



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



**Avaliação da utilização de zeólita obtida a partir de cinzas  
volantes de carvão mineral como material sorvente para  
remoção de poluentes**

*Autor: Márcia Cristina dos Santos*  
*Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris*  
*Coorientadora: MSc. Deizi Vanessa Peron*

Porto Alegre, julho de 17.

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Carvão mineral e cinzas de carvão	3
2.2 Zeólita	5
2.2.1 Definição e características	5
2.2.2 Síntese	6
2.3 Poluentes	7
2.3.1 Nitrato	7
2.3.2 Nitrato em efluentes	9
2.3.3 Cromo VI	11
2.3.4 Cromo VI em efluentes	12
2.3.5 Legislação	12
2.4 Sorção – Adsorção e Absorção	13
2.4.1 Materiais sorventes	15
3 Materiais e Métodos	17
3.1 Reagentes	17
3.2 Sólido sorvente	17
3.2.1 Obtenção	17
3.2.2 Caracterização por Análise Instrumental	18
3.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)	18
3.3 Nitrato	18
3.3.1 Solução sintética	19
3.3.2 Curva de calibração	19
3.3.3 Ensaio de sorção	20
3.4 Cromo VI	21
3.4.1 Solução sintética	21
3.4.2 Curva de calibração	21

---

3.4.3 Ensaio de sorção	21
4 Resultados	23
4.1 Caracterização do sólido	23
4.1.1 Fluorescência de Raios X	23
4.1.2 Difração de Raios X	24
4.1.3 Área BET	25
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	26
4.1.5 Ponto de Carga Zero	28
4.2 Sorção do nitrato	28
4.2.1 pH ideal	28
4.3 Sorção do cromo VI	29
4.3.1 pH ideal	29
4.3.2 Tempo ideal	30
4.3.3 Concentração de sólido ideal	31
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	32
6 Referências	34

## **Agradecimentos**

Agradeço à minha família, namorado e amigos, que sempre apoiaram, incentivaram e deram força para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigada à Professora Liliana, que sempre foi muito carinhosa e grande incentivadora! Teus ensinamentos foram de grande importância sempre!

A Doutoranda Deizi Peron, por ter coorientado com presteza e auxiliado em todos os momentos do trabalho.

A todos os integrantes do LPR – Laboratório de Processamento de Resíduos e do LASOP – Laboratório de Separação e Operações Unitárias, pela ajuda e parceria sempre que necessário.

## Resumo

O carvão mineral é o combustível fóssil com a maior disponibilidade no mundo, sendo suas reservas bem distribuídas pelos continentes. É o principal combustível utilizado para a produção de energia elétrica, e seu processo de combustão gera grande quantidade de cinzas. No Brasil, é estimada uma produção de aproximadamente 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão por ano nas termelétricas do sul do país e no setor industrial. Uma alternativa para o uso destas cinzas é a síntese de zeólitas, que possuem importantes propriedades, como, por exemplo, elevada capacidade de troca iônica, atividade catalítica e elevada área específica. Neste contexto, a síntese direta de zeólitas pode ser uma alternativa com alto potencial para uma melhor utilização desse rejeito. No presente trabalho, foi utilizado como material sorvente um sólido obtido a partir do tratamento hidrotérmico de cinzas volantes, provenientes da combustão em leito fluidizado borbulhante do carvão mineral da Mina de Candiota (RS, Brasil). O material obtido foi submetido a ensaios de caracterização (Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, área específica BET, Microscopia Eletrônica de Varredura e Ponto de Carga Zero). A eficiência do sólido sorvente foi avaliada na remoção de nitrato e cromo hexavalente de um efluente sintético. Para isso, foi realizado o estudo experimental do efeito do pH, do tempo de contato e da concentração de sólido, obtendo-se, assim, as condições ideais para o processo. Os resultados obtidos indicaram que o sólido utilizado é uma zeólita do tipo chabazita e sodalita, e possui área específica de 16,41 m<sup>2</sup>/g, com estrutura mesoporosa. Os dados obtidos no estudo da influência do pH mostraram baixos valores de remoção para o íon nitrato em todo intervalo de pH avaliado. Para o cromo hexavalente, os ensaios de sorção apresentaram melhores índices de remoção. Os parâmetros de processo obtidos foram: pH igual a 2, tempo de sorção de 1h e concentração de sólido sorvente de 4 g/100mL. Nestas condições, o valor máximo de remoção alcançado para o íon cromo hexavalente foi de 55%, indicando que a sorção apresenta potencial para remoção deste importante poluente.

**Palavras-chave:** zeólita, sorção, nitrato, cromo hexavalente

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Percentagem de cada fonte na produção total de energia.....	3
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura atômica da zeólita.....	5
<b>Figura 2.3:</b> Representação estrutural de uma zeólita.....	6
<b>Figura 2.4:</b> Ciclo do Nitrogênio.....	8
<b>Figura 3.1:</b> Curva de calibração e equação de reta para o $\text{NO}_3^-$ .....	20
<b>Figura 4.1:</b> Difratoograma obtido na análise de Difração de Raios X.....	24
<b>Figura 4.2:</b> Distribuição do tamanho de poros.....	25
<b>Figura 4.3:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita com aumento de 500X	26
<b>Figura 4.4:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita com aumento de 1000X .....	27
<b>Figura 4.5:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita com aumento de 5000X .....	27
<b>Figura 4.6:</b> Ponto de Carga Zero para o sólido sorvente.....	28
<b>Figura 4.7:</b> Percentual de remoção de nitrato nos diferentes valores de pH ensaiados.....	29
<b>Figura 4.8:</b> Percentual de remoção de cromo hexavalente nos diferentes valores de pH ensaiados.....	30
<b>Figura 4.9:</b> Percentual de remoção de cromo hexavalente nos diferentes tempos ensaiados.....	30
<b>Figura 4.10:</b> Percentual de remoção de cromo hexavalente com diferentes concentrações de sólido.....	31

**Lista de Tabelas**

<b>Tabela 2.1:</b> Padrões de nitrato e cromo VI estabelecidos pela legislação.....	13
<b>Tabela 2.2:</b> Diferenças entre sorção física e química .....	14
<b>Tabela 4.1:</b> Proporção entre os óxidos obtidos no ensaio de Fluorescência de Raios X.....	23





## 1 Introdução

O carvão mineral é a fonte de geração de energia mais utilizada mundialmente. Ao contrário do que ocorre com outros combustíveis fósseis, as reservas de carvão mineral são bem distribuídas pelos continentes, sendo este, um fator que contribui para a disseminação do seu uso como combustível. No Brasil, as maiores reservas de carvão mineral se encontram na região Sul, sendo que a jazida de Candiota, no Rio Grande do Sul, é responsável por 38% do carvão de todo o país (Aneel, 2008).

O processo de combustão do carvão mineral gera um resíduo muito volumoso de cinzas. Objetivando encontrar alternativas para minimizar o impacto ambiental associado à combustão, métodos de reaproveitamento e reutilização destas cinzas vêm sendo estudados em diversos setores da indústria e acadêmico científico. Considerando a composição destes materiais, uma das alternativas que tem merecido destaque é a obtenção de zeólitas, que são compostos aluminossilicatos hidratados com diversas características potenciais de utilização em uma vasta gama de processos. A síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes é favorecida pela sua composição, que compreende, majoritariamente, compostos de silício e alumínio, precursores para a obtenção de material zeolítico.

As características das zeólitas abrangem uma elevada capacidade de troca iônica, boas propriedades catalíticas, alta porosidade e elevada área específica interna. Essas características fazem com que este material possua elevado valor comercial e possa ser utilizado para diversos processos, entre eles, a sorção (Auerbach *et al.*, 2003).

O processo de sorção envolve a transferência de massa de uma fase para outra, podendo ocorrer na superfície (adsorção), ou no interior da molécula (absorção). Este processo pode ser considerado superior a outras técnicas no tratamento de águas e efluentes, tendo, comparativamente, baixo custo, operação fácil e flexível, e projeto consideravelmente simples.

Os principais fatores que afetam e alteram o processo de sorção estão relacionados às características do sorvente e do sorvato, assim como às interações existentes entre os grupos funcionais presentes na superfície de ambos. Ainda, os parâmetros utilizados durante o processo influenciam diretamente na eficiência do mesmo. Por isso, a escolha do material sorvente e o uso de condições ideais de controle são fundamentais para a obtenção de um bom resultado de sorção.

Trabalhos na área de aplicação de zeólitas como sólido sorvente para processos de sorção, já foram desenvolvidos no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (UFRGS) (Cardoso, 2016; Zen, 2016). Estes estudos utilizaram material zeolítico para a remoção de poluentes orgânicos, inorgânicos e metálicos e os resultados mostraram que a técnica apresenta potencial de aplicação.

Íons inorgânicos, como nitrato e cromo hexavalente, possuem efeitos adversos, tanto ao meio ambiente, quanto à saúde humana, e envolvem problemáticas comuns sendo usualmente encontrados em efluentes industriais. O íon nitrato é extremamente estável e solúvel em água, o que dificulta seu tratamento. Quando em excesso no ambiente, pode causar, como principais problemas, o fenômeno da eutrofização, a diminuição de oxigênio dissolvido em águas, toxicidade por amônia e, em humanos, uma doença chamada meta-hemoglobinemia (Zoppas, 2012). Já o cromo hexavalente, é extremamente oxidante, possui características de toxicidade, é cancerígeno e mutagênico para animais e seres humanos. O cromo hexavalente junto ao cromo trivalente são as formas mais estáveis deste elemento. Entretanto, o cromo hexavalente é mais tóxico e mutagênico, em função, principalmente, de sua maior solubilidade e mobilidade em água (Leles, 2010; Fritzen, 2002).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho consiste em avaliar a aplicação de um sólido residual obtido a partir do rejeito da síntese hidrotérmica das cinzas volantes do carvão mineral de Candiota, como sorvente para a remoção dos poluentes nitrato e cromo hexavalente em um efluente sintético.

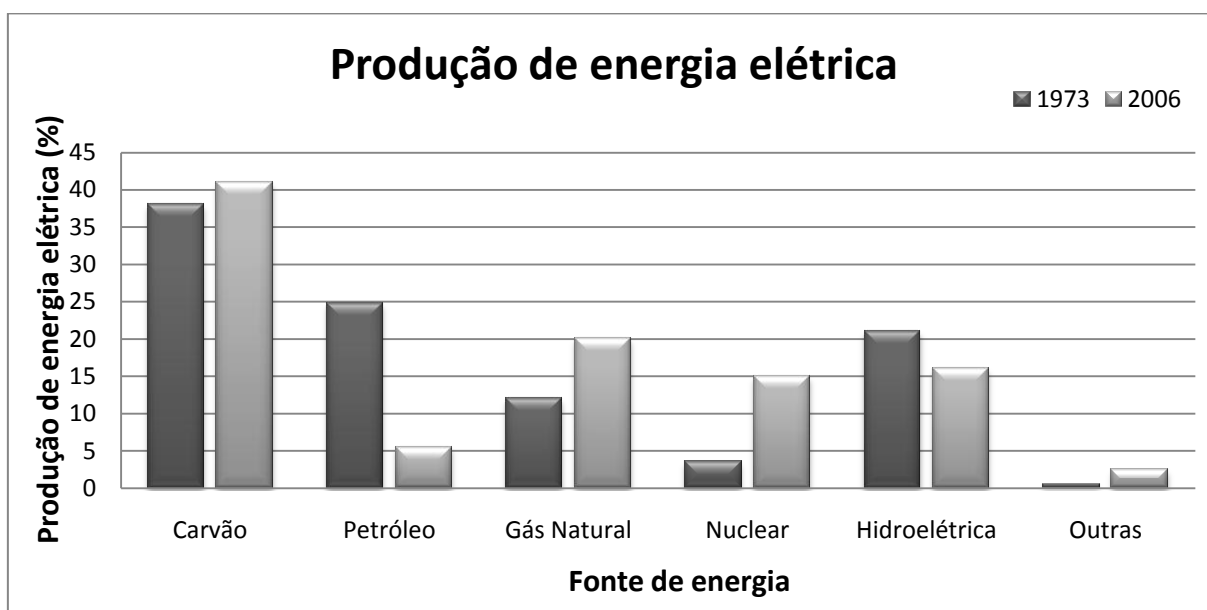
## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, são apresentados os conceitos e as informações teóricas sobre a técnica estudada, assim como, sobre o sólido utilizado e os poluentes estudados no presente trabalho.

