

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE NÍQUEL EM ZEÓLITA SINTÉTICA MERLINOÍTA E ZEÓLITA COMERCIAL CLINOPTILOLITA PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

Patricia HUBNER¹; Nicolý DONATI²; Luci Kelin de Menezes QUINES³; Isabel Cristina TESSARO⁴; Nilson Romeu MARCILIO⁵

¹Laboratório de Processamento de Resíduos – UFRGS, phubner@enq.ufrgs.br; ²Laboratório de Processamento de Resíduos – UFRGS, nicolydonati@gmail.com; ³Laboratório de Processamento de Resíduos – UFRGS, kelinquines@yahoo.com.br; ⁴Laboratório de Separação por Membranas – UFRGS, isabel@enq.ufrgs.br; ⁵ Laboratório de Processamento de Resíduos – UFRGS, nilson@enq.ufrgs.br

RESUMO

Neste trabalho realizou-se um estudo de adsorção de íons de níquel na zeólita merlinoíta, sintetizada a partir de cinzas provenientes da combustão de carvão mineral, e na zeólita comercial clinoptilolita, visando à possibilidade de utilização desses materiais como adsorventes no tratamento de efluentes. Inicialmente fez-se a síntese da zeólita merlinoíta, a partir das cinzas leves provenientes da combustão do carvão mineral da Mina do Leão, seguindo o método de tratamento hidrotérmico alcalino clássico com solução de hidróxido de potássio com concentração de 5 mol L⁻¹. Os materiais adsorventes, zeólita merlinoíta sintetizada e zeólita comercial clinoptilolita, foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca catiônica (CTC). Os estudos de adsorção foram realizados com uma solução sintética de íons Ni²⁺, oriundos do sal nitrato de níquel, variando o tempo de contato entre 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos. Este mesmo ensaio foi realizado utilizando um efluente líquido, com predominância de íons níquel, proveniente de uma indústria galvânica, a fim de verificar a capacidade de adsorção dos íons níquel havendo influência de outros íons metálicos no meio. Após cada período de contato, os sólidos foram secos e encaminhados para ensaio de MEV, enquanto o líquido foi enviado para ensaio de espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) para verificar a concentração de íons níquel remanescente em solução. A partir dos resultados obtidos para o ensaio de FRX, pode-se observar que a relação Si/Al da zeólita merlinoíta (2,54) é menor do que a relação Si/Al para a zeólita clinoptilolita (6,51) e pela análise de capacidade de troca catiônica se constatou que a zeólita merlinoíta é a que possui melhores características para adsorção de níquel, pois apresentou maior CTC (1,94 meq NH₄⁺ g⁻¹) quando comparada à zeólita clinoptilolita que apresentou CTC de 1,42 meq NH₄⁺ g⁻¹. Dessa forma, esperava-se que a zeólita merlinoíta sintetizada fosse um melhor adsorvente em relação à zeólita comercial clinoptilolita e removesse maior concentração de íons níquel da solução e do efluente, porém ambas as zeólitas apresentaram desempenho semelhante na remoção. A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão mostra potencial na produção de um adsorvente alternativo para remoção de íons metálicos de efluentes, podendo contribuir para a produção de um material de maior valor agregado, como as zeólitas, a partir de um resíduo sólido tóxico, como as cinzas, e contribuindo para a diminuição do descarte desse resíduo no meio ambiente.

Palavras-chave: adsorção de íons níquel, zeólita merlinoíta, zeólita clinoptilolita, tratamento de efluentes

ABSTRACT

In this work, a study of adsorption of nickel ions on the merlinoite zeolite synthesized from the mineral coal combustion ash and on the commercial zeolite clinoptilolite was carried out aiming at the possibility of using these materials as adsorbents in the treatment of effluents. Initially the merlinoite zeolite was synthesized from the coal combustion ash of the Leão Mine, following the classic alkaline hydrothermal treatment method with 5 mol L⁻¹ potassium hydroxide solution. The adsorbent materials, synthesized merlinoite zeolite and commercial zeolite clinoptilolite, were characterized by X-ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy (SEM) and cation exchange capacity (CTC). The adsorption studies were carried out with a synthetic solution of Ni²⁺ ions from the nickel nitrate salt, varying the contact time between 15, 30, 45, 60, 120 and 180 minutes. This same test was carried out using a liquid effluent, predominantly nickel ions, from a galvanic industry, in order to verify the adsorption capacity of nickel ions, with influence of other metallic ions in the reactional medium. After each contact period, the solids were dried and sent to SEM test, while the liquid was sent for

flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) test to verify the concentration of remaining nickel ions in solution. From the results obtained for the FRX analysis, it can be observed that the Si / Al ratio of merlinoite zeolite (2.54) is lower than the Si/Al ratio for zeolite clinoptilolite (6.51) and by the analysis in the present study, it was found that the zeolite merlinoite has the best characteristics for nickel adsorption, because it presented higher CTC ($1.94 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$) when compared to the zeolite clinoptilolite that presented CTC of $1.42 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$. Thus, it was expected that the synthesized merlinoite zeolite would be a better adsorbent relative to the commercial zeolite clinoptilolite and remove higher concentration of nickel ions from the solution and the effluent, but both zeolites showed similar performance in the removal. The synthesis of zeolites from coal ash shows potential in the production of an alternative adsorbent for the removal of metal ions from effluents, and may contribute to the production of a higher value-added material, such as zeolites, from a toxic solid residue (ash from coal combustion) and contributing to decrease the disposal of this residue in the environment.

Key-Words: Adsorption of nickel ions, merlinoite zeolite, clinoptilolite zeolite, effluent treatment

1 INTRODUÇÃO

A rápida industrialização e o desenvolvimento econômico proporcionam uma inserção contínua de metais pesados no meio ambiente através de diversas fontes. A contaminação por metais pesados é um problema ambiental mundial e é agravado pelo fato dos mesmos não serem biodegradáveis e tenderem a se acumular em organismos vivos, podendo causar diversas enfermidades (BARROS et al., 2004; BICHI; DAN'AZUMI, 2010; MOMODU; ANYAKORA, 2010).

