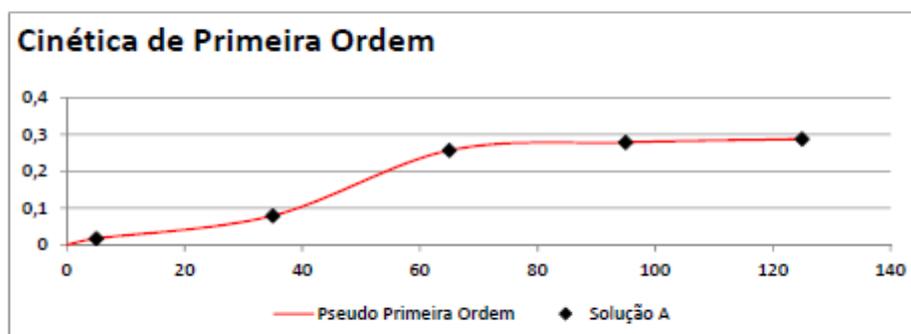
não linear

$qt = qe[1 - \exp(-k1 \cdot t)]$



$(k1/2303) \cdot t$: 0,023
k1: 52,969

Ln (qe): -3,5902
qe: 0,028
R²: 0,7920



Cálculos da Cinética de pseudo-segunda ordem

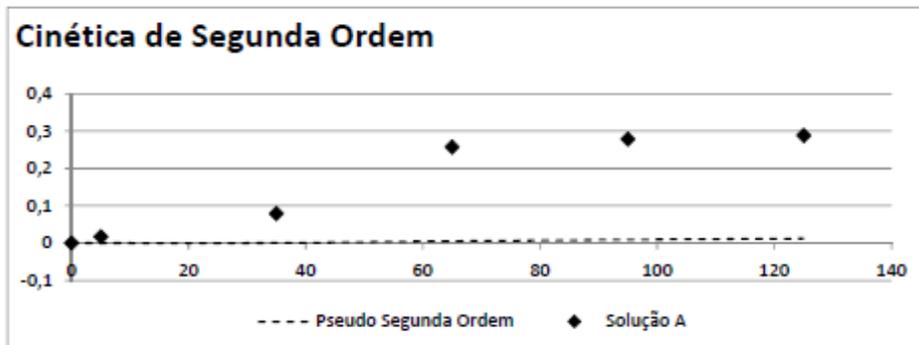
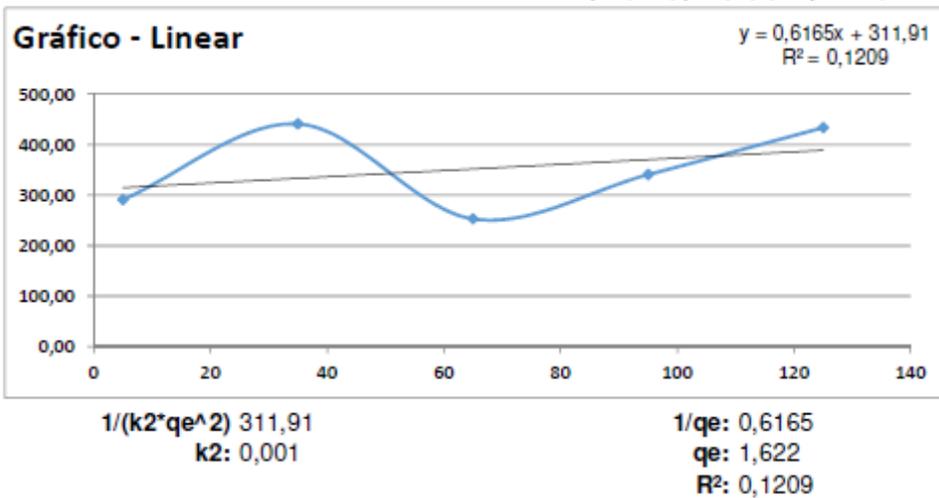
Amostra: ZN

Solução teste: A

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) t/qt	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,0172	291,21	0,0000
35	0,0793	441,13	0,0003
65	0,2570	252,96	0,0051
95	0,2788	340,71	0,0087
125	0,2881	433,89	0,0121

Dados Calculados
 k_2 (min⁻¹): 0,001
 qt_2 (mg.g-1): 1,622
 R^2 : 0,1209
 Erro (mg.g-1): 0,060349

Equação
 $y = b + ax$
linear
 $t/qt = 1/(k_2 * qe^2) + (1/qe) * t$
não linear
 $qt = (k_2 * (qe^2) * t) / (1 + qe * k_2 * t)$



Cálculos da Cinética de pseudo-primeira ordem

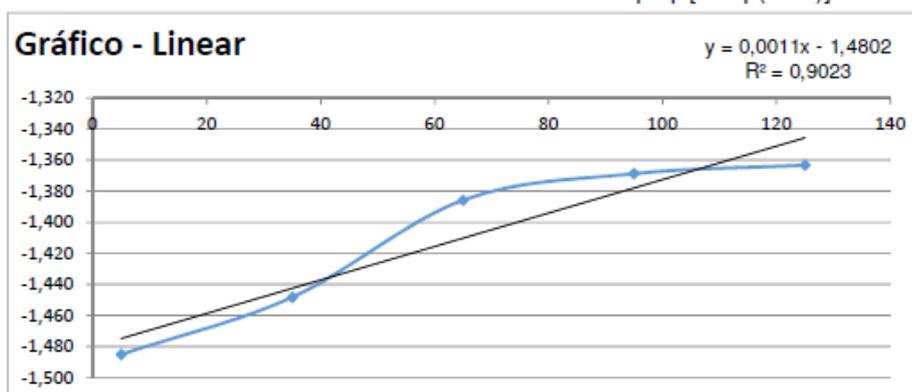
Amostra: ZN

Solução teste: B

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) Ln (qe-qt)	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,2265	-1,49	0,2265
35	0,2350	-1,45	0,2350
65	0,2501	-1,39	0,2501
95	0,2544	-1,37	0,2544
125	0,2558	-1,36	0,2558

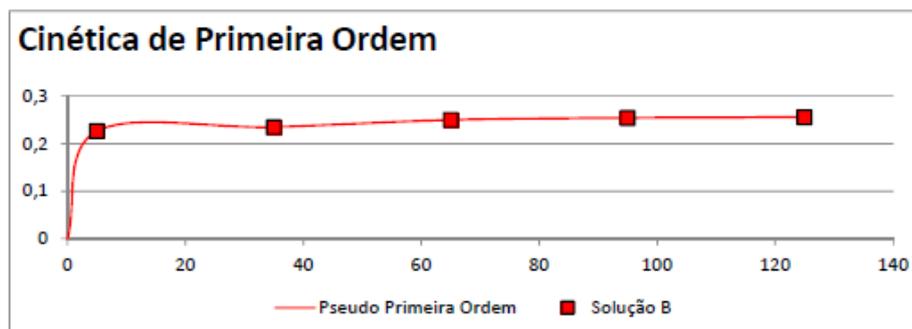
Dados Calculados
 k1 (min-1): 2,5333
 qt1 (mg.g-1): 0,228
 R²: 0,9023
 Erro (mg.g-1): 0,000000

Equação
 $y = b + ax$
linear
 $\text{Ln}(qe-qt) = \text{Ln}(qe) - (k_1/2.303) \cdot t$
não linear
 $qt = qe[1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$



$(k_1/2303) \cdot t$: 0,0011
 k1: 2,5333

Ln (qe): -1,4802
 qe: 0,228
 R²: 0,9023



Cálculos da Cinética de pseudo-segunda ordem

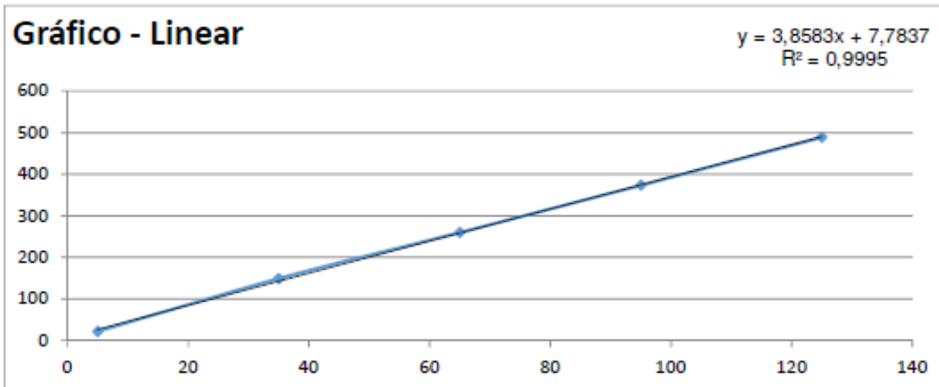
Amostra: ZN

Solução teste: B

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) t/qt	(mg/g) qt
0	0,0000		0
5	0,2265	22,08	0,1549
35	0,2350	148,94	0,2209
65	0,2501	259,86	0,2423
95	0,2544	373,38	0,2490
125	0,2558	488,60	0,2517

Dados Calculados
 k2 (min-1): 1,91
 qt2 (mg.g-1): 0,259
 R²: 0,9995
 Erro (mg.g-1): 0,005660

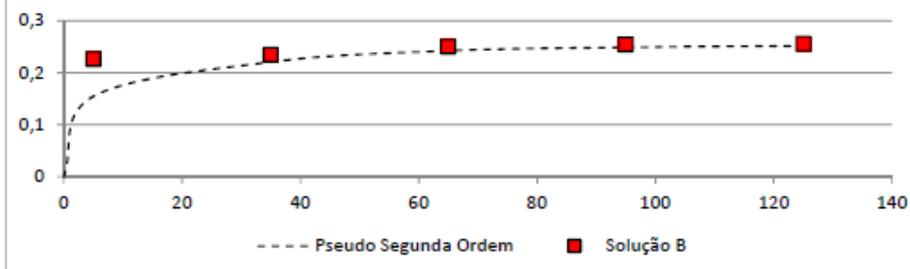
Equação
 $y = b + ax$
linear
 $t/qt = 1/(K2 * qe^2) + (1/qe) * t$
não linear
 $qt = (k2 * (qe^2) * t) / (1 + qe * k2 * t)$



$1/(k2 * qe^2)$ 7,7837
 k2: 1,913

$1/qe$: 3,8583
 qe: 0,259
 R²: 0,9995

Cinética de Segunda Ordem



Cálculos da Cinética de pseudo-primeira ordem

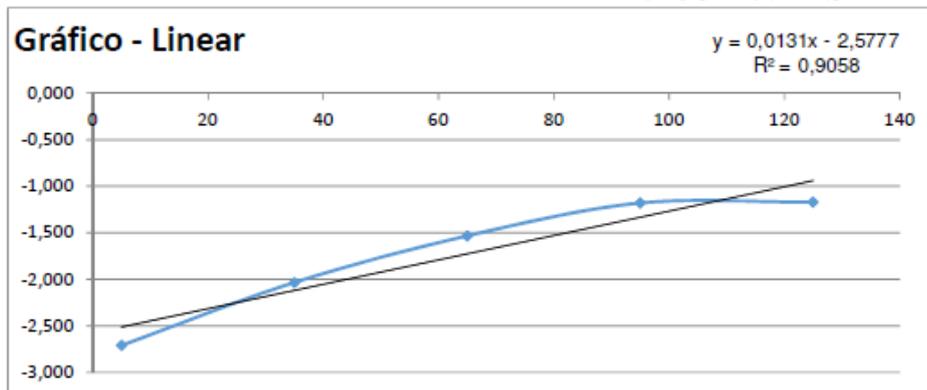
Amostra: ZHCl

Solução teste: A

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) Ln (qe-qt)	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,0665	-2,71	0,0665
35	0,1307	-2,03	0,1307
65	0,2158	-1,53	0,2158
95	0,3070	-1,18	0,3070
125	0,3096	-1,17	0,3096

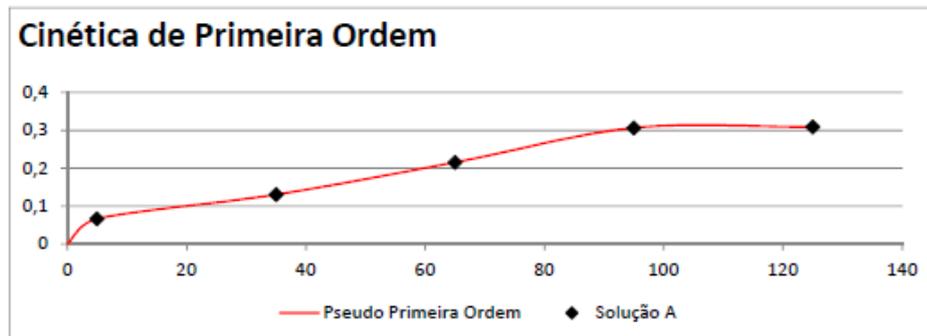
Dados Calculados
 k1 (min-1): 30,1693
 qt1 (mg.g-1): 0,076
 R²: 0,9058
 Erro (mg.g-1): 0,000000

Equação
 $y = b + ax$
linear
 $\text{Ln}(qe-qt) = \text{Ln}(qe) - (K1/2.303)*t$
não linear
 $qt = qe[1 - \exp(-k1*t)]$



$(k1/2303)*t$: 0,0131
 k1: 30,1693

$\text{Ln}(qe)$: -2,5777
 qe: 0,076
 R²: 0,9058



Cálculos da Cinética de pseudo-segunda ordem

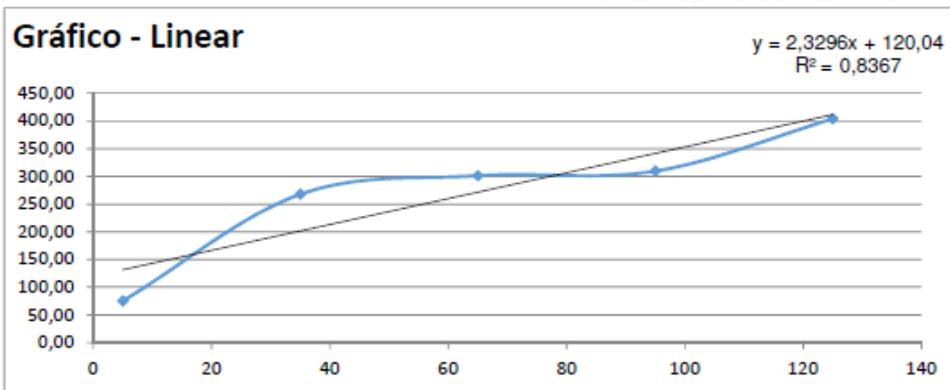
Amostra: ZHCl

Solução teste: A

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) t/qt	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,0665	75,16	0,0010
35	0,1307	267,72	0,0224
65	0,2158	301,24	0,0837
95	0,3070	309,46	0,1746
125	0,3096	403,74	0,1970

Dados Calculados
 k_2 (min⁻¹): 0,045
 qt_2 (mg.g-1): 0,429
 R^2 : 0,8367
 Erro (mg.g-1): 0,024308

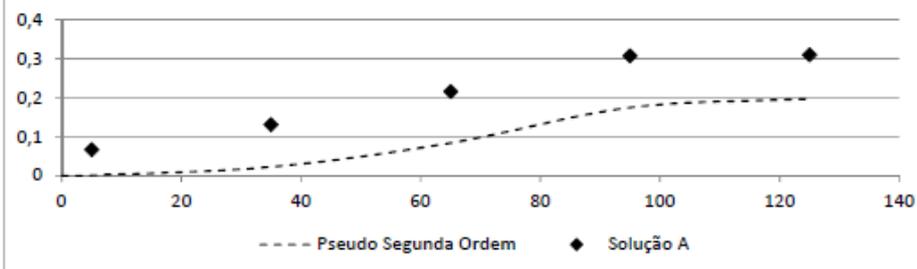
Equação
 $y = b + ax$
 linear
 $t/qt = 1/(K_2 * qe^2) + (1/qe) * t$
 não linear
 $qt = (k_2 * (qe^2) * t) / (1 + qe * k_2 * t)$



$1/(k_2 * qe^2)$ 120,04
 k_2 : 0,045

$1/qe$: 2,3296
 qe : 0,429
 R^2 : 0,8367

Cinética de Segunda Ordem



Cálculos da Cinética de pseudo-primeira ordem

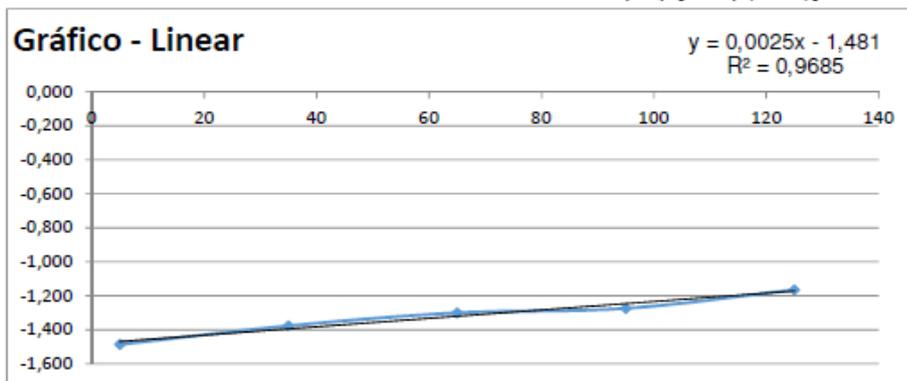
Amostra: ZHCl

Solução teste: B

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) Ln (qe-qt)	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,2265	-1,48	0,2265
35	0,2524	-1,38	0,2524
65	0,2725	-1,30	0,2725
95	0,2798	-1,27	0,2798
125	0,3119	-1,17	0,3119

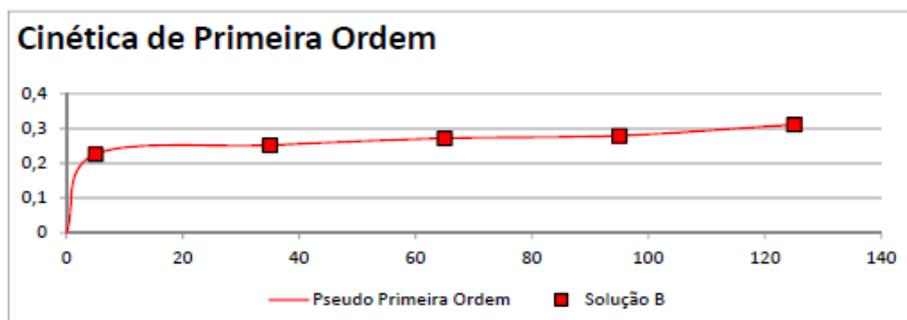
Dados Calculados
 k1 (min-1): 5,7575
 qt1 (mg.g-1): 0,227
 R²: 0,9685
 Erro (mg.g-1): 0,000000

Equação
 $y = b + ax$
 linear
 $\ln(qe-qt) = \ln(qe) - (k_1/2.303) \cdot t$
 não linear
 $qt = qe[1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$



$(k_1/2303) \cdot t: 0,0025$
 $k_1: 5,7575$

$\ln(qe): -1,481$
 $qe: 0,227$
 $R^2: 0,9685$



Cálculos da Cinética de pseudo-segunda ordem

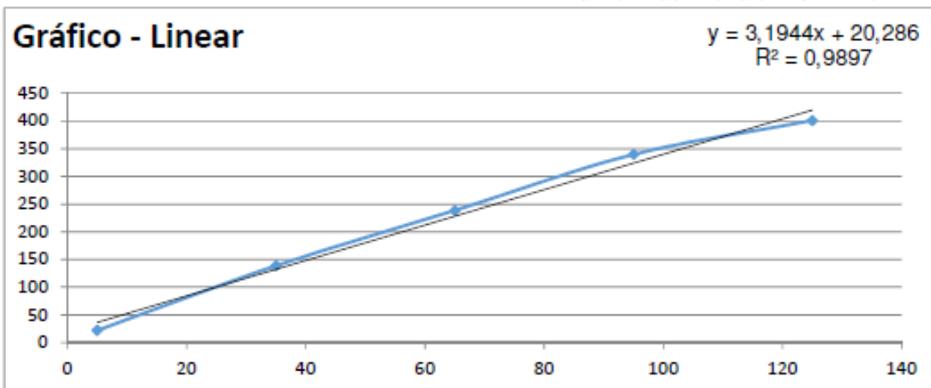
Amostra: ZHCl

Solução teste: B

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) t/qt	(mg/g) qt
0	0,0000		0
5	0,2265	22,07	0,0822
35	0,2524	138,65	0,2061
65	0,2725	238,56	0,2450
95	0,2798	339,53	0,2603
125	0,3119	400,80	0,2967

Dados Calculados
 k_2 (min⁻¹): 0,503
 qt_2 (mg.g⁻¹): 0,313
 R^2 : 0,9897
 Erro (mg.g⁻¹): 0,012386

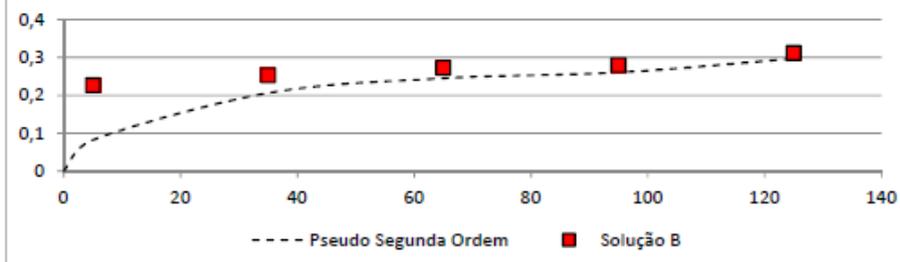
Equação
 $y = b + ax$
linear
 $t/qt = 1/(K_2 * qe^2) + (1/qe) * t$
não linear
 $qt = (k_2 * (qe^2) * t) / (1 + qe * k_2 * t)$



$1/(k_2 * qe^2)$ 20,286
 k_2 : 0,503

$1/qe$: 3,1944
 qe : 0,313
 R^2 : 0,9897

Cinética de Segunda Ordem



Cálculos da Cinética de pseudo-primeira ordem

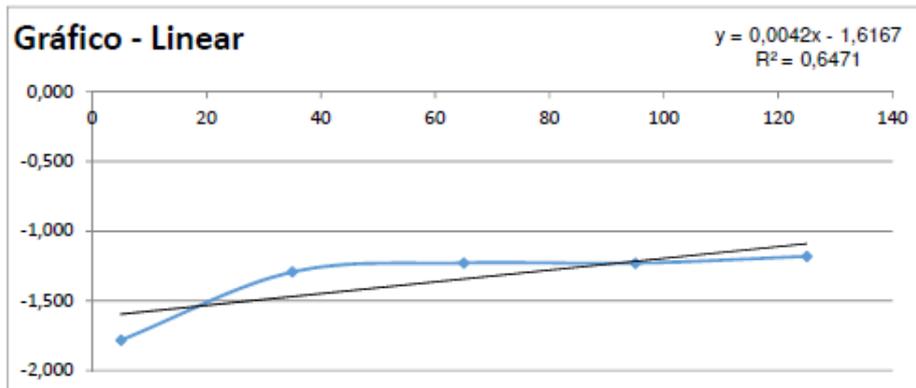
Amostra: ZNaOH

Solução teste: A

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) Ln (qe-qt)	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,1684	-1,78	0,1684
35	0,2744	-1,29	0,2744
65	0,2929	-1,23	0,2929
95	0,2924	-1,23	0,2924
125	0,3070	-1,18	0,3070

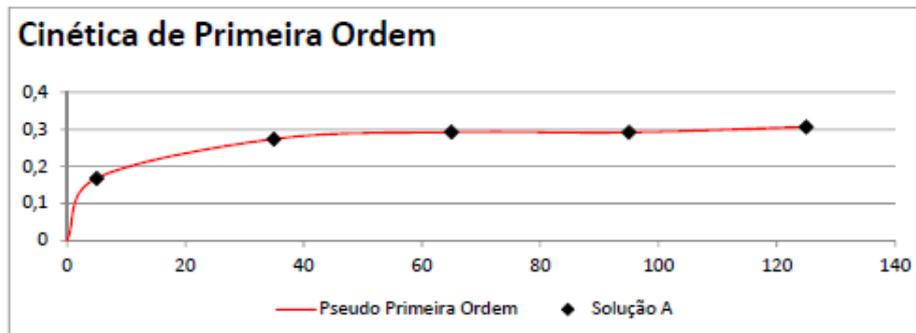
Dados Calculados
 k_1 (min⁻¹): 9,6726
 qt_1 (mg.g⁻¹): 0,199
 R^2 : 0,6471
 Erro (mg.g⁻¹): 0,000000

Equação
 $y = b + ax$
 linear
 $\ln(qe-qt) = \ln(qe) - (K_1/2.303) \cdot t$
 não linear
 $qt = qe[1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$