### 2.1 Carvão mineral e cinzas de carvão

O carvão é o combustível fóssil com a maior disponibilidade no mundo, tendo suas reservas avaliadas em 847,5 bilhões de toneladas, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel, 2008). Diferentemente do que ocorre com outros combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural, as reservas de carvão mineral não estão concentradas em poucas regiões, mas sim, bem distribuídas pelos continentes. As maiores reservas brasileiras se concentram nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, sendo que a jazida de Candiota (RS) contém 38% de todo o carvão do país.

De acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA), em 2006, o carvão respondia por 41% da produção mundial total de energia elétrica (Figura 2.1), sendo, em 2006, a fonte mais utilizada para esta geração de energia.



**Figura 2.1:** Percentagem de cada fonte na produção total de energia

Fonte: IEA, 2008

Devido ao grande impacto ambiental associado à cadeia de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral (extração, transporte, combustão), é necessário obter soluções que eliminem ou minimizem gasto de energia e geração de resíduos. Como resíduos sólidos gerados pelo processo de combustão do carvão mineral encontram-se as cinzas. A obtenção de cinzas se dá, principalmente, através das usinas termelétricas, que estão entre os maiores geradores de resíduos sólidos no mundo (Carvalho, 2010). No Brasil, é estimada uma produção de aproximadamente 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão por ano nas termelétricas do sul do país e no setor industrial (Rohde *et al.*, 2006).

A elevada quantidade de resíduo é um problema ambiental, e, por isso, vêm sendo estudados métodos de reaproveitamento e reutilização destas cinzas nos mais variados segmentos, como construção civil, agricultura, síntese de zeólitas, utilização em compostos cerâmicos, e recuperação da alumina presente.

Em uma usina termelétrica, existem três tipos de cinzas que compõem os resíduos sólidos:

- Escória: cinzas de elevada granulometria e elevado teor de carbono não queimado (de 10 a 20%);
- Cinzas pesadas ou de fundo: cinzas de granulometria grossa e teor de carbono não queimado de 5 a 10%, que caem e são retiradas no fundo das fornalhas;
- Cinzas leves ou volantes: cinzas de granulometria fina, que são arrastadas através dos circuitos de captação de ar e gases.

Geralmente, as cinzas leves correspondem a 80% das cinzas geradas, enquanto as pesadas somam 20% dos resíduos de combustão gerados.

Conhecer as características das cinzas produzidas é de grande importância para planejar seu melhor descarte ou aplicação futura. Estas características estão fortemente ligadas ao tipo de carvão mineral utilizado e às condições de queima aplicadas no processo. No que se refere à composição das cinzas de carvão mineral, esta compreende compostos de silício e alumínio (provenientes de argilominerais, óxidos e silicatos), baixos teores de ferro e menores quantidades de magnésio, cálcio, titânio, fósforo, enxofre, sódio e potássio (Silva, 2013). Tais compostos podem apresentar potencial para aproveitamento, reutilização ou outras aplicações.

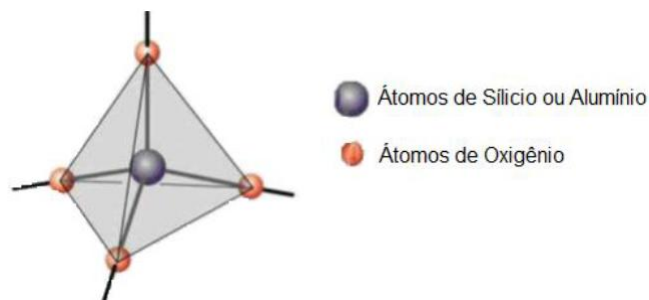
## 2.2 Zeólita

As zeólitas constituem uma grande família de aluminossilicatos hidratados, e são estruturas que vêm sendo estudadas para uma diversa gama de aplicações. Neste capítulo, serão abordadas suas definições e características e formas de sintetizá-la.

### 2.2.1 Definição e características

A palavra “zeólita” vem do idioma grego, e significa “pedra que ferve”. Surgiu em 1756, quando Axel Fredrick Cronstedt, um mineralogista sueco, notou que um mineral natural liberava vapor d’água quando aquecido, e voltava a se hidratar depois de esfriar.

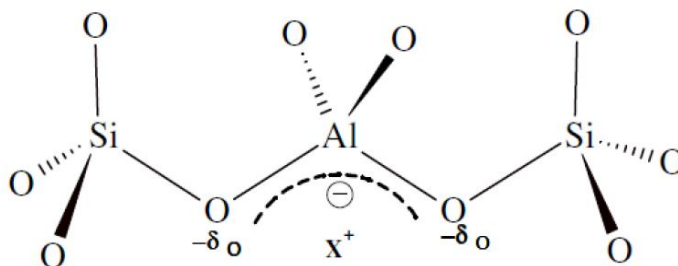
As zeólitas são cristais constituídos por alumínio e silício, que formam estruturas tetraédricas, unidas por átomos de oxigênio nos vértices. A estrutura formada é do tipo  $TO_4$ , na qual “T” representa átomos de silício ou alumínio (Figura 2.2:



**Figura 2.2:** Estrutura atômica da zeólita

Fonte: Kerr, 1989

Algumas características das zeólitas são responsáveis por propriedades específicas. A substituição de um átomo de silício por um de alumínio ocasiona a formação de uma carga negativa na estrutura, que deve ser compensada por alguma carga positiva (geralmente, cátion do grupo I ou II), acarretando na elevada capacidade de troca iônica da molécula. A Figura 2.3 ilustra a estrutura zeolítica, na qual  $X^+$  representa um cátion extraestrutural, que se liga à molécula para neutralizar as cargas. Percebe-se que, quanto maior a relação Si/Al, maior será a capacidade de troca iônica da zeólita.



**Figura 2.3:** Representação estrutural de uma zeólita

Fonte: Petkowicz, 2009

Além disso, as zeólitas possuem importantes propriedades catalíticas, que se devem aos sítios ácidos existentes, também formados devido à troca Si/Al e à seletividade de forma. As estruturas das zeólitas possuem cavidades com diferentes dimensões, ocupadas por cátions e moléculas de água, que podem se movimentar, ocasionando o processo de transferência de massa, que é limitado pelo tamanho dos poros.

Muitas aplicações industriais potenciais podem resultar das inúmeras propriedades das zeólitas, podendo ser destacados os campos de imobilização de resíduos radioativos, reações petroquímicas, purificação de água e purificação de gases (Fukasawa *et al.*, 2017).

### 2.2.2 Síntese

As zeólitas podem ter origem natural ou sintética, sendo que as primeiras podem se formar através de depósito salino e marinho, hidrotermal, erupção vulcânica (magmática), rochas (principalmente a basáltica) e diagenética (alteração de um componente sedimentar), entre outros mecanismos. As zeólitas naturais possuem alto teor de impurezas e não possuem as propriedades necessárias para sua utilização nos processos requeridos.

De forma genérica, os métodos conhecidos para a produção de zeólitas podem ser destacados em dois: por via seca (gel) ou via úmida (hidrotérmico). Dentre estes dois métodos, o segundo é o mais amplamente aplicado na indústria, e consiste em um processo que utiliza como fonte de silício e alumina, aluminossilicatos amorfos, que podem ser encontrados em cinzas de carvão, casca de arroz, caulim, entre outros.

O processo de síntese hidrotérmica consiste na dissolução do material sólido que contém silício e alumínio em soluções alcalinas, geralmente hidróxido de sódio ou

potássio, seguido da formação e precipitação da zeólita. A síntese é realizada em temperatura de 40 a 250°C, e é variável quanto à relação entre o volume de solução e a massa de sólido utilizada, a concentração da solução alcalina, a pressão de reação e o tempo de processo.

O tipo de estrutura zeolítica que se forma a determinada temperatura depende em grande parte da composição da mistura de partida e das demais combinações das condições de processo (Król, 2017; Zen, 2016).

## 2.3 Poluentes

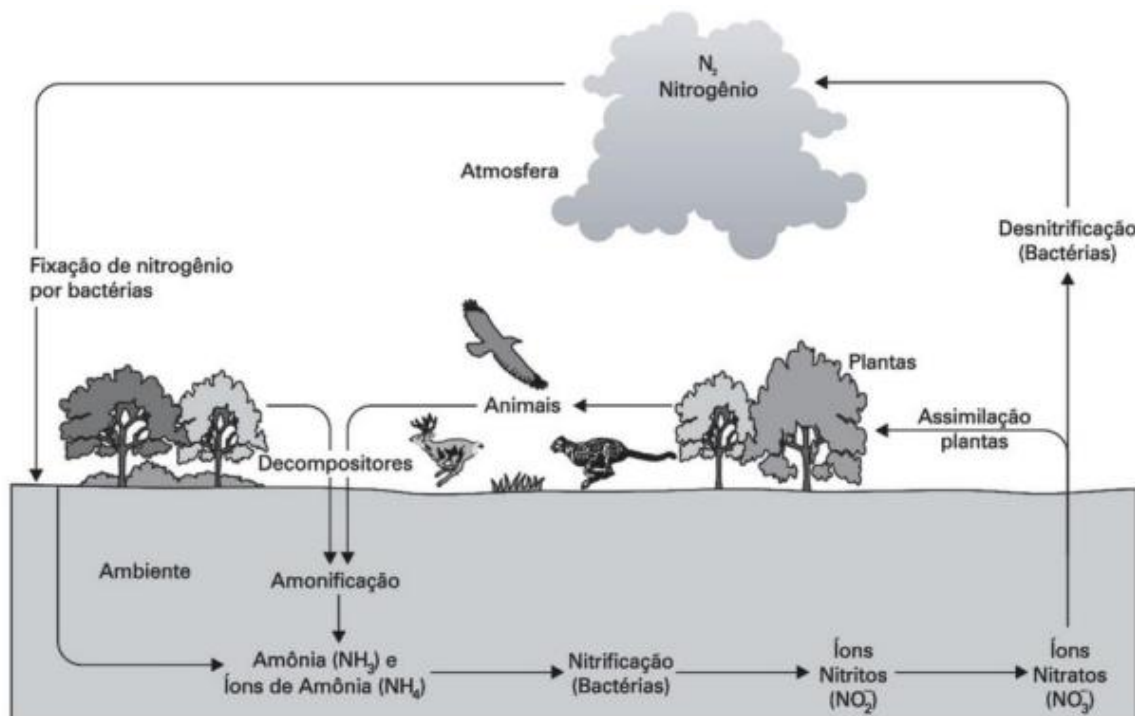
Os poluentes escolhidos para serem testados no presente trabalho foram os íons nitrato e cromo hexavalente. A seguir, são abordados conceitos e informações sobre ambos.