Os métodos mais explorados para remoção de metais pesados de efluentes são a precipitação química ou eletroquímica e tratamentos com troca-iônica, porém as técnicas de precipitação apresentam problemas relacionados à disposição dos resíduos e costumam ser custosas (CARDOSO et al., 2004; LAI; LIN, 2003; OZDEMIR et al., 2005). Como alternativa aos métodos de tratamento de efluentes por precipitação, existe a possibilidade de se utilizar plantas aquáticas, subprodutos agrícolas, serragem, argila, zeólitas, e microrganismos para adsorção de metais pesados (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003; ARGUN et al., 2005, 2007; AXTELL; STERNBERG; CLAUSSEN, 2003; DILEK; ERBAY; YETIS, 2002; HO; JOHN WASE; FORSTER, 1995; KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1992; LI et al., 2004; MÁRQUEZ et al., 2004; RICORDEL et al., 2001; TWARDOWSKA; KYZIOL, 2003; VOLESKY; WEBER; PARK, 2003).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, constituídas por tetraedros de alumina e sílica ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio. O íon alumínio ocupa a posição central do tetraedro e a substituição de um íon Si^{4+} por um íon Al^{3+} produz uma carga negativa na estrutura da

zeólita. Esta carga é balanceada por um cátion permutável, geralmente sódio, potássio ou cálcio que pode ser substituído por cátions extraestruturais, tais como chumbo, cádmio, zinco e magnésio, por exemplo. A estrutura das zeólitas é formada por uma rede de canais interconectados que formam cavidades internas, chamadas de poros, capazes de reter íons e isso confere a elas elevada capacidade de troca iônica e adsorção (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; LUZ, 1995; MUMPTON, 1999; SZOSTAK, 1998; VACA MIER et al., 2001). Por isso destaca-se a utilização de zeólitas na remoção de poluentes ambientais, devido a sua alta capacidade de troca catiônica e seletividade para vários cátions metálicos tóxicos (ZAMZOW, 2012).

Entre as espécies de zeólitas naturais, a clinoptilolita tem recebido grande atenção em virtude da sua seletividade por certos cátions de metais pesados, como chumbo, cobre, zinco, cádmio e níquel. A clinoptilolita é a zeólita natural mais abundante e ocorre em vastos depósitos originários principalmente de rochas vulcânicas (ARMBRUSTER, 2001; BRECK, 1984). Considerando que as propriedades das zeólitas podem ser melhoradas em relação às existentes nas zeólitas naturais, vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de sintetizar zeólitas a partir de diversas matrizes, como caulim, argilas e cinzas geradas durante a combustão do carvão ou casca de arroz, por exemplo (FERRET, 2004; ZEN, 2016). Comercialmente, é conhecido o método hidrotérmico para síntese de zeólitas, o qual se baseia no tratamento térmico de uma suspensão formada por cinzas e solução alcalina por um determinado tempo a uma dada temperatura (FERRET, 2004; QUEROL et al., 2001).

O níquel, metal estudado nesse trabalho, é descartado em grandes quantidades por ser utilizado em vários processos, tais como, fabricação de ligas ferrosas e não ferrosas, processos de recobrimentos de superfícies metálicas, cunhagem de moedas, fabricação de catalisadores, síntese de produtos químicos e farmacêuticos e produção de aço inoxidável, ligas metálicas, baterias recarregáveis, entre outros (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010). Os efeitos da exposição ao níquel iônico podem variar desde irritações na pele até problemas nos pulmões, sistema nervoso e membranas mucosas, sendo de essencial importância removê-lo adequadamente antes do descarte do efluente.

A remoção de íons metálicos de efluentes é de grande interesse devido ao potencial poluidor e possível toxicidade dos mesmos (AKGÜL et al., 2006). A troca iônica com zeólitas naturais é um método bastante atrativo para esta finalidade devido à grande quantidade de mineral disponível e seu baixo custo. Além disso, as zeólitas podem ser utilizadas diversas vezes e, após sua utilização, podem ser legalmente descartadas ou regeneradas (BAILEY et al., 1999).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da remoção de íons níquel pelo processo de adsorção utilizando como adsorventes a zeólita merlinoíta, sintetizada a partir de cinzas obtidas pela combustão de carvão mineral e a zeólita comercial clinoptilolita, verificando a eficiência do uso de materiais adsorventes alternativos no tratamento de efluentes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 QUANTIFICAÇÃO DE Ni^{2+} NO EFLUENTE

Utilizou-se um efluente proveniente de uma indústria galvânica da Serra Gaúcha, o qual teve o teor de níquel, ferro, cobre e alumínio quantificado, sabendo-se previamente que o metal de maior concentração neste efluente seria o níquel, embora houvesse teor reduzido dos outros metais. Este ensaio foi realizado por espectrometria de absorção atômica com chama em equipamento AAnalyst 200 (Perkin Elmer, US) utilizando lâmpada de cátodo oco (Lumina™ Hollow Cathode Lamp – Perkin Elmer, US).

2.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA MERLINOÍTA

A zeólita sintética merlinoíta foi obtida a partir do tratamento hidrotérmico alcalino clássico de cinzas provenientes da combustão de carvão mineral da Mina do Leão (Companhia Rio-Grandense de Mineração – CRM, RS), seguindo a metodologia adotada por Querol et al. (2001) e Ferret (2004). Para esses ensaios, utilizou-se uma solução de KOH (Dinâmica Química Contemporânea, BR) na concentração de 5 mol L^{-1} e uma relação solução/cinzas de 6 mL g^{-1} (120 mL de solução alcalina para 20 g de cinzas). A mistura foi acondicionada em reatores cilíndricos de aço inoxidável com cápsula interna de teflon, com volume total de 150 mL, os quais foram dispostos em estufa DL-SE-X (DeLeo Equipamentos Laboratoriais, BR) a 100°C durante 72 horas, para que ocorresse a reação de síntese.