$(k_1/2303) \cdot t$: 0,0042
 k_1 : 9,6726

$\ln(qe)$: -1,6167
 qe : 0,199
 R^2 : 0,6471



Cálculos da Cinética de pseudo-segunda ordem

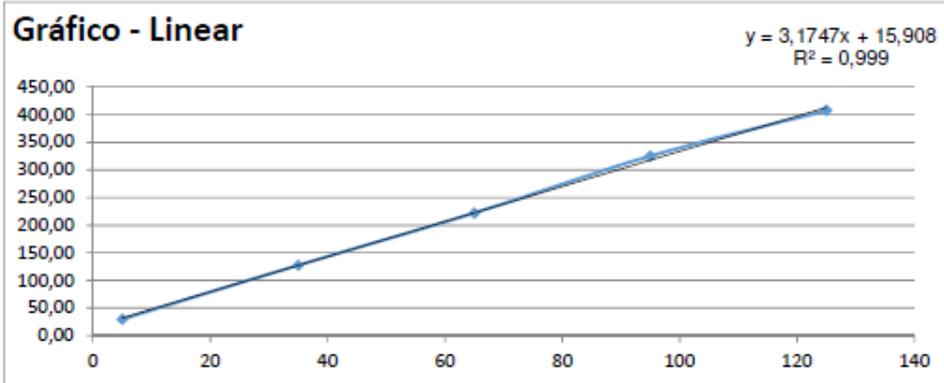
Amostra: ZNaOH

Solução teste: A

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) t/qt	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,1684	29,70	0,0586
35	0,2744	127,56	0,2356
65	0,2929	221,90	0,2705
95	0,2924	324,92	0,2767
125	0,3070	407,22	0,2948

Dados Calculados
 k_2 (min⁻¹): 0,634
 qt_2 (mg.g-1): 0,315
 R^2 : 0,8367
 Erro (mg.g-1): 0,002501

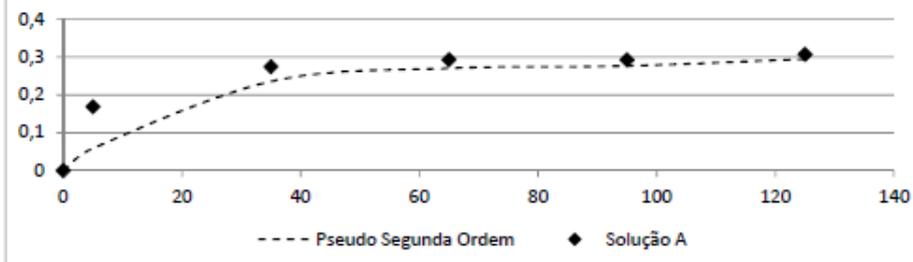
Equação
 $y = b + ax$
 linear
 $t/qt = 1/(K_2 * qe^2) + (1/qe) * t$
 não linear
 $qt = (k_2 * (qe^2) * t) / (1 + qe * k_2 * t)$



$1/(k_2 * qe^2)$ 15,908
 k_2 : 0,634

$1/qe$: 3,1747
 qe : 0,315
 R^2 : 0,8367

Cinética de Segunda Ordem



Cálculos da Cinética de pseudo-primeira ordem

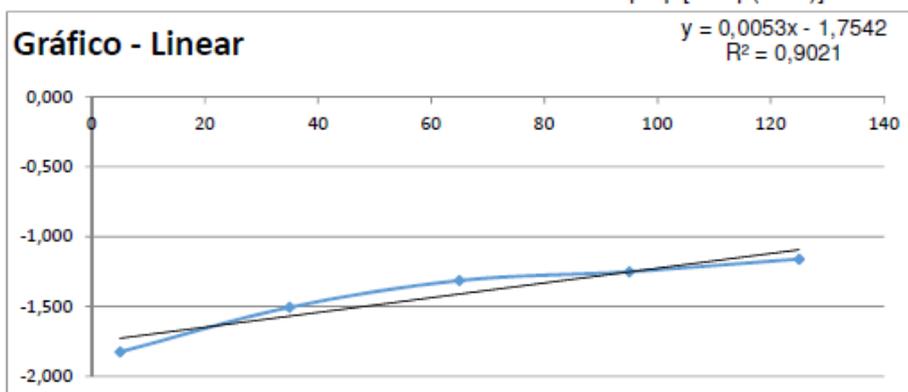
Amostra: ZNaOH

Solução teste: B

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) Ln (qe-qt)	(mg/g) qt
0	0,0000	0	0
5	0,1613	-1,82	0,1613
35	0,2219	-1,51	0,2219
65	0,2687	-1,31	0,2687
95	0,2864	-1,25	0,2864
125	0,3134	-1,16	0,3134

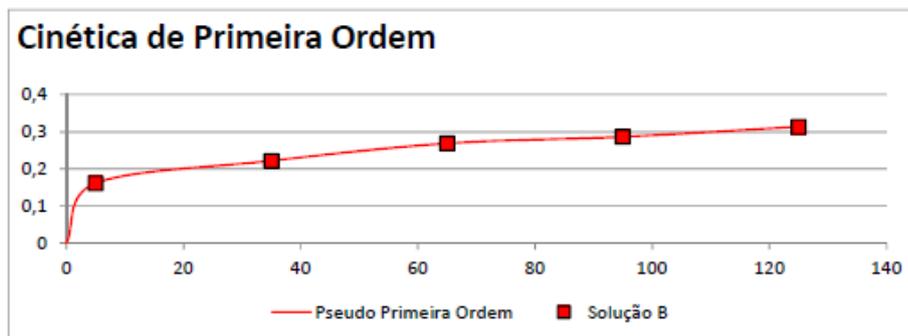
Dados Calculados
 k1 (min-1): 12,2059
 qt1 (mg.g-1): 0,173
 R²: 0,9621
 Erro (mg.g-1): 0,000000

Equação
 $y = b + ax$
 linear
 $\ln(qe-qt) = \ln(qe) - (k_1/2.303)t$
 não linear
 $qt = qe[1 - \exp(-k_1 t)]$



$(k_1/2303)*t$: 0,0053
 k1: 12,206

Ln (qe): -1,7542
 qe: 0,173
 R²: 0,9621



Cálculos da Cinética de pseudo-segunda ordem

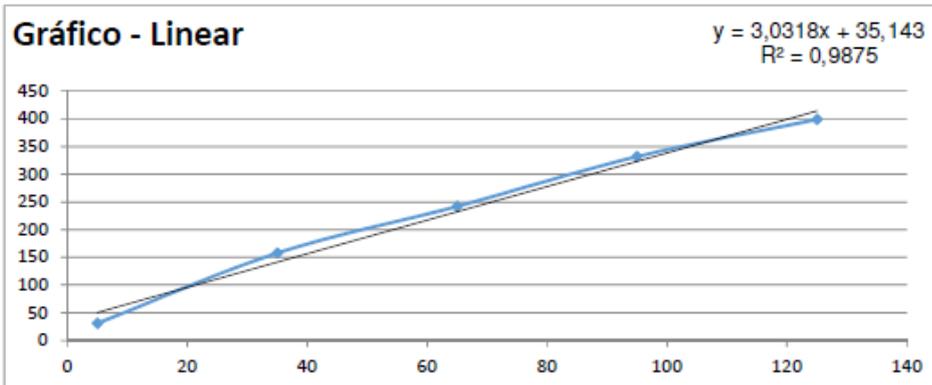
Amostra: ZNaOH

Solução teste: B

Dados			
(min.) t	(mg/g) qe	(mg/g) t/qt	(mg/g) qt
0	0,0000		0
5	0,1613	31,00	0,0281
35	0,2219	157,72	0,1487
65	0,2687	241,87	0,2205
95	0,2864	331,66	0,2512
125	0,3134	398,81	0,2856

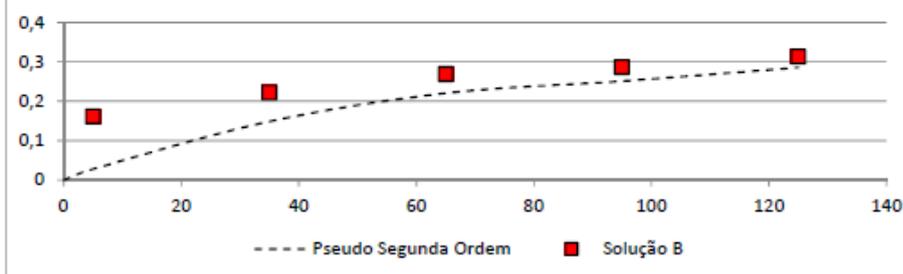
Dados Calculados
 k_2 (min⁻¹): 0,262
 qt_2 (mg.g⁻¹): 0,330
 R^2 : 0,9875
 Erro (mg.g⁻¹): 0,005301

Equação
 $y = b + ax$
linear
 $t/qt = 1/(k_2 * qe^2) + (1/qe) * t$
não linear
 $qt = (k_2 * (qe^2) * t) / (1 + qe * k_2 * t)$



$1/(k_2 * qe^2)$ 35,143
 k_2 : 0,262

$1/qe$: 3,0318
 qe : 0,330
 R^2 : 0,9875

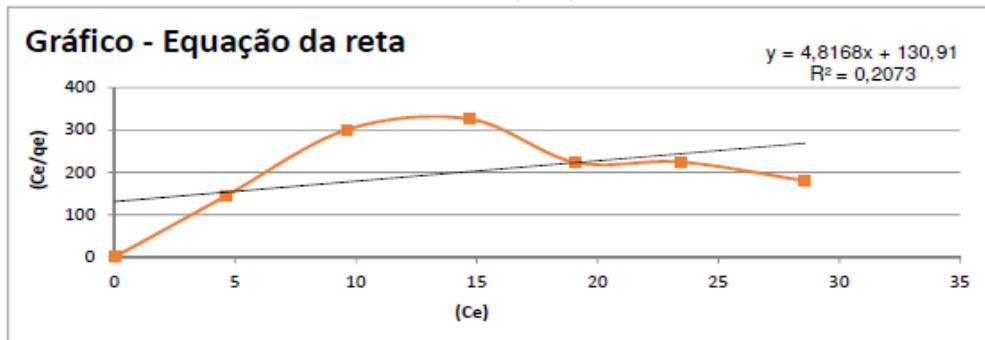
Cinética de Segunda Ordem

APÊNDICE G – Cálculos de isoterma

Cálculos da Isoterma Langmiur
 Amostra: ZN
 Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.L-1 / mg.g-1) Ce/qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0320	4,6	143,579	4,6	0,0300
10	0,0320	9,6	300,529	9,6	0,0543
15	0,0451	14,7	325,800	14,7	0,0728
20	0,0852	19,1	223,585	19,1	0,0856
25	0,1046	23,5	224,273	23,5	0,0962
30	0,1585	28,6	180,312	28,6	0,1064

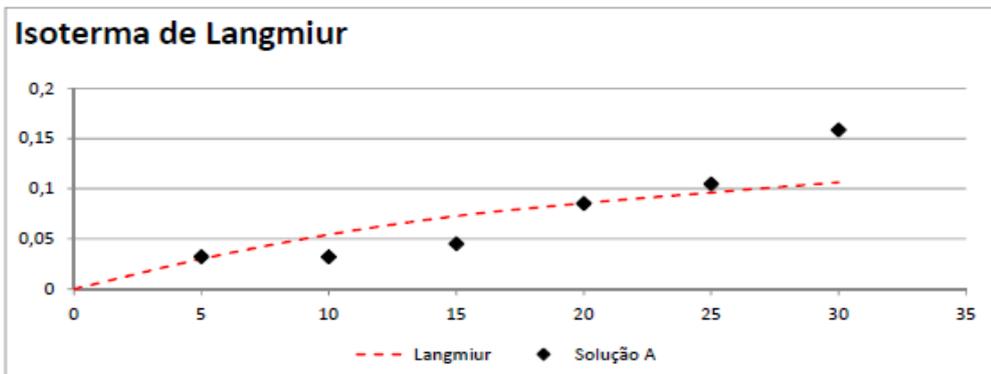
Equação $y = ax + b$ $(Cf/qt) = (1/k \cdot q_{max}) + (1/q_{max}) \cdot Cf$
 $qt = (q_{max} \cdot k \cdot Ce) / (1 + k \cdot Ce)$



Dados do gráfico
 a: 4,816
 b: 130,91

Dados Calculados
 qmax: 0,208
 KL: 0,0368
 RL: 0,86
 R2: 0,2073
 SSE: 0,026274

Informação da equação
 y: (Cf/qt)
 b: (1/k * qmax)
 ax (1/qmax)
 RL: (1/(1+K * Ce))



Cálculos da Isoterma Freundlich

Amostra: ZN

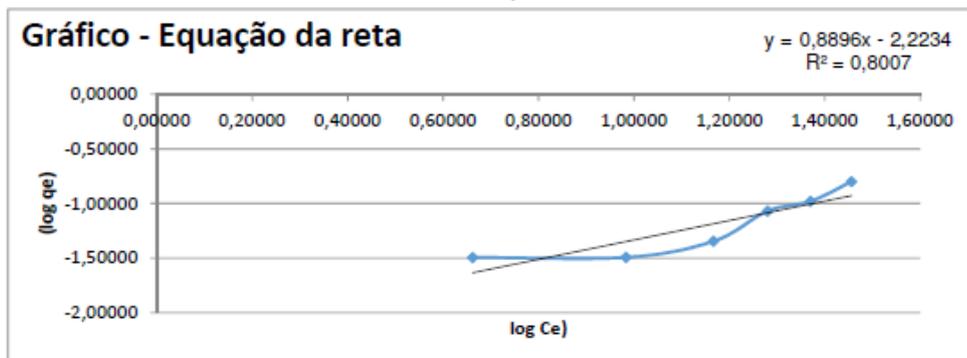
Solução teste: A

Dados

(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0320	4,6	-1,49518	0,66191	0,0232
10	0,0320	9,6	-1,49422	0,98367	0,0448
15	0,0451	14,7	-1,34608	1,16687	0,0653
20	0,0852	19,1	-1,06934	1,28010	0,0823
25	0,1046	23,5	-0,98045	1,37033	0,0990
30	0,1585	28,6	-0,79996	1,45606	0,1180

Equação $y = ax + b$ $\log(q) = \log(k_f) + (1/n) \cdot \log(C_f)$ $qt = k_f \cdot Ce^{1/n}$

Gráfico - Equação da reta



Dados do gráfico

a: 0,8896

b: -2,2234

Dados Calculados

Kf: 0,0060

1/n: 0,8896

n 1,1241

R2: 0,8007

SSE: 0,019405

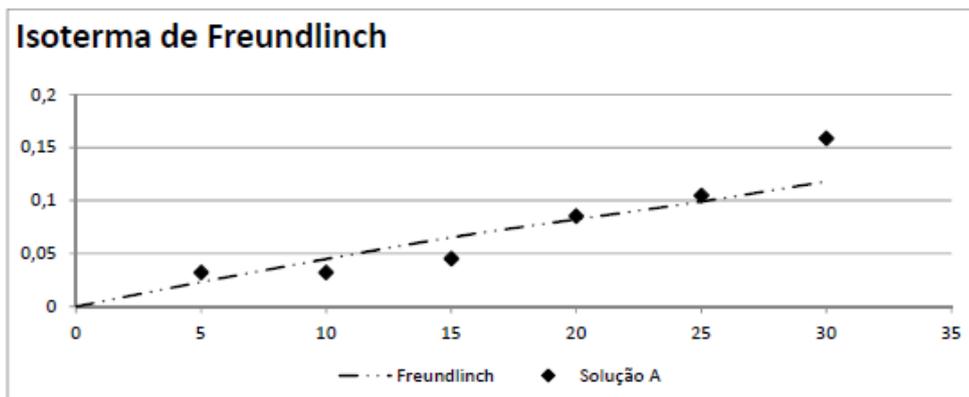
Informação da equação

y: log(q)

b: log(Kf)

ax (1/n)*log(Cf)

Isoterma de Freundlich

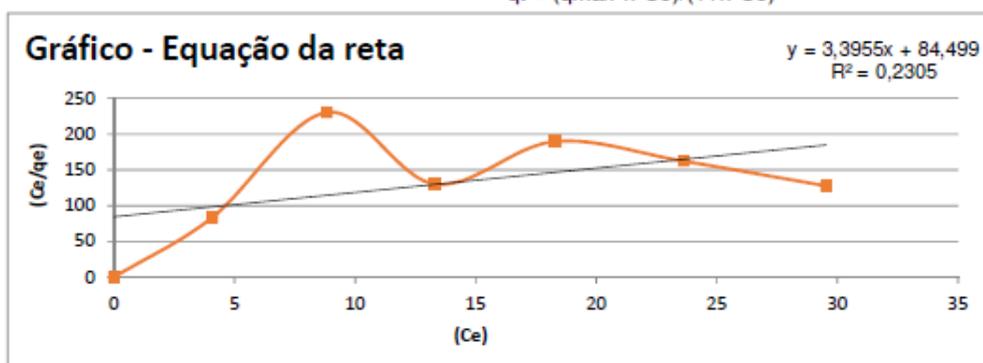


Cálculos da Isoterma Langmiur

Amostra: ZN

Solução teste: B

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.L-1 / mg.g-1) Ce/qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0489	4,1	83,359	4,1	0,0414
10	0,0383	8,8	230,348	8,8	0,0771
15	0,1024	13,3	130,086	13,3	0,1027
20	0,0964	18,3	189,653	18,3	0,1247
25	0,1457	23,6	162,172	23,6	0,1434
30	0,2317	29,5	127,461	29,5	0,1598

Equação $y = ax + b$ $(Cf/qt) = (1/k * qmax) + (1/qmax) * Cf$ $qt = (qmax * k * Ce) / (1 + k * Ce)$ 

Dados do gráfico

a: 3,3955

b: 84,499

Dados Calculados

qmax: 0,295

KL: 0,0402

RL: 0,86

R2: 0,2305

SSE: 0,038120

Informação da equação

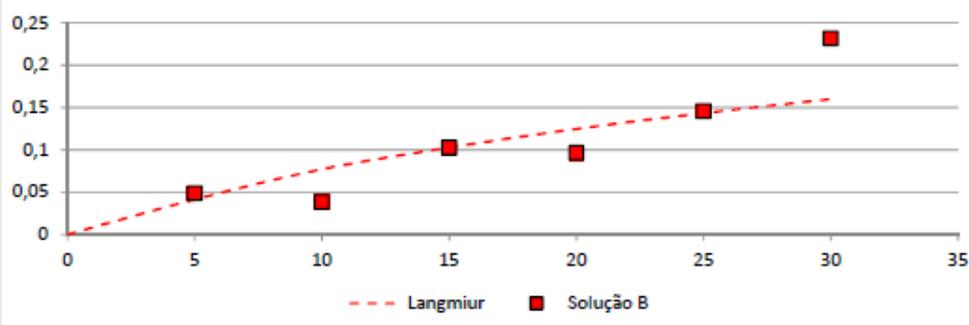
y: (Cf/qt)

b: (1/k*qmax)

ax (1/qmax)

RL: (1/(1+K*Ce))

Isoterma de Langmiur

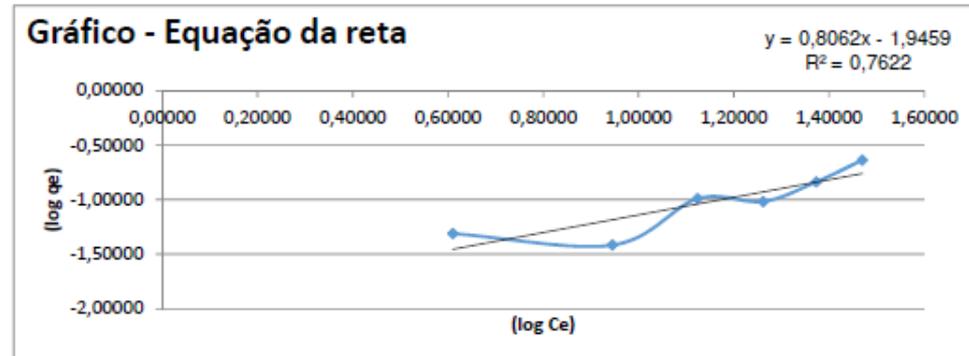


Cálculos da Isoterma Freundlich

Amostra: ZN

Solução teste: B

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0489	4,1	-1,31093	0,61002	0,0351
10	0,0383	8,8	-1,41687	0,94552	0,0655
15	0,1024	13,3	-0,98986	1,12437	0,0913
20	0,0964	18,3	-1,01605	1,26190	0,1179
25	0,1457	23,6	-0,83657	1,37341	0,1450
30	0,2317	29,5	-0,63500	1,47038	0,1736

Equação $y = ax + b$ $\log(q) = \log(k_f) + (1/n) \cdot \log(C_f)$ $q_t = k_f \cdot C_e^{1/n}$ 

Dados do gráfico

a: 0,8062

b: -1,9459

Dados Calculados

Kf: 0,0113

1/n: 0,8062

n 1,2404

R2: 0,7622

SSE: 0,030168

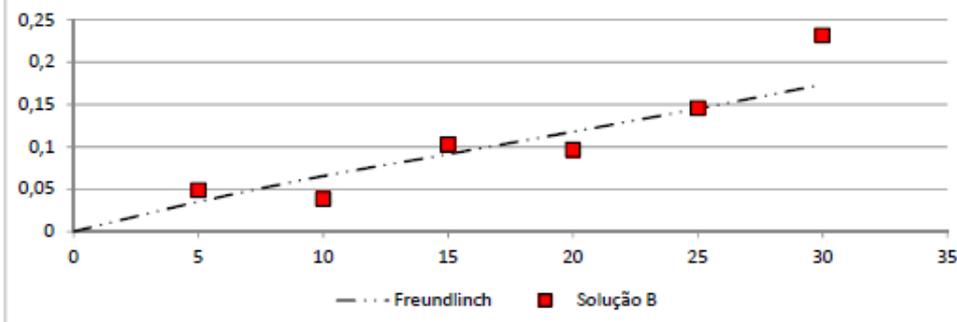
Informação da equação

y: log(q)

b: log(Kf)

ax (1/n)*log(Cf)

Isoterma de Freundlich



Cálculos da Isoterma Langmiur

Amostra: ZHCI

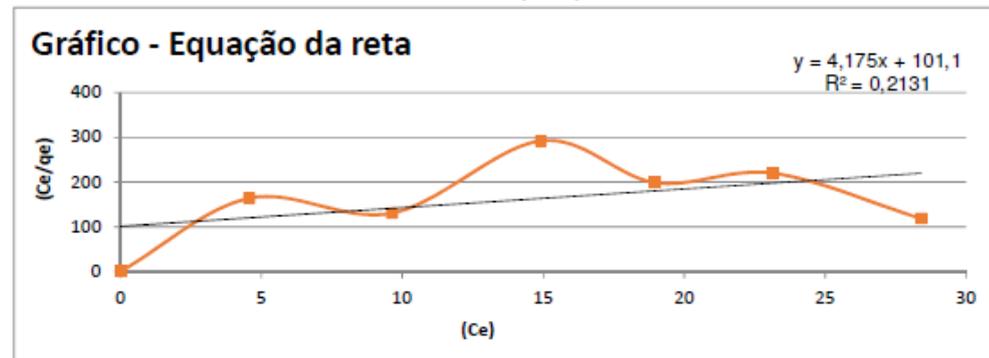
Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.L-1 / mg.g-1) Ce/qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0279	4,6	163,965	4,6	0,0380
10	0,0738	9,6	130,676	9,6	0,0682
15	0,0510	14,9	292,262	14,9	0,0913
20	0,0955	19,0	198,736	19,0	0,1052
25	0,1054	23,2	219,778	23,2	0,1171
30	0,2399	28,4	118,419	28,4	0,1293

Equação $y = ax + b$

$$(Cf/qt) = (1/k \cdot q_{max}) + (1/q_{max}) \cdot Cf$$

$$qt = (q_{max} \cdot k \cdot Ce) / (1 + k \cdot Ce)$$



Dados do gráfico

a: 4,175

b: 101,1

Dados Calculados

qmax: 0,240

KL: 0,0413

RL: 0,84

R2: 0,2131

SSE: 0,052041

Informação da equação

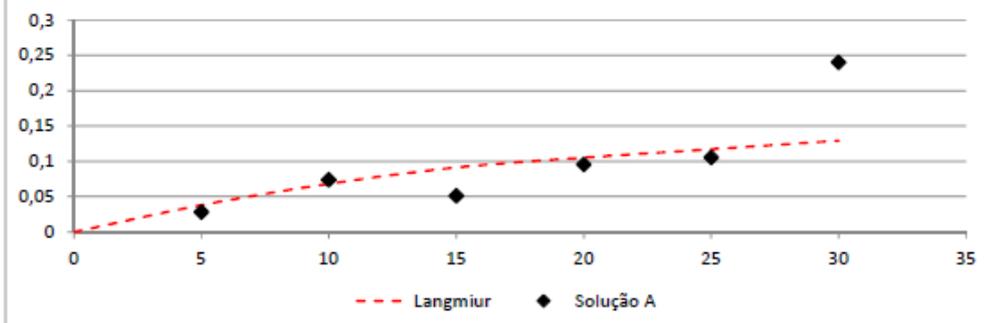
y: (Cf/qt)

b: (1/k * qmax)

ax (1/qmax)

