



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Remoção do poluente nitrato através de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão

*Autor: Diego Miotto Zanolla*

*Orientador: Prof. Dra. Liliana Amaral Féris*

*Co-Orientadora: Bárbara Potrich Zen*

Porto Alegre, julho de 15

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Cinzas de Carvão Mineral	2
2.2 Zeólitas	4
2.2.1 Origem e Estrutura	4
2.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas	5
2.2.3 Modificação de zeólitas	8
2.3 Processos de Sorção e Troca Iônica	9
2.3.1 Sorção	9
2.3.2 Troca iônica	10
2.4 Compostos Nitrogenados	11
2.4.1 Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )	12
2.5 Isotermas de sorção	13
2.5.1 Isoterma de Langmuir	13
2.5.2 Isoterma de Freundlich	13
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Síntese do material sorvente	15
3.2 Modificação superficial das Zeólitas	15
3.3 Solução sintética do sorvato	16
3.4 Caracterização das cinzas e zeólitas	16
3.4.1 Determinação da área superficial pelo método BET	16
3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	16
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	16
3.5 Ensaio de sorção	16
3.5.1 Ensaio para análise da influência do pH	17
3.5.2 Ensaio para análise da influência do tempo	17
3.5.3 Ensaio para análise da influência da massa de sorvente (zeólita)	18
3.6 Isotermas de equilíbrio de sorção	18
4 Resultados e Discussão	20
4.1 Caracterização das cinzas e das zeólitas	20
4.1.1 Determinação da área superficial pelo método BET	20

---

4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	20
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
4.2	Determinação do pH ótimo de sorção	22
4.3	Determinação do tempo ótimo de sorção	24
4.4	Determinação da concentração ótima de zeólita	25
4.5	Isotermas de equilíbrio de sorção	26
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
6	Referências	30
7	Apêndice A	37

## **Agradecimentos**

A Deus, pela presença nos momentos difíceis, sempre me guiando pelo melhor caminho.

Aos meus pais, Célio e Inez, por serem meus exemplos de vida, sempre me incentivando a seguir em frente e me encorajando a batalhar pelos meus objetivos. Obrigado por serem a "base" de tudo o que sou.

Ao meu Amor, Selma, pela compreensão, cumplicidade e companheirismo nos tantos finais de semana de estudos juntos, pelo amor e carinho essenciais para a minha vida.

Aos meus tios, Alberto e Isabel, e aos meus primos, Giovani e Gustavo, que me acompanharam durante toda a faculdade, pela força e pelo apoio em todos os momentos.

Às orientadoras Liliana e Bárbara, pelos ensinamentos e contribuições em todas as etapas do trabalho.

Ao LASOP e ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela estrutura oferecida para a realização dos experimentos.

## Resumo

As atividades humanas, como o uso de fertilizantes, a produção de energia a partir de combustíveis fósseis e a disposição inadequada dos resíduos têm provocado alterações no ciclo natural do nitrogênio. Em soluções aquosas, a forma mais estável do nitrogênio é o nitrato, composto que, em excesso, causa incontáveis efeitos nocivos para a humanidade, para o ecossistema e para a atmosfera. Técnicas convencionais para tratamento desse poluente são pouco eficientes, e outras como a troca iônica, a desnitrificação química e a osmose inversa apresentam altos custos. Assim, técnicas de sorção com zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão (resíduo gerado nas termelétricas pela combustão do carvão) vêm sendo estudadas e apresentam-se como alternativas eficientes no tratamento de efluentes líquidos. Além disso, a modificação superficial dessas zeólitas com surfactantes catiônicos permite a remoção simultânea de ânions, cátions e moléculas orgânicas apolares de águas residuárias. Com o objetivo de remover íons nitrato de efluentes líquidos, sintetizou-se zeólitas a partir de cinzas da combustão de carvão pulverizado e modificou-se o material obtido com o surfactante catiônico hexadeciltrimetilamônio brometo (HDTMA-Br). Para avaliar se houve conversão das cinzas em zeólitas, analisou-se, para ambos os materiais, a área superficial BET e o volume de poros BJH. Foram obtidos aumentos de 21 vezes na área superficial BET e 6 vezes no volume de poros das zeólitas em relação às cinzas, o que comprova a eficiência da síntese. Ainda, para confirmar a modificação das zeólitas com surfactante catiônico, caracterizou-se os sólidos sorventes modificados e não modificados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A ocorrência da modificação foi comprovada pela presença dos picos característicos do HDTMA-Br no espectro de infravermelho da zeólita modificada. Para a determinação das condições ideais de sorção, realizou-se ensaios de sorção a fim de avaliar a influência dos parâmetros pH, tempo e concentração de sólido sorvente. Adicionalmente, foi construída a isoterma de sorção para o nitrato, ajustando-se os dados obtidos com os modelos de Langmuir e de Freundlich. A partir de 100 mL de uma solução de 20 ppm de nitrato, foi possível obter uma remoção próxima a 87% do poluente, nas condições de pH 6, tempo de 60 minutos e concentração de sólido sorvente de 10 g/L. O modelo de Freundlich foi o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais, com um valor de  $R^2$  de 0,995440, sugerindo adsorção cooperativa em múltiplas camadas no sistema nitrato/zeólita.

**Palavras-chave:** sorção, nitrato, zeólitas modificadas, cinzas de carvão.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Unidades básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si. (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Si e o Al numa cadeia múltipla de tetraedro (Adaptado de Stoll, 2013).....	4
<b>Figura 2.2:</b> Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, mas, em (b), o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (Adaptado de Schuchardt e Luna, 2001). .....	5
<b>Figura 2.3:</b> Mecanismo de reação para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão (Adaptado de Murayama <i>et al.</i> , 2002). .....	7
<b>Figura 2.4:</b> Surfactante catiônico adsorvido na superfície da zeólita em uma monocamada (A) e em uma dupla camada (B) (Adaptado de Haggerty e Bowman, 1994). .....	8
<b>Figura 2.5:</b> Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto (Adaptado de Montanher <i>et al.</i> , 2007). .....	9
<b>Figura 4.1:</b> Espectros no infravermelho do HDTMA-Br, da zeólita de cinzas de carvão (ZC) e da zeólita de cinzas de carvão modificada com HDTMA-Br (ZC MODIFICADA). .....	21
<b>Figura 4.2:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para a zeólita de cinzas de carvão (ZC) (a) e para a zeólita de cinzas de carvão modificada com HDMTA-Br (ZC MODIFICADA) (b). .....	22
<b>Figura 4.3:</b> Remoção percentual e concentração residual de nitrato obtidos com a variação do pH, em ensaios com 100 mL de solução, 10 g/L de zeólitas, 60 minutos de tempo de residência e 20 ppm de concentração inicial de nitrato.....	23
<b>Figura 4.4:</b> Remoção percentual e concentração residual de nitrato obtidos em função do tempo de residência, em ensaios com 100 mL de solução, 10 g/L de zeólitas, pH 6 e 20 ppm de concentração inicial de nitrato. ....	24
<b>Figura 4.5:</b> Remoção percentual e concentração residual de nitrato obtidos em função da concentração de adsorvente, em ensaios com 100 mL de solução, pH 6, tempos de 60 minutos e concentração inicial de nitrato de 20 ppm. ....	25
<b>Figura 4.6:</b> Isoterma de sorção obtida pela relação entre a quantidade de soluto sorvida $q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e a concentração de equilíbrio $C_e$ (ppm) do nitrato, em ensaios com 100 mL de solução, pH 6, tempos de 60 minutos, concentração de zeólita de 10 g/L e concentração inicial de nitrato variando entre 5 e 500 ppm.....	26
<b>Figura 4.7:</b> Comparação entre os valores de $q_e$ obtidos experimentalmente e os previstos pelos modelos de isotermas de Freundlich e de Langmuir.....	27

## **Lista de Tabelas**

**Tabela 4.1:** Área superficial BET e Volume de poros BJH das cinzas pulverizadas (CP) e das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas pulverizadas (ZCP) com os respectivos erros. .... 20

**Tabela 4.2:** Parâmetros das isotermas de Freundlich e de Langmuir e análise estatística para a sorção do nitrato em zeólitas modificadas. .... 28

## Lista de Abreviaturas e Siglas

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CMC	Concentração Micelar Crítica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Cinzas Pulverizadas
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HDTMA-Br	Hexadeciltrimetilamônio Brometo
IEA	Agência Internacional de Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ZC	Zeólitas de Cinzas de Carvão
ZC MODIFICADAS	Zeólitas Modificadas com HDTMA-Br
ZCP	Zeólitas de Cinzas Pulverizadas

## 1 Introdução

A acentuada industrialização dos últimos anos, que está diretamente ligada ao rápido crescimento populacional mundial, tem proporcionado um melhor padrão de vida às pessoas. Por outro lado, além de requerer alto consumo energético, esse desenvolvimento gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que, aliados a descartes incorretos, acarretam problemas ao meio ambiente e à sustentabilidade do planeta (Mehta, 2008; Zanella, 2012).