Após o tempo de reação, os reatores foram resfriados em banho de água e gelo e a suspensão foi submetida à filtração a vácuo em aparato composto por kitassato, funil de porcelana, filtro de papel qualitativo e bomba de vácuo Primatec 132 (Primatec, BR). O material zeolítico retido no filtro foi lavado com 200 mL de água destilada e submetido à secagem em estufa a 100°C por 24 horas.

2.3 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

A análise química elementar da cinza de carvão e das zeólitas, natural e sintetizada, foi feita em um espectrômetro de fluorescência de raios-X XRF-1800 (Shimadzu Corp.,JP). Para a análise, que tem caráter semi-quantitativo, as amostras em pó foram prensadas utilizando-se pastilhas metálicas com ácido bórico (relação massa de amostra/massa de ácido bórico de 1:3).

2.4 MORFOLOGIA

A avaliação da morfologia das zeólitas, natural e sintetizada, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss, DE) com ampliação de 500 e 5000 vezes. As amostras foram dispostas em suporte de alumínio (stubs) e fixadas em fita adesiva de carbono. Para a metalização, utilizou-se uma fina camada de ouro a fim de tornar as amostras condutoras.

2.5 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

A capacidade de troca catiônica dos materiais adsorventes foi avaliada a partir do método de simples troca, no qual os íons K^+ e Na^+ da estrutura dos sólidos são trocados com os íons NH_4^+ da solução de acetato de amônio. Para tal, foi preparada uma solução com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de íon amônio em água ultrapura. Foram pesados 0,5 g de amostra sólida e adicionou-se 50 mL da solução. A mistura foi agitada por 24 horas em agitador tipo Wagner, em seguida, a suspensão foi filtrada e o líquido, enviado para análise de cromatografia iônica em cromatógrafo de íon modular (Metrohm, CH).

Após o ensaio, a CTC foi calculada conforme a Equação (1).

$$CTC = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m \cdot MM} \quad (1)$$

onde C_i é a concentração inicial da solução de NH_4^+ (g L^{-1}), C_f é a concentração final da solução de NH_4^+ (g L^{-1}), V é o volume da solução (L), m é a massa de sólido (g) e MM é a massa molar do NH_4^+ (g mol^{-1}).

2.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Inicialmente, preparou-se uma solução de nitrato de níquel II ($Ni(NO_3)_2$ – Dinâmica Química Contemporânea, BR) dissolvendo o sal em água destilada e deionizada. A solução foi preparada em uma concentração aproximada de $80 \text{ mg}_{Ni^{2+}} \text{ L}^{-1}$ e o pH foi ajustado para 9 com solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com auxílio de pHmetro K39-2014B (Kasvi, BR).

Os estudos de adsorção foram realizados em erlenmeyers de vidro com volume de 250 mL nos quais foi disposto 1 g de amostra (zeólita merlinoíta ou zeólita clinoptilolita) e, em seguida, adicionou-se 50 mL da solução de $Ni(NO_3)_2$. Os erlenmeyers foram alocados em agitador tipo shaker CT-712 RN (Cientec Equipamentos Científicos Ltda., BR) e permaneceram sob agitação de 150 rpm pelos tempos de 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos.

Depois de transcorrido cada tempo de contato, a suspensão foi filtrada em microfiltro de fibra de vidro GF-6 (Macherey-Nagel, DE). O material sólido, juntamente com o filtro, foi colocado em estufa DL-SE-X (DeLeo Equipamentos Laboratoriais, BR) para secagem a 100°C , enquanto que o líquido foi recolhido e enviado para

ensaio de espectroscopia de absorção atômica com chama em espectrômetro PerkinElmer AAnalyst 200 (Perkin Elmer, US).

Após a secagem, o material sólido foi removido do filtro e acondicionado em frascos plásticos. As amostras foram novamente preparadas para realização do ensaio de MEV a fim de verificar e comparar a morfologia dos sólidos antes e após a adsorção de íons níquel.

A capacidade máxima de adsorção de níquel para cada material adsorvente foi calculada através da diferença de concentração das soluções inicial (C_i) e final (C_f), de acordo com a equação 2.

$$q_{\max} = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

onde $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}_{Ni^{2+}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$), C_i é a concentração inicial da solução de Ni^{2+} (g L^{-1}), C_f é a concentração final da solução de Ni^{2+} (g L^{-1}), V é o volume da solução (L), m é a massa de sólido (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 QUANTIFICAÇÃO DE Ni^{2+} NO EFLUENTE

Sabendo-se previamente que o efluente poderia conter maiores concentrações de íons metálicos de níquel, ferro, cobre e zinco, fez-se a análise de espectroscopia de absorção atômica com chama visando à quantificação desses íons em uma amostra do efluente. A partir deste resultado se constatou que os íons de maior concentração no efluente eram os de níquel, que chegaram a uma concentração de $78,9 \pm 1,2 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que os demais apresentam-se em concentrações menores que o limite de quantificação do equipamento, que é de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para o cobre, $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ para o ferro e $0,62 \text{ mg L}^{-1}$ para o alumínio.

3.2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

A Tabela 1 apresenta a composição química da zeólita merlinoíta e da zeólita clinoptilolita, obtida pelo ensaio de fluorescência de raios X. Pode-se perceber que, para ambos os materiais avaliados, os óxidos de silício e de alumínio são os componentes majoritários, o que justifica o seu uso como material adsorvente. Isto porque, a capacidade de troca catiônica das zeólitas se deve ao desequilíbrio de cargas provocado pelos íons Al^{3+}

e Si^{4+} , que faz com que um cátion extraestrutural seja atraído de forma a manter a neutralidade da molécula, assim, ainda se pode afirmar que a propriedade de troca catiônica é função da razão Si/Al (LUZ, 1995).