RL: (1/(1+K*Ce))

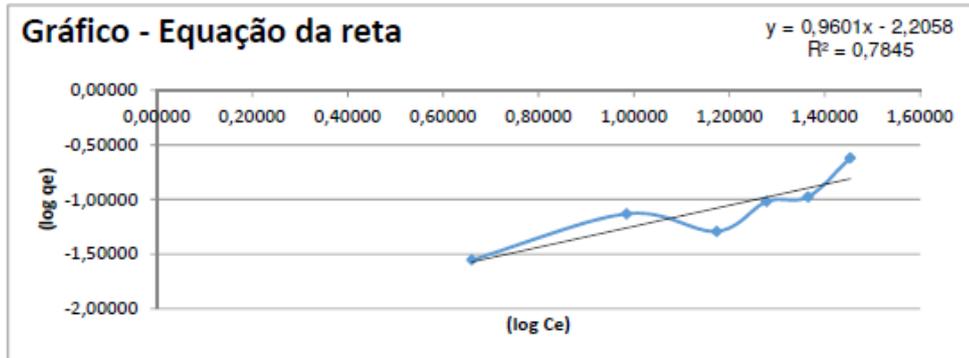
Isoterma de Langmiur



Cálculos da Isoterma Freundlich
 Amostra: ZHCI
 Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0279	4,6	-1,55455	0,66020	0,0268
10	0,0738	9,6	-1,13194	0,98426	0,0549
15	0,0510	14,9	-1,29218	1,17359	0,0834
20	0,0955	19,0	-1,02021	1,27807	0,1050
25	0,1054	23,2	-0,97719	1,36479	0,1272
30	0,2399	28,4	-0,61991	1,45352	0,1548

Equação $y = ax + b$ $\log(q) = \log(kf) + (1/n) \cdot \log(Cf)$
 $qt = kf \cdot Ce^{1/n}$



Dados do gráfico

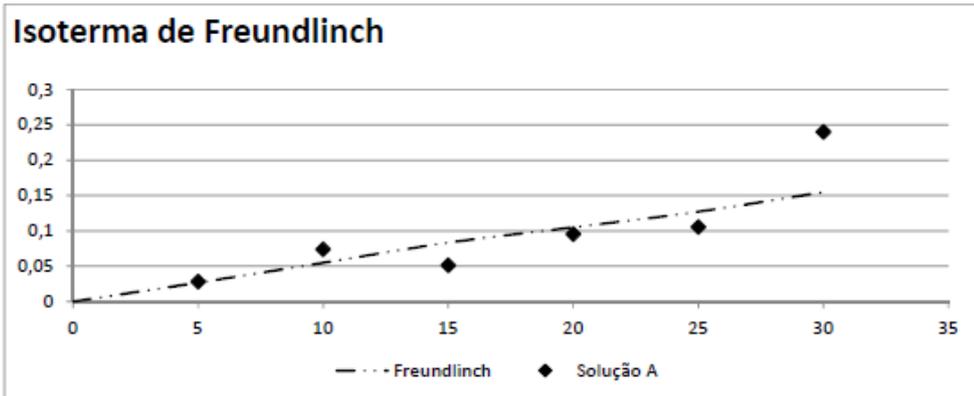
a: 0,9601
 b: -2,2058

Dados Calculados

Kf: 0,0062
 1/n: 0,9601
 n 1,0416
 R2: 0,7845
 SSE: 0,043364

Informação da equação

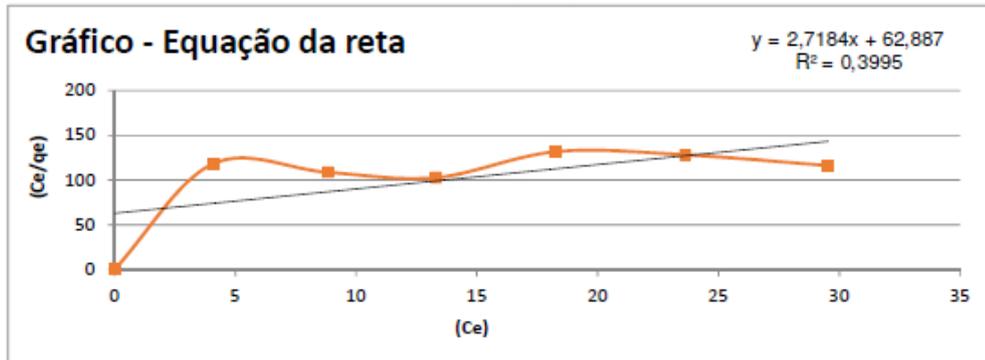
y: log(q)
 b: log(Kf)
 ax (1/n)*log(Cf)



Cálculos da Isoterma Langmiur
 Amostra: ZHCI
 Solução teste: B

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.L-1 / mg.g-1) Ce/qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0345	4,1	118,123	4,1	0,0551
10	0,0812	8,8	108,634	8,8	0,1015
15	0,1296	13,3	102,751	13,3	0,1344
20	0,1387	18,3	131,766	18,3	0,1624
25	0,1843	23,6	128,202	23,6	0,1859
30	0,2542	29,5	116,193	29,5	0,2063

Equação $y = ax + b$ $(Cf/qt)=(1/k*qmax)+(1/qmax)*Cf$
 $qt = (qmax*k*Ce)/(1+k*Ce)$



Dados do gráfico

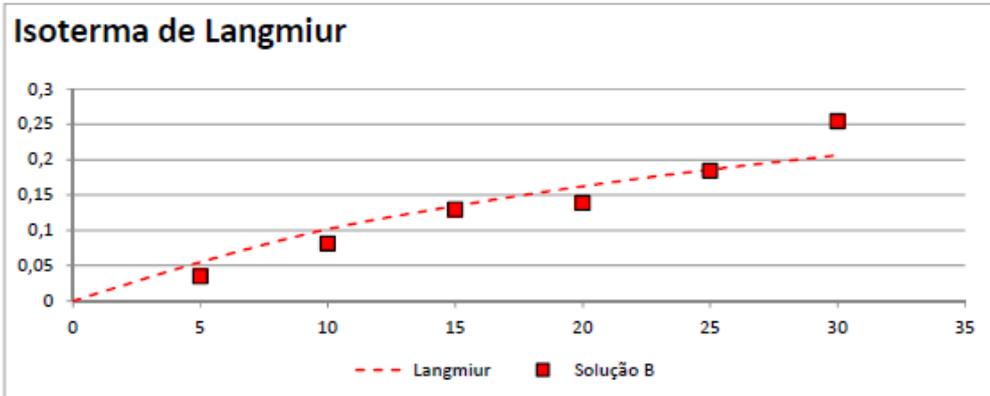
a: 2,7184
 b: 62,887

Dados Calculados

qmax: 0,368
 KL: 0,0432
 RL: 0,85
 R2: 0,3995
 SSE: 0,022022

Informação da equação

y: (Cf/qt)
 b: (1/k*qmax)
 ax (1/qmax)
 RL: (1/(1+K*Ce))



Cálculos da Isoterma Freundlich

Amostra: ZHCI

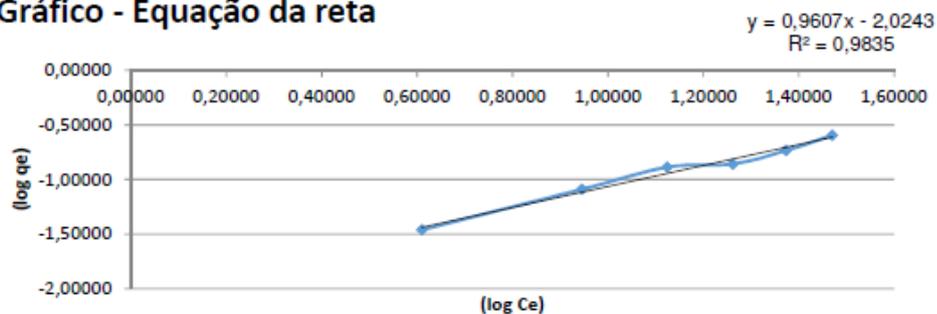
Solução teste: B

Dados

(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0345	4,1	-1,46231	0,61002	0,0365
10	0,0812	8,8	-1,09045	0,94552	0,0766
15	0,1296	13,3	-0,88741	1,12437	0,1137
20	0,1387	18,3	-0,85790	1,26190	0,1542
25	0,1843	23,6	-0,73449	1,37341	0,1973
30	0,2542	29,5	-0,59480	1,47038	0,2445

Equação $y = ax + b$ $\log(q) = \log(k_f) + (1/n) \cdot \log(C_f)$ $q = k_f \cdot C_f^{1/n}$

Gráfico - Equação da reta



Dados do gráfico

a: 0,9607

b: -2,0243

Dados Calculados

Kf: 0,0095

1/n: 0,9607

n 1,0409

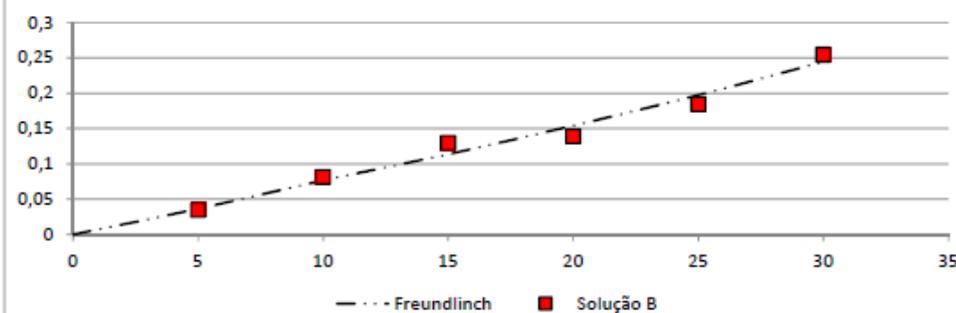
R2: 0,9835

SSE: 0,013896

Informação da equação

y: $\log(q)$ b: $\log(K_f)$ ax $(1/n) \cdot \log(C_f)$

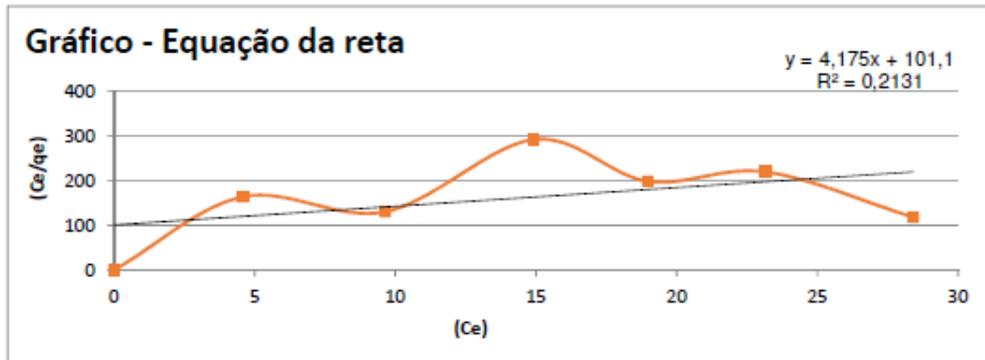
Isoterma de Freundlich



Cálculos da Isoterma Langmiur
 Amostra: ZHCI
 Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.L-1 / mg.g-1) Ce/qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0279	4,6	163,965	4,6	0,0380
10	0,0738	9,6	130,676	9,6	0,0682
15	0,0510	14,9	292,262	14,9	0,0913
20	0,0955	19,0	198,736	19,0	0,1052
25	0,1054	23,2	219,778	23,2	0,1171
30	0,2399	28,4	118,419	28,4	0,1293

Equação $y = ax + b$ $(Cf/qt)=(1/k*qmax)+(1/qmax)*Cf$
 $qt = (qmax*k*Ce)/(1+k*Ce)$



Dados do gráfico

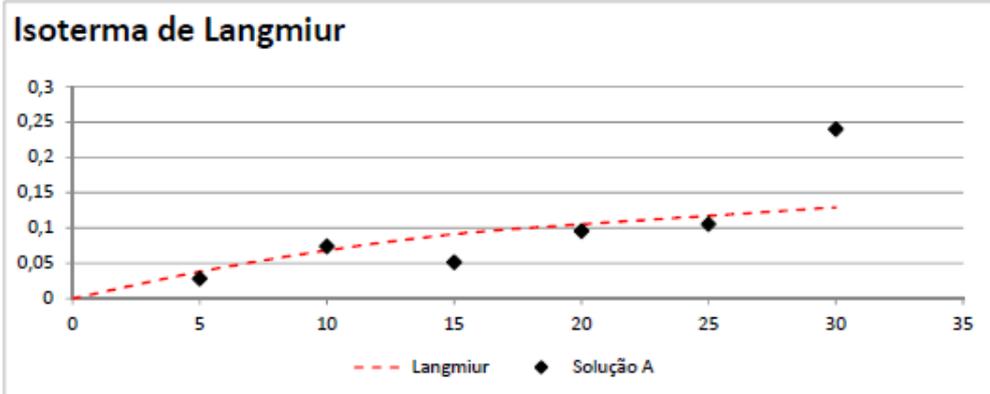
a: 4,175
 b: 101,1

Dados Calculados

qmax: 0,240
 KL: 0,0413
 RL: 0,84
 R2: 0,2131
 SSE: 0,052041

Informação da equação

y: (Cf/qt)
 b: (1/k*qmax)
 ax (1/qmax)
 RL: (1/(1+K*Ce))



Cálculos da Isoterma Freundlich

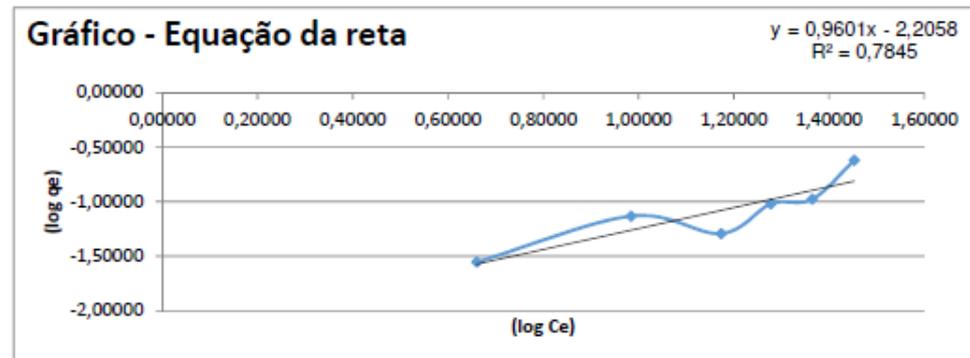
Amostra: ZHCI

Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0279	4,6	-1,55455	0,66020	0,0268
10	0,0738	9,6	-1,13194	0,98426	0,0549
15	0,0510	14,9	-1,29218	1,17359	0,0834
20	0,0955	19,0	-1,02021	1,27807	0,1050
25	0,1054	23,2	-0,97719	1,36479	0,1272
30	0,2399	28,4	-0,61991	1,45352	0,1548

Equação $y = ax + b$

$\log(q) = \log(kf) + (1/n) \cdot \log(Cf)$
 $qt = kf \cdot Ce^{1/n}$



Dados do gráfico

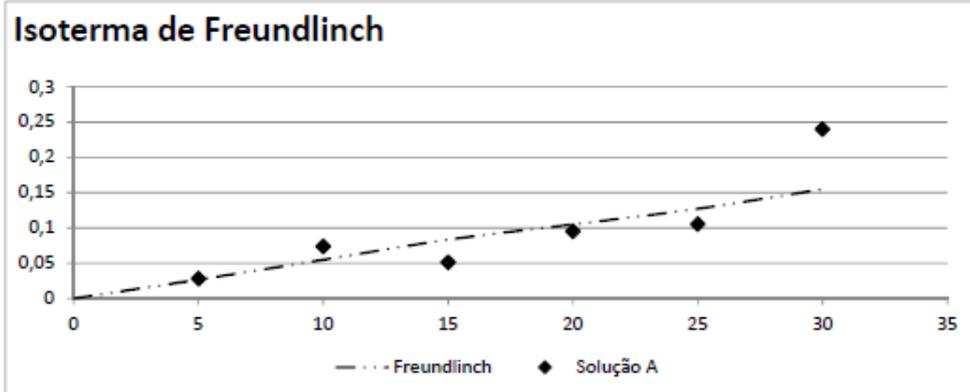
a: 0,9601
b: -2,2058

Dados Calculados

Kf: 0,0062
1/n: 0,9601
n 1,0416
R2: 0,7845
SSE: 0,043364

Informação da equação

y: log(q)
b: log(Kf)
ax (1/n)*log(Cf)

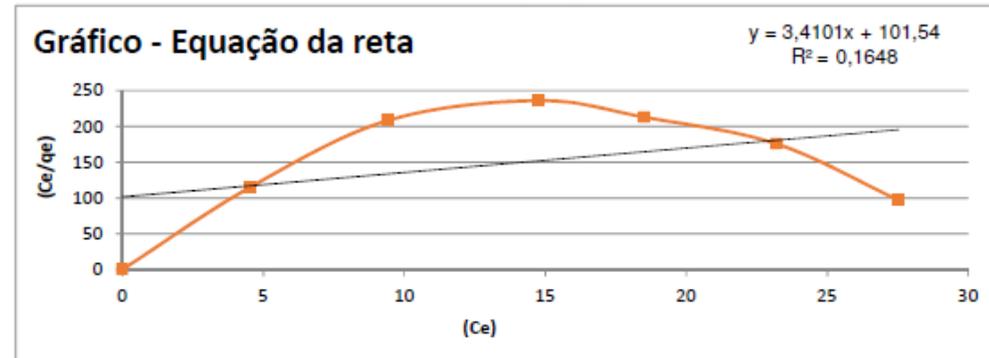


Cálculos da Isoterma Langmiur

Amostra: ZNaOH

Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.L-1 / mg.g-1) Ce/qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0394	4,5	114,878	4,5	0,0387
10	0,0453	9,4	208,501	9,4	0,0706
15	0,0625	14,7	235,998	14,7	0,0971
20	0,0870	18,5	212,847	18,5	0,1124
25	0,1320	23,2	175,723	23,2	0,1284
30	0,2845	27,5	96,813	27,5	0,1409

Equação $y = ax + b$ $(Cf/qt) = (1/k \cdot q_{max}) + (1/q_{max}) \cdot Cf$ $qt = (q_{max} \cdot k \cdot Ce) / (1 + k \cdot Ce)$ 

Dados do gráfico

a: 3,4101

b: 101,54

Dados Calculados

q_{max}: 0,293

KL: 0,0336

RL: 0,87

R2: 0,1648

SSE: 0,064180

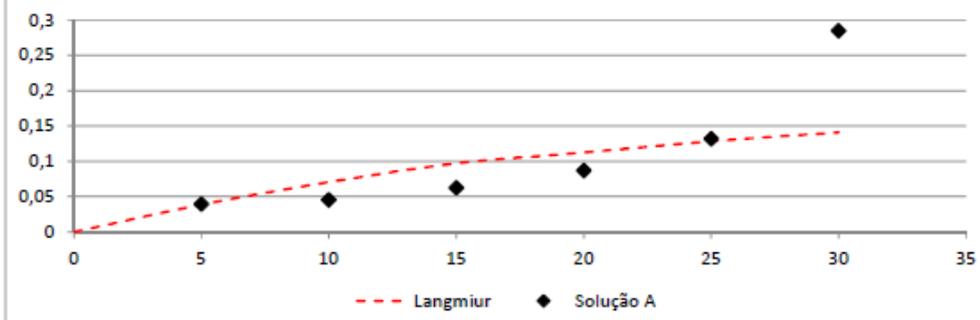
Informação da equação

y: (Cf/qt)

b: (1/k * q_{max})ax (1/q_{max})

RL: (1/(1+K * Ce))

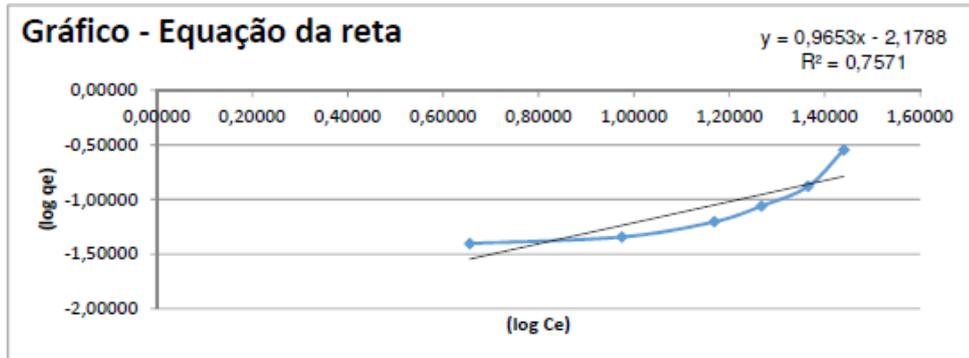
Isoterma de Langmiur



Cálculos da Isoterma Freundlich
 Amostra: ZNaOH
 Solução teste: A

Dados					
(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0394	4,5	-1,40424	0,65600	0,0285
10	0,0453	9,4	-1,34432	0,97479	0,0578
15	0,0625	14,7	-1,20423	1,16867	0,0890
20	0,0870	18,5	-1,06064	1,26743	0,1108
25	0,1320	23,2	-0,87958	1,36524	0,1377
30	0,2845	27,5	-0,54599	1,43995	0,1626

Equação $y = ax + b$ $\log(q) = \log(kf) + (1/n) \cdot \log(Cf)$
 $qt = kf \cdot Ce^{1/n}$



Dados do gráfico

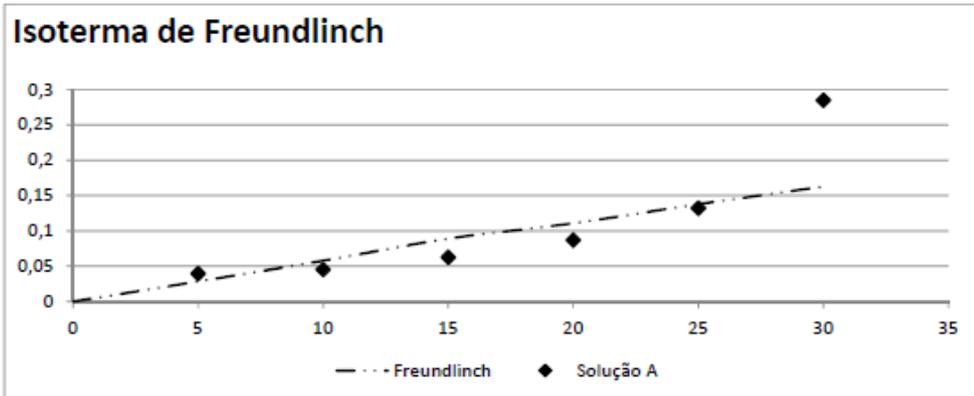
a: 0,9653
 b: -2,1788

Dados Calculados

Kf: 0,0066
 1/n: 0,9653
 n 1,0359
 R2: 0,7571
 SSE: 0,053432

Informação da equação

y: log(q)
 b: log(Kf)
 ax (1/n)*log(Cf)

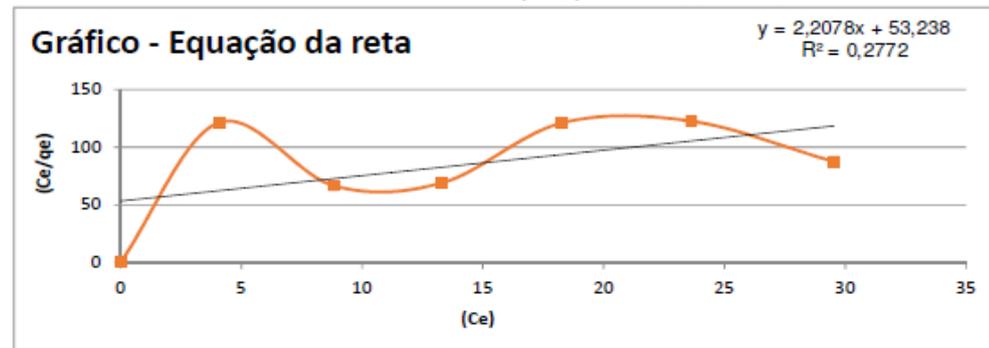


Cálculos da Isoterma Langmiur

Amostra: ZNaOH

Solução teste: B

Dados					
(mg.L-1)	(mg.g-1)	(mg.L-1)	(mg.L-1 / mg.g-1)	(mg.L-1)	(mg.g-1)
qo	qe	Ce	Ce/qe	Ce	qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0336	4,1	121,375	4,1	0,0655
10	0,1323	8,8	66,652	8,8	0,1213
15	0,1927	13,3	69,112	13,3	0,1611
20	0,1509	18,3	121,107	18,3	0,1953
25	0,1927	23,6	122,608	23,6	0,2242
30	0,3379	29,5	87,415	29,5	0,2494