Um grande problema ambiental está relacionado às cinzas geradas na combustão do carvão, nas centrais termelétricas. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2008), o carvão mineral representa 27% da matriz energética mundial, sendo que no Brasil, dados do Balanço Energético Nacional de 2014 mostram que esse índice é de 5,6%. Estima-se que, apenas no Brasil, são produzidas, anualmente, cerca de três milhões de toneladas de cinzas (Levandowski e Kalkreuth, 2009). Apesar desse material ser parcialmente reaproveitado, principalmente na construção civil, a produção é sempre maior do que o consumo. Assim, as cinzas são depositadas em locais inadequados e, por conter metais pesados e elementos tóxicos, podem causar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, além de causar sérios danos ao solo (Leandro, 2005; Fungaro e Izidoro, 2006).

Além das cinzas do carvão, a poluição causada por íons nitrato também tem atraído a atenção e atuação de entidades pesquisadoras e protetoras do meio ambiente. Por se tratar de um composto oriundo de várias fontes geradoras (como os fertilizantes, os combustíveis fósseis e os efluentes domésticos e industriais), o nitrato constitui-se em um problema ambiental de nível mundial. A presença de nitrato em águas potáveis está associada a várias doenças, como a metahemoglobinemia (também conhecida como síndrome do bebê azul) e o câncer no trato gastrointestinal. Ainda, grandes concentrações de nitrogênio em lagos e represas são responsáveis pelo crescimento desordenado de algas, causando o fenômeno da eutrofização (Benefield *et al.*, 1982b; Sperling, 1996; Galvez *et al.*, 2003).

As técnicas convencionais de remoção de nitrato, como coagulação, floculação decantação e filtração são pouco eficientes diante da natureza estável e altamente solúvel desse poluente. Técnicas mais avançadas para remoção de poluentes, como troca iônica, desnitrificação química e osmose inversa apresentam altos custos no processo e tornam-se pouco viáveis economicamente. Dessa forma, técnicas de sorção com zeólitas obtidas a partir de cinzas de carvão apresentam-se como alternativas oportunas no tratamento de águas, já que possuem baixo custo, facilidade de operação e alta capacidade de sorção. Soma-se a esses fatores o reaproveitamento das cinzas de carvão, que são um grande problema ambiental (Zanella, 2012).

Assim, este trabalho tem o objetivo de avaliar a capacidade de remoção do nitrato presente em efluentes através de técnicas de adsorção, utilizando-se zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão e modificadas com Hexadeciltrimetilamônio-Brometo (HDTMA-Br). Para isso, serão realizados ensaios de sorção a fim de determinar as condições ótimas do processo, avaliando-se a influência dos parâmetros pH, tempo de residência e quantidade de sólido sorvente (zeólita) na remoção do nitrato. Além disso, serão obtidos dados experimentais para construção das isotermas de sorção do nitrato, os quais serão ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

## 2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda, primeiramente, os conceitos, as características e o panorama atual da geração e da disposição das cinzas de carvão, que são a matéria prima da síntese zeolítica. Subsequentemente, serão abordados fundamentos teóricos das zeólitas, como a síntese, as características e as aplicações desses materiais. Além disso, serão apresentados os mecanismos de sorção e troca iônica, que são processos intrínsecos às zeólitas. Por fim, serão abordadas as características e as fontes geradoras de compostos nitrogenados, bem como os problemas e as consequências da disposição inadequada desses compostos.

### 2.1 Cinzas de Carvão Mineral

Nas centrais termelétricas, a combustão do carvão mineral pulverizado se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C, em um ambiente gasoso oxidante (Silva *et al.*, 1999). Relacionado a isto, cabe salientar que, além de gerar energia térmica, a queima do carvão produz uma grande quantidade de cinzas, subproduto da combustão que causa significativos impactos ambientais (Flues *et al.*, 2008).

No processo de queima do carvão mineral, dois tipos de cinzas são produzidos (Depoi *et al.*, 2008):

- cinzas leves ou volantes (80 a 85% das cinzas produzidas): constituídas por partículas finas que são transportadas pelo fluxo ascendente de gases;
- cinzas pesadas (15 a 20% das cinzas produzidas): tem granulometria mais grossa do que as cinzas leves e precipitam para o fundo das fornalhas, onde são retiradas por fluxos de água.

Dependendo do sistema de controle de emissões da termelétrica, a porção leve das cinzas pode ser coletada por ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos ou, ainda, parte dessas cinzas é lançada na atmosfera (Kreuz, 2002).

Para a determinação da composição química das cinzas volantes, além das características do processo de combustão do carvão, também são determinantes as condições geológicas (Silva *et al.*, 1999). Neste contexto, segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials), as cinzas podem ser classificadas em dois tipos, de acordo com o tipo de carvão utilizado:

- Classe C: produzida a partir de lignina ou carvão sub-betuminoso;
- Classe F: produzida a partir de carvão betuminoso.

A maior parte dessas cinzas são basicamente formadas por compostos de silício e alumínio, além de baixos teores em ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (como a caulinita), de óxidos (como o quartzo) e de silicatos, enquanto o ferro é derivado de sulfatos como a pirita (Silva *et al.*, 1999). Ainda, como a maior parte do carvão brasileiro é do tipo betuminoso (Pires e Querol, 2004), as cinzas volantes geradas são do tipo F, que contém menos cálcio e mais ferro, se comparadas às cinzas geradas a partir da combustão de carvão sub-betuminoso (Malhotra e Mehta, 1996).

No Brasil, as sete termelétricas localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná são responsáveis pela geração de 3 milhões de toneladas de cinzas por ano (Levandowski e Kalkreuth, 2009). Segundo Depoi *et al.*, (2008), o carvão brasileiro apresenta um teor de cinzas de 20 a 50%, o que representa um dos volumes de resíduos sólidos mais expressivos do Brasil.

Segundo dados fornecidos pelo Balanço Energético Nacional (2014), o carvão mineral representa 5,6% da matriz energética brasileira. Além disso, a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2014) estima que aproximadamente 2,6% (14,8 GWh) da energia elétrica gerada no Brasil provém de usinas termelétricas que utilizam o carvão mineral como fonte de energia térmica. Ainda, com o aumento de 3,6% no consumo de energia elétrica em 2013, houve um incremento de 75,7% na utilização de carvão mineral para geração térmica (Balanço Energético Nacional, 2014).

Com o aumento da demanda energética nacional, além da crise hídrica que afeta o Brasil, as centrais termelétricas assumem papel fundamental para suprir as necessidades de energia elétrica do país. Conseqüentemente, a quantidade de cinzas geradas aumenta, sendo que a disposição desses resíduos ocorre, geralmente, em locais inadequados (Carvalho, 2010).