Tabela 1 - Composição química, perda ao fogo e relação Si/Al dos materiais adsorventes obtidos pelo ensaio de fluorescência de raios X.

Teor (%)	Zeólita Merlinoíta	Zeólita Clinoptilolita
Óxido de silício (SiO_2)	41,64	70,76
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	15,44	9,60
Óxido de potássio (K_2O)	19,41	3,60
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	2,86	2,08
Óxido de cálcio (CaO)	1,41	3,18
Óxido de titânio (TiO_2)	1,11	0,19
Óxido de sódio (Na_2O)	-	0,18
Óxido de bário (BaO)	-	0,13
Óxido de enxofre (SO_3)	0,19	-
Óxido de magnésio (MgO)	0,21	0,39
Óxido de zircônio (ZrO_2)	0,05	0,01
Óxido de fósforo (P_2O_5)	0,04	-
Óxido de cromo (Cr_2O_3)	-	-
Óxido de estrôncio (SrO)	0,02	0,05
Óxido de manganês (MnO)	-	0,04
Óxido de ítrio (Y_2O_3)	0,02	-
Óxido de zinco (ZnO)	0,03	-
Óxido de rubídio (Rb_2O)	0,02	0,02
Óxido de cobre (CuO)	-	-
Óxido de níquel (NiO)	0,02	-
Perda ao fogo (1000 °C)	17,50	9,77
Relação Si/Al	2,38	6,51

Durante o processo hidrotérmico de síntese das zeólitas ocorre a dissolução dos óxidos de silício e de alumínio na solução, então parte desses compostos dissolvidos é convertida em zeólitas e parte permanece em solução, devido a esse fenômeno se explica a redução da soma dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 na zeólita sintética quando comparada à cinza (FERRET, 2004; KOLAY; SINGH; MURTI, 2001). Além do mais, como se utiliza o hidróxido de potássio na síntese da zeólita merlinoíta, é sintetizada uma zeólita na forma potássica, justificando o fato de esta apresentar elevado teor de óxido de potássio na análise de FRX (RIBEIRO et al., 2007).

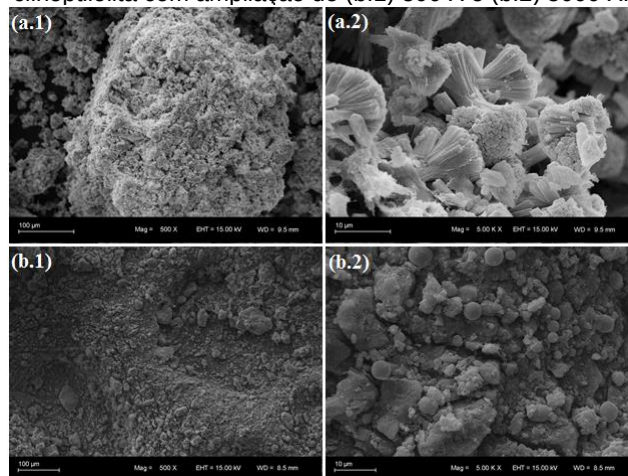
Para a zeólita clinoptilolita observou-se que a quantidade de óxido de silício presente na sua composição é consideravelmente maior do que a quantidade de óxido de alumínio, isso faz com que a relação Si/Al da clinoptilolita seja alta. De acordo com Chairman et al. (1997) a clinoptilolita pode ser diferenciada de outros minerais pela sua relação Si/Al que normalmente é maior ou igual a 4, Szostak (1992) afirma que a relação Si/Al desta zeólita se encontra aproximadamente entre 7 e 18, confirmando o resultado encontrado.

Outro fator interessante a ser avaliado, é o percentual de perda ao fogo da amostra sintetizada em comparação à cinza. Observa-se um aumento nesse valor, o que se deve à incorporação de moléculas de água durante a formação da estrutura zeolítica no processo de síntese (FERRET, 2004). Ainda, observa-se que a perda ao fogo da zeólita comercial é menor quando comparada à zeólita sintética, provavelmente em virtude da maior quantidade de água presente na estrutura da zeólita sintetizada.

3.3 MORFOLOGIA

Na Figura 1 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV das amostras de zeólita sintética merlinoíta e de zeólita clinoptilolita, antes do estudo de adsorção de níquel nos materiais.

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura antes da adsorção de íons níquel para zeólita merlinoíta com ampliação de (a.1) 500 X e (a.2) 5000 X e zeólita clinoptilolita com ampliação de (b.1) 500 X e (b.2) 5000 X.



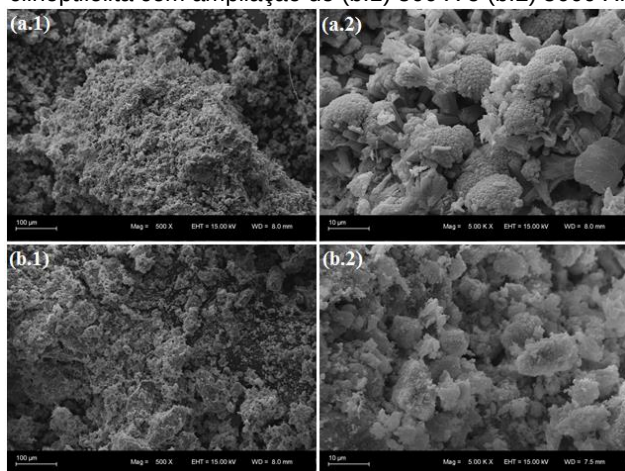
A partir das imagens obtidas é possível verificar a estrutura característica de cada sólido

bem como avaliar o estado cristalino e a disposição das partículas nas amostras de zeólitas. Nas micrografias apresentadas na Figura 1 (a.1) e (a.2), pode-se observar que a zeólita merlinoíta apresenta em sua forma um feixe radial de barras de seção transversal, às vezes fechados em esferas. Estes agrupamentos são formados por estruturas com a seção transversal retangular e comprimento em torno de 10 μm , o que também foi encontrado e reportado por Belhekar, Chandwadkar e Hegde (1995) e Skofteland, Ellestad e Lillerud (2001). Esta estrutura é caracterizada por planos de cristalização bem definidos já reportados na literatura (FERRET, 2004; HOLLER; WIRSGING, 1985; QUEROL et al., 1997).