### 2.3.1 Nitrato

O nitrogênio é um elemento vital para a saúde e sobrevivência dos seres vivos, sendo muito importante na formação de proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas e hormônios. É responsável por 80% da composição da atmosfera, em sua forma não reativa,  $N_2$ . Além disso, pode ser encontrado em outros estados de oxidação, sendo o principal e mais estável deles, o nitrato ( $NO_3^-$ ).

O ciclo do nitrogênio na atmosfera compreende quatro etapas principais (Figura 2.4), sendo elas realizadas por diferentes tipos de bactérias.

- Fixação: transformação do nitrogênio molecular presente na atmosfera em substâncias como amônia e nitrato, que serão aproveitadas pelos seres vivos;
- Amonificação: a amônia presente no solo pode ser resultante do processo de fixação, assim como da decomposição de proteínas e outros compostos nitrogenados presentes na matéria orgânica;
- Nitrificação: consiste no processo em que o nitrogênio orgânico e o nitrogênio amoniacal são convertidos a nitrito e nitrato por bactérias autotróficas, na presença de oxigênio;
- Desnitrificação: o nitrato é reduzido a  $N_2$  por bactérias heterotróficas, na ausência de oxigênio no processo, e na presença de uma fonte de carbono.



**Figura 2.4:** Ciclo do Nitrogênio

Fonte: Braga, 2002

O íon nitrato é muito estável e extremamente solúvel em água, o que faz com que sua remoção seja dificultada, não podendo ser realizada em sua plenitude apenas por tratamentos convencionais. A contaminação por nitrato se dá, principalmente, pelo uso de fertilizantes agrícolas, assim como, pelo lançamento ao ambiente de esgotos domésticos sem tratamento, de efluentes industriais não controlados, e pela criação de bovinos e suínos que geram dejetos com elevado teor de nitrato.

A utilização de nitrogênio em fertilizantes é realizada, pois este íon é um macronutriente que estimula o crescimento das plantas, atrasa o envelhecimento celular, muda a morfologia e aumenta o conteúdo de clorofila das folhas. Estes fatores fizeram com que o nitrogênio fosse empregado cada vez mais em fertilizantes no setor da agricultura, visto que, após a Revolução Industrial, a ampliação da produtividade agrícola além dos limites naturais tornou-se necessária (Silva, 2013; Braga, 2002).



### 2.3.2 Nitrato em efluentes

Estando presente em efluentes, o nitrogênio pode gerar problemas, tanto ao meio ambiente, quanto à saúde humana. Conforme Zoppas (2012), os principais problemas são listados a seguir:

- Eutrofização: é um fenômeno que ocorre pelo enriquecimento de alguns nutrientes na água, como por exemplo, nitrogênio e/ou fósforo. Esse aumento de nutrientes acarreta em um crescimento excessivo de plantas aquáticas, causando um desequilíbrio no ecossistema.
- Diminuição de Oxigênio Dissolvido (OD): ocorre devido à oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato, que utiliza o oxigênio presente no sistema, e causa uma diminuição de OD, podendo levar a prejuízos ao ambiente aquático.
- Toxicidade por amônia: ocorre principalmente em sistemas com pH mais elevado. Quanto mais alto o pH, mais severa será a contaminação por amônia. A amônia pode ser eliminada por nitrificação, na qual é convertida a nitrato por oxidação.
- Meta-hemoglobinemia: também conhecida como “Síndrome do bebê azul”, é uma doença que pode atingir, principalmente, recém-nascidos e adultos com deficiência enzimática. Acontece quando o nitrato se reduz a nitrito, que se combina com a hemoglobina do sangue, e faz com que o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) se oxide a íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Isso torna a hemoglobina incapaz de fixar o oxigênio, já que é o  $\text{Fe}^{2+}$  que realiza esta função.

Os tratamentos convencionais para efluentes industriais muitas vezes não são capazes de eliminar totalmente os resíduos de nitrato presentes, sendo necessário algum tratamento posterior e auxiliar. Usualmente, faz-se um pré-tratamento, que visa eliminar sólidos grosseiros, materiais suspensos e areia, e utiliza métodos mecânicos, como peneiras e filtros. É seguido por um tratamento primário, que faz uso de processos como sedimentação, flotação, coagulação e floculação, e trata de sólidos sedimentáveis, materiais flutuantes e parte da matéria orgânica em suspensão. O tratamento secundário é realizado a fim de remover a carga orgânica remanescente, e faz uso de sistemas biológicos, como lodo ativado e lagoas aeradas. Por fim, o tratamento terciário é específico para cada efluente, e visa a

remoção de poluentes específicos, ou que não foram suficientemente removidos no tratamento secundário, como pode ser o caso do íon nitrato, por exemplo.

As técnicas de remoção de íon nitrato mais utilizadas consistem em processos de desnitrificação (biológica e química), troca iônica, eletrodialise, osmose inversa e sorção.

A desnitrificação biológica é realizada por bactérias desnitrificantes, e consiste na oxidação de nitrato em nitrogênio molecular, que deixa o sistema na forma gasosa. Este processo é influenciado pela concentração de nitrato, pelo pH e pela temperatura, tendo que ser bem controlado devido à sensibilidade, além de exigir manutenção constante. Além disso, acarreta em um elevado custo, devido ao pós-tratamento necessário pela excessiva geração de biomassa. Já o processo de desnitrificação química, faz uso de metais de valência zero com elevada tendência a doar elétrons, que degradam os compostos nitrogenados. Como desvantagem, pode produzir amônia e também necessitam de tratamento posterior, devido à presença de metais no resíduo final (Illi, 2016).

A troca iônica é um processo que utiliza resinas em colunas de leito fixo, onde ocorre a troca de íons. Trata-se de um método não seletivo, mas que possui a vantagem de gerar um efluente concentrado quando a resina é regenerada. Ansari e Parsa (2016) estudaram a utilização de troca iônica em um reator de célula dupla com polianilina em meio ácido para remoção de nitrato, e alcançaram um percentual de remoção de até 87%.

Os processos de osmose inversa e eletrodialise utilizam membranas capazes de remover o íon nitrato. A osmose inversa também não é um método seletivo, possui elevado custo de operação, necessita ser bem controlado e envolve um pré-tratamento. Entretanto, atinge altos índices de remoção. É formado por uma membrana que retém íons de acordo com o tamanho da molécula, e a separação se dá através da aplicação de pressão. Epsztein et al. (2015) propuseram o uso de um esquema híbrido de membranas de nanofiltração e osmose inversa para a remoção seletiva de nitrato, produzindo uma água de baixa salinidade, que pode ser descartada sem outros tratamentos para o sistema de esgotos.

Já a eletrodialise, envolve a aplicação de uma diferença de potencial em uma membrana semipermeável, que separa os íons de uma solução. É um processo seletivo, entretanto, é caro e exige tratamento preliminar do efluente. Cui *et al.* (2017), utilizaram um sistema de eletrodialise para remoção de íon cloreto de águas

residuais de dessulfurização, e obtiveram resultados satisfatórios quanto ao percentual de remoção e à viabilidade econômica. Na mesma linha, Raschitor *et al.* (2017), propuseram o uso de eletrodialise e eletro-oxidação para a remoção de poluentes orgânicos iônicos presentes em baixas concentrações, que apresentou grande eficiência.

Por fim, a sorção envolve os mecanismos de absorção e adsorção, e é o tratamento mais atrativo para a remoção de nitrato. Consiste na transferência do íon de uma fase líquida para a superfície sólida, no caso da adsorção, ou na penetração deste íon na fase sólida, na absorção. É um processo de fácil operação e atrativo financeiramente (Perry & Green, 1984).

### 2.3.3 Cromo VI

O cromo é um mineral de coloração acinzentada, semelhante ao aço, e é obtido do minério cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$ ). Por ser uma substância com elevada resistência à corrosão, torna-se um elemento vital para o desenvolvimento tecnológico, sendo muito utilizado em modernas ligas metálicas. Além disso, seu uso também é muito estudado para tratamentos de superfície, produção de pigmentos, inibição de corrosão, agente curtente em curtumes, fabricação de produtos químicos, entre outros.

Uma pequena e controlada quantidade de cromo em seu estado de oxidação +3 é essencial para humanos, por possuir relação com a atuação da insulina. Sua falta provoca intolerância à glicose, podendo causar ainda diversos distúrbios, como fadiga, ansiedade e problemas de crescimento. Entretanto, o cromo no estado de oxidação +6 é muito oxidante, possui características de toxicidade, é cancerígeno e mutagênico para animais e seres humanos. Sua inalação pode causar dermatite alérgica, bronquites e perfuração nasal, enquanto que, se ingerido, pode haver o aparecimento de tumores, úlceras e modificações na cadeia do DNA (Leles, 2010; Fritzen, 2002).

As formas existentes mais estáveis do cromo em solução aquosa são o Cr III e o Cr VI, apesar de poder assumir estados de oxidação que variam de -2 a +6. O Cr VI é 100 vezes mais tóxico e 1000 vezes mais mutagênico que o Cr III, devido, principalmente, a sua maior solubilidade e mobilidade em água.

O estado de oxidação que o cromo vai assumir em soluções aquosas depende, principalmente, do pH do meio. Para valores baixos de pH, existe apenas ácido

crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), enquanto que os íons hidrogeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) prevalecem na faixa de, aproximadamente, 1 a 6, podendo coexistir. Para a faixa de pH acima de 8, deve estar presente, apenas, o íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) (Oliveira, 2013; Fritzen, 2002).

#### 2.3.4 Cromo VI em efluentes

Inúmeros tipos de indústrias utilizam cromo em seus processos e produzem efluentes ricos neste metal. Processos industriais de curtimento de couro, galvanização, acabamento metálico, pigmentos, produção de artefatos de madeira, fabricação de produtos químicos, produção de equipamentos eletroeletrônicos, entre outros, podem ter uma grande utilização do cromo, e, como consequência, possuir em seus efluentes quantidades deste metal acima do que é permitido pela legislação.

O tratamento mais comum que é realizado consiste na redução do cromo hexavalente para cromo trivalente e posterior transformação em hidróxido (precipitação química). Este tratamento gera significativa quantidade de produtos residuais secundários. Devido ao maior rigor da legislação e à busca de certificações ambientais pelas empresas, há um grande interesse por tratamentos mais eficientes, que visem aumentar a qualidade do efluente final.