Equação $y = ax + b$ $(Cf/qt) = (1/k * q_{max}) + (1/q_{max}) * Cf$ $qt = (q_{max} * k * Ce) / (1 + k * Ce)$ 

Dados do gráfico

a: 2,2078

b: 53,238

Dados Calculados

q_{max}: 0,453

KL: 0,0415

RL: 0,86

R²: 0,2772

SSE: 0,052179

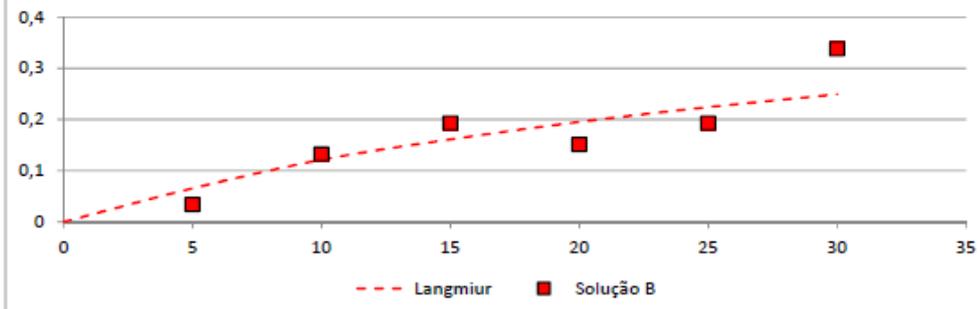
Informação da equação

y: (Cf/qt)

b: (1/k * q_{max})ax (1/q_{max})

RL: (1/(1+K*Ce))

Isoterma de Langmiur



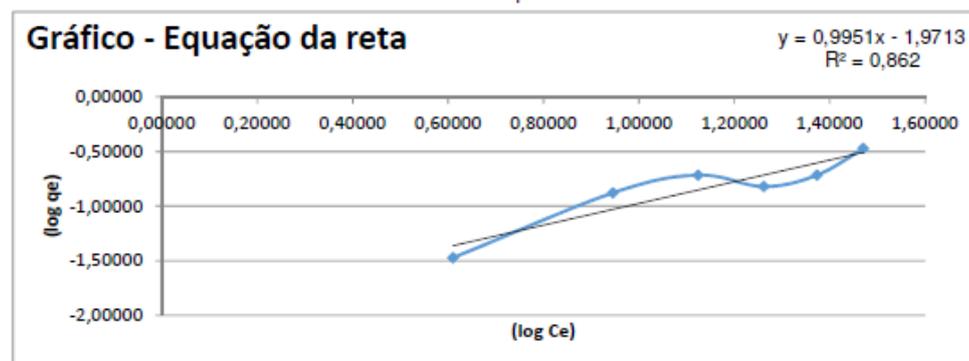
Cálculos da Isoterma Freundlich

Amostra: ZNaOH

Solução teste: B

Dados

(mg.L-1) qo	(mg.g-1) qe	(mg.L-1) Ce	(mg.g-1) log(qe)	(mg.L-1) log (Ce)	(mg.g-1) qt
0	0	0	0	0	0
5	0,0336	4,1	-1,47411	0,61002	0,0432
10	0,1323	8,8	-0,87829	0,94552	0,0932
15	0,1927	13,3	-0,71518	1,12437	0,1405
20	0,1509	18,3	-0,82126	1,26190	0,1925
25	0,1927	23,6	-0,71511	1,37341	0,2485
30	0,3379	29,5	-0,47121	1,47038	0,3104

Equação $y = ax + b$ $\log(q) = \log(k_f) + (1/n) \cdot \log(C_f)$ $qt = k_f \cdot Ce^{1/n}$ 

Dados do gráfico

a: 0,9951

b: -1,9713

Dados Calculados

Kf: 0,0107

1/n: 0,9951

n 1,0049

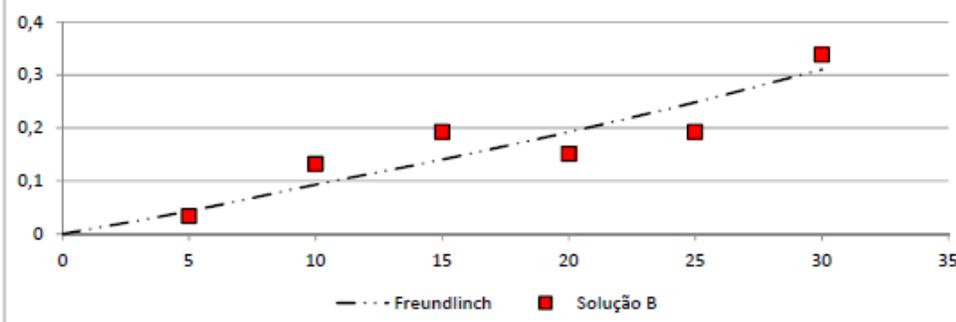
R2: 0,862

SSE: 0,048638

Informação da equação

y: $\log(q)$ b: $\log(K_f)$ ax $(1/n) \cdot \log(C_f)$

Isoterma de Freundlich



APÊNDICE H – Soluções para ensaios de isoterma

Preparação da concentração de solução (B) aquosa de Cloreto de amônio.

Concentração desejada mg.L ⁻¹	Massa de cloreto de amônio (g)	Massa de água utilizada (g)	Valor obtido na análise do Cromatógrafo iônico		
			1ºensaio mg.L ⁻¹	réplica mg.L ⁻¹	média mg.L ⁻¹
5	0,0149	1.000,1	4,074	3,774	3,924
10	0,0298	1.000,3	8,821	8,638	8,729
15	0,0445	1.000,0	13,316	12,470	12,893
20	0,0594	1.000,4	18,277	18,250	18,266
25	0,0744	1.000,1	23,627	23,277	23,452
30	0,0891	1.000,2	29,538	26,9470	28,242

Preparação das concentrações de solução (A) diluída de lixiviado de aterro sanitário com concentração de nitrogênio amoniacal em torno de 152mg.L-1

Concentração desejada mg.L ⁻¹	Diluição calculada de lixiviado mL	Massa de lixiviado (g)	Massa de água utilizada (g)	Valor obtido na análise do Cromatógrafo iônico		
				1ºensaio mg.L ⁻¹	réplica mg.L ⁻¹	média mg.L ⁻¹
5	3,2291	3,3020	1.000,2	4,911	4,905	4,908
10	6,5833	6,5775	1.000,0	9,939	9,970	9,945
15	9,8749	9,8748	1.000,3	15,217	15,260	15,238
20	13,1665	13,1998	1.000,1	19,645	19,641	19,643
25	16,4582	16,4970	1.000,0	24,487	24,474	24,480
30	19,7498	19,7820	1.000,4	30,380	31,121	30,750

ANEXO A – Laudos de análise de superfície específica

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03**

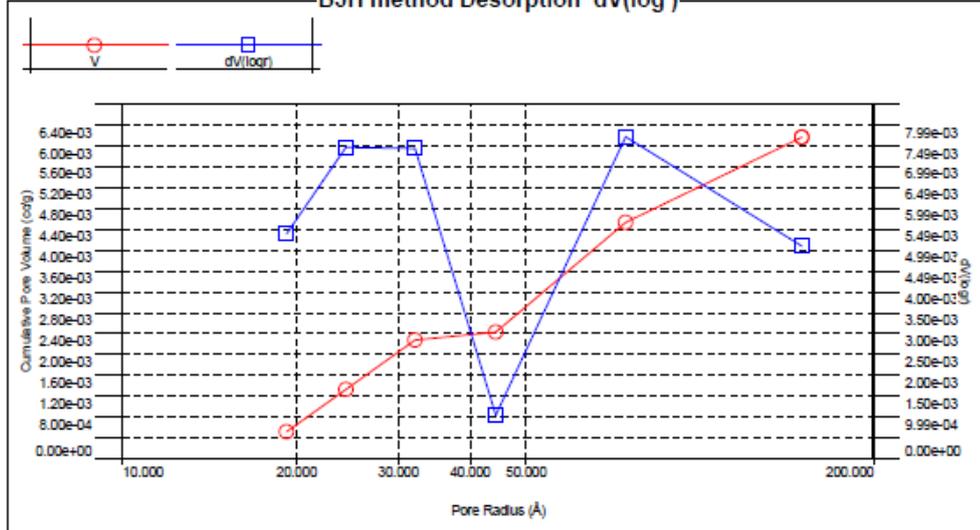


Analysis	Report	
Operator: quantachrome	Operator: quantachrome	Date: 2018/07/05
Sample ID: PC_HCl	Filename: PC_HCl_Marcos_LATEQ.qps	
Sample Desc: Marcos_LATEQ	Comment: 300oC (3h)	
Sample weight: 0.2197 g	Sample Volume: 1 cc	
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 273.0 K	
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Analysis Time: 166.6 min	End of run: 2018/07/03 18:15:14	Instrument: Nova Station A
Cell ID: 0		

Data Reduction Parameters

t-Method	Calc. method: de Boer		
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off		
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

BJH method Desorption dV(log)



BJH desorption summary

Surface Area =	2.849 m²/g
Pore Volume =	0.006 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	24.388 Å



Analysis
Operator: quantachrome
Sample ID: PC_HCl

Date: 2018/07/03
Filename:

Report
Operator: quantachrome
PC_HCl_Marcos_LATEQ.qps

Date: 2018/07/05

BJH Pore Size Distribution Desorption

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m ² /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
19.2274	5.1704e-04	5.3792e-01	1.2226e-04	1.2717e-01	5.3909e-03	5.6074e+00
24.3882	1.3312e-03	1.2055e+00	1.3363e-04	1.0959e-01	7.4652e-03	6.1220e+00
32.1051	2.2790e-03	1.7953e+00	1.0135e-04	6.3139e-02	7.4394e-03	4.6344e+00
44.2969	2.4334e-03	1.9955e+00	1.0333e-05	4.6654e-03	1.0438e-03	4.7125e-01
74.4356	4.5383e-03	2.4305e+00	4.8488e-05	1.2491e-02	7.7162e-03	2.0733e+00
150.2177	6.1750e-03	2.6487e+00	1.5411e-05	2.0519e-03	5.1001e-03	6.7903e-01

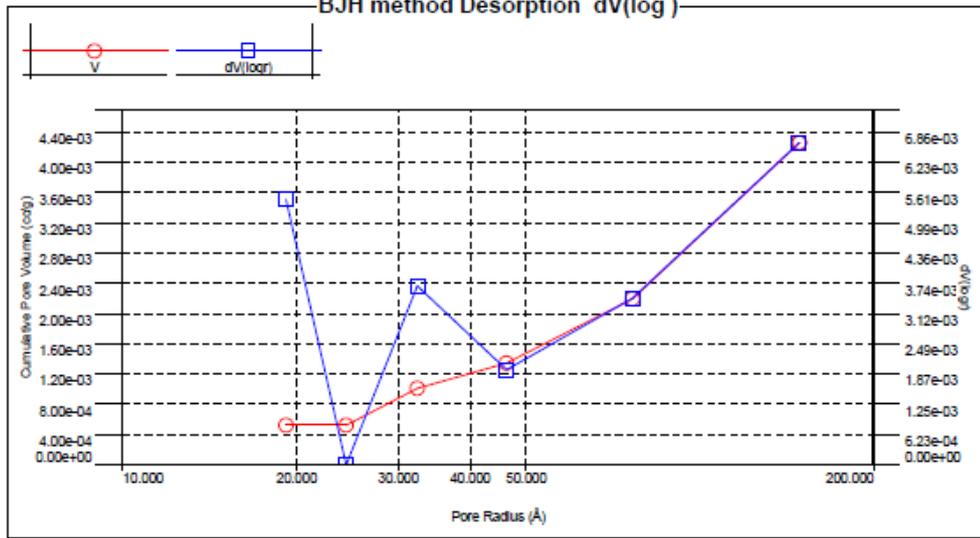


Analysis		Date: 2018/07/03		Report		Date: 2018/07/05	
Operator:	quantachrome	Filename:	quantachrome	Operator:	quantachrome	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Sample ID:	PC_NaOH	Comment:	PC_NaOH_Marcos_LATEQ.qps	Sample Volume:	1 cc	Instrument:	Nova Station B
Sample Desc:	Marcos_LATEQ	Outgas Temp:	300.0 C	Outgas Temp:	300.0 C		
Sample weight:	0.2419 g	Bath Temp:	273.0 K	Bath Temp:	273.0 K		
Outgas Time:	3.0 hrs	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)		
Analysis gas:	Nitrogen	End of run:	2018/07/03 18:18:24	End of run:	2018/07/03 18:18:24		
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)						
Analysis Time:	169.8 min						
Cell ID:	0						

Data Reduction Parameters

t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature	77.350K
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section:	16.200 Å²
	Molec. Wt.: 28.013	Liquid Density:	0.808 g/cc

BJH method Desorption dV(log)



BJH desorption summary

Surface Area =	1.491 m ² /g
Pore Volume =	0.004 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	19.193 Å

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

**Analysis**

Operator: quantachrome
Sample ID: PC_NaOH

Date: 2018/07/03
Filename:

Report

Operator: quantachrome
PC_NaOH_Marcos_LATEQ.qps

Date: 2018/07/05

BJH Pore Size Distribution Desorption

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m ² /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
19.1927	5.2299e-04	5.4499e-01	1.2432e-04	1.2955e-01	5.4721e-03	5.7023e+00
24.3986	5.2299e-04	5.4499e-01	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00	0.0000e+00
32.4121	1.0126e-03	8.4712e-01	4.9951e-05	3.0761e-02	3.6919e-03	2.2781e+00
46.2948	1.3464e-03	9.9133e-01	1.8620e-05	8.0458e-03	1.9594e-03	8.4665e-01
76.4895	2.1971e-03	1.2138e+00	2.0025e-05	5.2360e-03	3.4342e-03	8.9797e-01
148.7393	4.2595e-03	1.4911e+00	2.0216e-05	2.7184e-03	6.6433e-03	8.9329e-01

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

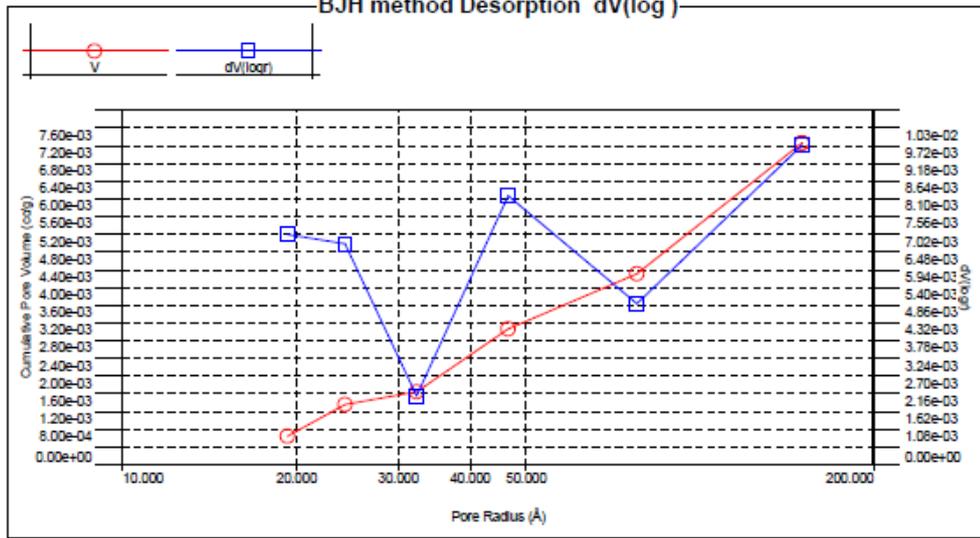


Analysis		Report	
Operator:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	PC_Pura_Davi	Filename:	PC_Pura_Davi_MarcosGeppert.gps
Sample Desc:	MarcosGeppert	Comment:	300oC (3h)
Sample weight:	0.165 g	Sample Volume:	1 cc
Outgas Time:	3.0 hrs	Outgas Temp:	300.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	202.7 min	End of run:	2018/05/04 15:49:14
Cell ID:	0	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station A

Data Reduction Parameters

t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature	77.350K
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section:	16.200 Å²
	Molec. Wt.: 28.013	Liquid Density:	0.808 g/cc

BJH method Desorption dV(log)



BJH desorption summary

Surface Area =	2.758 m²/g
Pore Volume =	0.007 cc/g
Pore Radius Dv(r) =	19.309 Å

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03



Analysis

Operator: quantachrome
Sample ID: PC_Pura_Davi

Date: 2018/05/04
Filename:

Report

Operator: quantachrome
PC_Pura_Davi_MarcosGeppert.qps

Date: 2018/05/04

BJH Pore Size Distribution Desorption

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m ² /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
19.3091	6.4335e-04	6.6637e-01	1.5855e-04	1.6422e-01	7.0232e-03	7.2744e+00
24.2973	1.3598e-03	1.2561e+00	1.2105e-04	9.9642e-02	6.7389e-03	5.5470e+00
32.3230	1.6488e-03	1.4349e+00	2.9499e-05	1.7634e-02	2.1036e-03	1.3018e+00
46.5525	3.0699e-03	2.0450e+00	7.7503e-05	3.3297e-02	6.1992e-03	3.5229e+00
77.7917	4.3141e-03	2.3651e+00	2.5202e-05	7.2505e-03	4.9129e-03	1.2631e+00
150.3517	7.2697e-03	2.7583e+00	2.9272e-05	3.6939e-03	9.7410e-03	1.2958e+00

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03**



Analysis		Date: 2018/07/03	Report		Date: 2018/07/05
Operator:	quantachrome	Filename:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	PC_HCI	Comment:	PC_HCI_Marcos_LATEQ.qps	Sample ID:	PC_HCI_Marcos_LATEQ.qps
Sample Desc:	Marcos_LATEQ	Sample Volume:	1 cc	Sample Desc:	Marcos_LATEQ
Sample weight:	0.2197 g	Outgas Temp:	300.0 C	Sample weight:	0.2197 g
Outgas Time:	3.0 hrs	Bath Temp:	273.0 K	Outgas Time:	3.0 hrs
Analysis gas:	Nitrogen	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Analysis gas:	Nitrogen
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	End of run:	2018/07/03 18:15:14	Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time:	166.6 min	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)	Analysis Time:	166.6 min
Cell ID:	0	Instrument:	Nova Station A	Cell ID:	0

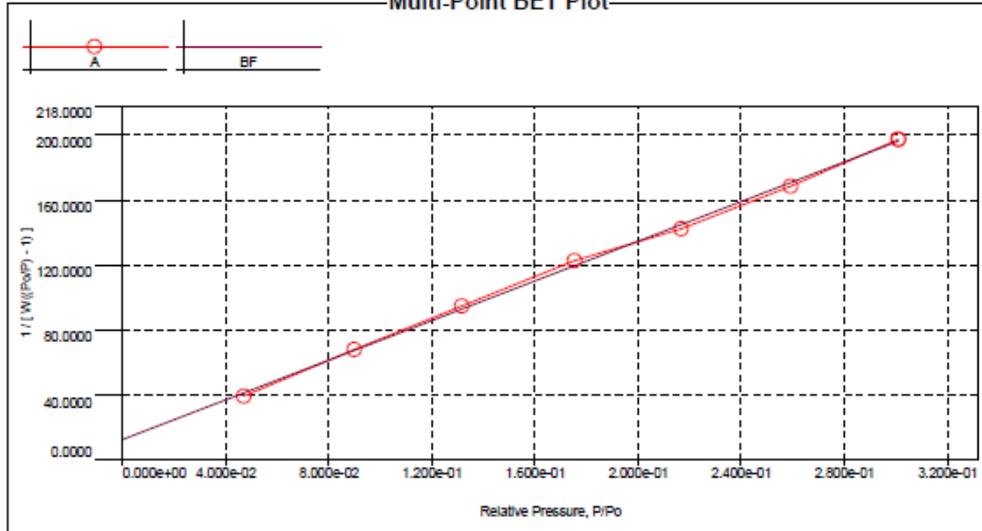
Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

MBET summary

Slope =	609.476
Intercept =	1.281e+01
Correlation coefficient, r =	0.999180
C constant =	48.587
Surface Area =	5.596 m²/g

Multi-Point BET Plot



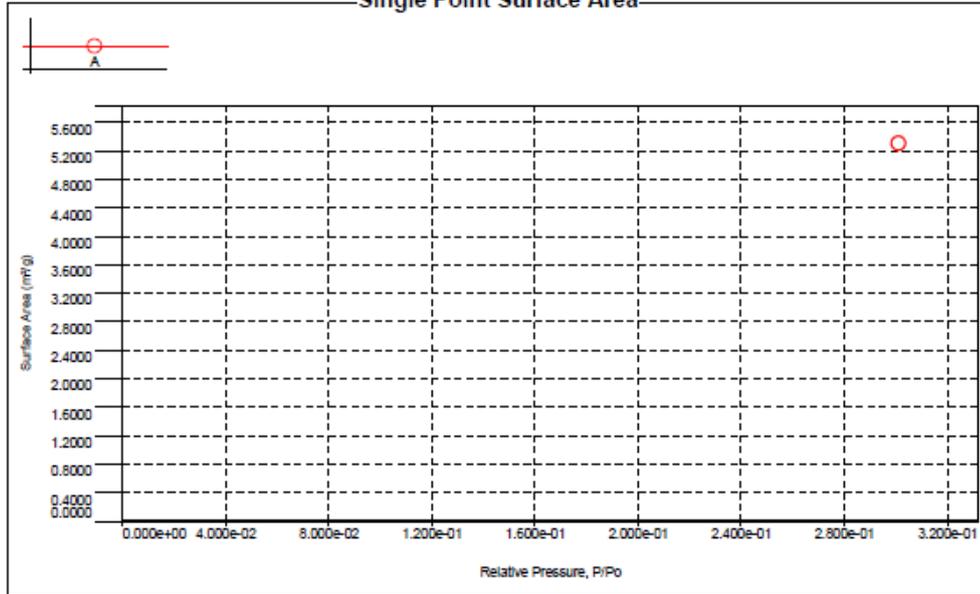
Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/P) - 1)]
4.70960e-02	1.0032	3.9418e+01	2.16787e-01	1.5644	1.4248e+02
8.98630e-02	1.1598	6.8115e+01	2.59243e-01	1.6612	1.6856e+02
1.31620e-01	1.2769	9.4972e+01	3.01056e-01	1.7449	1.9751e+02
1.75390e-01	1.3858	1.2281e+02			



Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/07/03 Report Operator: quantachrome Date: 2018/07/05
Sample ID: PC_HCI Filename: PC_HCI_Marcos_LATEQ.qps

Single Point Surface Area



Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m²/g]
3.01056e-01	1.7449	1.9751e+02	656.0431	5.3084

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03**



Analysis		Date: 2018/07/03	Report		Date: 2018/07/05
Operator:	quantachrome	Filename:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	PC_NaOH	Comment:	PC_NaOH_Marcos_LATEQ.qps	Sample Volume:	1 cc
Sample Desc:	Marcos_LATEQ	Outgas Temp:	300.0 C	Outgas Temp:	300.0 C
Sample weight:	0.2419 g	Bath Temp:	273.0 K	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Outgas Time:	3.0 hrs	Equil time:	2018/07/03 18:18:24	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis gas:	Nitrogen	End of run:		Instrument:	Nova Station B
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)				
Analysis Time:	169.8 min				
Cell ID:	0				

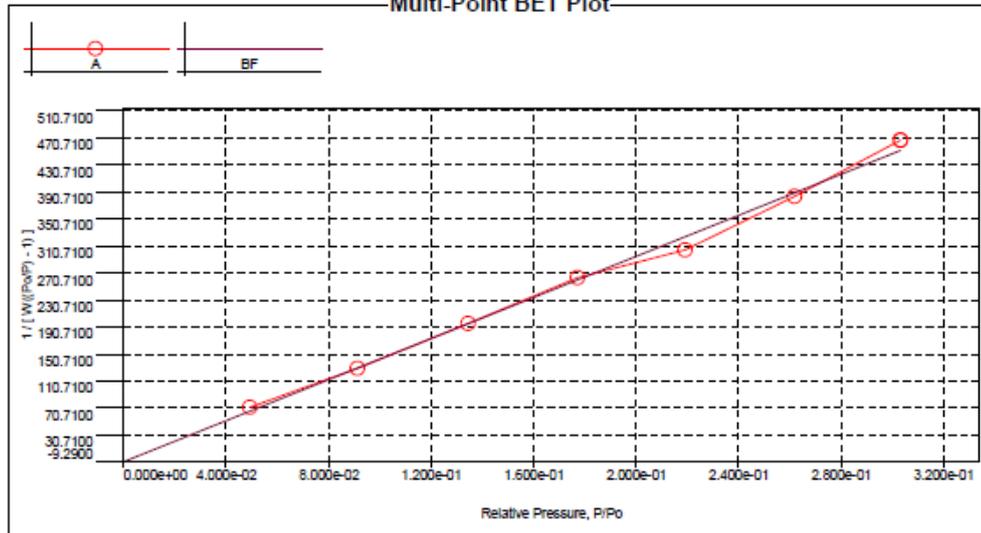
Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