Pela análise da Figura 1 (b.1) e (b.2), pode-se verificar que a zeólita comercial clinoptilolita apresenta uma superfície irregular com grande rugosidade, o que provavelmente proporciona uma elevada quantidade de fendas e cavidades na estrutura. Essa característica possivelmente favorece o uso desta zeólita como adsorvente em virtude da facilidade de acesso dos íons aos sítios. O mesmo resultado foi encontrado por outros autores como Oliveira (2011) e Zanin (2013).

Na Figura 2 podem ser visualizadas as micrografias das zeólitas merlinoíta e clinoptilolita depois de transcorrido o maior tempo de contato com a solução de íons Ni^{2+} (180 minutos).

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura depois da adsorção de íons níquel para zeólita merlinoíta com ampliação de (a.1) 500 X e (a.2) 5000 X e zeólita clinoptilolita com ampliação de (b.1) 500 X e (b.2) 5000 X.



Analisando as imagens da Figura 2, observa-se que o tamanho e o formato das partículas dos

sólidos permanecem similares aos obtidos antes da adsorção de Ni^{2+} , o que indica que não houve alterações na estrutura dos materiais decorrentes da presença de prata. Este mesmo resultado foi obtido nas micrografias geradas para as amostras com os outros tempos de adsorção testados, devido a isso, optou-se por apresentar somente as imagens do maior tempo de contato. O mesmo comportamento foi identificado por outros autores como Boschetto (2009), Copcia et al. (2011), Ferreira et al., (2012) e por este mesmo grupo de pesquisa em um trabalho que também utilizou zeólitas merlinoíta e clinoptilolita e estudou a adsorção de íons prata (HUBNER et al., 2016), corroborando a observação feita e indicando que a presença dos íons metálicos não altera a estrutura das zeólitas.

3.4 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

Nas análises de troca catiônica foram encontrados valores de 1,94 e 1,42 mEq $\text{NH}_4^+ \text{g}^{-1}$ para a zeólita sintética merlinoíta e para a zeólita comercial clinoptilolita, respectivamente. De acordo com Lopes e Guilherme (1987) materiais com maiores valores de capacidade de troca iônica são mais eficientes para adsorção de íons, pois quanto maior a CTC do material, maior a quantidade de cátions que ele pode reter. Esses resultados indicam que a zeólita merlinoíta possivelmente apresenta um desempenho semelhante ao da zeólita clinoptilolita como adsorvente nos estudos de adsorção, visto a pequena diferença entre suas capacidades de troca catiônica.

A CTC dos materiais adsorventes utilizados nesse estudo está de acordo com valores encontrados por outros autores. Por exemplo, Paprocki (2009) produziu zeólitas de cinzas de carvão em diferentes condições de síntese e encontrou valores entre 1,9 a 3,9 mEq $\text{NH}_4^+ \text{g}^{-1}$ e Querol et al. (2001) obtiveram zeólitas com CTC variando de 1,6 a 2,6 meq $\text{NH}_4^+ \text{g}^{-1}$, confirmando os resultados obtidos neste estudo. Quanto à zeólita clinoptilolita, na literatura são reportados diferentes valores para a sua CTC, que variam de 1,88 (STYLIANOU et al., 2007) a 2,54 mEq $\text{NH}_4^+ \text{g}^{-1}$ (MUMPTON, 1985). Observa-se que a capacidade de troca catiônica da clinoptilolita é relativamente baixa em comparação à CTC de outras zeólitas e, além disso, a medida dessa propriedade ainda pode dispersar dos valores teóricos devido a impurezas ou variação na composição química (BRECK, 1984).

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

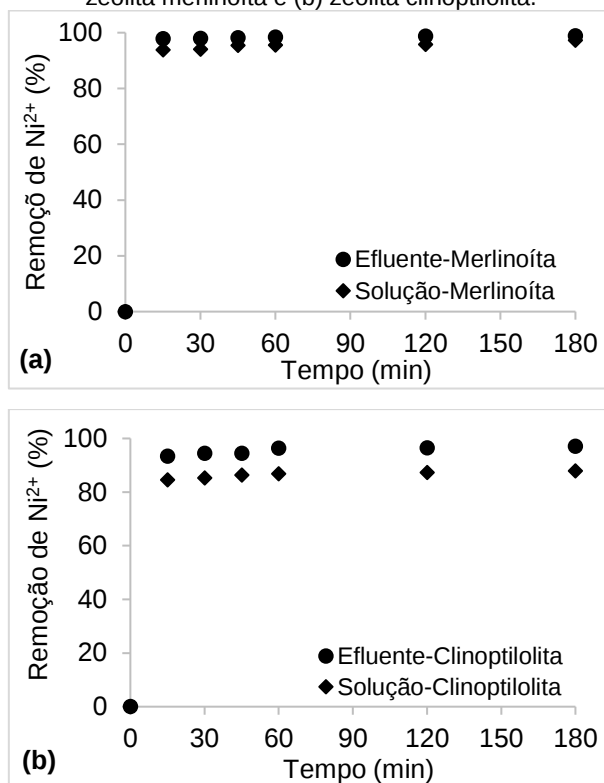
Inicialmente, foi definida a concentração da solução de íons Ni^{2+} que seria utilizada no estudo. Assim, para que as condições encontradas no efluente fossem reproduzidas e se pudesse avaliar o efeito da presença de outros íons na adsorção de níquel pelas zeólitas, a solução foi preparada de forma a apresentar aproximadamente a mesma concentração de Ni^{2+} encontrada no efluente.