Na maioria das vezes, a disposição dos resíduos de cinzas ocorre em locais a céu aberto, em bacias construídas com capacidade limitada. A exposição inadequada das cinzas deixa-as suscetíveis a processos de lixiviação, o que pode causar a contaminação do solo e dos lençóis freáticos devido aos metais pesados presentes em sua composição. Ainda, por se tratar de um material de granulometria fina, poeiras silicosas são transportadas para regiões próximas, através da ação do vento (Leandro, 2005).

Apesar das cinzas leves serem parcialmente reaproveitadas, principalmente na fabricação de cimentos, a produção desse resíduo é sempre maior do que o consumo (Leandro, 2005). Assim, grande parte desse material ainda é disposto de maneira incorreta, tornando-se potencialmente perigoso tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente.

Diante disso, aplicações potenciais dessas cinzas estão em desenvolvimento:

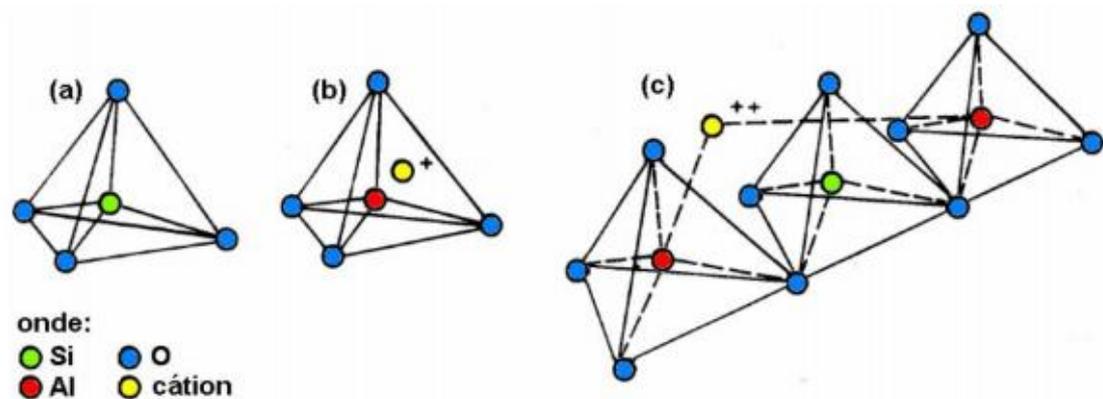
- aproveitamento de cinzas volante em compostos cerâmicos (Silva *et al.*, 1999);
- síntese de zeólitas para descontaminação de águas oriundas de drenagem ácida de minas (Fungaro e Izidoro, 2006);
- utilização de zeólitas com base cinza como fonte de nutrientes para cultivo de aveia (Ferret, 2004);
- uso de cinzas volantes zeolitizadas na produção de placas isolantes resistentes ao fogo (Leiva *et al.*, 2007);
- remoção de íons metálicos de soluções por precipitação ou adsorção eletrostática (Yao *et al.*, 2015).

## 2.2 Zeólitas

### 2.2.1 Origem e Estrutura

Zeólitas naturais foram descobertas pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Fredrick Cronsted, em 1756, durante uma coleta de minerais em uma mina de cobre. Cronsted batizou esses novos minerais de zeólitas (do grego, "pedra que ferve"), pois observou a eliminação de vapor d'água quando os cristais eram aquecidos (Roque-Malherbe, 2001; Schuchardt e Luna, 2001).

De acordo com Luz (1994), as zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio). Como ilustrado na Figura 2.1(c), esses elementos ficam alocados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$ ), unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Na estrutura cristalina, quando ocorre a substituição de um íon  $Si^{4+}$  por um  $Al^{3+}$  (Figura 2.1(a) e 2.1(b)), há uma carga negativa resultante. Nesse caso, o desequilíbrio é ajustado através de cargas positivas permutáveis, como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  e, por não fazer parte da rede cristalina, esses íons podem ser permutados por cátions presentes em soluções (Wang *et al.*, 2008).



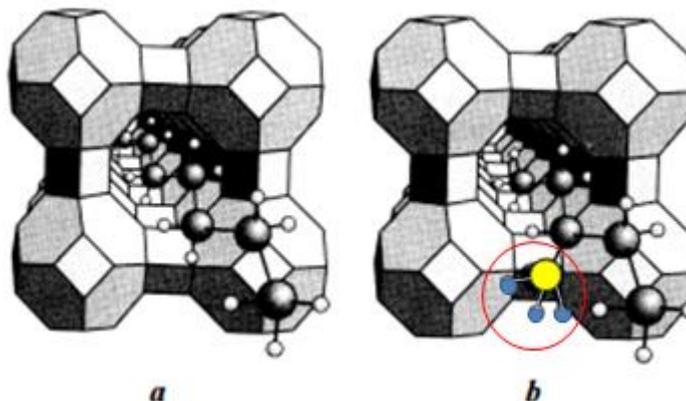
**Figura 2.1:** Unidades básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si. (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Si e o Al numa cadeia múltipla de tetraedro (Adaptado de Stoll, 2013).

A fórmula química que representa a célula unitária de uma zeólita é definida pela Equação 2.1 (Giannetto, 1990):

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O \quad (2.1)$$

onde  $M$  é um cátion de valência  $n$ ,  $m$  é o número de moléculas de água e  $x + y$  é o número de tetraedros por célula unitária.

Segundo Luz (1994), as zeólitas apresentam uma estrutura microporosa, o que lhes confere uma área interna muito grande, se comparada à sua superfície externa. Isso porque as zeólitas contêm cavidades abertas, com dimensões moleculares e na forma de canais interligados, nos quais se encontram moléculas de água, sais, cátions de compensação (íons permutáveis) ou outros compostos adsorvidos. Esses canais tem dimensões que limitam a transferência de matéria, ou seja, só podem ingressar ou sair desses espaços moléculas com tamanhos inferiores ao diâmetro dos poros, conforme é ilustrado na Figura 2.2 (Monte e Resende, 2005).



**Figura 2.2:** Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, mas, em (b), o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (Adaptado de Schuchardt e Luna, 2001).

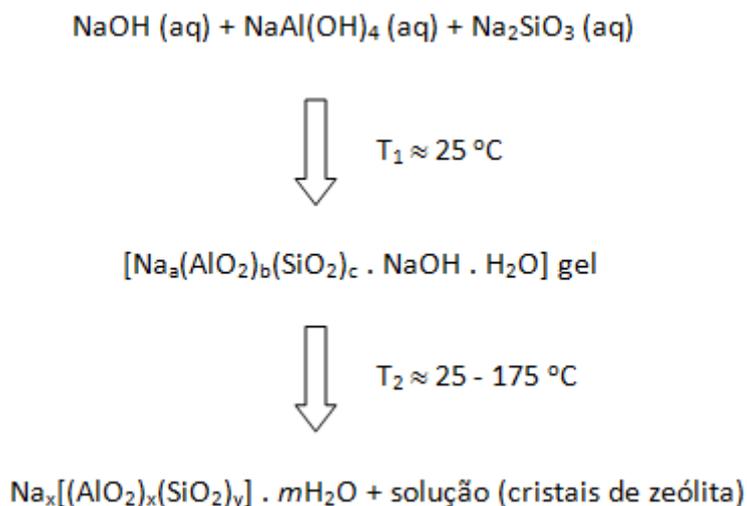
Com essas características peculiares de composição química e estrutura cristalina, Luz (1994) afirma que as zeólitas apresentam propriedades de grande importância para os processos industriais, como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, capacidade de troca catiônica (CTC), adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas. Assim, de acordo com Monte e Resende (2005), além das mais de 80 espécies naturais, centenas de outros tipos de zeólitas já foram sintetizados em laboratório.

Devido a alta seletividade de troca, boa resistência física e química e excelente compatibilidade com o meio ambiente, as zeólitas tornaram-se um dos adsorventes mais atrativos da atualidade, principalmente na remoção de cátions de efluentes nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Esses rejeitos causam também a contaminação das águas e, com a crescente exigência da sociedade e de órgãos de proteção ambiental, há uma tendência na aprovação de uma legislação ambiental mais rigorosa, visando limites toleráveis de contaminantes (Dal Bosco *et al.*, 2004).