Dentre as formas de remoção de metais, em geral, que podem ser mais efetivas que a precipitação química para a remoção de cromo em efluentes, podem ser citados troca iônica, filtração com membranas, biorredução enzimática, sorção e eletrocoagulação. O uso de membranas foi estudado por Riaz *et al.* (2016), que utilizaram membranas mistas de poliuretano e acetato de celulose em diversas proporções de mistura, variando os valores de pH e pressões, para remoção de íons de cromo hexavalente. A utilização de mecanismos biológicos foi estudada por Yen *et al.* (2017), que conseguiu reduzir  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$  com a aplicação da microalga *Chlorella vulgaris*, que agiu para remoção de cromo hexavalente em conjunto com o mecanismo de adsorção.

#### 2.3.5 Legislação

No Brasil, o órgão responsável pela Política Nacional do Meio Ambiente e pelo Sistema Nacional do Meio Ambiente é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Já no Rio Grande do Sul, o Conselho Estadual do Meio Ambiente

(CONSEMA), é quem trata das condições estabelecidas para o estado pela Política Estadual do Meio Ambiente.

Atualmente para o Brasil, estão em vigor a Resolução CONAMA nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e a Resolução CONAMA nº 430/2011, que complementa e altera a Resolução nº 357. Para o Rio Grande do Sul, existe a Resolução CONSEMA nº 128/2006, que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado.

A Tabela 2.1 apresenta os valores máximos de cromo hexavalente e nitrato permitidos por essas legislações em efluentes líquidos e águas doces, respectivamente.

**Tabela 2.1:** Padrões de nitrato e cromo VI estabelecidos pela legislação

	Nitrato (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L)	Cromo VI (mg Cr VI/L)
Conama 430/2011	10	0,1
Consema 128/2006	-	0,1

Fonte: Autoria própria, 2017

## 2.4 Sorção – Adsorção e Absorção

Sorção é um termo utilizado quando se quer abranger os fenômenos de absorção e adsorção. É usado, frequentemente, quando se tem dificuldade em distinguir os dois processos e defini-los com precisão. Seguindo a mesma linha, existem os termos “sorvente” e “solvato”, que se referem, respectivamente, ao material onde a sorção ocorre e à espécie química sorvida. A espécie química a ser sorvida é denominada “soluto” (Perry & Green, 1984).

O fenômeno de sorção ocorre devido à transferência de massa entre duas fases de composições diferentes que são postas em contato, na qual um componente é transferido de uma para outra, podendo ser absorvido ou adsorvido. O processo de absorção geralmente envolve a transferência de um componente solúvel de uma fase fluida para outra fase, através da penetração deste componente. Já a adsorção, está relacionada à transferência de um constituinte de um fluido para a superfície de uma fase sólida, ou uma interface, sem ocorrer penetração.

A utilização da sorção ocorre, geralmente, ao final de processos de tratamento e/ou purificação, já que este processo alcança elevado grau de retirada de poluentes. O processo é considerado superior a outras técnicas no tratamento de águas, devido ao seu baixo custo, facilidade e flexibilidade de operação, além da simplicidade de projeto (Carvalho, 2010).

A sorção pode ocorrer devido à presença de forças hidrofóbicas, atração eletrostática entre soluto e sorvente, forças de Van der Waals, troca iônica ou, simplesmente, produto de uma reação química (Haro, 2011). Diferentes forças de ligação ocorrem entre as moléculas do sorvato e do sorvente que estão envolvidas no fenômeno de sorção, fazendo com que este processo possa se diferenciar em sorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) (Carvalho, 2010). Um comparativo entre os dois tipos de sorção pode ser visto na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Diferenças entre sorção física e química

<b>Sorção física</b>	<b>Sorção química</b>
Baixo calor de sorção (mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação)	Alto calor de sorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies	Pode envolver dissociação
Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, reversível	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência ou compartilhamento de elétrons	Transferência ou compartilhamento de elétrons com formação de ligações entre sorvato e sorvente
Polarização do sorvato pode ocorrer	

Fonte: Adaptado de Zanella, 2002

O processo de sorção possui fatores que o influenciam, e que estão relacionados, principalmente, com o sorvente, com o sorvato e com às condições utilizadas durante o processo.

As características desejáveis para um sólido sorvente são:

- Área superficial: quanto maior for, maior a área de contato e, conseqüentemente, mais elevado será o índice de sorção;
- Tamanho de partícula: partículas muito grandes apresentam muita resistência à difusão, prejudicando o processo;
- Estrutura dos poros: deve ser maior do que a molécula de sorvato, facilitando a sorção;
- Presença de grupos funcionais: afetam o processo devido às interações eletrostáticas e não eletrostáticas envolvidas.

Para o sorvato, alguns pontos importantes a serem observados são:

- Solubilidade: determina as interações hidrofóbicas, tendo caráter fundamental;
- Massa molar: o tamanho da molécula de sorvato tem papel fundamental, pois determina o acesso aos poros do sorvente, sendo limitante no processo;
- Grupos funcionais: afetam as interações entre sorvato e sorvente, devido à capacidade de doar ou receber elétrons.

Com relação às condições de processo, os dois principais parâmetros envolvidos são o pH e a temperatura do meio. O pH controla as interações eletrostáticas entre sorvente-sorvato e soluto-soluto. Já a temperatura, modifica a mobilidade das moléculas de soluto, sendo que, um aumento de temperatura pode resultar em maior energia cinética das moléculas, ocasionando uma maior mobilidade das mesmas. Entretanto, temperaturas muito altas podem levar a dessorção (processo inverso à sorção).

#### 2.4.1 *Materiais sorventes*

Substâncias sólidas sorventes vêm sendo usadas em vários processos de separação, que procuram associar alta eficiência de operação a um baixo custo de processo. Para a sorção, estes materiais podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou de forma regenerativa em vários ciclos, o que é mais comum.

Considerando a sorção física, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os poros dos materiais sorventes em três tipos: macroporos (aqueles que possuem poros maiores que 50 nm), mesoporos (possuem poros entre

2 e 50 nm), e microporos (que correspondem aos que possuem poros menores que 2 nm).

A escolha do material sorvente é de suma importância para a obtenção de bons resultados no processo. Para isso, é necessário que se tenha um sólido com alta área superficial por unidade de massa e que tenha afinidade com o soluto que se quer remover. Além disso, deve-se levar em conta o grau de processamento requerido pelo material e a sua disponibilidade para aplicação.

Alguns dos materiais mais estudados e utilizados como sorventes em processos de sorção são alumina ativada, sílica gel, carvão ativado, zeólitas, argilas, e materiais alternativos, como resíduos de outros processos.



### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão descritos os reagentes, equipamentos e métodos utilizados para caracterização do sólido e para os ensaios de sorção dos dois poluentes testados.

#### 3.1 Reagentes

Para os ensaios realizados, foram utilizados os reagentes listados a seguir.

- Ácido Clorídrico 37% (HCl) → Vetec;
- Hidróxido de Sódio 97% (NaOH) → Dinâmica;
- Nitrato de Sódio 99% (NaNO<sub>3</sub>) → Dinâmica;
- Dicromato de Potássio 99% (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) → Dinâmica;
- Ácido Sulfúrico 98% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) → Anidrol;
- Difenilcarbazida 98% (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O) → Vetec;
- Acetona 99,58% (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) → Neon.

#### 3.2 Sólido sorvente

Neste item são descritos os métodos de obtenção e caracterização do sólido utilizado como sorvente nos estudos aqui apresentados.

##### 3.2.1 Obtenção

O sólido utilizado no presente trabalho foi sintetizado de cinzas volantes provenientes da combustão em leito fluidizado borbulhante do carvão mineral da Mina de Candiota, obtida em uma planta piloto localizada na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC). A obtenção do sólido foi por síntese alcalina hidrotérmica, utilizando hidróxido de sódio na concentração de 4 mol/L como reagente, a uma temperatura de 100°C por 72 horas. O sólido obtido foi seco em estufa por 24 horas e peneirado a 80 *mesh*.

Esta síntese foi proposta em um trabalho de doutorado realizado no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR/UFRGS) e Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP/UFRGS). No trabalho mencionado, o objetivo é a obtenção de zeólitas de alta pureza, sendo o sólido utilizado aqui, um resíduo do processo (Peron *et al.*, 2017).

### 3.2.2 Caracterização por Análise Instrumental

A composição química do sólido foi determinada pelo ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX). Esta análise foi realizada no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR/UFRGS), utilizando um equipamento de modelo Fluox Portátil Thermo Scientific Niton XL 3T.

O material sólido sorvente foi caracterizado quanto à composição mineralógica e quanto ao tipo de zeólita formada por análise de Difração de Raios X (DRX), utilizando-se o equipamento Rigaku Dengi, modelo D-Max 2000, e passo de varredura de 0,05° numa região de 2 $\theta$  de 2° a 80°. As fases cristalinas foram identificadas por meio do banco de dados de padrões de difração JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para compostos inorgânicos e com o auxílio do *software* Jade Plus 5.

Para determinação da área específica, foi realizado o método BET, com pré-tratamento da amostra para remoção da umidade a 300°C. O equipamento usado era do modelo Micromeritics TRISTAR II.

A morfologia do sólido foi estudada com base no ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca EVO MA10 – Carl Zeiss, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).

### 3.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A metodologia do ensaio de Ponto de Carga Zero é também chamada de “Método dos Onze Pontos”. Foi realizada preparando-se uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa, sob onze diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Os valores de pH foram ajustados com o uso de soluções de NaOH e HCl. Após 24 h de contato em agitador Wagner (30 rpm), o pH foi novamente medido.

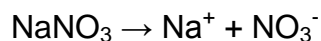
Através do gráfico do pH final *versus* o pH inicial, foi calculado o valor de PCZ obtido, que consiste em uma média entre os pontos que tendem a um mesmo valor, ou seja, à faixa na qual o pH se mantém constante.

## 3.3 Nitrato

A seguir, são descritos o método de obtenção da solução sintética de nitrato, bem como, o método do ensaio de pH ideal de processo que foi realizado.

### 3.3.1 Solução sintética

O íon nitrato pode ser obtido através da dissociação em solução aquosa do sal  $\text{NaNO}_3$ . Este sal é um sólido branco, muito solúvel em água.



A solução sintética de  $\text{NO}_3^-$  foi preparada através da diluição de uma solução estoque, produzida anteriormente. Esta solução estoque, de concentração 1000 mg/L de nitrato, foi preparada diluindo-se 1,385 g de  $\text{NaNO}_3$  (seco em estufa) em 1000 mL de água deionizada, em balão volumétrico.

A fim de obter as soluções com concentrações de 15 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , procedeu-se a diluição da solução estoque com água deionizada, partindo-se de 1,5 mL da mesma para a produção de 1000 mL da solução de concentração desejada.

### 3.3.2 Curva de calibração

Para a quantificação de poluente após os ensaios, é medida a absorvância da solução obtida, através de análise em Espectrofotômetro de UV-Visível, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific. Para que este resultado seja dado em termos de concentração de  $\text{NO}_3^-$ , procedeu-se a construção de uma curva de calibração, utilizando-se soluções de diferentes concentrações do poluente e efetuando-se a leitura de suas respectivas absorvâncias. O comprimento de onda utilizado foi de 200 nm, conforme indicado pela literatura (Zanella, 2012).