O pH da solução de nitrato de níquel II foi definido com o mesmo critério da concentração, ou seja, o pH da solução sintética de íons Ni^{2+} foi ajustado para 9, pois este é o pH do efluente. Sabe-se que a adsorção de níquel se dá preferencialmente na faixa de pH em torno de 6 a 8, pois é a faixa em que o Ni^{2+} é a espécie dominante (ARGUN, 2008). Da mesma forma que ocorre com a adsorção de outros metais, pode-se concluir que o pH para adsorção de íons níquel em zeólitas não é restrito a um único valor, podendo ser considerada uma faixa de valores como aceitáveis (AKGÜL et al., 2006).

A razão zeólita/solução foi definida com base em estudos feitos por outros autores que encontraram a melhor remoção de níquel de soluções utilizando 1 g de zeólita em 50 mL de solução (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010). Quanto ao tempo de contato entre a zeólita e a solução/efluente, foram encontrados na literatura, tempos que variam entre 15 e 180 minutos (ARGUN, 2008; IBRAHIM; JAMIL; HEGAZY, 2010; RIBEIRO; RODRIGUES, 2010). Sendo assim, neste estudo, realizaram-se testes de adsorção utilizando tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos de forma a verificar o comportamento dos materiais estudados como adsorventes.

O comportamento da curva de remoção dos íons Ni^{2+} da solução e do efluente em função do tempo para ambas as zeólitas é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Remoção de Ni^{2+} em função do tempo para (a) zeólita merlinoíta e (b) zeólita clinoptilolita.



Para possibilitar a melhor visualização dos dados obtidos, a Tabela 2 apresenta a concentração de íons níquel remanescente na solução ou no efluente após cada período de contato e também o percentual de Ni^{2+} adsorvido pelas zeólitas.

Através dos resultados apresentados na Tabela 2, avaliados pelo teste de Tukey, e da Figura 3, se observa que as concentrações de íons níquel obtidas para a solução sintética e para o efluente são estatisticamente iguais. Percebe-se, também, que a partir de 15 minutos de ensaio a quantidade de Ni^{2+} remanescente na solução ou no efluente em cada um dos diferentes experimentos é estatisticamente igual à concentração deste íon nos demais tempos de ensaio. Dessa forma, pode-se considerar que o tempo de 15 minutos é adequado para a remoção de íons níquel do efluente e da solução testados, atingindo percentuais de remoção de 93,4 % (clinoptilolita e efluente), 84,5 % (clinoptilolita e solução), 97,9 % (merlinoíta e efluente) e 93,9 % (merlinoíta e solução), sendo que, com exceção do percentual de 84,5 %, os demais são estatisticamente iguais entre si, o que demonstra que a zeólita merlinoíta apresenta a mesma eficiência ao remover íons Ni^{2+} tanto da solução sintética quanto do efluente. Já a zeólita

clinoptilolita apresentou menor remoção de íons níquel da solução sintética do que no efluente e isto pode ter ocorrido devido a existência de outros íons no meio, no caso do efluente, pode ter aumentado a concorrência entre os íons durante a troca iônica, fazendo com que uma maior quantidade de íons fosse adsorvida.

Tabela 2 - Concentração de Ni^{2+} remanescente na solução ou no efluente e percentual de íons níquel adsorvido pela zeólita após cada período de contato

Exp.	t (min)	$[Ni^{2+}]$ remanescente (mg L ⁻¹)	% Adsorvido no sólido
Efluente/ Clinoptilolita	0	78,9 ± 0,1 ^a	-
	15	5,2 ± 0,5 ^{cdefg}	93,4 ± 0,6 ^{abcd}
	30	4,4 ± 0,2 ^{fg}	94,4 ± 0,2 ^{ab}
	45	4,4 ± 0,4 ^{fg}	94,5 ± 0,5 ^{ab}
	60	2,9 ± 0,9 ^g	96,3 ± 1,1 ^a
	120	2,8 ± 0,1 ^g	96,5 ± 0,1 ^a
	180	2,3 ± 0,5 ^g	97,1 ± 0,6 ^a
	0	76,9 ± 0,1 ^a	-
Solução/ Clinoptilolita	15	12,2 ± 1,5 ^b	84,5 ± 1,9 ^e
	30	11,6 ± 1,6 ^b	85,2 ± 2,1 ^e
	45	10,8 ± 2,3 ^{bc}	86,3 ± 2,9 ^e
	60	10,4 ± 1,1 ^{bcd}	86,8 ± 1,4 ^{de}
	120	10,1 ± 0,6 ^{bcde}	87,2 ± 0,8 ^{cde}
	180	9,6 ± 2,9 ^{bcdef}	87,8 ± 3,7 ^{bcde}
	0	78,9 ± 0,1 ^a	-
	15	1,6 ± 0,2 ^g	97,9 ± 0,2 ^a
Efluente/ Merlinoíta	30	1,5 ± 0,1 ^g	98,1 ± 0,1 ^a
	45	1,4 ± 0,1 ^g	98,3 ± 0,1 ^a
	60	1,2 ± 0,5 ^g	98,5 ± 0,7 ^a
	120	0,9 ± 0,2 ^g	98,8 ± 0,3 ^a
	180	0,8 ± 0,1 ^g	98,9 ± 0,1 ^a
	0	76,9 ± 0,1 ^a	-
	15	4,8 ± 1,0 ^{defg}	93,9 ± 1,3 ^{abcd}
	30	4,7 ± 0,1 ^{efg}	94,1 ± 0,1 ^{abc}
Solução/ Merlinoíta	45	3,5 ± 1,3 ^g	95,5 ± 1,7 ^a
	60	3,5 ± 1,1 ^g	95,6 ± 1,4 ^a
	120	3,3 ± 0,8 ^g	95,8 ± 1,1 ^a
	180	2,1 ± 0,7 ^g	97,4 ± 0,9 ^a

A característica de apresentar uma redução acentuada da concentração nos 15 minutos iniciais de ensaio, seguida por uma redução insignificante nos tempos seguintes também foi percebida no

comportamento de ambas as zeólitas tanto na solução sintética de íons níquel, quanto no efluente. Isso também foi verificado no estudo de Akgül et al. (2006) que estudaram a zeólitas clinoptilolita como adsorvente e também obtiveram este comportamento no início do experimento.