### 2.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas

A primeira zeólita sintética foi produzida por St. Clair Deville, no ano de 1862. A zeólita foi sintetizada através do aquecimento de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio, em um tubo de vidro a 170 °C (Luz, 1994).

Para a síntese das zeólitas, são usados hidróxidos de metais alcalinos e matérias primas que contenham sílica e alumina, inicialmente sob baixas temperaturas. Dependendo das composições das matérias primas e das condições operacionais, podem ser obtidas zeólitas com características distintas. Um dos processos de síntese é detalhado abaixo, utilizando-se o sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (Yang, 2003; Breck, 1984):



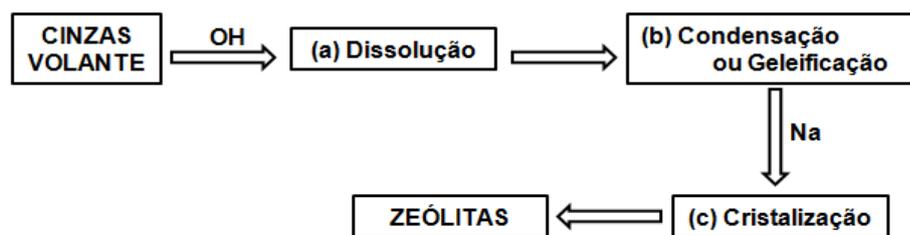
Na primeira etapa, o aluminato de sódio e o silicato de sódio reagem, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e a temperatura ambiente para formar um gel. Na sequência, em temperatura mais elevada, os primeiros cristais de zeólita são formados, primeiramente por uma etapa de nucleação e, depois, pela etapa de crescimento dos cristais devido à assimilação de aluminossilicatos da solução. Enquanto houver gel se dissolvendo, o processo continuará ocorrendo, até a total transformação de matéria prima em zeólita (Yang, 2003; Breck, 1984).

Com o conhecimento de que as matérias primas para síntese de zeólitas são basicamente aluminossilicatos, Holler e Wirsching (1985) propuseram o aproveitamento de cinzas de carvão para produzir zeólitas, hidrotermicamente.

Na combustão do carvão, os minerais são fundidos, gerando cinzas volante. Essas cinzas são formadas por duas fases: cristalina (composta de quartzo e mulita, que ficam no núcleo) e vítrea (composta de aluminossilicatos que recobrem a superfície). A fase vítrea, por apresentar alta solubilidade na solução alcalina, é fundamental para a síntese zeolítica. Apesar de as cinzas volantes conterem elementos nocivos, tais como As, Mn, V e Pb, durante o processo de zeolitização ocorre a dissolução desses materiais na solução alcalina, o que deixa a zeólita livre desses resíduos (Inada *et al.*, 2005).

Para a conversão das cinzas de carvão em zeólitas, existem, basicamente, três métodos. O primeiro consiste no tratamento hidrotérmico em uma única etapa (ou clássico), no qual obtém-se cerca de 50% de conversão, formando-se um produto que contém zeólitas e fases não reativas de cinzas (Elliot, 2006).

O mecanismo da reação de síntese zeolítica por tratamento hidrotérmico clássico (Figura 2.3) foi investigado por Murayama *et al.* (2002).



**Figura 2.3:** Mecanismo de reação para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão (Adaptado de Murayama *et al.*, 2002).

A primeira parte da reação, que é a dissolução das cinzas volantes do carvão (Figura 2.3(a)), ocorre durante a elevação da temperatura, entre 20°C e 120°C. Nessa fase, a superfície esférica das partículas passa a ser irregular. A taxa de dissolução é diretamente proporcional à concentração de OH<sup>-</sup> da solução. A etapa seguinte à dissolução é a condensação ou geleificação dos íons silicato e aluminato, que ocorre em temperaturas próximas a 100°C. A concentração de Al<sup>3+</sup> na solução decai com a formação do gel nesse período. A medida que a reação de condensação avança, os aluminossilicatos vão se depositando sobre a superfície das partículas. Por fim, ocorre a cristalização do gel em cristais de zeólita, em temperaturas que vão de 100°C a 120°C.

O segundo método consiste em uma fusão prévia da mistura cinza-álcali, seguida do tratamento hidrotérmico. Na primeira etapa (fusão), converte-se as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas em silicatos e aluminatos de sódio solúveis. Subsequentemente, o produto da fusão é dissolvido em água e segue ao tratamento hidrotérmico. Com essa metodologia, além de alcançar-se altas taxas de conversão de cinzas em zeólitas, pode-se direcionar o processo para a síntese de um tipo de zeólita específico, dependendo das condições operacionais utilizadas (Shiguemoto *et al.*, 1993; Elliot, 2006; Izidoro *et al.*, 2013).

O terceiro método consiste na síntese zeolítica também em duas etapas. Na primeira etapa, extrai-se o silício das cinzas de carvão através de agitação com uma solução alcalina. Na etapa seguinte, o silício reage hidrotérmicamente com alumínio de fonte externa, produzindo material zeolítico de alta pureza. Porém, o resíduo sólido gerado nesse método não tem aplicações.

De acordo com Ferret (2004), a estrutura de formação das zeólitas depende de muitos fatores, entre eles, cita-se: tipo e composição das cinzas; tipo de cátion e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas.

Com características e propriedades que favorecem a sorção, as zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão têm se tornado uma ótima alternativa no tratamento de efluentes líquidos. Assim, vários estudos tem sido desenvolvidos a fim de obter-se aplicações potenciais para esses materiais, sendo que a remoção de íons metálicos de águas residuárias é um dos assuntos mais pesquisados (Querol *et al.*, 2002).

Ainda, as zeólitas são materiais com capacidade preferencial de remover íons amônio de águas residuais e, se comparadas às resinas de troca iônica, possuem maior seletividade para esse íon (Mclaren e Farquhar, 1973). Apesar da solução tradicional para a remoção de íons amônio ser o tratamento biológico, esses processos requerem reatores com grandes volumes ou grandes áreas de tratamento, o que torna elevados os custos

para tratamento. Além disso, a conversão biológica de amônio em nutrientes é muito lenta (Beler, 1998).

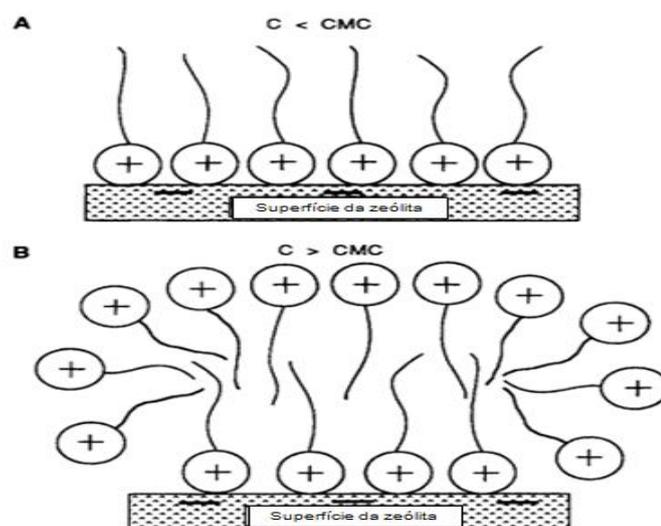
### 2.2.3 Modificação de zeólitas

A substituição isomórfica dos cátions  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina das zeólitas origina uma carga estrutural negativa, ou seja, esses materiais são hidrofílicos e possuem baixa afinidade por espécies aniônicas. Apesar da troca iônica com cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) neutralizar a carga negativa, esse efeito não é capaz de inverter a carga da estrutura (Haggerty e Bowman, 1994).