MBET summary

Slope =	1518.107
Intercept =	-8.445e+00
Correlation coefficient, r =	0.997100
C constant =	-178.767
Surface Area =	2.307 m²/g

Multi-Point BET Plot



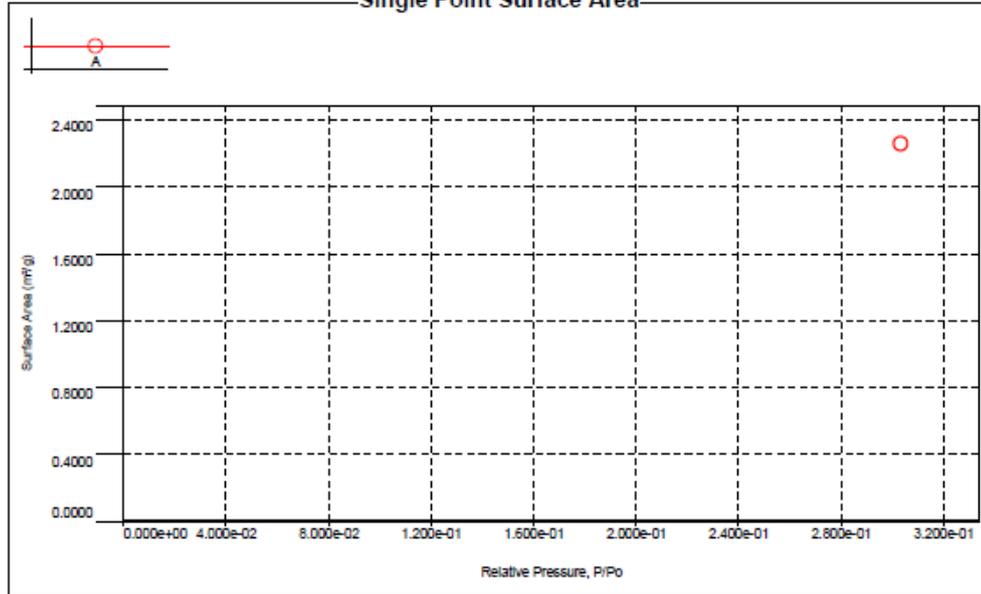
Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/P) - 1)]
4.92780e-02	0.5757	7.2039e+01	2.19230e-01	0.7364	3.0506e+02
9.13110e-02	0.6195	1.2979e+02	2.61947e-01	0.7390	3.8426e+02
1.34466e-01	0.6339	1.9808e+02	3.03330e-01	0.7453	4.6743e+02
1.77183e-01	0.6533	2.6372e+02			



Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/07/03 Report Operator: quantachrome Date: 2018/07/05
Sample ID: PC_NaOH Filename: PC_NaOH_Marcos_LATEQ.qps

Single Point Surface Area



Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m²/g]
3.03330e-01	0.7453	4.6743e+02	1541.0000	2.2599

**Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03**



Analysis		Date: 2018/05/04	Report		Date: 2018/05/04
Operator:	quantachrome	Filename:	quantachrome	Operator:	quantachrome
Sample ID:	PC_Pura_Davi	Comment:	PC_Pura_Davi_MarcosGeppert.qps	Sample Volume:	1 cc
Sample Desc:	MarcosGeppert	Outgas Temp:	300.0 C (3h)	Outgas Temp:	300.0 C
Sample weight:	0.165 g	Bath Temp:	273.0 K	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Outgas Time:	3.0 hrs	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis gas:	Nitrogen	End of run:	2018/05/04 15:49:14	Instrument:	Nova Station A
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)				
Analysis Time:	202.7 min				
Cell ID:	0				

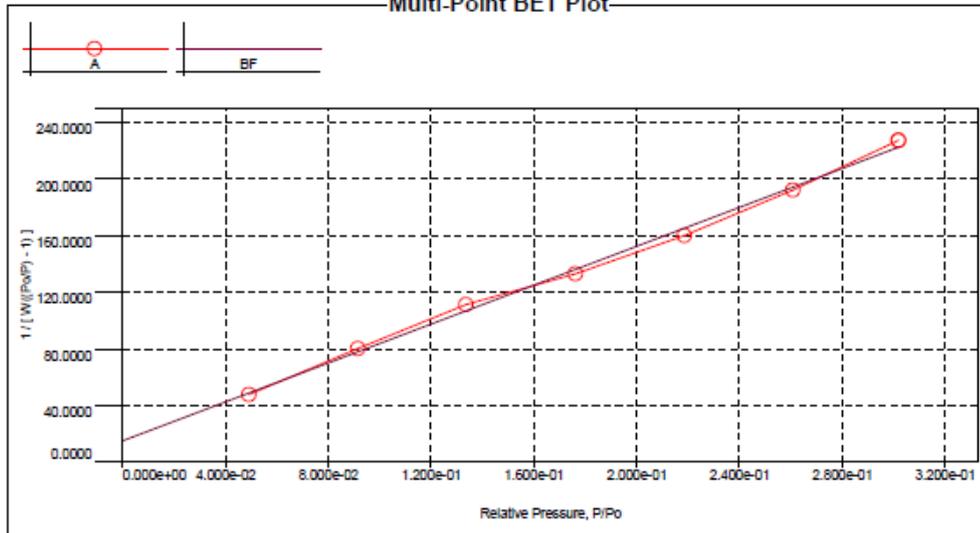
Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å ²		

MBET summary

Slope =	685.637
Intercept =	1.528e+01
Correlation coefficient, r =	0.998094
C constant =	45.937
Surface Area =	4.969 m ² /g

Multi-Point BET Plot



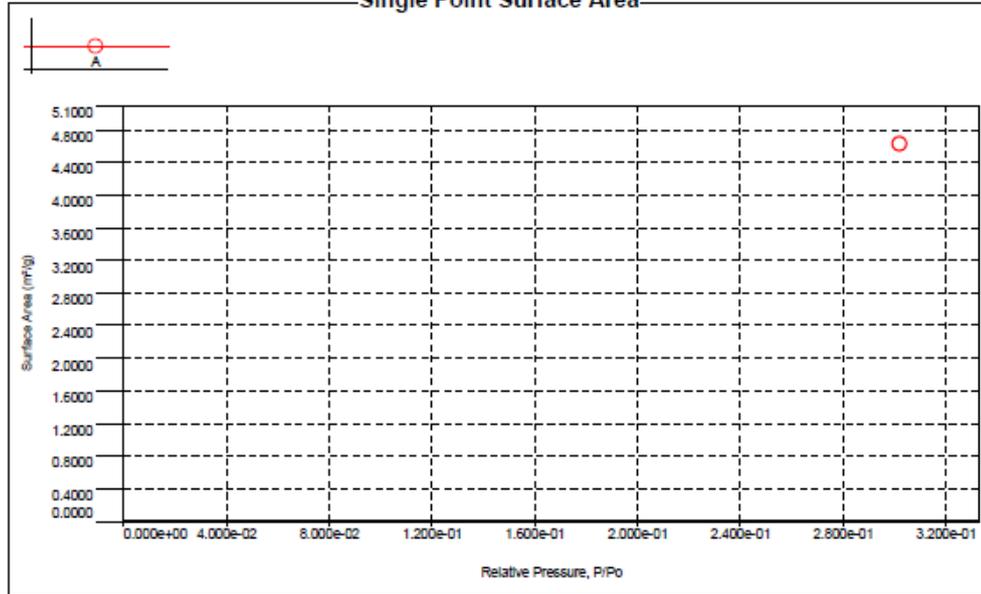
Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.91770e-02	0.8644	4.7874e+01	2.18660e-01	1.3990	1.6005e+02
9.15760e-02	1.0060	8.0178e+01	2.60910e-01	1.4702	1.9211e+02
1.33605e-01	1.1090	1.1125e+02	3.01944e-01	1.5233	2.2720e+02
1.76275e-01	1.2879	1.3295e+02			



Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/05/04 Report Operator: quantachrome Date: 2018/05/04
Sample ID: PC_Pura_Davi Filename: PC_Pura_Davi_MarcoosGeppert.qps

Single Point Surface Area



Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m²/g]
3.01044e-01	1.5233	2.2720e+02	752.4412	4.6283

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03



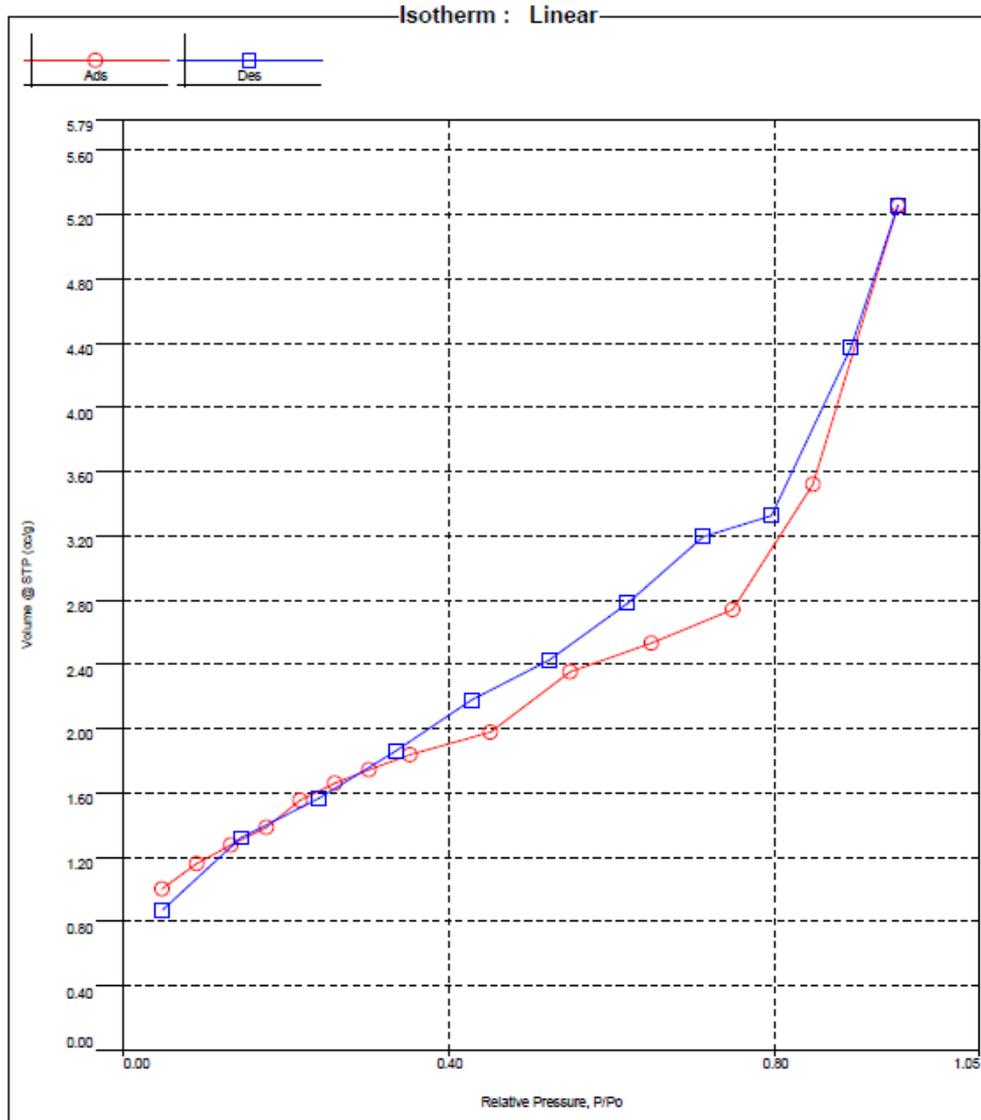
Analysis		Date: 2018/07/03	Report		Date: 2018/07/05
Operator:	quantachrome	Filename:	Operator:	quantachrome	
Sample ID:	PC_HCI	Comment:	PC_HCI_Marcos_LATEQ.qps		
Sample Desc:	Marcos_LATEQ	Sample Volume:	300oC (3h)		
Sample weight:	0.2197 g	Outgas Temp:	1 cc		
Outgas Time:	3.0 hrs	Bath Temp:	300.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen	Equil time:	273.0 K	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	End of run:	60/60 sec (ads/des)	Instrument:	Nova Station A
Analysis Time:	166.6 min		2018/07/03 18:15:14		
Cell ID:	0				

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

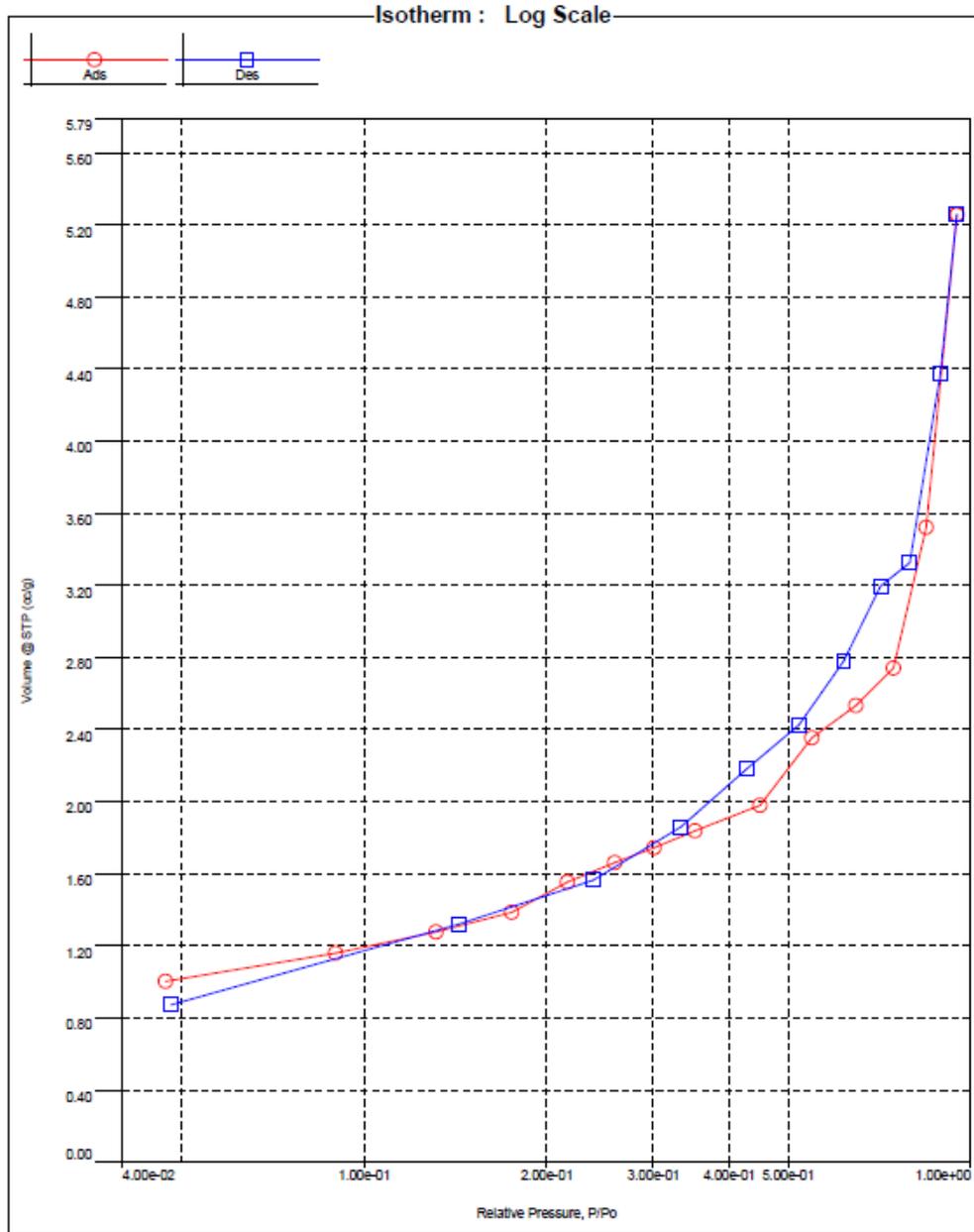


Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/07/03 Report Operator: quantachrome Date: 2018/07/05
 Sample ID: PC_HCI Filename: PC_HCI_Marcos_LATEQ.qps





Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/07/03 Report Operator: quantachrome Date: 2018/07/05
 Sample ID: PC_HCI Filename: PC_HCI_Marcos_LATEQ.qps



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03



Analysis
Operator: quantachrome Date: 2018/07/03
Sample ID: PC_HCl Filename: **Report**
Operator: quantachrome Date: 2018/07/05
PC_HCl_Marcos_LATEQ.qps

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.70960e-02	1.0032	4.49992e-01	1.9794	7.11276e-01	3.1956
8.98630e-02	1.1598	5.48174e-01	2.3543	6.18263e-01	2.7803
1.31620e-01	1.2789	6.47817e-01	2.5327	5.22264e-01	2.4270
1.75390e-01	1.3858	7.47447e-01	2.7414	4.27316e-01	2.1785
2.18787e-01	1.5544	8.45088e-01	3.5218	3.33711e-01	1.9807
2.59243e-01	1.6612	9.50408e-01	5.2578	2.38954e-01	1.5640
3.01056e-01	1.7449	8.92731e-01	4.3731	1.43710e-01	1.3207
3.51556e-01	1.8378	7.94974e-01	3.3262	4.81130e-02	0.8725

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

**Analysis**

Operator: quantachrome
Sample ID: PC_NaOH
Sample Desc: Marcos_LATEQ
Sample weight: 0.2419 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 169.8 min
Cell ID: 0

Date:2018/07/03

Filename:

Comment:

Sample Volume:

OutgasTemp:

Bath Temp:

Equil time: 60/60 sec (ads/des)

End of run: 2018/07/03 18:18:24

Report

Operator: quantachrome
PC_NaOH_Marcos_LATEQ.qps
300oC (3h)
1 cc
300.0 C
273.0 K

Date:2018/07/05

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)

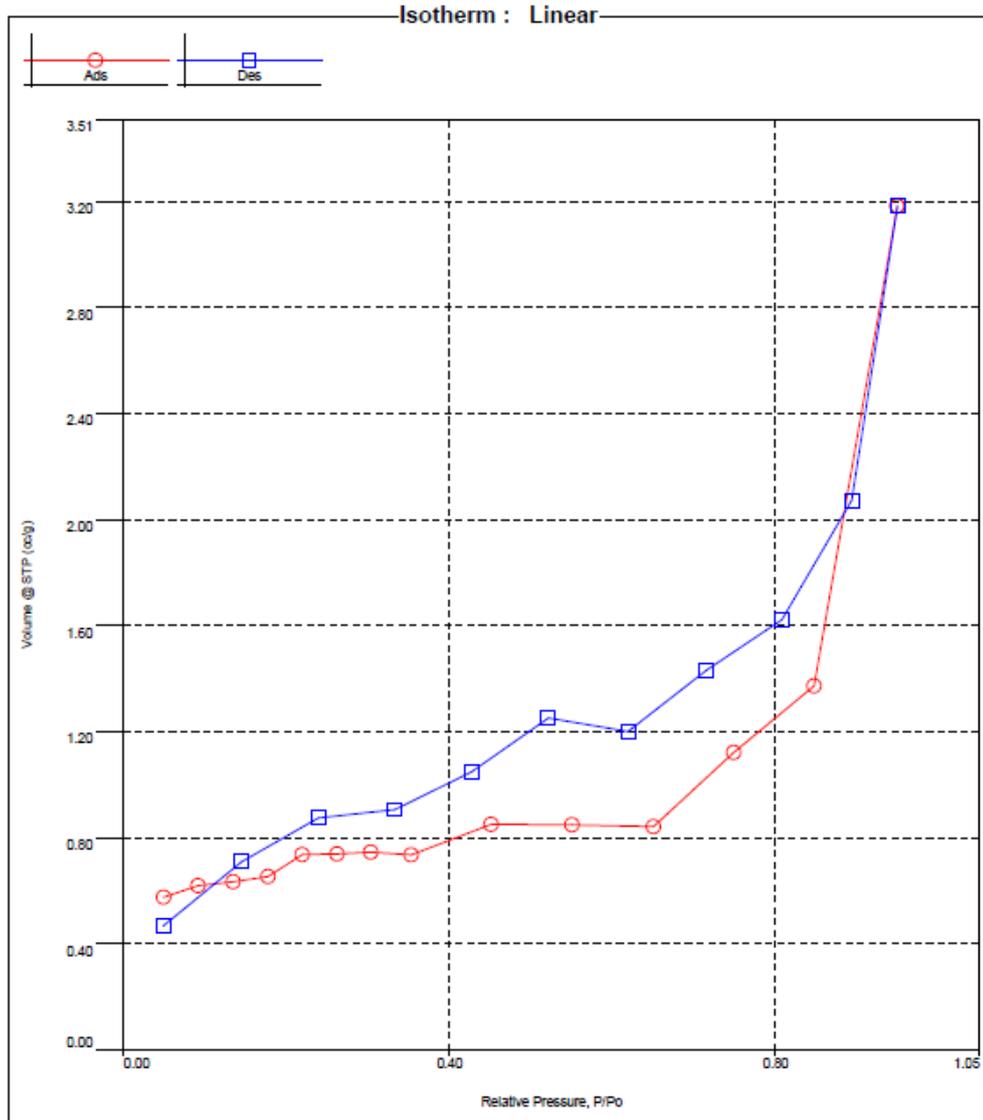
Instrument: Nova Station B

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²		

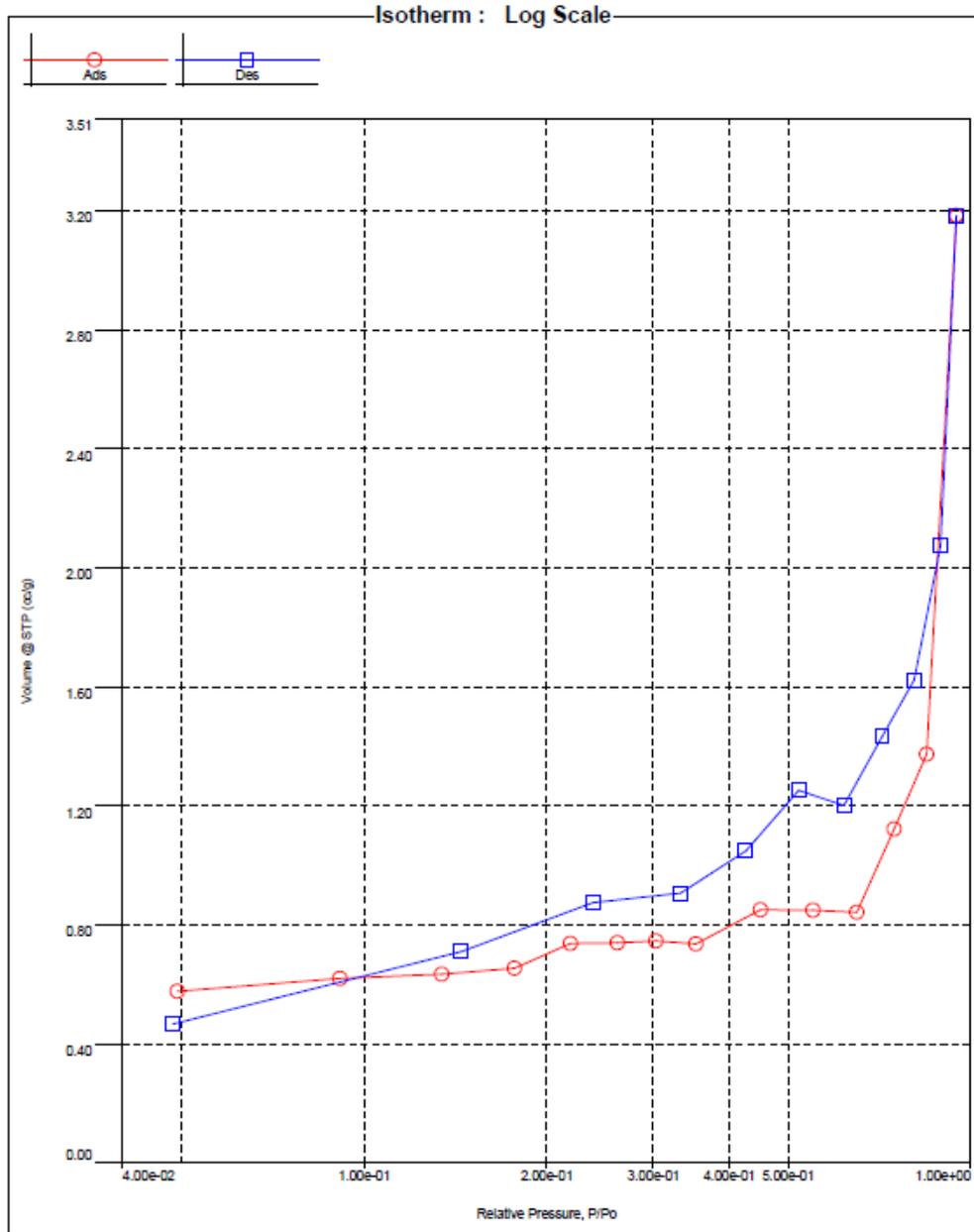


Analysis Operator: quantachrome PC_NaOH Date: 2018/07/03 Report Operator: quantachrome PC_NaOH_Marcos_LATEQ Date: 2018/07/05
Sample ID: PC_NaOH Filename:





Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/07/03 Report Operator: quantachrome Date: 2018/07/05
Sample ID: PC_NaOH Filename: PC_NaOH_Marcos_LATEQ.gps



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03



Analysis
Operator: quantachrome Date:2018/07/03
Sample ID: PC_NaOH Filename:

Report
Operator: quantachrome Date:2018/07/05
PC_NaOH_Marcos_LATEQ.qps

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.92780e-02	0.5757	4.50875e-01	0.8504	7.15421e-01	1.4324
9.13110e-02	0.6195	5.50490e-01	0.8494	6.19119e-01	1.2008
1.34486e-01	0.6339	6.50303e-01	0.8414	5.21381e-01	1.2517
1.77183e-01	0.6533	7.48895e-01	1.1218	4.26702e-01	1.0490
2.19230e-01	0.7364	8.47366e-01	1.3733	3.32941e-01	0.9059
2.81947e-01	0.7390	9.49467e-01	3.1837	2.38834e-01	0.8746
3.03330e-01	0.7453	8.93508e-01	2.0732	1.44819e-01	0.7100
3.52856e-01	0.7355	8.07918e-01	1.6230	4.84240e-02	0.4662

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03



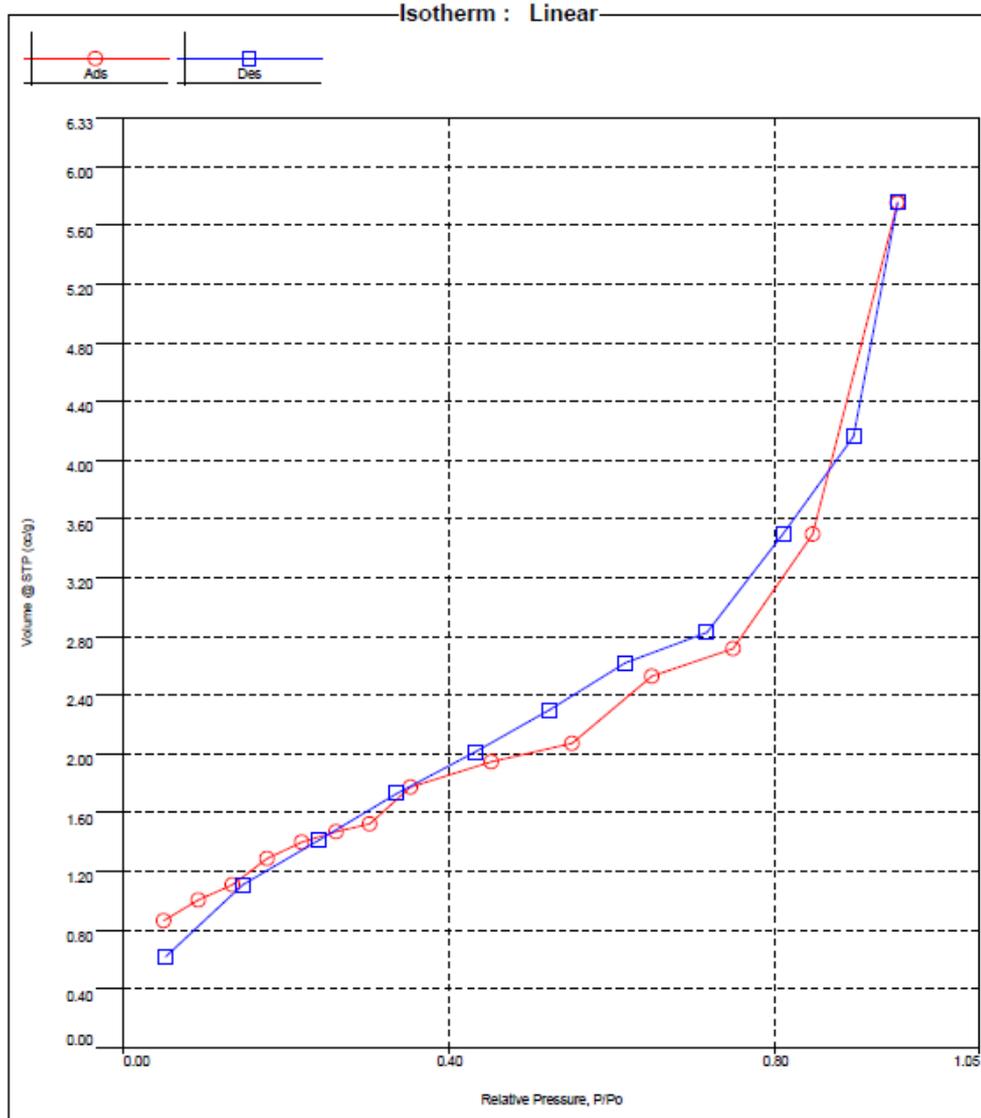
Analysis
Operator: quantachrome Date:2018/05/04
Sample ID: PC_Pura_Davi Filename:
Sample Desc: MarcosGeppert Comment:
Sample weight: 0.165 g Sample Volume: 1 cc
Outgas Time: 3.0 hrs Outgas Temp: 300.0 C
Analysis gas: Nitrogen Bath Temp: 273.0 K
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Analysis Time: 202.7 min End of run: 2018/05/04 15:49:14 Instrument: Nova Station A
Cell ID: 0

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å²		

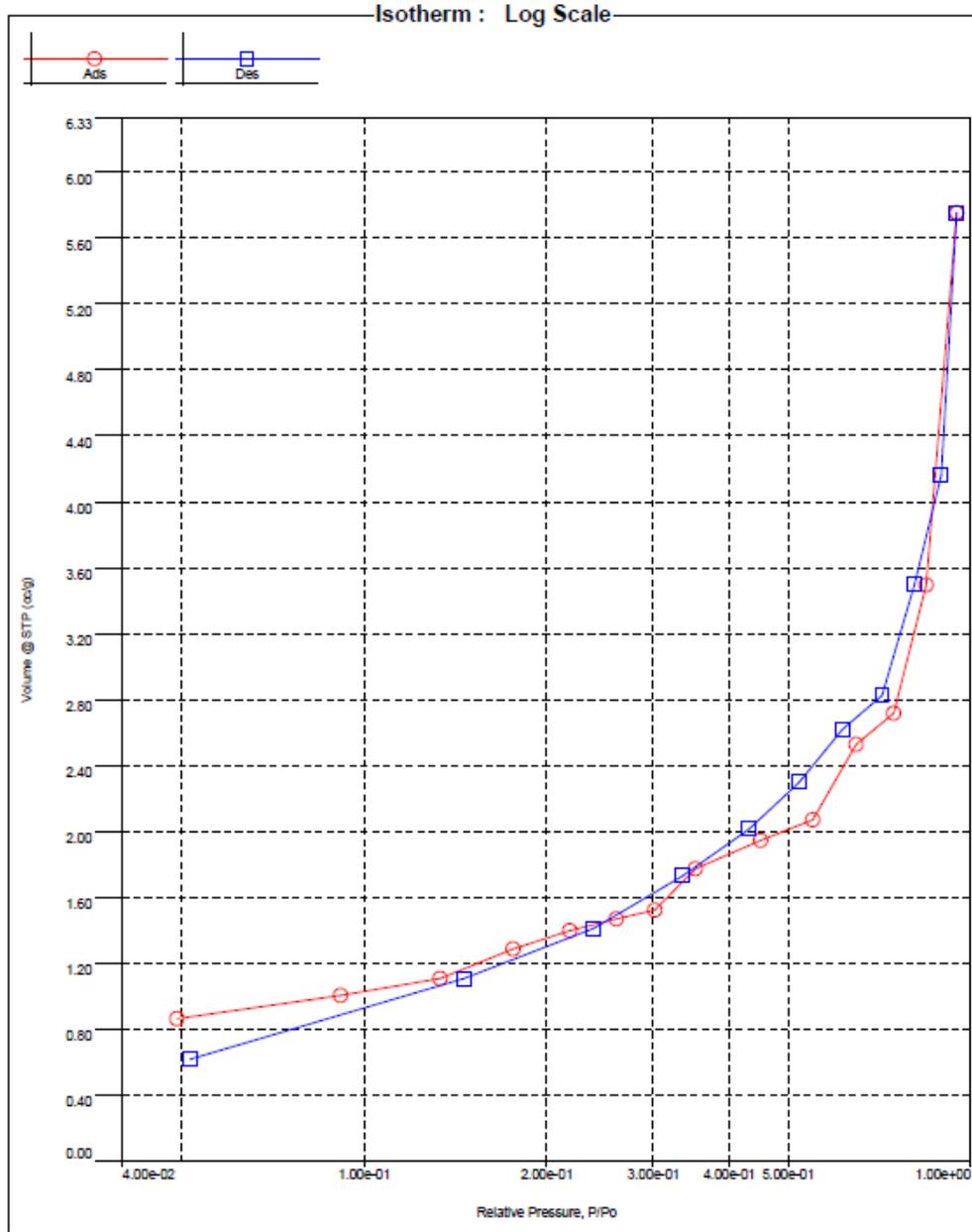


Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/05/04 Report Operator: quantachrome Date: 2018/05/04
 Sample ID: PC_Pura_Davi Filename: PC_Pura_Davi_MarcosGeppert.qps





Analysis Operator: quantachrome Date: 2018/05/04 Report Operator: quantachrome Date: 2018/05/04
 Sample ID: PC_Pura_Davi Filename: PC_Pura_Davi_MarcosGeppert.qps



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

**Analysis**

Operator: quantachrome
Sample ID: PC_Pura_Davi

Date: 2018/05/04
Filename:

Report

Operator: quantachrome
PC_Pura_Davi_MarcoGeppert.qps

Date: 2018/05/04

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.91770e-02	0.8644	4.51251e-01	1.9484	7.15916e-01	2.8280
9.15760e-02	1.0060	5.50209e-01	2.0718	6.15962e-01	2.8210
1.33605e-01	1.1090	6.48370e-01	2.5287	5.22189e-01	2.2987
1.76275e-01	1.2879	7.48046e-01	2.7189	4.31659e-01	2.0149
2.18660e-01	1.3980	8.45652e-01	3.4957	3.35375e-01	1.7311
2.80910e-01	1.4702	9.49752e-01	5.7540	2.39753e-01	1.4137
3.01944e-01	1.5233	8.95881e-01	4.1612	1.46282e-01	1.1087
3.52265e-01	1.7740	8.09568e-01	3.5004	5.16730e-02	0.6189

ANEXO B – Laudos de análise de FRX

Sample : HCl
 Operator:
 Comment : 20 deg/min , for Oxide
 Group : [Qual-Quant.]Std-Oxide
 Date : 2018-08-01 12:13

[Quantitative Result]

Analyte	Result	Proc-Calc	Line	Net Int.	BG Int.
SiO2	47.7083 %	Quant.-FP	SiKa	162.597	1.264
Al2O3	25.4114 %	Quant.-FP	AlKa	136.677	8.931
CaO	24.0951 %	Quant.-FP	CaKa	249.926	1.550
K2O	1.3432 %	Quant.-FP	K Ka	19.546	0.950
Fe2O3	1.1520 %	Quant.-FP	FeKa	14.238	0.868
CO2	0.2900 %	Fix			

Sample : NaOH
 Operator:
 Comment : 20 deg/min , for Oxide
 Group : [Qual-Quant.]Std-Oxide
 Date : 2018-08-01 12:02

[Quantitative Result]

Analyte	Result	Proc-Calc	Line	Net Int.	BG Int.
SiO2	37.1215 %	Quant.-FP	SiKa	82.590	0.710
CaO	36.8075 %	Quant.-FP	CaKa	258.494	1.426
Al2O3	21.7122 %	Quant.-FP	AlKa	70.954	4.496
Na2O	1.8849 %	Quant.-FP	NaKa	0.848	0.044
Fe2O3	1.0440 %	Quant.-FP	FeKa	7.068	0.967
K2O	0.8658 %	Quant.-FP	K Ka	8.874	1.103
MgO	0.2641 %	Quant.-FP	MgKa	0.217	0.127
CO2	0.3000 %	Fix			

Sample : PCPURA
 Operator:
 Comment : 20 deg/min , for Oxide
 Group : [Qual-Quant.]Std-Oxide
 Date : 2018-08-01 12:40

[Quantitative Result]

Analyte	Result	Proc-Calc	Line	Net Int.	BG Int.
SiO2	45.1872 %	Quant.-FP	SiKa	165.920	1.274
CaO	26.3964 %	Quant.-FP	CaKa	302.748	1.565
Al2O3	25.9560 %	Quant.-FP	AlKa	150.554	9.426
K2O	0.8552 %	Quant.-FP	K Ka	13.716	0.869
Fe2O3	0.6616 %	Quant.-FP	FeKa	8.683	0.749
MgO	0.2885 %	Quant.-FP	MgKa	0.426	0.227
Na2O	0.2651 %	Quant.-FP	NaKa	0.210	0.046
CO2	0.3900 %	Fix	-----	-----	-----

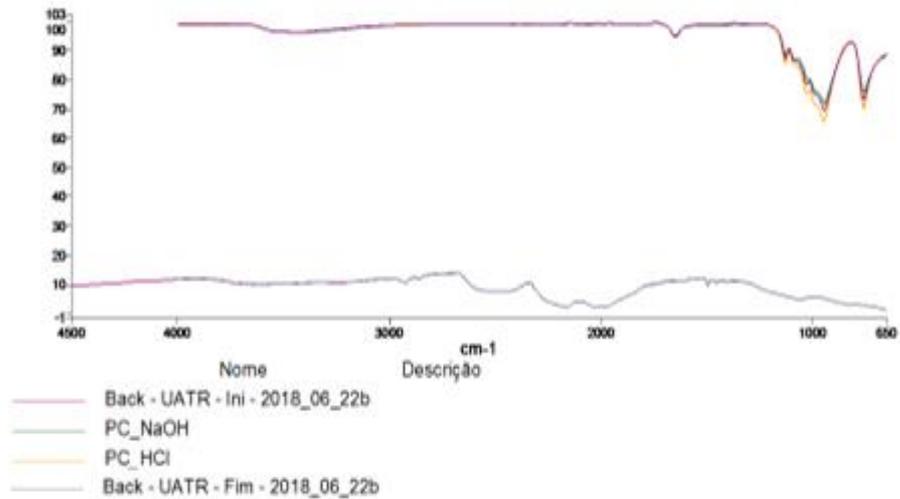
ANEXO C – Laudos de análise de FTIR

PerkinElmer Spectrum 10.5.2
sexta-feira, 22 de junho de 2018 16:24

Detalhes do Amostra

Nome do arquivo	D:\pel_data\spectra\Marcos Geppert LATEQ\Back - UATR - Ini - 2018_06_22b.sp
Criação de dados	22/06/2018 15:53:54
Analista	Admin
Unidade do eixo X	cm-1
Valor inicial do Eixo X	4500
Valor final do Eixo X	650
Intervalo de dados	-1
Número de pontos	3851
Unidade do eixo Y	Egy
Descrição	

Espectro



Resultados da Tabela de Picos

Resultado Espectro

PerkinElmer Spectrum 10.5.2

sexta-feira, 22 de junho de 2018 16:24

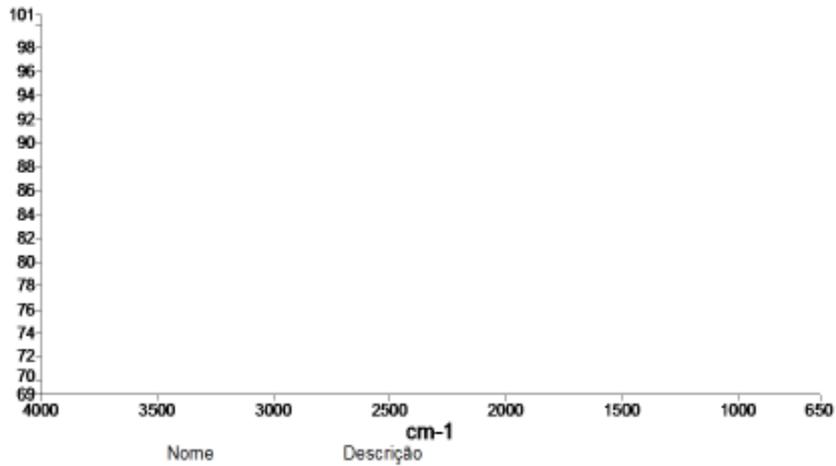


Tabela de Picos

Número de pico	X (cm-1)	Y (Egy)
1	3610,92	10,21
2	2926,44	10,66
3	2510	7,66
4	2159,68	1,87
5	2029,78	2,08
6	1977,06	2,1
7	1494,29	9,7
8	1050,74	4,61
9	824,52	2,66

Resultado Espectro

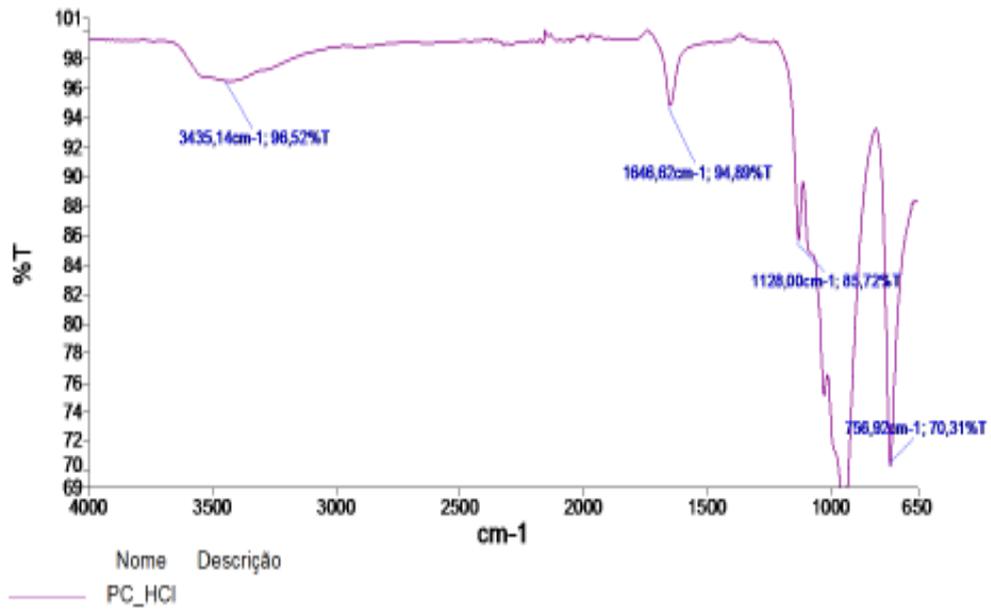


Tabela de Picos

Número de pico	X (cm-1)	Y (%T)
1	3435,14	96,52
2	1646,62	94,89
3	1128	85,72
4	944,77	85,85
5	756,92	70,31

Resultado Espectro

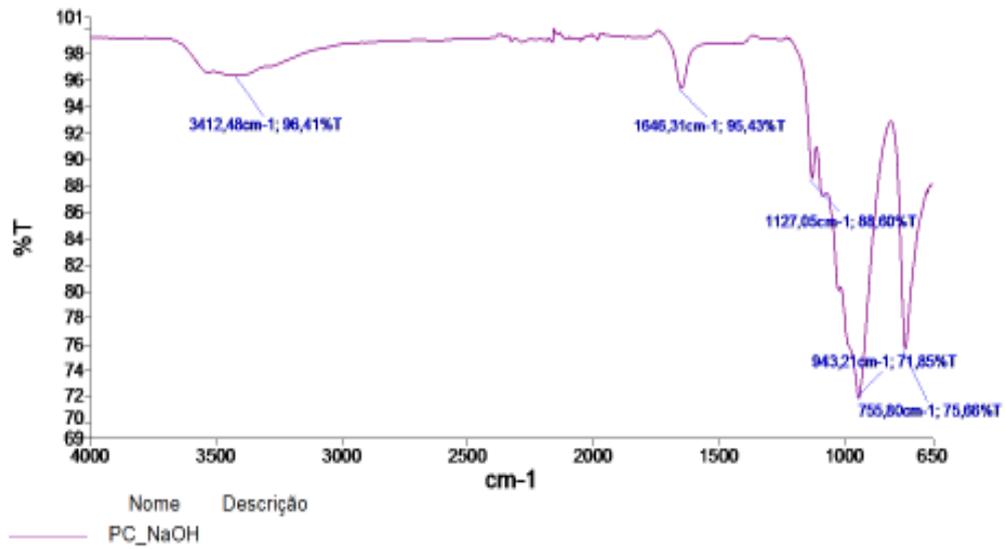


Tabela de Picos

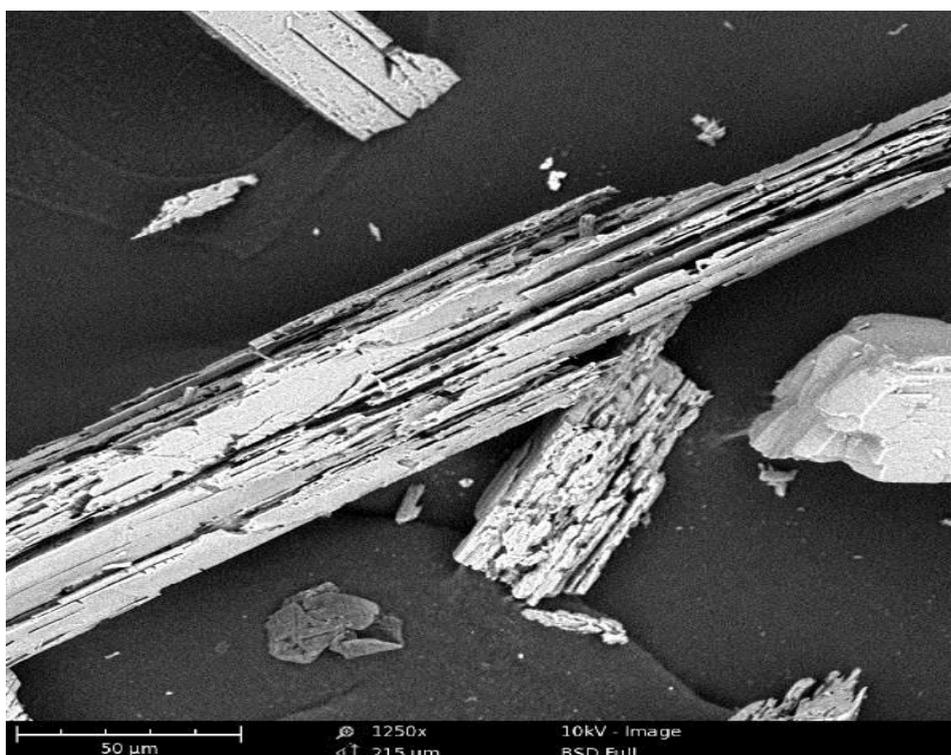
Número de pico	X (cm-1)	Y (%T)
1	3412,48	96,41
2	1646,31	95,43
3	1127,05	88,6
4	943,21	71,85
5	755,8	75,66

ANEXO D – Laudos de análise de MEV

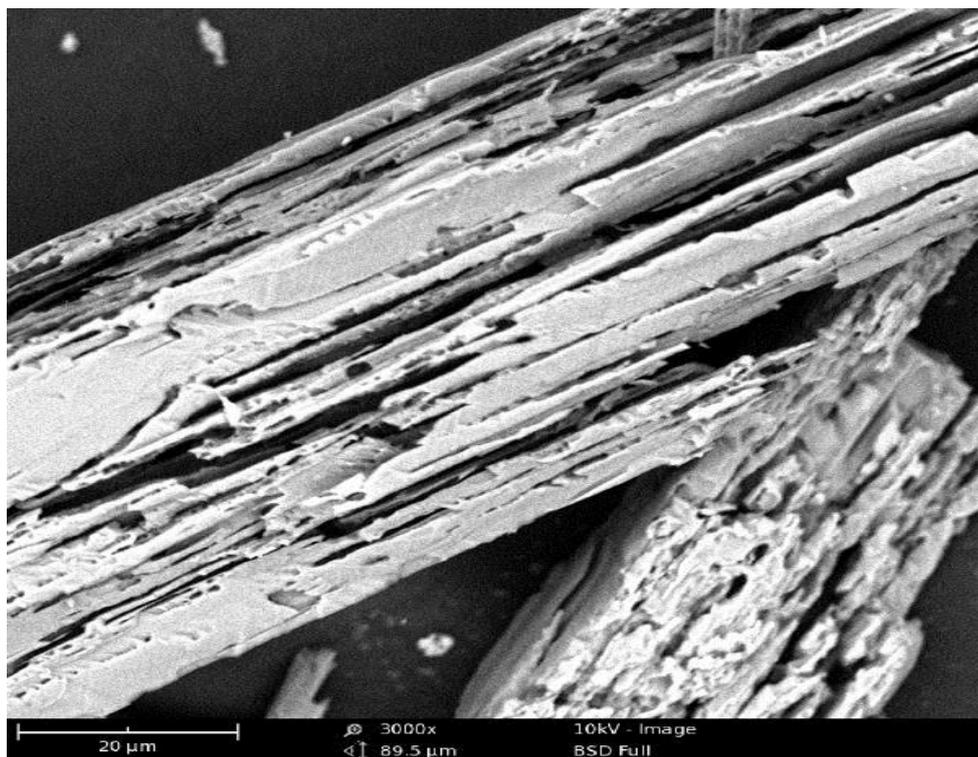
Zeólita tratada com ácido clorídrico, aproximação 300x, 10 kV.