Embora a CTC da zeólita merlinoíta seja ligeiramente maior do que a CTC da zeólita clinoptilolita, não se esperava diferença considerável entre os valores obtidos para remoção de níquel das duas zeólitas. Assim, observou-se que somente para a solução sintética de Ni^{2+} a remoção efetuada pela zeólita merlinoíta foi significativamente maior do que a remoção obtida pela zeólita clinoptilolita. Isto pode indicar que a pequena diferença entre os valores de CTC das zeólitas não implica em diferenças no percentual de remoção de íons níquel para as concentrações de Ni^{2+} e as zeólitas avaliadas.

A partir dos resultados obtidos não se pode afirmar que as zeólitas tiveram seus sítios saturados durante os tempos de adsorção utilizados, porque embora a concentração de íons níquel em solução tenha permanecido constante após 15 minutos de ensaio, possivelmente, se houvesse maior concentração inicial, maior quantidade de Ni^{2+} seria removido e, também, não ocorreu dessorção dos íons adsorvidos, visto que a concentração de níquel em solução não aumentou depois de certo tempo.

Visando à redução do consumo energético, é preferível utilizar tempos relativamente pequenos para adsorção de poluentes. Assim, através dos ensaios realizados, pôde-se verificar que, para as condições experimentais testadas, ambas as zeólitas podem ser utilizadas como adsorventes de íons níquel, devido ao alto percentual de remoção atingido em apenas 15 minutos de operação em batelada.

Além do mais, pode-se instigar o uso da zeólita merlinoíta, pois se parte de um resíduo sólido para a produção de um material com maior valor agregado e que pode ser utilizado para tratamento de efluentes líquidos. As cinzas, que se tornam matérias-primas nesse processo, são resíduos tóxicos que, muitas vezes, são descartados de forma inadequada, assim, uma possibilidade de recuperação desses rejeitos é a produção de zeólitas. Estas, por sua vez, são promissoras na remoção de metais pesados de águas residuais, que também apresentam toxicidade e causam

problemas ambientais. Dessa forma, além de contribuir com a redução da disposição de resíduos sólidos, utilizando parte deles na síntese de zeólitas, ainda se permite a utilização do produto dessa síntese para tratamento de efluentes líquidos.

Através da Equação (2), apresentada no item de materiais e métodos, e dos dados obtidos pelos ensaios de remoção de Ni^{2+} por adsorção realizados, pôde-se calcular a capacidade máxima de adsorção, nas condições testadas, para cada uma das zeólitas avaliadas como adsorvente, utilizando como concentração final (C_f), a concentração de íons níquel na solução após o maior tempo de contato (180 minutos). Sendo assim, para a zeólita sintética merlinoíta a capacidade máxima de adsorção ($q_{\max}$) neste trabalho foi de $3,80 \pm 0,1 \text{ mg}_{\text{Ni}^{2+}} \text{ g}_{\text{zeólita}}^{-1}$ e para a zeólita comercial clinoptilolita, $3,60 \pm 0,1 \text{ mg}_{\text{Ni}^{2+}} \text{ g}_{\text{zeólita}}^{-1}$, resultados que corroboram com os anteriores, confirmando o desempenho similar de ambas as zeólitas para a adsorção de Ni^{2+} , visto que os valores obtidos para $q_{\max}$ são estatisticamente iguais entre si.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se a interação do íon níquel proveniente de uma solução aquosa deste íon e de um efluente que o contém em grande concentração, com duas zeólitas, a merlinoíta, sintetizada a partir de cinza de carvão mineral e a zeólita comercial clinoptilolita, tendo por objetivo a possível utilização destes materiais como adsorventes em tratamento de efluentes.

Os resultados obtidos nesse estudo se mostram promissores em relação as duas zeólitas estudadas, porém se enfatiza a importância da utilização da zeólita sintética merlinoíta para esse fim, pois a sua aplicação demonstra a possibilidade de se utilizar um resíduo tóxico, como as cinzas de carvão, para sua produção, sendo que a zeólita é um material de grande interesse econômico devido às suas características e que poderá ser utilizado para tratar efluentes de forma bastante eficaz, contribuindo amplamente com a preservação do meio ambiente.

Ambas as zeólitas apresentaram poder de remoção de íons níquel, visto que apresentaram características similares, principalmente a CTC, o ensaio de adsorção demonstrou a atividade

bastante semelhante dos dois sólidos e a capacidade de adsorção máxima foi estatisticamente igual para ambas. Em relação ao tempo de adsorção empregado, pôde-se vislumbrar que este pode ser relativamente pequeno, atingindo um equilíbrio na remoção em 15 minutos de ensaio, portanto não havendo necessidade de aplicar tempos maiores.