A curva de calibração foi construída gerando-se um gráfico entre os valores de absorvância lidos e as concentrações das soluções utilizadas. Com isso, foi obtida uma equação de reta, que relaciona valores de absorvância com valores de concentração de  $\text{NO}_3^-$ , conforme a Figura 3.1.

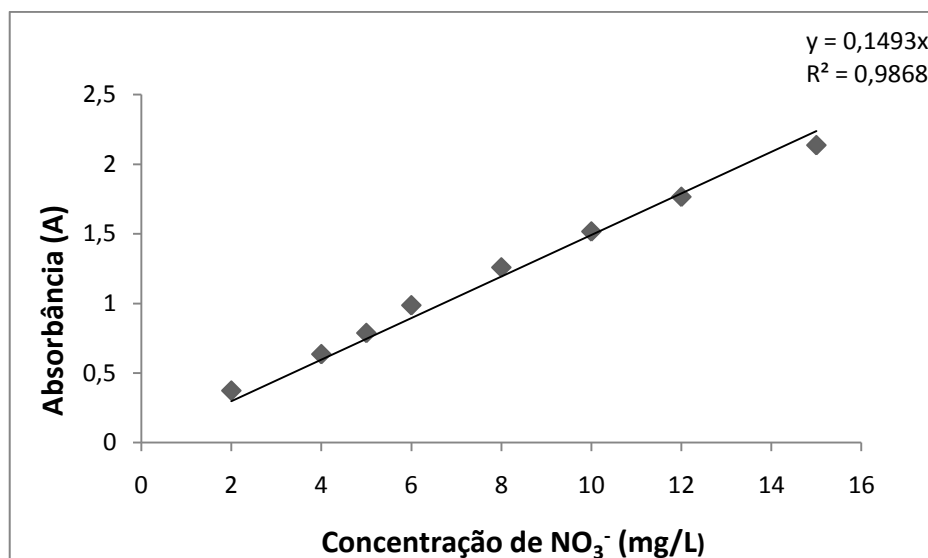


Figura 3.1: Curva de calibração e equação de reta para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Fonte: Autoria própria, 2017

### 3.3.3 Ensaio de sorção

Para avaliar o uso do sólido estudado na remoção de nitrato, foi realizado um estudo de pH. Para isso, misturou-se 0,5 g do sólido sorvente, em 100 mL de uma solução de 15 mg/L de nitrato, e ajustou-se o pH em diferentes valores (4, 6, 8 e 10). Os ensaios foram realizados em duplicata.

As amostras foram deixadas em contato por 24h, sob agitação a 30 rpm em agitador tipo Wagner (Modelos Marconi – MA 160BP e Solab – SL 97/8). Após o tempo de contato, procedeu-se a centrifugação das amostras para obtenção de um líquido límpido (Centrífuga Refrigerada Cientec CT – 5000R), que teve sua absorbância medida a 200 nm em Espectrofotômetro de UV-Visível, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific, posteriormente convertida à concentração de nitrato com o auxílio da curva de calibração.

A percentagem de remoção do poluente foi calculada pela Equação 3.1, na qual C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub> se referem, respectivamente, à concentração inicial e final de nitrato, enquanto % R representa o percentual de remoção do íon.

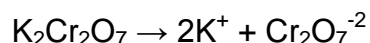
$$\% R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.4 Cromo VI

A seguir, são descritos o método de obtenção da solução sintética de cromo hexavalente, bem como, os métodos de ensaio para obtenção das condições ideais de processo.

#### 3.4.1 Solução sintética

A solução sintética de cromo hexavalente pode ser obtida pela dissolução do dicromato de potássio:



Esta solução foi produzida dissolvendo-se 141,4 mg do sal em 1000 mL de água, a fim de obter uma solução de concentração de 50 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ . Para os ensaios, esta solução estoque foi diluída a 1 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , a fim de possibilitar uma melhor leitura no espectrofotômetro.

#### 3.4.2 Curva de calibração

Para a transformação dos valores de absorvância encontrados experimentalmente em valores de concentração de cromo hexavalente, utilizou-se uma curva de calibração, representada por:

$$A = 0,7927 x [\text{CrVI}] \quad (3.2)$$

Na qual, “A” representa a absorvância lida e “[CrVI]” representa a concentração de cromo VI presente.

#### 3.4.3 Ensaios de sorção

Para avaliar o uso do sólido estudado na remoção do cromo VI, foi realizado um estudo de pH. Para isso, misturou-se 0,5 g do sólido sorvente, em 100 mL de uma solução de 1 mg/L de cromo VI, e ajustou-se o pH em diferentes valores (2, 4, 6, 8 e 10). Os ensaios foram realizados em duplicata. As amostras foram deixadas em contato por 1h, sob agitação a 30 rpm em agitador tipo Wagner (Modelos Marconi – MA 160BP e Solab – SL 97/8). Após o tempo de contato, procedeu-se a centrifugação das amostras, por 10 minutos, para obtenção de um líquido límpido (Centrífuga Refrigerada Cientec CT – 5000R), que teve sua absorvância medida a 540 nm em Espectrofotômetro de UV-Visível, modelo Genesys 10S, marca Thermo Scientific. Para a leitura em espectrofotômetro, foi seguido a NBR 13738, que apresenta um método colorimétrico com difenilcarbazida dissolvida em acetona para

determinação de cromo hexavalente. A percentagem de remoção do poluente foi obtida pela Equação 3.1.

Após a obtenção do melhor pH para o processo, realizou-se um estudo do tempo de contato. Novamente, misturou-se 0,5 g do sólido sorvente, em 100 mL de uma solução de 1 mg/L de cromo VI, ajustou-se o pH para o valor mais adequado, obtido anteriormente, e manteve-se em contato em agitador tipo Wagner por diversos períodos de tempo (10 min, 1h, 2h e 4h). Prosseguiu-se, então, ao mesmo processo anterior: centrifugação, leitura de absorbância e cálculo de remoção.

Por fim, realizou-se a busca pela melhor concentração de sólido sorvente, utilizando-se as melhores condições dos ensaios anteriores, e variando a quantidade de sólido utilizado (0,5, 1, 2, 3 e 4 g/100mL de solução), seguido dos procedimentos padrões para obtenção do resultado final de remoção.

## 4 Resultados

A seguir, serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos no presente trabalho.

### 4.1 Caracterização do sólido

Neste subcapítulo, são apresentados e comentados os resultados realizados para caracterização do sólido, sendo eles Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Área BET, Microscopia Eletrônica de Varredura e Potencial de Carga Zero.

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios X

O ensaio de Fluorescência de Raios X forneceu a composição química do sólido estudado. De acordo com o resultado obtido, pode-se afirmar que o sólido contém como principal elemento o silício, seguido pelo ferro, alumínio, cálcio, enxofre, potássio e titânio, todos eles presentes na forma de óxidos. Outros elementos aparecem em quantidades insignificantes quando comparados aos citados acima. A Tabela 4.1 apresenta a proporção dos óxidos obtidos pelo ensaio de FRX.

**Tabela 4.1:** Proporção entre os óxidos obtidos no ensaio de Fluorescência de Raios X

Elemento	Quantidade (%)
Si	49,22
Fe	20,02
Al	17,73
Ca	6,02
S	3,36
K	2,58
Ti	1,07

Fonte: Autoria própria, 2017

Analisando-se a Tabela 4.1, foi possível observar que o material em estudo apresentou elevadas percentagens de silício e alumínio, sendo esta uma das características necessárias para a obtenção de material zeolítico.

#### 4.1.2 Difração de Raios X

Analisando-se o difratograma obtido (Figura 4.1), pode-se observar um reflexo em um ângulo  $2\theta = 3,35^\circ$ , que foi aproximado pelo *software* a um pico característico de quartzo residual. Além disso, também foram encontrados picos referentes à hematita, o que já era esperado, visto que este óxido foi detectado na análise de Fluorescência de Raios X.

Uma fase cristalina correspondente à zeólita chabazita foi detectada. Este tipo de zeólita possui propriedades de poros semelhantes às da sodalita (poros pequenos e interligados), mas possui uma maior relação Si/Al (Zhou *et al.*, 2013).

Também foi identificado um silicato de sódio hidratado, aproximado pelo *software* como tal. Em comparação com outros trabalhos, esta estrutura química foi classificada como a zeólita sodalita (Smith, 1963).