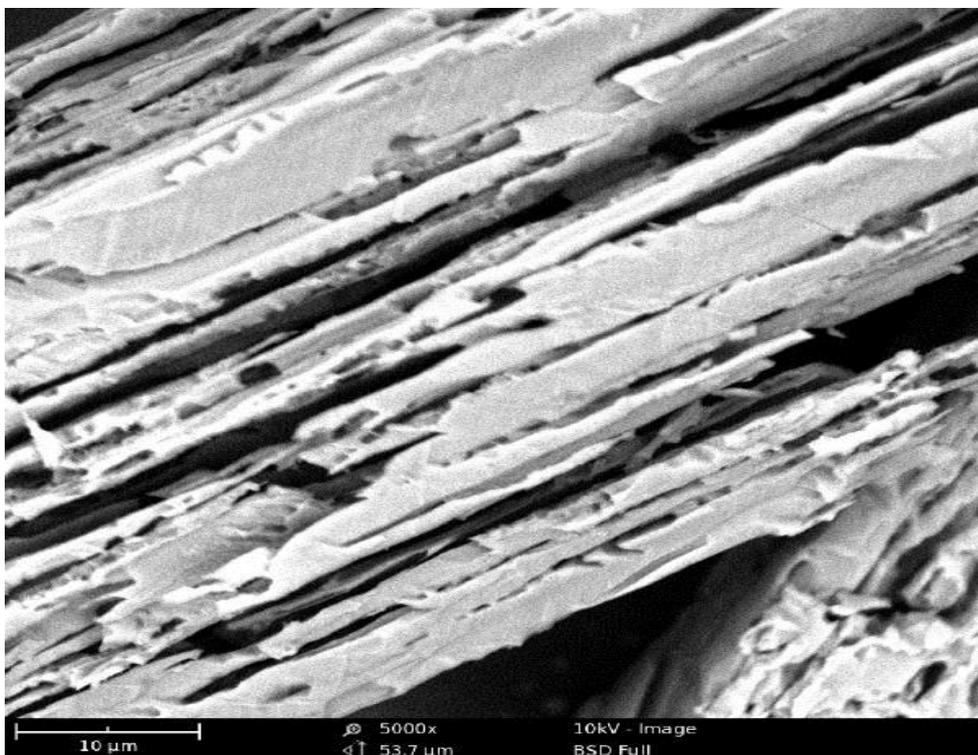
Zeólita tratada com ácido clorídrico, aproximação 1250x, 10 kV.



Zeólita tratada com ácido clorídrico, aproximação 3000x, 10 kV.



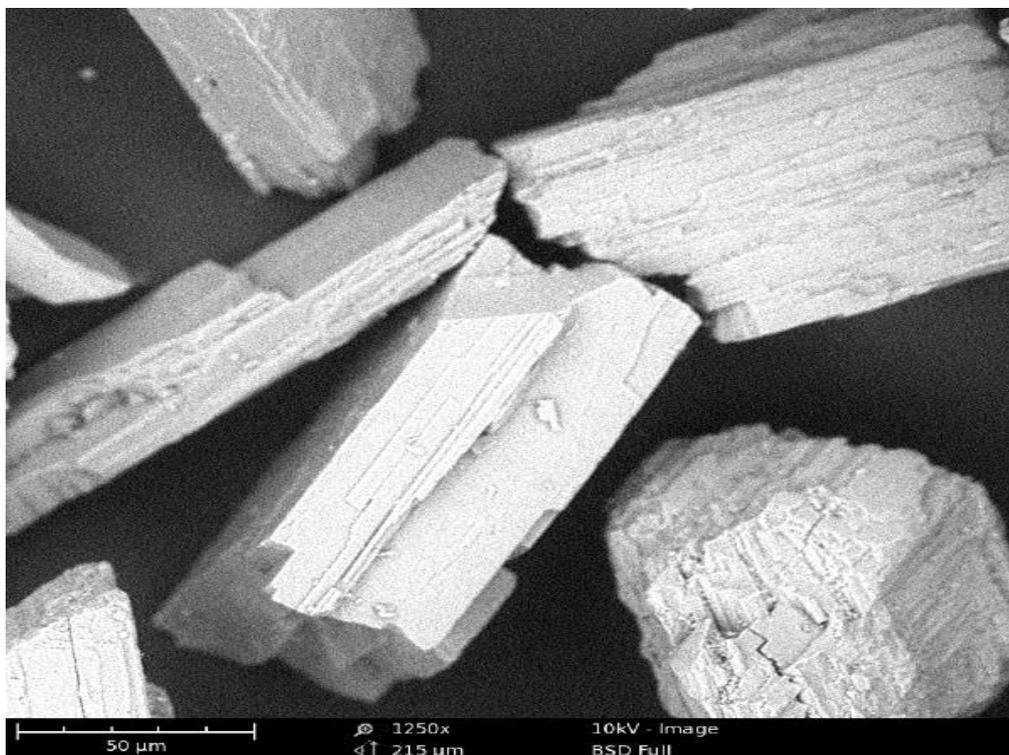
Zeólita tratada com ácido clorídrico, aproximação 5000x, 10 kV.



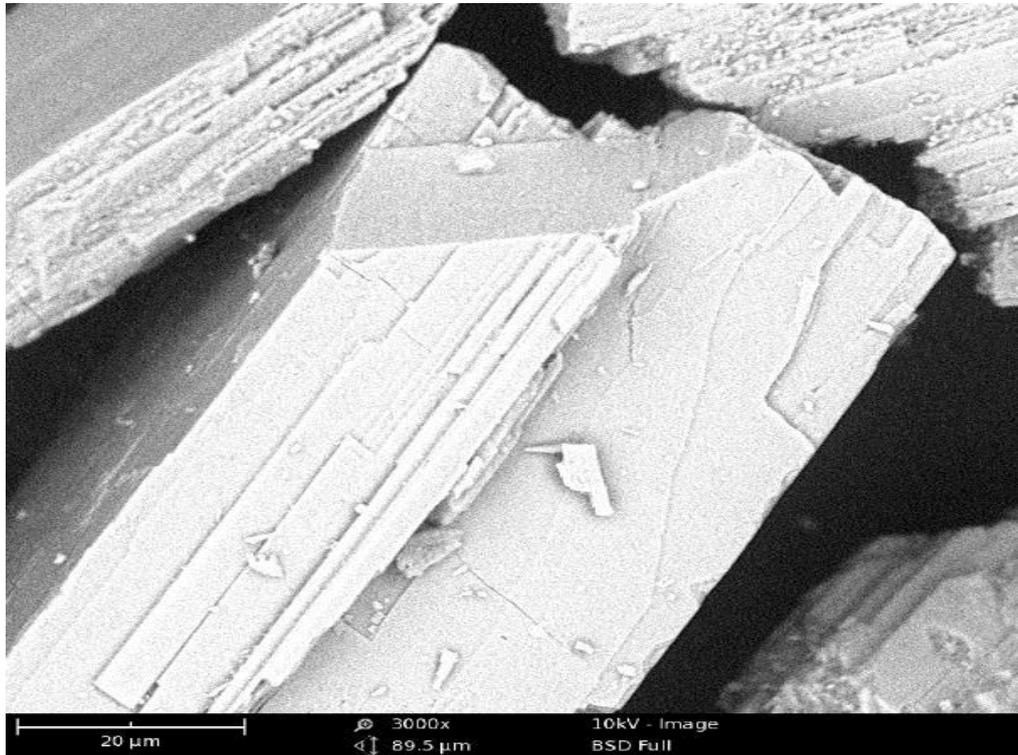
Zeólita tratada com hidróxido de sódio, aproximação 300 x, 10 kV.



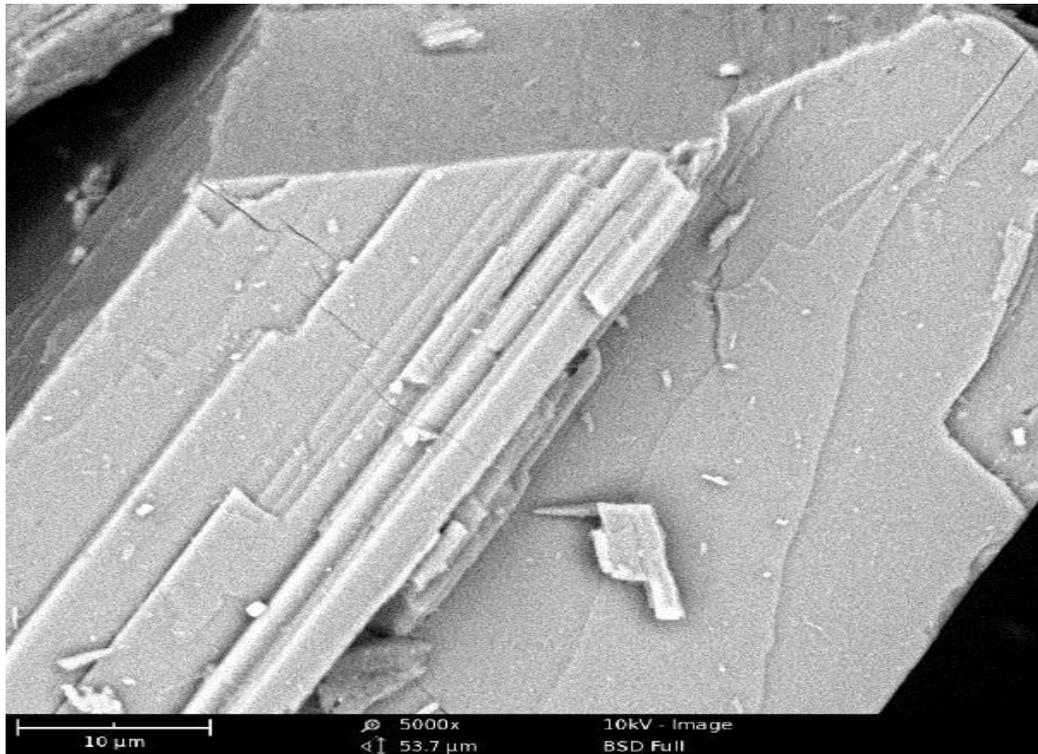
Zeólita tratada com hidróxido de sódio, aproximação 1250 x, 10 kV.



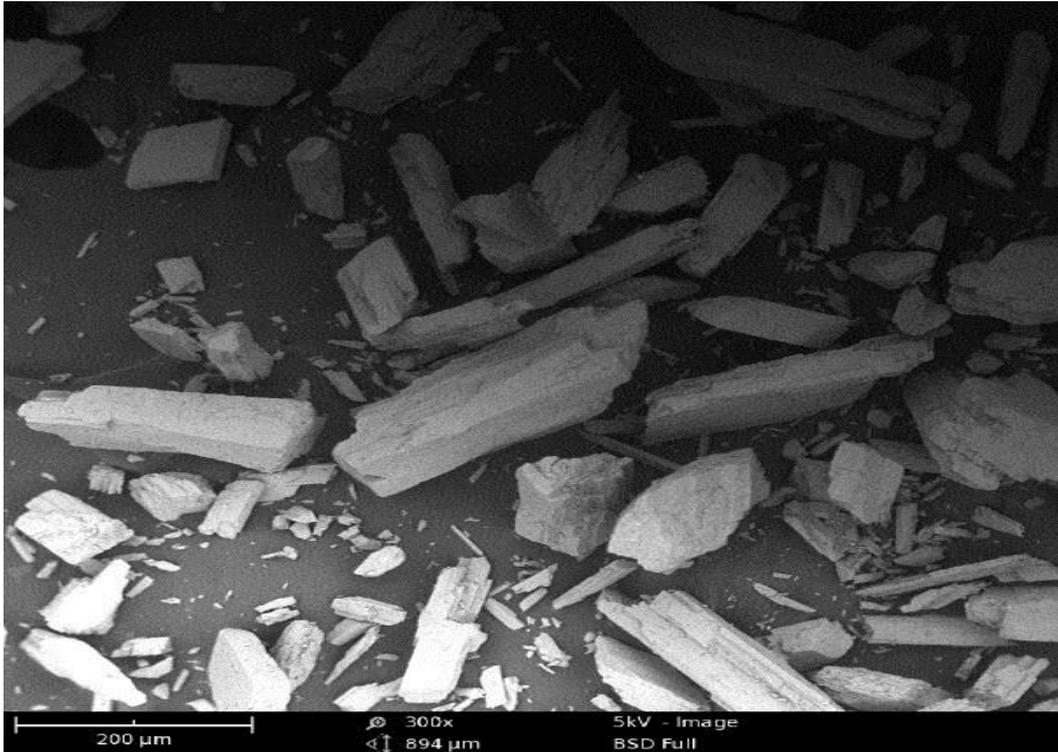
Zeólita tratada com hidróxido de sódio, aproximação 3000x, 10 kV.



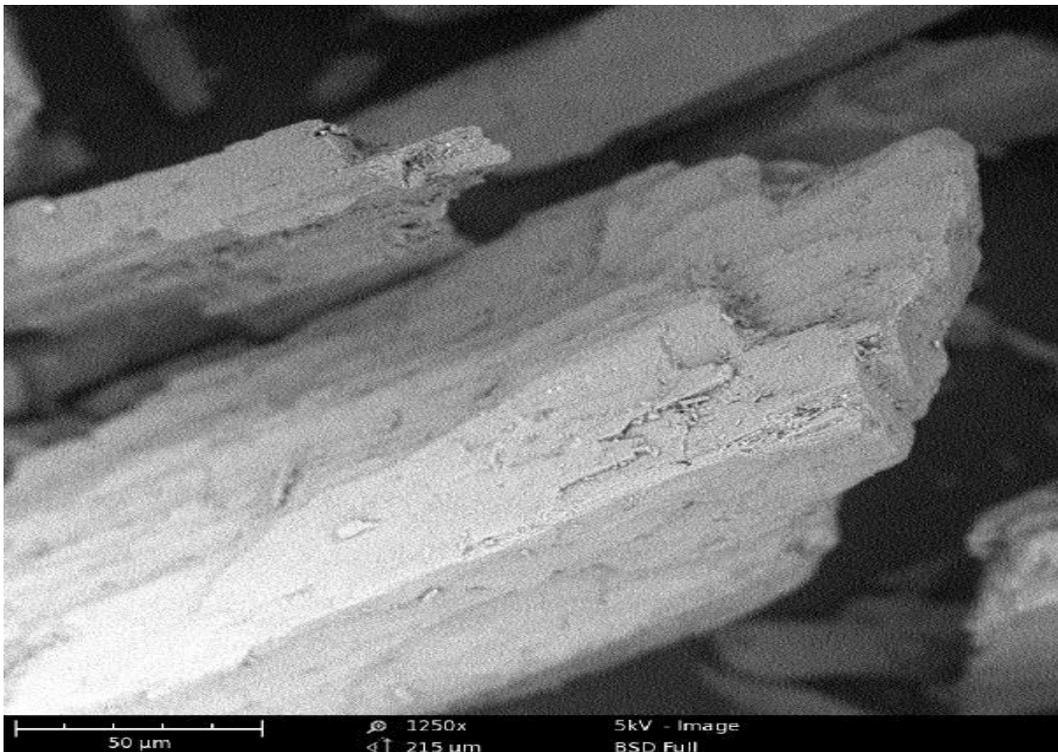
Zeólita tratada com hidróxido de sódio, aproximação 5000x, 10 kV.



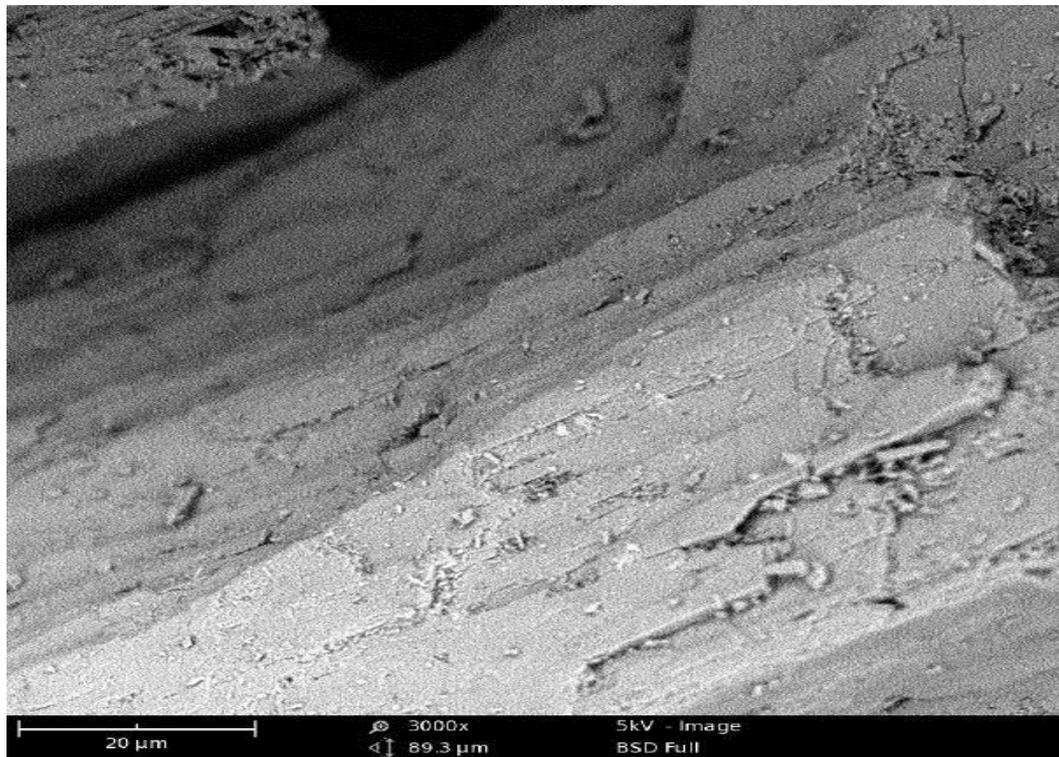
Zeólita natural, aproximação 300 x, 10 kV.



Zeólita natural, aproximação 1250x, 10 kV.



Zeólita natural, aproximação 3000x, 10 kV.

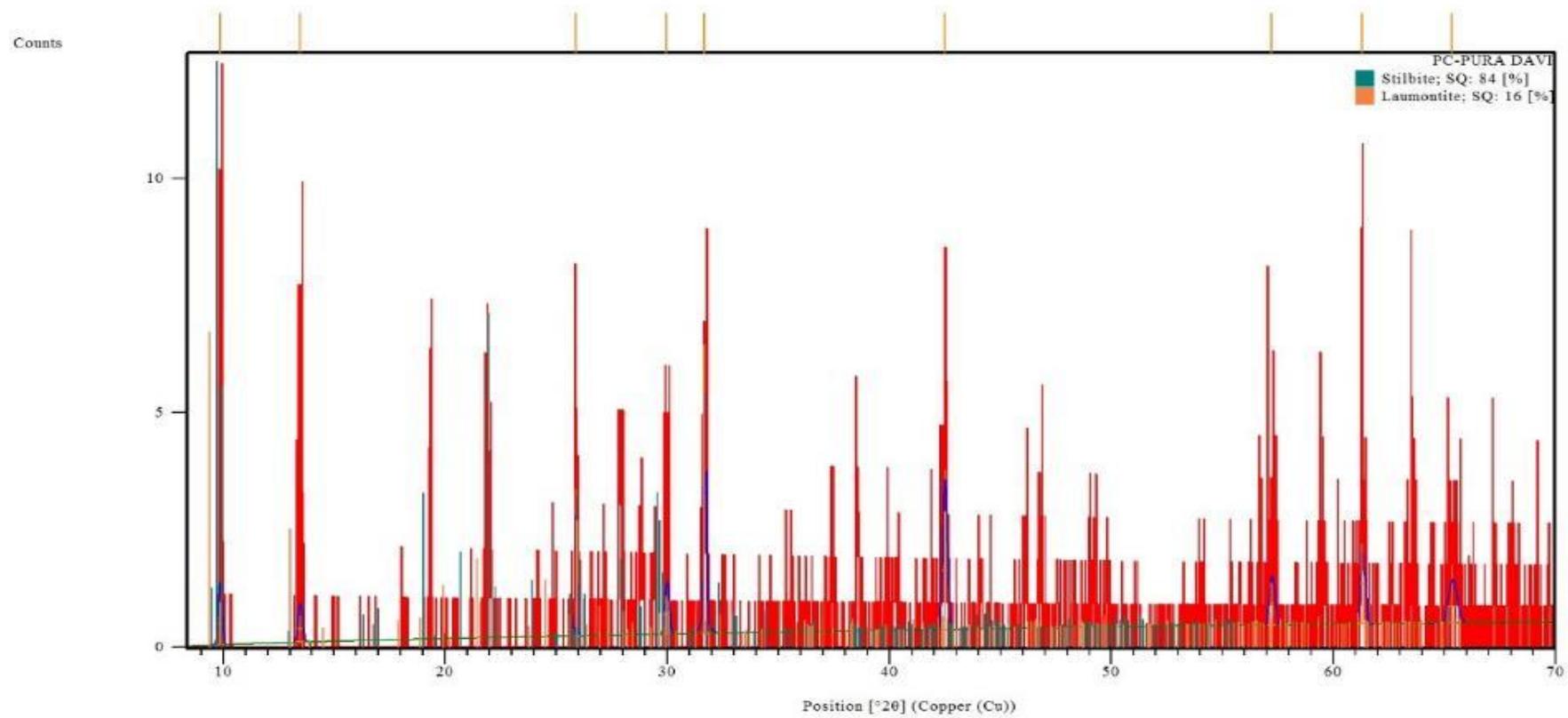


Zeólita natural, aproximação 5000 x, 10 kV.