Assim, a propriedade de troca catiônica das zeólitas pode ser utilizada para modificar suas características químicas superficiais e, com isso, compostos aniônicos e orgânicos não polares também podem ser retidos. Devido a grande quantidade de tipos de poluentes, com propriedades distintas, fica evidente a necessidade de utilizar-se um material versátil, e as zeólitas modificadas com surfactantes catiônicos se ajustam perfeitamente a essa realidade (Bowman, 2003).

Os surfactantes catiônicos mais utilizados na modificação de zeólitas são as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, como o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br). Esses compostos possuem carga permanente positiva de nitrogênios pentavalentes e alto grau de hidrofobicidade. O HDTMA é muito utilizado devido à sua disponibilidade e baixo custo (Fungaro e Borely, 2012).

Devido às longas cadeias dos surfactantes catiônicos, a adsorção desses compostos ocorre na superfície da zeólita, já que a dimensão dos poros zeolíticos é inferior ao tamanho das moléculas dos surfactantes. Essa adsorção na superfície negativa da zeólita envolve troca iônica e interações hidrofóbicas (Li e Bowman, 1997). Quando a concentração de surfactante na solução é inferior à concentração micelar crítica (CMC), a adsorção ocorre em uma monocamada sob a superfície da zeólita (Figura 2.4(A)), através de trocas iônicas. Quando a adsorção ocorre acima da CMC, os monômeros se adsorvem rapidamente sob a camada da zeólita, rearranjando-se de acordo com o espaço disponível. Assim, uma bicamada é formada pela interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante (Figura 2.4(B)) (Sullivan *et al.*, 2007).



**Figura 2.4:** Surfactante catiônico adsorvido na superfície da zeólita em uma monocamada (A) e em uma dupla camada (B) (Adaptado de Haggerty e Bowman, 1994).

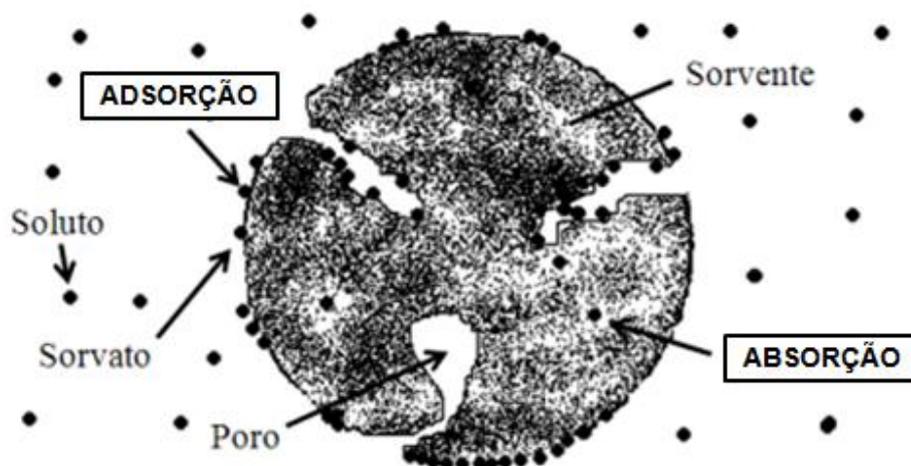
Com a bicamada de surfactante completamente formada, a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva. Ainda, com a bicamada, o conteúdo de carbono total da zeólita aumenta, o que torna o material um meio similar a um solvente, onde compostos orgânicos tendem a se dissolver. Assim, a fração orgânica criada sob a superfície zeolítica torna o material hidrofóbico (Fungaro e Borely, 2012).

O resultado da modificação superficial da zeólita é a capacidade desses materiais adsorverem, simultaneamente, ânions, cátions e moléculas orgânicas apolares da água. Isso porque a adição do surfactante catiônico se dá na superfície da zeólita, que pode ter partes hidrofóbicas e hidrofílicas, assim como partes negativas e positivas. Ainda, as zeólitas modificadas são estáveis tanto em soluções aquosas quanto em soluções agressivas quimicamente, o que as torna uma alternativa viável se comparadas a outros materiais, como carvão ativado e resinas de troca iônica (Guan *et al.*, 2010).

## 2.3 Processos de Sorção e Troca Iônica

### 2.3.1 Sorção

Sorção é um termo genérico que abrange tanto processos de absorção quanto processos de adsorção. Conforme ilustrado na Figura 2.5, a principal diferença entre esses dois sistemas é o fato de que, na adsorção, a concentração de um sorvato ocorre em uma superfície ou interface, enquanto na absorção, esse mecanismo ocorre pela penetração de um sorvato em outra fase (Perry *et al.*, 1984).



**Figura 2.5:** Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto (Adaptado de Montanher *et al.*, 2007).

Ainda, de acordo com a Figura 2.5, o sorvato é a espécie química que se encontra sorvida na superfície da zeólita, enquanto o soluto é o componente a ser sorvido. Além disso, o material sobre o qual ocorrerá a sorção é denominado sorvente (Montanher *et al.*, 2007).

Se a adsorção e a absorção ocorrem simultaneamente, ou não podem ser distinguidas, o termo sorção também é utilizado. Esse fenômeno pode ocorrer nos sistemas líquido-gás, líquido-líquido, sólido líquido e sólido-gás (Dabrowski, 2001).

A sorção é resultado das propriedades intrínsecas de cada sistema sólido-solvente-soluto. Esse fenômeno superficial é decorrente de forças hidrofóbicas, de atrações elétricas entre soluto e sorvente, de forças de Van Der Waals ou de uma reação química (Féris, 2001).

De acordo com Ruthven (1984), a adsorção pode ocorrer de duas maneiras: adsorção física e adsorção química. A adsorção física é resultante da aplicação de forças de London e Van Der Waals, envolvendo forças intermoleculares fracas e baixas energias de adsorção. Assim, a molécula sorvida pode mover-se livremente pela superfície do sorvente. Por outro lado, a adsorção química envolve a formação de uma ligação química entre o sorvato e o sorvente, caracterizando-se por altas energias de adsorção (Chikazawa e Takei, 1997). Ainda, na adsorção física pode ocorrer a formação de múltiplas camadas, sendo que a força de adsorção diminui à medida que aumenta-se o número de camadas, enquanto na adsorção química, ocorre a formação de uma monocamada de sorvato (Gorelov *et al.*, 1994).

As aplicações práticas dos processos de sorção são de significativa importância desde a primeira etapa em processos catalíticos das empresas até o final da sequência do tratamento de efluentes, na área ambiental. Além disso, métodos de separação de misturas em laboratórios e indústrias são cada vez mais dependentes das técnicas de sorção. Na área ambiental, esse processo é capaz de remover, de forma efetiva, fluxos gasosos e líquidos, atingindo-se um alto grau de purificação (Zanella, 2012; Féris, 2001).

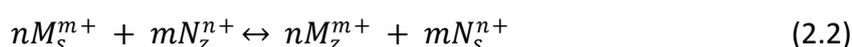
A sorção de poluentes orgânicos e inorgânicos tem a influência de diversos fatores, os quais impactam diretamente na eficiência do processo. Dentre esses fatores, destaca-se:

- a) Características do sorvente: área superficial, estrutura dos poros, tamanho de partícula, distribuição granulométrica e química da superfície (Bhatnagar e Jain, 2005).
- b) Características do sorvato: massa molar, solubilidade e natureza dos grupos funcionais (Moreno, 2004).
- c) pH e temperatura da solução: o pH influencia diretamente a carga superficial do sorvente e o grau de ionização do soluto. A temperatura determina a velocidade do processo (Moreno, 2004).

### 2.3.2 Troca iônica

Semelhante ao processo de adsorção, a troca iônica consiste em uma reação química na qual um adsorvato fica retido na superfície de um sólido trocador de íons. Essa característica permite que modificações possam ser realizadas na superfície da zeólita, alterando suas propriedades superficiais e permitindo a retenção de compostos aniônicos e orgânicos não polares. A quantidade de cátions trocáveis pela zeólita depende de suas propriedades químicas e estruturais, e é definida como capacidade de troca catiônica (CTC), medida em miliequivalentes por grama (meq/g) (Shinzato, 2007).