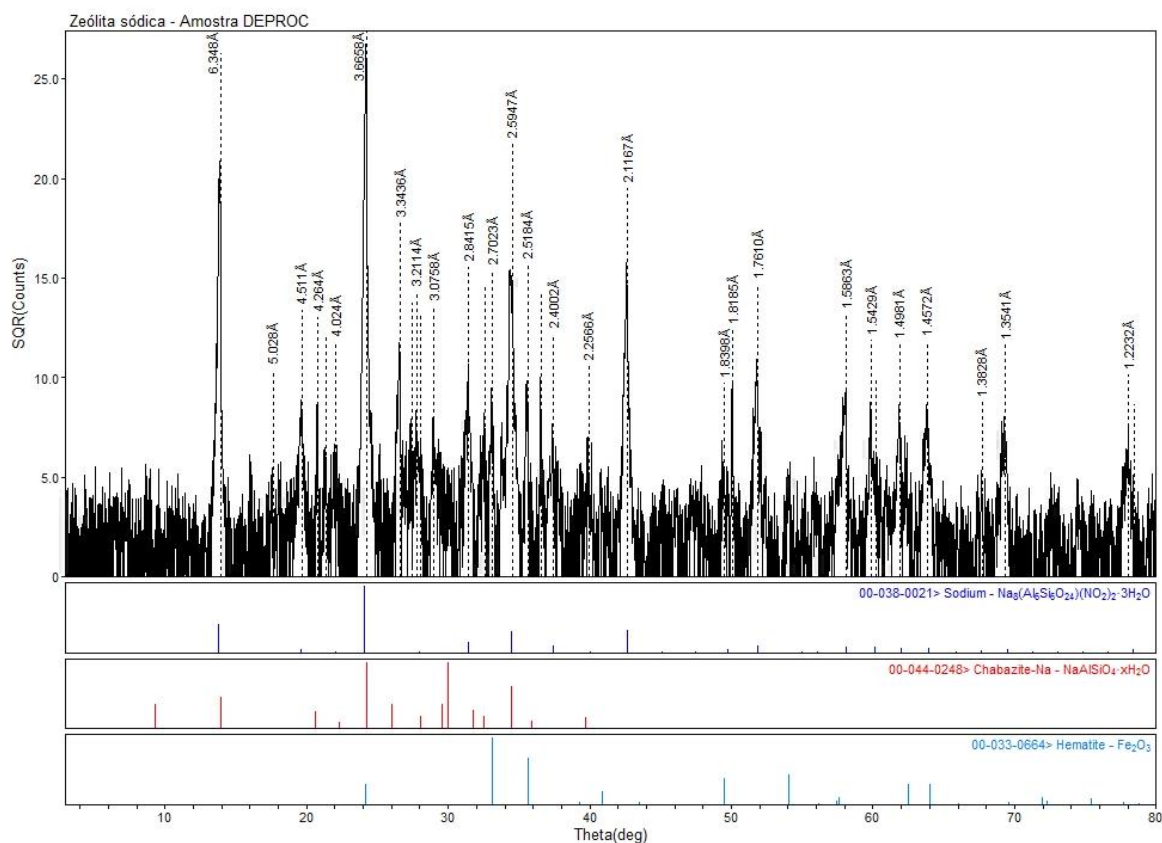


Figura 4.1: Difratograma obtido na análise de Difração de Raios X

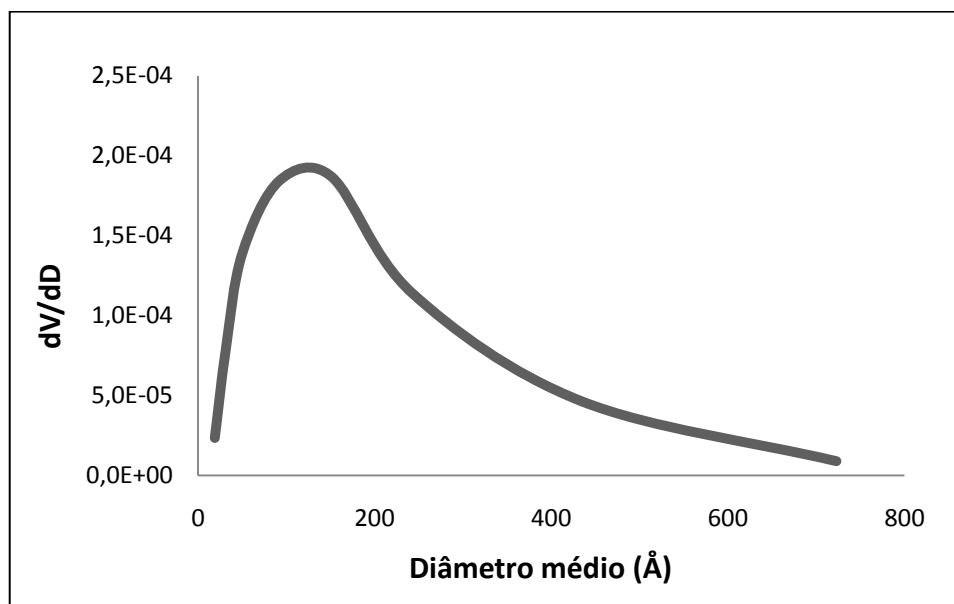
Fonte: Autoria própria, 2017



#### 4.1.3 Área BET

O valor de área superficial específica encontrado para a amostra de sólido foi de 16,41 m<sup>2</sup>/g, sendo este um valor baixo para zeólitas, que, segundo a literatura, possuem elevada área superficial específica. De acordo com Auerbach *et al.* (2013), zeólitas são caracterizadas por possuírem área superficial específica em torno de 300 a 700 m<sup>2</sup>/g, o que as fazem ótimas para uso como adsorventes. Entretanto, quando comparado a outros resultados obtidos na literatura, o valor encontrado no ensaio de BET é coerente. Zen (2016) obteve valores de área superficial específica que variaram de 17 a 40 m<sup>2</sup>/g para diferentes tipos de zeólitas. Flores (2016) também obteve valores de 17 a 32 m<sup>2</sup>/g para zeólitas obtidas a partir de cinzas de carvão. Estes valores, assim como o obtido no presente trabalho, podem ser explicados pela taxa de conversão de cinzas em zeólitas, ou seja, pode ter permanecido no sólido um teor de cinzas que não foi transformado em zeólita.

Com relação ao volume de poros, foi obtido o valor de 7,89x10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/g para microporos e 6,67x10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g para mesoporos. O tamanho médio de poros encontrado foi de 144,77 Å, podendo ser observada sua distribuição na Figura 4.2.



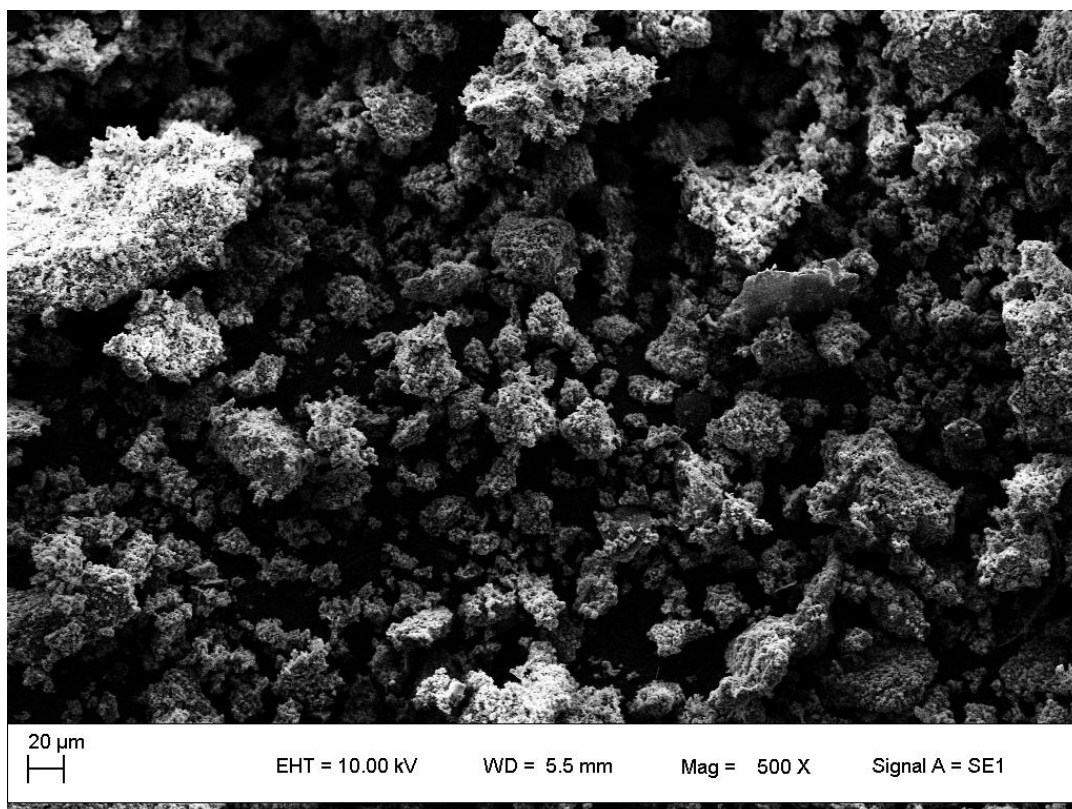
**Figura 4.2:** Distribuição do tamanho de poros

Fonte: Autoria própria, 2017

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

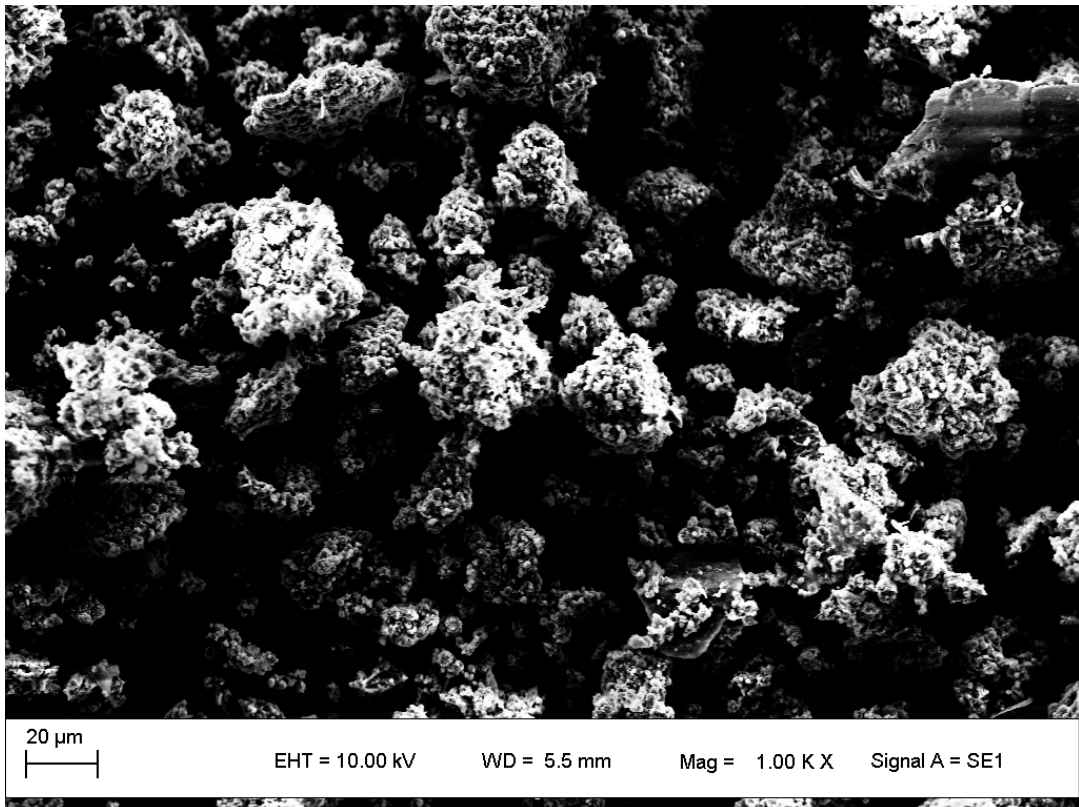
A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura realizada está representada nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. Com estas imagens, pode-se perceber que este é um sólido poroso e com partículas de formato e tamanho irregulares.

Na Figura 4.5 podem ser vistos cristais arredondados, que são característicos da zeólita sodalita. Também percebe-se a presença de cristais com formato pontiagudo, que caracterizam a zeólita natrolita.



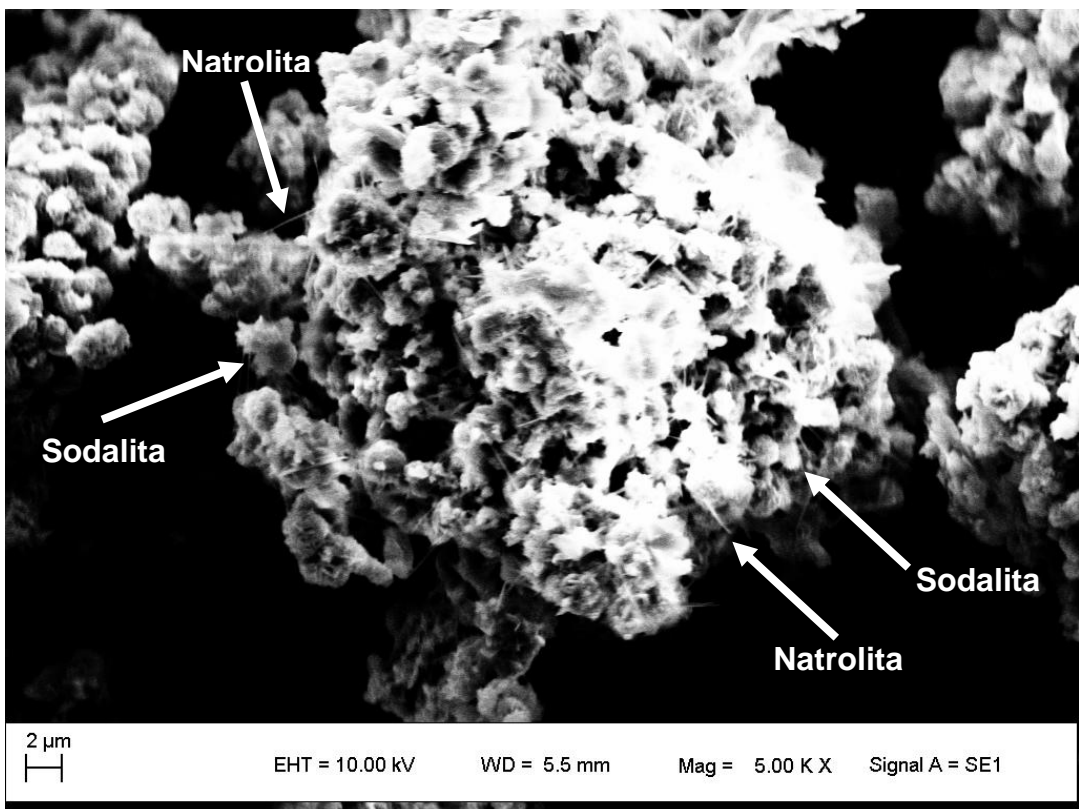
**Figura 4.3:** Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita com aumento de 500X