Assim, pôde-se concluir que ambas as zeólitas apresentam características que permitem seu uso como adsorventes de íons metálicos em efluentes, tornando viável a continuidade de estudos nesta linha de pesquisa de forma a aprimorar as condições de ensaio visando a minimização da quantidade de sólidos empregada e atingindo máxima remoção de íons.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

6 REFERÊNCIAS

- AKGÜL, M. et al. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1–3, p. 99–104, 2006.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.
- ARGUN, M. E. et al. Nickel adsorption on the modified pine tree materials. **Environmental technology**, v. 26, n. 5, p. 479–87, 2005.
- ARGUN, M. E. et al. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 77–85, 2007.
- ARGUN, M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 587–595, 2008.
- ARMBRUSTER, T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 13–27, 2001.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (EDS.). **Handbook of zeolite science and**

technology. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

AXTELL, N. R.; STERNBERG, S. P. K.; CLAUSSEN, K. Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 41–48, 2003.

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

BARROS, M. A. S. D. et al. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 24, p. 5959–5966, 2004.

BELHEKAR, A. A.; CHANDWADKAR, A. J.; HEGDE, S. G. Physicochemical characterization of a synthetic merlinoite (Linde W-like) zeolite containing Na, K, and Sr cations. **Zeolites**, v. 15, n. 6, p. 535–539, 1995.

BICHI, M. H.; DAN'AZUMI, S. Industrial Pollution and Heavy Metals Profile of Challawa River in Kano, Nigeria. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**, v. 5, n. 1, p. 23–29, 2010.

BOSCHETTO, D. L. **Filmes de polietileno impregnados com zeólita contendo prata para aplicação em embalagens com propriedades antimicrobianas**. [s.l.] Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, 2009.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. Nova York: R.E. Krieger, 1984.

CARDOSO, V. D. A. et al. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper(II) in alkaline and acid-layered titanates. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 248, n. 1–3, p. 145–149, 2004.

CHAIRMAN, D. S. C. et al. Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. v. 35, p. 1571–1606, 1997.

COPCIA, V. E. et al. Antibacterial activity of silver-modified natural clinoptilolite. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 22, p. 7121–7128, 2011.

DILEK, F. B.; ERBAY, A.; YETIS, U. Ni(II) biosorption by Polyporous versicolor. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 7, p. 723–726, 2002.

FERREIRA, L. et al. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 126–132, 2012.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

HO, Y. S.; JOHN WASE, D. A.; FORSTER, C. F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 29, n. 5, p. 1327–1332, 1995.

HOLLER, H.; WIRSGING, G. U. Zeolite formation from fly ash. **Fortschr. Miner.**, v. 63, n. 1, p. 21–43, 1985.

HUBNER, P. et al. **Estudo da adsorção de prata em cinzas de carvão, zeólita sintética merlinoíta e zeólita clinoptilolita para aplicação em tratamento de efluentes**. 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. **Anais...**Porto Alegre: ABES-RS, 2016

IBRAHIM, H. S.; JAMIL, T. S.; HEGAZY, E. Z. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 842–847, 2010.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Adsorption of Mercury from Wastewater by Fly Ash. **Adsorption Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 130–147, 1992.

KOLAY, P. K.; SINGH, D. N.; MURTI, M. V. R. Synthesis of zeolites from a lagoon ash. **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 739–745, 2001.

LAI, C. L.; LIN, S. H. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1, p. 205–211, 2003.

LI, Q. et al. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1–3, p. 135–142, 2004.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Interpretação e análise de solo: conceitos e aplicações**. São Paulo: ANDA, 1987.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MÁRQUEZ, G. E. et al. Removal of nickel from aqueous solutions by clay-based beds. **Ceramics International**, v. 30, n. 1, p. 111–119, 2004.

MOMODU, M. A.; ANYAKORA, C. A. Heavy Metal Contamination of Ground Water: The Surulere Case Study. **Journal Environmental and Earth Sciences**, v. 2, n. 1, p. 39–43, 2010.

MUMPTON, F. A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 96, n. 7, p. 3463–3470, 1999.

MUMPTON, F. A. Innovative Biological Technologies for Lesser Developed Countries. In: ELFRING, C. (Ed.). **Using Zeolites in Agriculture**. Sweden. p.

127–158.

OLIVEIRA, S. A. DE. **ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM ZEÓLITAS PARA FINS DE USO EM BARREIRA REATIVA.pdf**. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

OZDEMIR, C. et al. Effect of $MnSO_4$ on the chromium removal from the leather industry wastewater. **Environmental technology**, v. 26, n. 4, p. 397–400, 2005.

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

QUEROL, X. et al. A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. v. 31, n. 9, p. 2527–2533, 1997.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, n. 6, p. 857–865, 2001.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 2–6, 2010.

RIBEIRO, O. M. DOS S. et al. **Caracterização da K zeólita/L**. VIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IV E. L.A. de Pós-Graduação - Universidade do Vale do Paraíba. **Anais...**São José dos Campos: Univap, 2007

RICORDEL, S. et al. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: Characterization, kinetic study and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 3, p. 389–401, 2001.

SKOFTELAND, B. M.; ELLESTAD, O. H.; LILLERUD, K. P. Potassium merlinoite: Crystallization, structural and thermal properties.

Microporous and Mesoporous Materials, v. 43, n. 1, p. 61–71, 2001.

STYLIANOU, M. A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 575–581, 2007.

SZOSTAK, R. **Handbook of Molecular Sieves**. Nova York: Chapman and Hall, 1992.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves: Principles of synthesis and identification**. 2. ed. Nova York: Blackie Academic & Professional, 1998.

TWARDOWSKA, I.; KYZIOL, J. Sorption of metals onto natural organic matter as a function of complexation and adsorbent-adsorbate contact mode. **Environment International**, v. 28, n. 8, p. 783–791, 2003.

VACA MIER, M. et al. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 373–378, 2001.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 297–306, 2003.

ZAMZOW, M. J. ET AL. Separation Science and Technology Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites. n. September, p. 37–41, 2012.

ZANIN, E. **Adsorção de metais residuais do efluente da indústria gráfica em clinoptilolita**. Chapecó. Universidade Comunitária da Região de Chapecó, 2013.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.