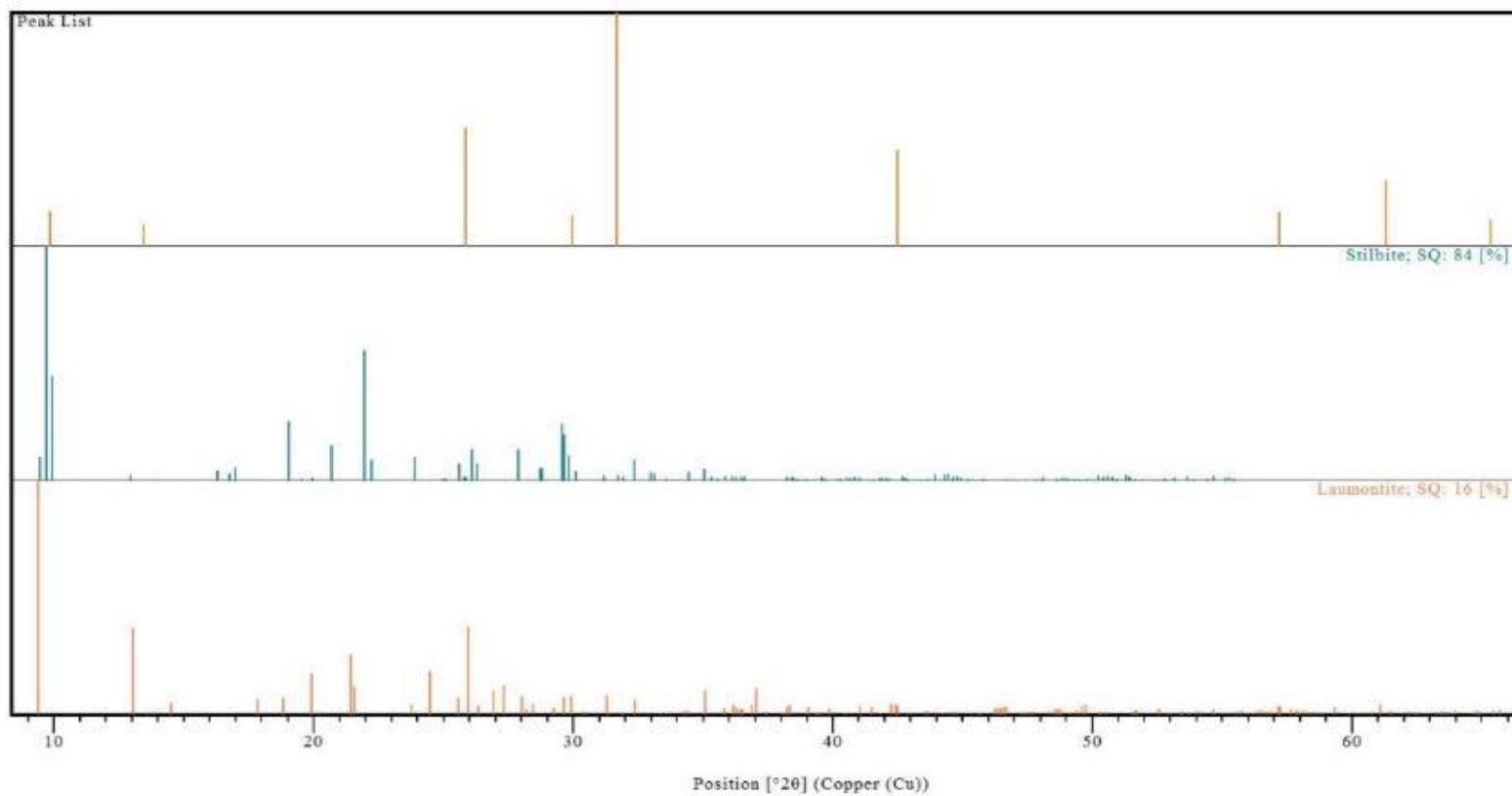


ANEXO E – Laudos de análise de DRX

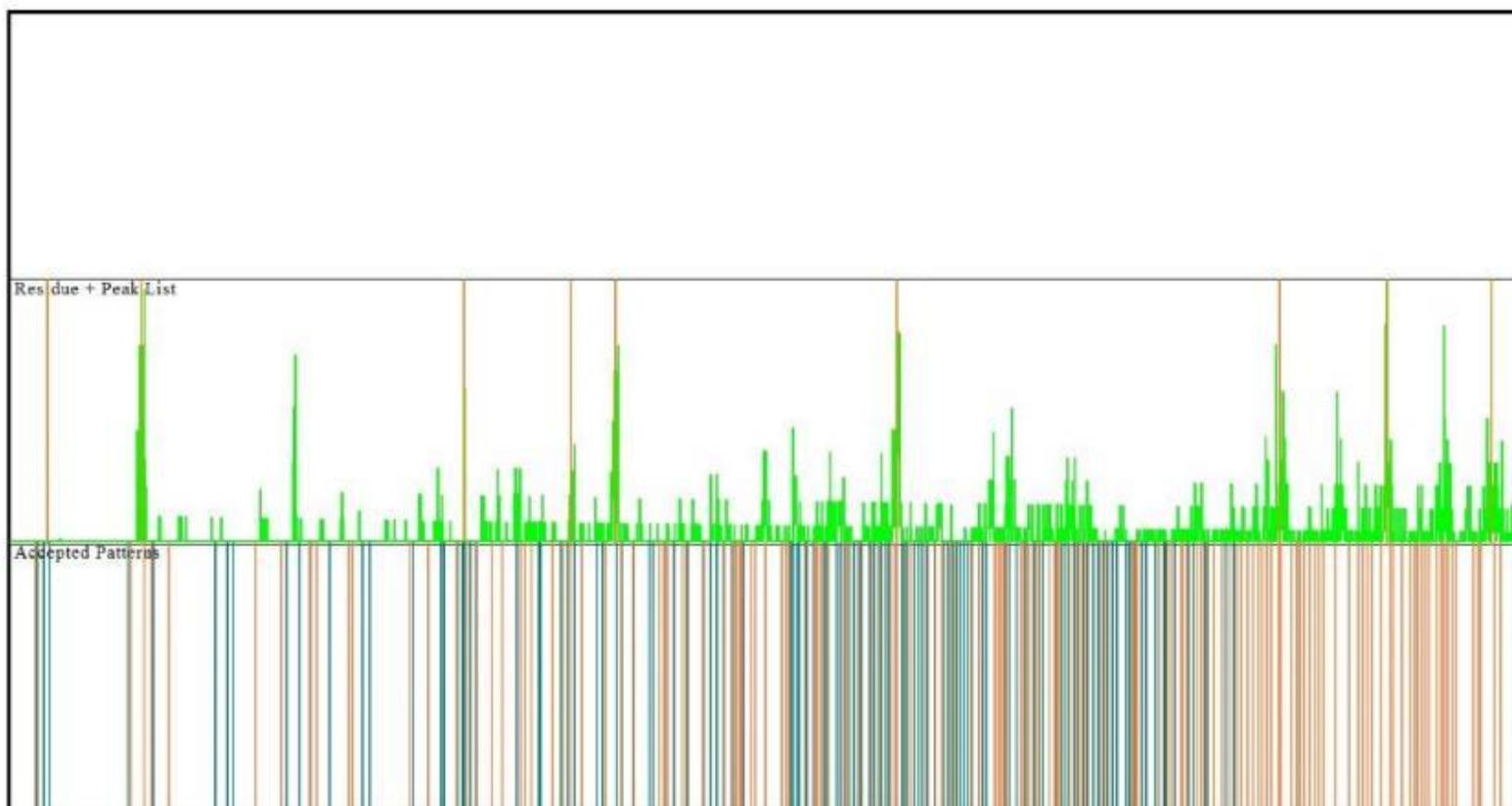
(A) - DRX – Zeólita natural



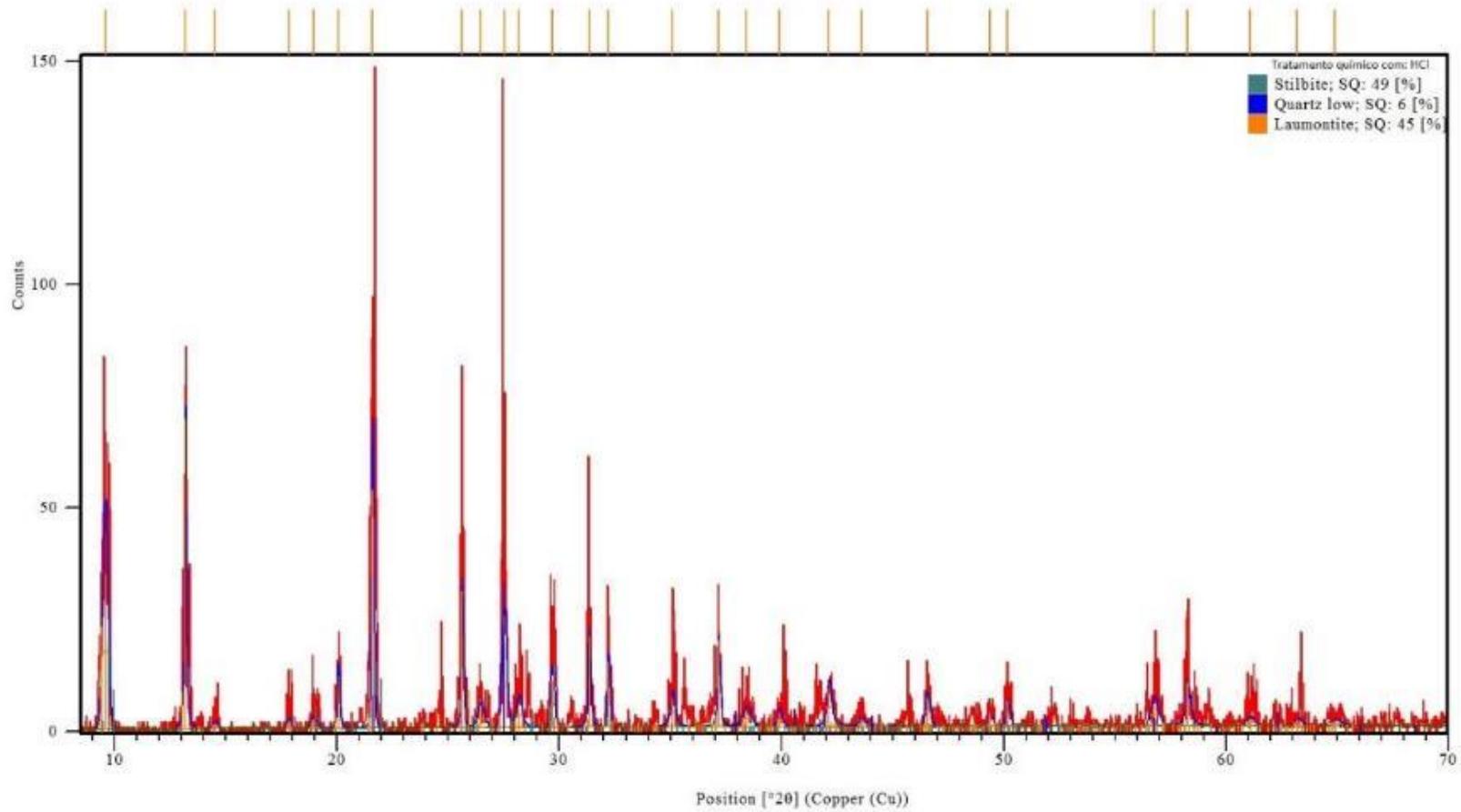
(A) - DRX – Zeólita natural



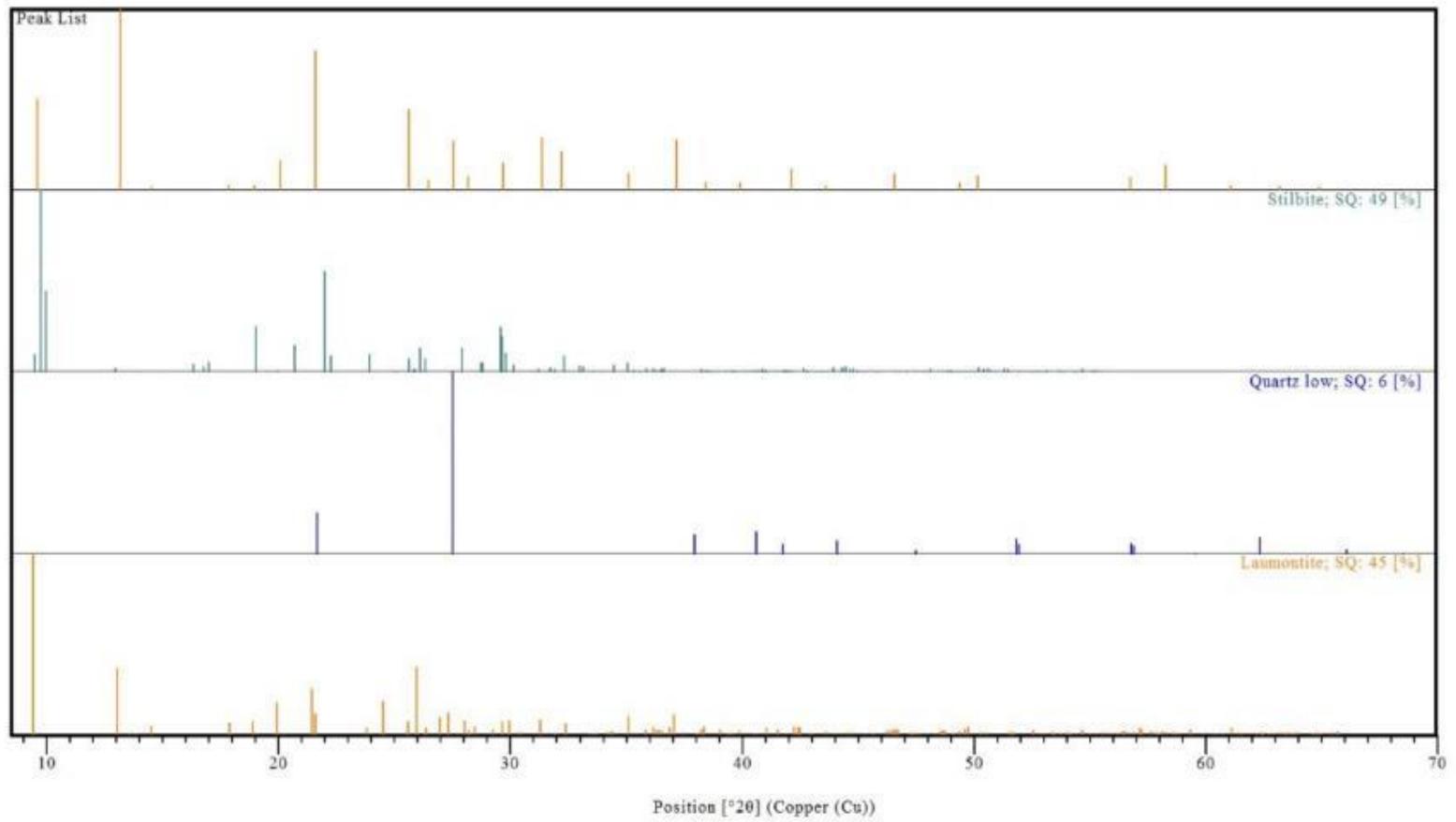
(A) - DRX – Zeólita natural



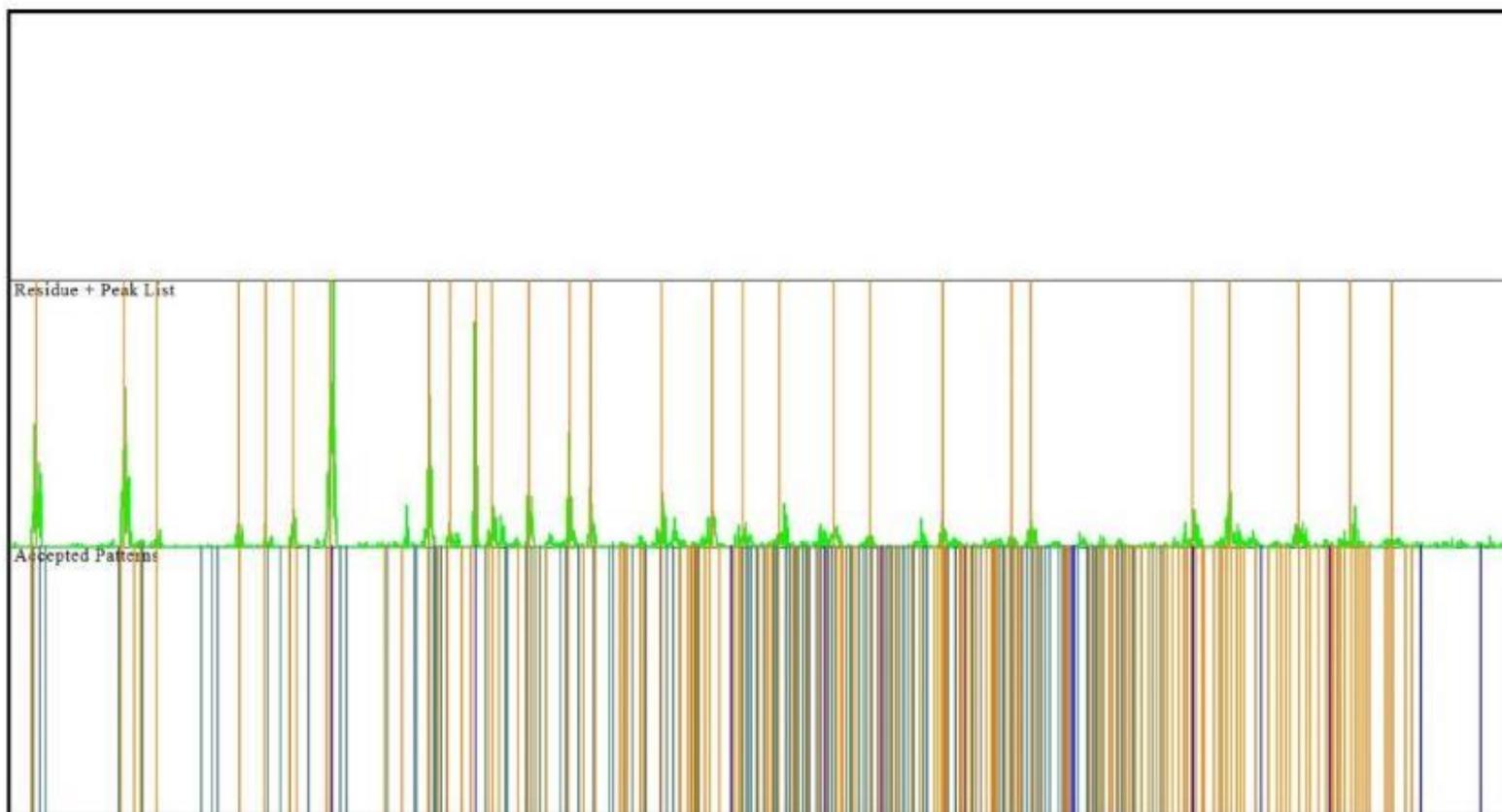
(B) - DRX – Zeólita tratada com ácido clorídrico



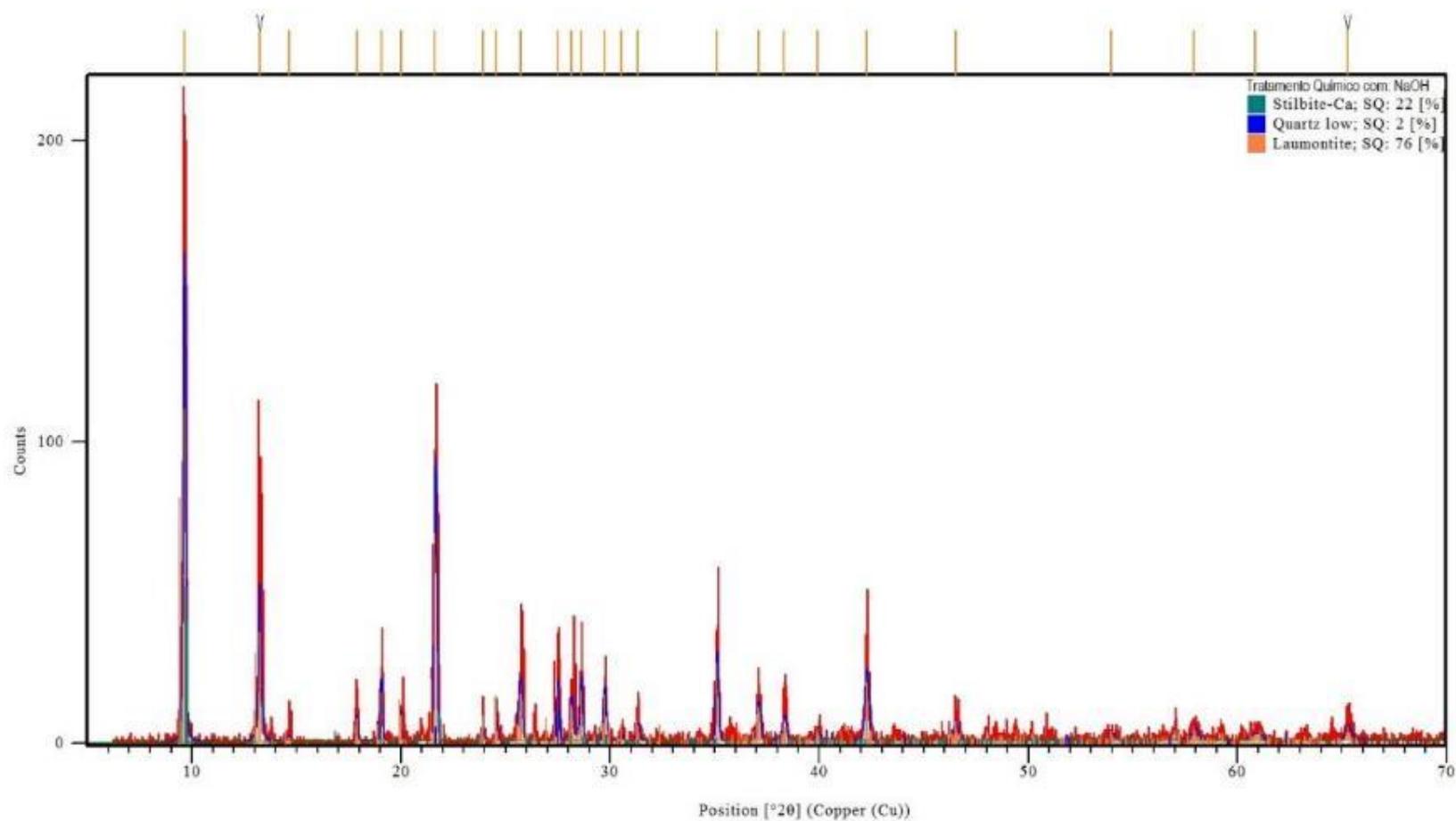
(B) - DRX – Zeólita tratada com ácido clorídrico



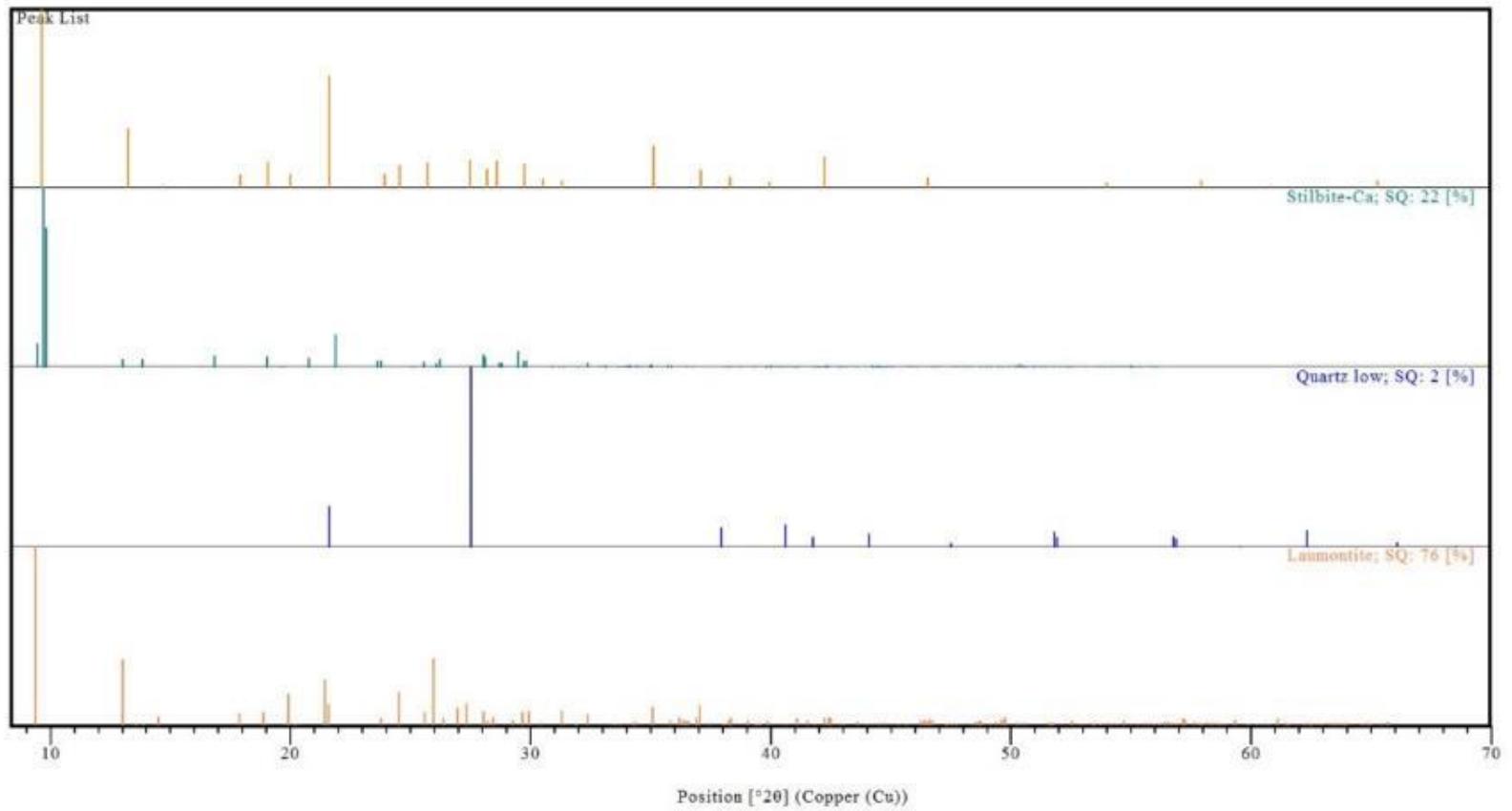
(B) - DRX – Zeólita tratada com ácido clorídrico



(C) - DRX – Zeólita tratada com hidróxido de sódio.



(C) - DRX – Zeólita tratada com hidróxido de sódio



(C) - DRX – Zeólita tratada com hidróxido de sódio