Fonte: Autoria própria, 2017



**Figura 4.4:** Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita com aumento de 1000X

Fonte: Autoria própria, 2017

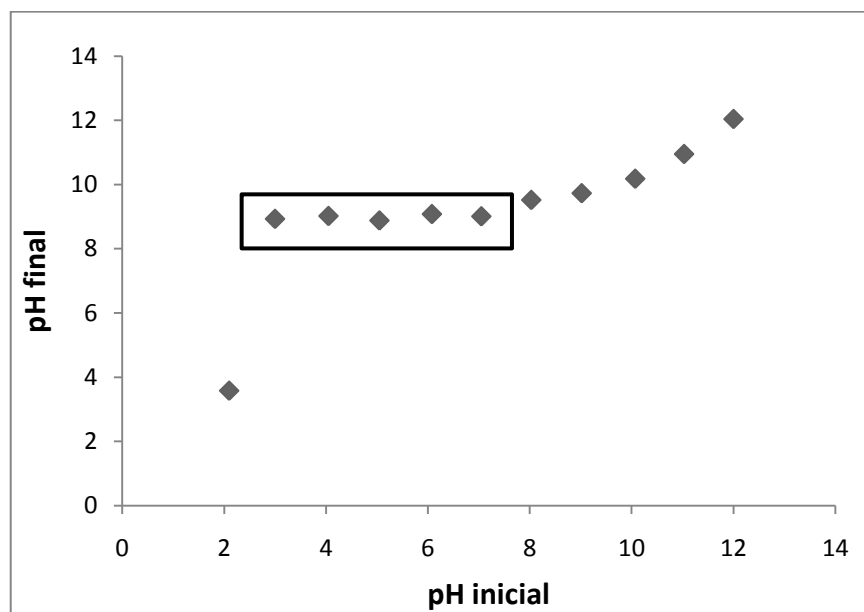


**Figura 4.5:** Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita com aumento de 5000X

Fonte: Autoria própria, 2017

#### 4.1.5 Ponto de Carga Zero

O ensaio de Ponto de Carga Zero forneceu um resultado de pH de 8,98, conforme pode ser visto na Figura 4.6. Este valor indica o pH no qual a superfície do sólido sorvente apresenta carga eletricamente neutra, ou seja, quando o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. O valor obtido demonstra que o sólido estudado possui caráter positivo, já que o seu PCZ é maior que a neutralidade.



**Figura 4.6:** Ponto de Carga Zero para o sólido sorvente

Fonte: Autoria própria, 2017

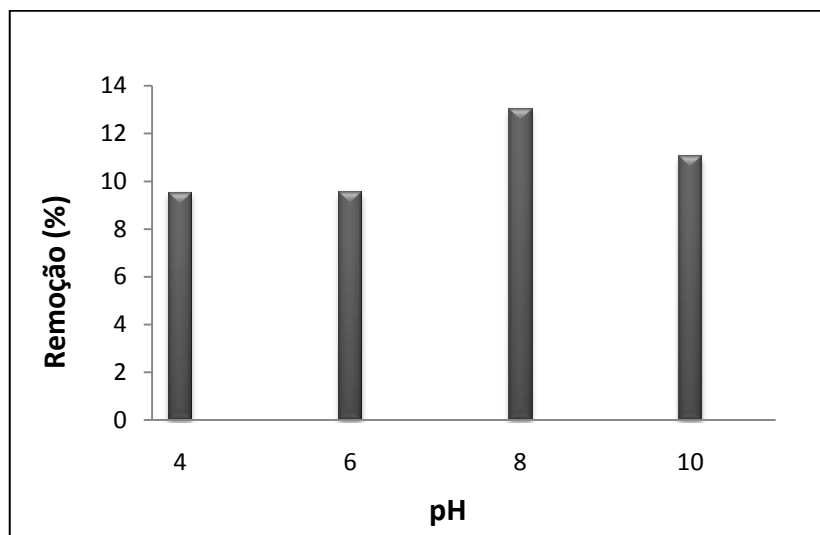
## 4.2 Sorção do nitrato

Aqui são mostrados os dados obtidos no ensaio de pH ideal de processo obtido para o poluente nitrato.

### 4.2.1 pH ideal

Na determinação do pH ideal de sorção do nitrato, obteve-se o percentual de remoção do poluente nos diferentes valores de pH ensaiados, conforme pode ser visto na Figura 4.7. Os resultados obtidos apresentaram baixos índices de remoção (inferiores a 15% para todos os valores de pH), o que pode indicar que o sólido estudado não funciona adequadamente como sorvente pelo mecanismo de atração eletrostática. Como pode ser observado no ensaio de ponto de carga zero, o sólido apresenta caráter positivo, podendo levar a bons percentuais de remoção para um

poluente negativo, porém, isso não foi observado. Por isso, decidiu-se testar outro poluente, agora de carga positiva, para avaliar o mecanismo de troca iônica deste sólido.



**Figura 4.7:** Percentual de remoção de nitrato nos diferentes valores de pH ensaiados

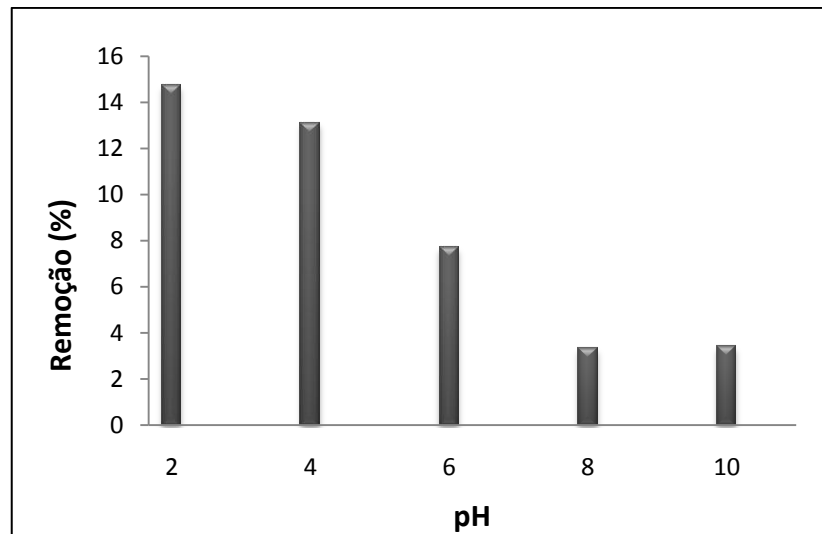
Fonte: Autoria própria, 2017

### 4.3 Sorção do cromo VI

Aqui são mostrados e discutidos os dados obtidos no ensaio de pH, tempo e concentração ideal de processo obtido para o cromo hexavalente.

#### 4.3.1 pH ideal

Na avaliação do pH ideal de processo do segundo poluente testado, cromo hexavalente, os resultados obtidos também não foram satisfatórios, sendo os percentuais novamente menores que 15% de remoção. Dentre os valores avaliados, o que apresentou uma maior remoção foi o de pH = 2, como pode ser visto na Figura 4.8. Também foi observada uma diminuição do percentual de remoção de cromo hexavalente conforme a alcalinidade do meio foi aumentando. Isto pode ser explicado, pois, em pH próximo de 1, o cromo tende a estar em sua forma positiva, aumentando a possibilidade de sorção pelo mecanismo de troca iônica. Este resultado também foi obtido por Oliveira (2013), que testou a adsorção deste poluente utilizando carvão ativado como sólido sorvente.

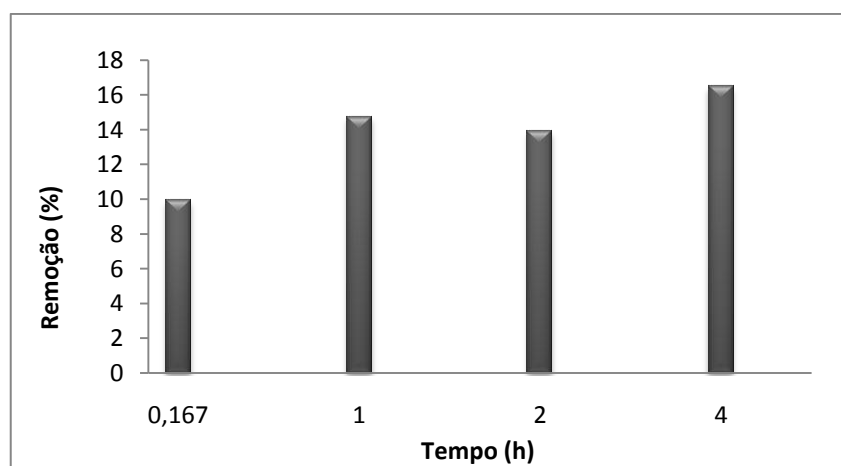


**Figura 4.8:** Percentual de remoção de cromo hexavalente nos diferentes valores de pH ensaiados

Fonte: Autoria própria, 2017

#### 4.3.2 Tempo ideal

Para os ensaios realizados para obtenção do tempo ideal de processo na sorção do cromo hexavalente, os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.9. Como pode ser visto, os percentuais de remoção praticamente não variaram nos tempos de 1, 2 e 4h de contato, tendo uma diferença nos percentuais que variou apenas 2%. Sendo assim, na escolha do tempo ideal de processo, optou-se pelo tempo de 1h, que, apesar de apresentar uma remoção um pouco menor que o de 4h, mostra-se mais atrativo em questão de diminuição de custo com energia e maior agilidade no processo.