De acordo com Colella (1996), a reação de troca iônica pode ser representada pela Equação 2.2:



onde  $m$  e  $n$  são as valências dos cátions trocáveis  $M$  e  $N$ , e os índices  $s$  e  $z$  indicam solução e zeólita, respectivamente.

Os materiais zeolíticos apresentam-se promissores como trocadores de íons, visto que o desequilíbrio eletrônico causado pela substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , é compensado pelos cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ), que se encontram nas cavidades zeolíticas e podem ser trocados por outros cátions do meio. Dessa forma, quanto maior for a substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (ou seja, quanto menor a relação  $\text{Si}/\text{Al}$ ), mais cátions são necessários para manter a neutralidade eletrônica e, conseqüentemente, maior é a CTC (Pabalan e Bertetti, 2001).

Os fatores que influenciam a troca iônica nas zeólitas foram estudados por Barrer (1978), que cita, como as principais influências: configuração e dimensão dos poros; forma e tamanho dos cátions; densidade de carga da estrutura aniônica; carga iônica e concentração da solução eletrolítica.

Ainda, as zeólitas são capazes de atrair preferencialmente determinados cátions, criando-se o conceito de seletividade. Além do tamanho dos íons presentes na solução e das configurações e dimensões dos poros, a capacidade de uma superfície atrair íons de metais monovalentes e divalentes pode ser explicada pelas energias de hidratação iônica e de ligação eletrostática. Com base nessa teoria, metais com elevada energia de hidratação tendem a permanecer na solução e, quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade. Em resumo, as zeólitas são seletivas para cátions monovalentes (por apresentarem baixas densidades de carga), enquanto que, para cátions divalentes, a seletividade é determinada pelas energias de hidratação (Eisenmann, 1962; Sherry, 1979; Colella, 1996; Lee, 1999; Langella *et al.*, 2000; Kleinubing, 2006).

Muitos estudos foram realizados a fim de converter a zeólita natural para a forma homoiônica (Curkovic *et al.*, 1997; Athanasiadis e Helmerich, 2005; Doula e Dimirkou, 2008). Segundo Woinarski *et al.* (2003), o pré tratamento do mineral com uma solução salina ( $\text{NaCl}$ , por exemplo), aumenta a CTC, pois o  $\text{Na}^+$  é retirado mais facilmente da solução, se comparado a cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ . Além disso, esse tratamento possibilita a remoção de impurezas de possíveis poros entupidos.

Por apresentarem essas propriedades peculiares da troca iônica, as zeólitas apresentam aplicações potenciais, que estão em desenvolvimento, como, por exemplo: produção de água industrial de alta qualidade; recirculação da água de processo; recuperação de materiais valiosos, como ouro ou urânio; remoção de elementos tóxicos de resíduos líquidos aquosos ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  e  $\text{Cr}$ ) e purificação final de efluentes (Féris, 2001).

## 2.4 Compostos Nitrogenados

O nitrogênio é um dos elementos químicos essenciais à vida, pois está presente nos aminoácidos, nas proteínas e no DNA dos seres vivos. Apesar desse componente ser abundante na natureza, grande parte se encontra na forma gasosa ( $\text{N}_2$ ), a qual é estável e não pode ser utilizada pela maioria dos organismos (Erisman *et al.*, 2007).

Com o aumento da população humana e o conseqüente incremento na demanda de energia e de alimentos, foram criados métodos a fim de converter o gás nitrogênio para uma forma assimilável pelos organismos. Assim, as atividades humanas (como o uso de

fertilizantes, a produção de energia a partir de combustíveis fósseis e a disposição inadequada de efluentes) causam significativas alterações no ciclo natural do nitrogênio, o qual é convertido em sua forma reativa e, em excesso, provoca incontáveis efeitos para a humanidade, para o ecossistema e para a atmosfera (Galloway, 1998; Macquarrie, 2001).

Dentro do ciclo do nitrogênio na biosfera, esse pode estar em diversas formas e estados de oxidação. No meio aquático, particularmente, o nitrogênio pode ser encontrado nas formas de: nitrogênio molecular ( $N_2$ ), dissolvendo-se na atmosfera; nitrogênio orgânico (dissolvido e em suspensão); amônia; nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ). Além disso, determinando-se a forma predominante do nitrogênio em um efluente, é possível determinar o estágio da poluição, ou seja, nitrogênio na forma orgânica ou amoniacal está associado a uma poluição recente, enquanto nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato está relacionado a uma poluição remota (Sperling, 1996).

#### 2.4.1 Nitrito ( $NO_2^-$ ) e Nitrato ( $NO_3^-$ )

Dentro do ciclo do nitrogênio, quando ocorre a oxidação do amônio a nitrato, o íon nitrito pode ser considerado o composto intermediário desse processo. Além disso, se a concentração de oxigênio do meio for baixa, pode ocorrer redução de nitrato a nitrito ou oxidação de amônio a nitrito. Dessa forma, elevadas concentrações de nitrito significam alta atividade bacteriana e carência de oxigênio, como é o caso das águas residuárias de esgotos domésticos. Nessas situações, o nitrito é considerado o indicador de poluição orgânica (Baumgarten, 2001).

O nitrato, por sua vez, é considerado a forma mais estável do nitrogênio em soluções aquosas e serve como fonte nutricional para os produtores primários. A geração de nitrato inicia-se com a decomposição de matéria orgânica (por via bacteriana), que é transformada em nitrogênio amoniacal. Esse, através de oxidação bacteriana, é transformado em nitrato, apresentando o nitrito como intermediário (Teixeira, 2006).

A utilização abusiva de fertilizantes e de combustíveis fósseis, além da disposição inadequada de efluentes domésticos e industriais resultam em grandes concentrações de nitrogênio e, conseqüentemente, de nitrato, tanto nas águas superficiais quanto nos aquíferos. Grandes concentrações de nitrogênio em lagos e represas são responsáveis pelo crescimento desordenado de algas, causando o fenômeno da eutrofização (Galvez *et al.*, 2003; Sperling, 1996).

Além dos problemas ambientais, quando a água potável é contaminada por nitrato, pode causar doenças como a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul). Essa doença é caracterizada pela conversão de nitrato em nitrito, dentro do estômago da criança. O nitrito, por sua vez, liga-se com a hemoglobina do sangue e converte-se em metahemoglobina, prejudicando o transporte de oxigênio e causando a coloração azulada na criança (Benefield *et al.*, 1982b). Ainda, o uso abusivo de fertilizantes pode elevar o nível de nitrato em vegetais. Em determinadas condições (como no cozimento desses vegetais), o nitrato pode converter-se em uma nitrosamina carcinogênica, ou seja, esse composto induz a mutações no DNA humano, causando câncer no trato gastrointestinal (Richard, 1980; Niesink *et al.*, 1995).

Segundo a Resolução CONAMA Nº 430 de 2011, o limite máximo para lançamento de nitrogênio amoniacal em ambientes aquáticos é de 20 mg/L. Esse é o único método para

controle (no âmbito de legislação federal) da concentração de nitrogênio em efluentes. Para o controle da potabilidade da água, o Ministério da Saúde, através da Portaria número 2914, de 12 de dezembro de 2011, determina que as concentrações máximas de amônia, nitrito e nitrato devem ser, respectivamente: 1,5 mg/L, 1,0 mg/L e 10 mg/L.

Os processos convencionais para tratamento de águas (como coagulação, filtração, cloração, UV e tratamento com ozônio) não são eficientes para remoção de nitrato. Técnicas como troca iônica, osmose reversa e eletrodialise são capazes de remover íons nitrato, porém, não são aplicáveis, pois geram resíduos no pós tratamento e são metodologias com alto custo. Métodos biológicos são capazes de eliminar compostos nitrogenados, porém, esses processos são demorados e têm controle trabalhoso (Shrimali e Singh, 2001; Ovez *et al.*, 2006).