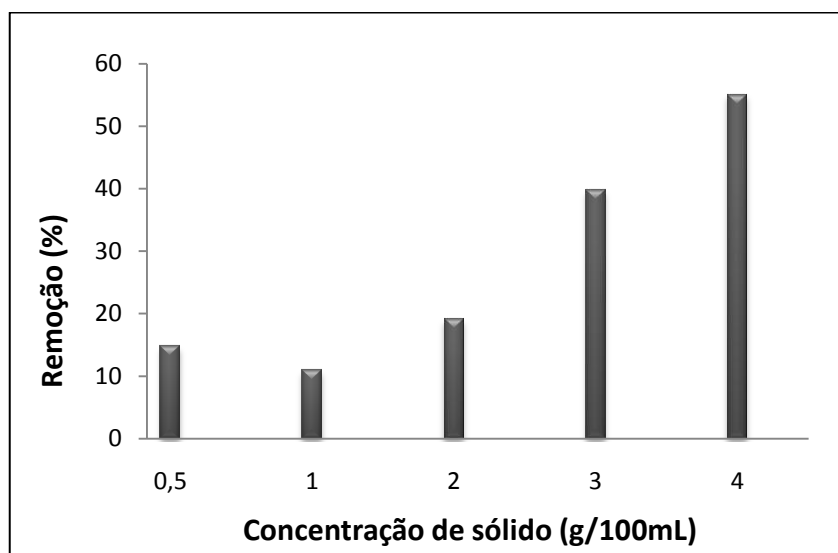
**Figura 4.9:** Percentual de remoção de cromo hexavalente nos diferentes tempos ensaiados

Fonte: Autoria própria, 2017

#### 4.3.3 Concentração de sólido ideal

A partir do ensaio de concentração ideal de sólido no processo, pode-se obter resultados de remoção superiores aos encontrados nos ensaios anteriores. Como pode ser observado na Figura 4.10, quanto maior a quantidade de sólido sorvente utilizado no processo, maior o percentual de remoção encontrado, chegando ao valor de 55% ao se utilizar 4 g/100mL de solução.

Considerando este resultado obtido, sugere-se a realização de um estudo mais aprofundado, que utilize quantidade maior de sólido, até que se atinjam percentuais de remoção melhores e chegue-se ao equilíbrio. Já que o sólido utilizado trata-se de um resíduo do processo de síntese de zeólitas de mais alta pureza, não se torna oneroso que o empregue em mais elevadas quantidades.



**Figura 4.10:** Percentual de remoção de cromo hexavalente com diferentes concentrações de sólido

Fonte: Autoria própria, 2017

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Após a realização dos ensaios de caracterização propostos para o sólido sorvente utilizado, o sólido foi classificado como um material zeolítico, tratando-se de zeólitas do tipo chabazita e sodalita, conforme mostrado na análise de Difração de Raios X. Além disso, o material apresenta, em maior quantidade, óxidos de silício, alumínio e ferro, como foi identificado na Fluorescência de Raios X. Com relação à área superficial específica, o sólido sorvente utilizado apresentou um valor de 16,41 m<sup>2</sup>/g, tratando-se de uma estrutura mesoporosa, como também foi visto no ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura.

O ensaio de Ponto de Carga Zero, que identifica o caráter do sólido, resultou em um valor de 8,9. Isso, em conjunto com baixos índices de remoção obtidos para o poluente nitrato, fez com que se optasse por testar outro poluente, com carga positiva. Era esperado que ocorresse, então, um mecanismo de troca iônica, trocando cátions positivos presentes na zeólita, pelo cátion positivo do novo poluente, cromo hexavalente.

Para o cromo hexavalente foram realizados todos os ensaios de sorção. Para o pH ideal de processo, obteve-se o valor de 2, que foi o que apresentou maiores percentuais de remoção, apesar de, ainda assim, serem valores poucos expressivos. Após isso, obteve-se o melhor tempo de processo, que foi de 1 hora, considerando-se que, depois disso, os valores de remoção encontrados praticamente não variaram. Com relação à concentração ideal de sólido para o processo, a que apresentou resultados mais satisfatórios foi a maior testada, 4 g/100mL de solução. No processo que utilizou todas as condições ideais obtidas, o maior percentual de remoção encontrado foi de 55%.

Diante disso, pode-se afirmar que a zeólita estudada conseguiu remover mais da metade do cromo hexavalente presente no resíduo sintético utilizado. Para trabalhos futuros, sugere-se a utilização de uma concentração maior de sólido, visto que não se chegou ao equilíbrio nos testes realizados neste estudo. Como trata-se de um sólido obtido a partir de um resíduo gerado em grande volume (cinzas volantes de carvão), esta ainda pode ser uma ótima alternativa, mesmo utilizando-se uma maior quantidade deste sólido. Também sugerem-se novos testes com o poluente nitrato, com o uso de maior concentração de sólido para a sorção. Como a sorção depende fortemente da interação entre soluto e sorvente, pode ser indicado o teste de outros



poluentes, que possam ter maior interação com a zeólita em estudo, como, por exemplo, materiais orgânicos. Além disso, o estudo do descarte correto do sólido, após sua utilização como sorvente, também deve ser estudado, a fim de proporcionar, comprovadamente, uma solução ambientalmente adequada de utilização do resíduo.

## 6 Referências

Andrade, R. C. S. (1997). *Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita*. Campinas - SP.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. In: *Capítulo 9 - Carvão Mineral* (pp. 129-141).

Ansari, M. H., Parsa, J. B. (2016). *Removal of nitrate from water by conducting polyaniline via electrically switching ion exchange method in a dual cell reactor: Optimizing and modeling*. Separation and Purification Technology, 158-170.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. (2003). *Handbook of Zeolite Science*. New York: Marcel Dekker.

Braga, B. (2002). *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Pearson Education do Brasil.

Bruno, M. (2008). *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*. São Paulo - SP.

Candiota. (s.d.). Acesso em 6 de Abril de 2017, disponível em site da Eletrobras CGTEE: <http://cgtee.gov.br/UNIDADES/CANDIOTA/>

Cardoso, M. G. (2016). *Estudo da adsorção do íon amônio utilizando zeólitas naturais e sintetizadas a partir do rejeito do beneficiamento do carvão*. Porto Alegre - RS.

Carvalho, T. E. (2010). *Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão*. São Paulo.

Cheng, K. Y., Kaksonen, A. H., Douglas, G. B. (2014). *Sequential in situ hydrotalcite precipitation and biological denitrification for the treatment of high-nitrate industrial effluent*. Bioresource Technology, 373-381.

CONAMA. (s.d.). Acesso em 28 de Maio de 2017, disponível em site do Ministério do Meio Ambiente: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>

CONSEMA. (s.d.). Acesso em 28 de Maio de 2017, disponível em site da Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável: <http://www.sema.rs.gov.br/conselho-estadual-do-meio-ambiente-consema>

Cui, L., Li, G., Li, Y., Yang, B., Zhang, L., Dong, Y., Ma, C. (2017). *Electrolysis-electrodialysis process for removing chloride ion in wet flue gas desulfurization wastewater (DW): Influencing factors and energy consumption analysis*. Chemical Engineering Research and Design, 240-247.

Epsztein, R., Nir, O., Lahav, O., Green, M. (2015). *Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme*. Chemical Engineering Journal, 372-378.

Féris, L. A. (2001). *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Porto Alegre - RS.

Ferret, L. S. (2004). *Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e uso*. Porto Alegre - RS.

Flores, C. G. (2016). *Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo*. Porto Alegre.

Foust, A. S. (1982). *Princípios das Operações Unitárias*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

Fritzen, M. B. (2002). *Adsorção de Cr (VI) na interface água-minerais sedimentários. Efeito das condições de reação e modelo de adsorção*. Florianópolis - SC.

Fukasawa, T., Karisma, A. D., Shibata, D., Huang, A.-N., Fukui, K. (2017). *Synthesis of zeolite from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment with pulverization process*. Advanced Powder Technology, 2-7.

Graillon, S., Persin, F., Pourcelly, G., Gavach, C. (1996). *Development of electro dialysis with bipolar membrane for the treatment of concentrated nitrate effluents*. Desalination, 159-169.

Haro, N. K. (2011). *Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente*. Porto Alegre - RS.

Hu, N., Li, Y., Zhong, S., Wang, B., Zhang, F., Wu, T., Yang, Z., Zhou, R., Chen, X. (2016). *Microwave synthesis of zeolite CHA (chabazite) membranes with high pervaporation performance in absence of organic structure directing agents*. Microporous and Mesoporous Materials, 22-29.

Illi, J. C. (2016). *Utilização de rejeitos do beneficiamento do carvão como sólidos sorventes no tratamento de águas contaminadas com íons nitrato*. Porto Alegre - RS.

*International Energy Agency - IEA*. (s.d.). Acesso em 6 de Abril de 2017, disponível em <http://www.iea.org/>

Izidoro, J. C. (2008). *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. São Paulo.

Kerr, G. T. (1989). *Synthetic Zeolites* (Vol. 261). Scientific American.

Król, M., Mikula, A. (2017). *Synthesis of the zeolite granulate for potential sorption application*. Microporous and Mesoporous Materials, 201-205.

Lacerda, L. V. (2015). *Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota - RS*. Porto Alegre.

Leles, D. M. (2010). *Uso de biofiltros para remoção de cromo (VI)*. Uberlândia - MG.

Oliveira, R. F. (2013). *Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações*. Porto Alegre - RS.

Peron, D. V., Souza, G., Souza, M. O., Féris, L. A., Marcilio, N. R. (2017). *Síntese de zeólita do tipo zsm-5 a partir de cinzas volantes de carvão mineral de Candiota-RS*. Congresso Brasileiro de Carvão Mineral.

Perry, R. H., Green, H. (1984). *Chemical Engineer Handbook* (Vol. 6th ed.). New York: Mc Graw-Hill.

Petkowicz, D. I. (2009). *Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise*. Porto Alegre - RS.

Raschitor, A., Llanos, J., Cañizares, P., Rodrigo, M. (2017). *Novel integrated electro dialysis/electro-oxidation process for the efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*. Chemosphere, 85-89.

Riaz, T., Ahmadb, A., Saleemi, S., Adrees, M., Jamshed, F., Hai, A. M., Jamil, T. (2016). *Synthesis and characterization of polyurethane-cellulose acetateblend membrane for chromium (VI) removal*. Carbohydrate Polymers, 582-591.

Rohde, G. M., Zwonok, O., Chies, F., Silva, N. I. (2006). *Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Aspectos Técnicos e Ambientais* (Vol. I). Porto Alegre - RS, CIENTEC.

Silva, L. P. (2013). *Influência do íon acompanhante nos parâmetros de transporte do nitrato no solo*. Piracicaba - SP.

Silva, N. I., Calarge, L. M., Chies, F., Mallmann, J. E., Zwonok, O. (1999). *Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico*. Cerâmica, 45, 184-187.

Smith, J. V. (1963). *Structural Classification of Zeolites*. Mineralogical Society of America.

Yen, H. W., Chen, P. W., Hsu, C. Y., Lee, L. (2017). *The use of autotrophic Chlorella vulgaris in chromium (VI) reduction under different reduction conditions*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 1-6.

Zanardi, S., Bellettato, M., Guidetti, S., Montanari, E., Jr, W. O. (2013). *Incorporation of germanium and boron in zeolite chabazite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164-170.

Zanella, O. (2012). *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudo de ciclos de sorção/regeneração*. Porto Alegre - RS.

Zanolla, D. M. (2015). *Remoção do poluente nitrato através de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. Porto Alegre.

Zen, B. P. (2016). *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes*. Porto Alegre.

Zhou, R., Li, Y., Liu, B., Hu, N., Chen, X., Kita, H. (2013). *Preparation of chabazite membranes by secondary growth using zeolite-T-directed chabazite seeds*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 128-135.

Zoppas, F. M. (2012). *Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea*. Porto Alegre - RS.