Assim, há um grande interesse em desenvolver métodos alternativos para remoção de poluentes, buscando-se processos com custo-benefício favorável. Nesse contexto, a utilização de zeólitas obtidas de cinzas de carvão para remoção de compostos nitrogenados surge como alternativa economicamente viável e ambientalmente sustentável.

## 2.5 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção são curvas que representam os dados de adsorção, relacionando o equilíbrio entre a concentração do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) em  $\text{mg.L}^{-1}$ , e a quantidade de material sorvido ( $Q_e$ ), em  $\text{mg.g}^{-1}$ , a uma temperatura constante. Com esses dados, é possível obter-se a capacidade de adsorção do material sorvente (Dabrowski, 2001).

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Contudo, os modelos mais citados e mais frequentemente utilizados são os de Langmuir e de Freundlich (Fungaro *et al.*, 2004).

### 2.5.1 Isoterma de Langmuir

Por ser simples e possuir grande aplicabilidade, o modelo de isoterma proposto por Langmuir é um dos mais utilizados. Esse modelo considera que a sorção ocorre em uma monocamada, representando uma sorção química (Langmuir, 1918). Além disso, as moléculas são sorvidas em um número finito de sítios de sorção, sendo que cada sítio pode conter apenas uma molécula. Considera-se, ainda, que os sítios têm energias equivalentes entre si e que não há interações entre moléculas de sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.3:

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.3)$$

onde  $Q_e$  é a quantidade de sorvato sorvida no equilíbrio, em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $Q_{m\acute{a}x}$  é a constante de capacidade máxima de sorção, em  $\text{L.mg}^{-1}$ ;  $C_e$  é a concentração de soluto no equilíbrio, em  $\text{mg.L}^{-1}$  e  $K_L$  é a constante da energia de sorção, em  $\text{L.mg}^{-1}$ .

### 2.5.2 Isoterma de Freundlich

As isotermas de Freundlich são consideradas um modelo empírico, que descrevem o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Nessas situações, a sorção ocorre em

multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de sorção. Por se tratar de uma relação empírica, a equação de Freundlich (Equação 2.4) não estabelece limites para a sorção, ou seja, esse modelo considera que a capacidade de sorção tende ao infinito com o aumento da concentração inicial de soluto (Suzuki, 1990).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de sorvato sorvida no equilíbrio, em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $C_e$  é a concentração de soluto no equilíbrio, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;  $K_f$  é a capacidade de sorção, em  $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ ;  $\frac{1}{n}$  e  $K_f$  são parâmetros empíricos do modelo, que dependem de fatores experimentais e têm relação direta com a capacidade de sorção do material sorvente. O fator  $\frac{1}{n}$  prediz se a isoterma é favorável: valores entre 0,1 e 1 representam ambiente favorável à sorção, sendo que o processo é mais favorável à medida que  $\frac{1}{n}$  se aproxima de 1.

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia seguida para a realização dos procedimentos experimentais. Também serão abordadas as técnicas de análise utilizadas durante o trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

#### 3.1 Síntese do material sorvente

A metodologia para síntese das zeólitas foi adaptada a partir de estudos que obtiveram resultados satisfatórios na conversão de cinzas de carvão em material zeolítico (Murayama *et al.*, 2002; Ferret, 2004; Inada *et al.*, 2005; Cardoso, 2012). A matéria prima básica para a síntese hidrotérmica das zeólitas foi as cinzas da combustão de carvão pulverizado, sub-produto da combustão do carvão de Candiota.

Para a síntese das zeólitas, foi utilizado um frasco Schott de 1000 mL, que serviu como um reator de vidro. Seguindo-se as metodologias já citadas e analisando-se as que apresentaram maiores conversões, preparou-se uma solução de NaOH, na concentração de 3 mol.L<sup>-1</sup>. Para isso, pesou-se 72 g de NaOH e diluiu-se em 600 mL de água destilada e deionizada, transferindo-se para o reator a solução formada. Posteriormente, pesou-se 100 g de cinzas da combustão de carvão pulverizado e adicionou-se ao reator, junto com a solução preparada anteriormente. Essa mistura foi colocada em estufa a 100 °C, durante 24 horas.

Transcorrido o tempo de reação, o reator foi retirado da estufa e, ao atingir a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada em um frasco kitasato, com auxílio de uma bomba de vácuo e de um funil de Buchner, utilizando-se filtros qualitativos com diâmetro de 11 cm, da marca Qualy. O sólido retido no filtro foi lavado com 200 mL de água destilada e deionizada e, em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 23 horas.

#### 3.2 Modificação superficial das Zeólitas

A modificação química superficial das zeólitas foi efetuada de acordo com a metodologia estudada por Stoll (2013), com o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, HDTMA-Br (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN), com 99% de pureza, da Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

O procedimento experimental para modificar as zeólitas iniciou-se com o preparo de uma solução de 55 mmol.L<sup>-1</sup> de HDTMA-Br. Para isso, pesou-se 40 g de HDTMA-Br e dissolveu-se com água destilada e deionizada. Após completa dissolução do surfactante, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 2000 mL, e o volume foi completado com água destilada e deionizada.

Posteriormente, pesou-se 7,5 g da zeólita em erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 250 mL da solução de HDTMA-Br, preparada anteriormente. Repetiu-se o procedimento para outros 7 erlenmeyers, totalizando 60 g de zeólita a ser modificada. As misturas de zeólita e solução de HDTMA-Br foram agitadas em incubadora refrigerada com agitação orbital, modelo CT-712 RN da Cientec, durante 16 horas a 100 rpm, na temperatura de 45 °C. Após finalizada essa etapa, as soluções foram filtradas em filtros qualitativos, com diâmetro de 11 cm da marca Qualy, e os sólidos foram lavados com água destilada e deionizada. Por fim, os sólidos foram secos em estufa, a 105 °C, durante 24 horas.

### 3.3 Solução sintética do sorvato

A solução do ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) foi preparada a partir de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) da Dinâmica®, com 99% de pureza (PA-ACS), após secagem em estufa por 24 horas na temperatura de 105 °C. Posteriormente, pesou-se 0,685 g de  $\text{NaNO}_3$  seco e dissolveu-se com água destilada e deionizada. A solução formada, totalmente dissolvida, foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL. Em seguida, adicionou-se 2 mL de triclorometano (para fins de conservação, conforme Standard Methods, 2000) e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.

### 3.4 Caracterização das cinzas e zeólitas

#### 3.4.1 Determinação da área superficial pelo método BET

A área superficial das cinzas antes e depois do tratamento hidrotérmico foi obtida pelo método BET. Com esse método, determinou-se as isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio, na temperatura de ebulição do nitrogênio. Utilizou-se o equipamento Micromeritics, modelo Tristar II 3020 Kr. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo por 12 horas. Além disso, determinou-se a distribuição dos poros, usando-se o método BJH.

#### 3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica da FTIR foi utilizada a fim de confirmar a interação entre o surfactante catiônico e o material sorvente (zeólita).

A análise das amostras de zeólitas modificadas e não modificadas foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, no equipamento Shimadzu FTIR 8300, com varredura de espectro de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 32 scans. Utilizou-se 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. Com essa análise, detectaram-se os grupos funcionais das amostras, de acordo com a localização das bandas no espectro obtido.

#### 3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar a morfologia das amostras das zeólitas antes e depois da modificação com surfactante catiônico. Essa análise foi realizada no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO), vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS, no Microscópio Eletrônico de Varredura Digital LEO EVO 50HV. As amostras foram analisadas com aumentos de 3.000x a 20.000x, e 10 kV.

### 3.5 Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos Schott, utilizando-se 100 mL de solução do ânion nitrato com concentração de 20 ppm, obtida por diluição da solução anteriormente sintetizada. Em seguida, adicionou-se uma determinada quantidade do sólido sorvente (zeólita modificada) à solução de nitrato, e a mistura sorvente/sorvato foi agitada em um agitador de Wagner. Assim, avaliou-se como os parâmetros pH, tempo de residência e concentração de sorvente (zeólita) influenciam o fenômeno de sorção.

Ao final de cada experimento, filtrou-se as soluções com uma seringa acoplada a um suporte para membrana de acetato de celulose, com porosidade nominal de 0,45  $\mu\text{m}$ . Em seguida, determinou-se a concentração final da solução de cada ensaio através de

espectrofotometria, utilizando-se o espectrofotômetro Cary Win-UV, modelo 1-E, no comprimento de onda de 200 nm.

As curvas de calibração para o ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) foram obtidas seguindo os métodos "Phenate Method" e "Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method" do Standard Methods (2000). O gráfico com as curvas encontra-se no Apêndice A.

A concentração final das amostras e a porcentagem de remoção de nitrato foram calculadas de acordo com as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente:

$$C = \frac{A}{a} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Onde:

$C$  = concentração final da amostra (em ppm ou  $\text{mg.L}^{-1}$ );

$A$  = absorvância medida no comprimento de onda de 200 nm;

$a$  = coeficiente angular da curva de calibração;

$R$  = porcentagem de remoção (%);

$C_i$  = concentração inicial (em ppm ou  $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_f$  = concentração final pós sorção (em ppm ou  $\text{mg.L}^{-1}$ );

### 3.5.1 *Ensaios para análise da influência do pH*

O pH é um dos principais parâmetros que influenciam a sorção, já que é diretamente relacionado ao equilíbrio iônico. Assim, foram realizados testes com pH 2, 4, 6, 8 e 10, mantendo-se constantes o tempo de residência, a concentração inicial de nitrato e a concentração de adsorvente.

Nestes ensaios, o tempo experimental foi fixado em 60 minutos, a concentração de zeólita em 10 g/L e a concentração inicial de nitrato em 20 ppm. O ajuste do pH foi realizado com soluções de NaOH ou HCl, em concentrações de 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  ou 1  $\text{mol.L}^{-1}$ .

A determinação do pH foi realizada em um pHmetro de bancada da marca Ohaus, modelo Starter 3100.

### 3.5.2 *Ensaios para análise da influência do tempo*

Assim como o pH, o tempo dos ensaios tem grande importância para a definição das condições ótimas de sorção. A concentração de sorvato decresce com o tempo, até que o equilíbrio dinâmico seja estabelecido. Nesse estágio, a quantidade de poluente que é adsorvida é igual à quantidade de poluente dessorvida, ou seja, o sorvente atinge sua capacidade máxima de sorção.

Nesta etapa, o pH foi fixado de acordo com os resultados obtidos nos ensaios anteriores, a concentração de zeólita foi de 10 g/L e a concentração inicial de nitrato foi de 20 ppm.

Dessa forma, é desejável que se aproveite ao máximo a capacidade de sorção da zeólita, sem gastos energéticos desnecessários, estabelecendo-se um tempo ótimo de contato com a solução.

### 3.5.3 Ensaios para análise da influência da massa de sorvente (zeólita)

A influência da quantidade de zeólita para a remoção de nitrato foi analisada variando-se a concentração de sorvente, entre 1 g/L e 20 g/L, nas condições ótimas de pH e tempo, determinadas nos ensaios anteriores.

## 3.6 Isotermas de equilíbrio de sorção

As isotermas de sorção foram construídas a partir da variação da concentração inicial de poluente (nitrato). As concentrações de  $\text{NO}_3^-$  avaliadas foram de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 160, 200, 300, 400 e 500 ppm. Os outros parâmetros (pH, tempo e concentração de sorvente) foram mantidos constantes nesses ensaios, fixando-se os valores de acordo com os resultados obtidos nos ensaios anteriores.

A quantidade de poluente sorvida pela zeólita foi calculada por balanço de massa do sorvato, de acordo com a Equação 3.3:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M_s} \cdot V \quad (3.3)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida, em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $C_i$  é a concentração inicial de sorvato, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;  $C_e$  é a concentração de sorvato no equilíbrio, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ;  $V$  é o volume da solução, em litros, e  $M_s$  é a massa de sorvente, em gramas.

Os dados obtidos da quantidade de poluente sorvida na fase sólida ( $q_e$ ) em função da concentração de poluente no equilíbrio ( $C_e$ ) foram ajustados pelos modelos de Freundlich e Langmuir.

A fim de avaliar-se o ajuste das isotermas aos dados experimentais de equilíbrio, calculou-se os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação  $R^2$  para ambos modelos, utilizando-se o Microsoft Excel® 2010. Além disso, para analisar-se o erro, determinou-se os valores de Chi-quadrado ( $\chi^2$ ) (Equação 3.4) e desvio padrão amostral ( $s$ ) (Equação 3.5), que são ferramentas estatísticas.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \quad (3.4)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{n-1}} \quad (3.5)$$

onde  $q_{e,calc}$  é a quantidade de nitrato sorvida no equilíbrio, calculada pelo modelo;  $q_{e,exp}$  é a quantidade de nitrato sorvida no equilíbrio, determinada experimentalmente, e  $n$  é o número de pontos experimentais.

## 4 Resultados e Discussão

Este capítulo é destinado à apresentação dos resultados obtidos nos testes de sorção realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP). Inicialmente, serão abordados os resultados obtidos na caracterização das cinzas e das zeólitas. Em seguida, apresenta-se os pontos ótimos da sorção nos ensaios de pH, tempo e concentração de sorvente utilizada e, por fim, analisa-se os parâmetros obtidos para as isotermas bem como aquela que melhor se adapta aos dados experimentais.

### 4.1 Caracterização das cinzas e das zeólitas

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão e será analisado se a modificação realizada com HDTMA foi efetiva.

#### 4.1.1 Determinação da área superficial pelo método BET

A área superficial específica BET e o volume de poros BJH das zeólitas e das cinzas de carvão foram determinadas pelas isotermas de adsorção de nitrogênio. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

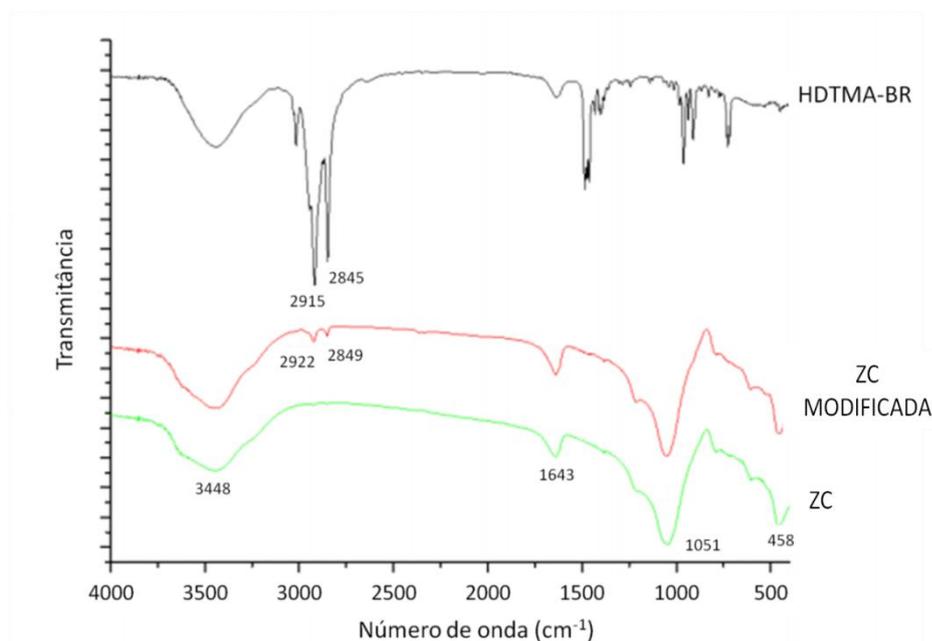
**Tabela 4.1:** Área superficial BET e Volume de poros BJH das cinzas pulverizadas (CP) e das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas pulverizadas (ZCP) com os respectivos erros.

Amostra	Área Superficial BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Volume de poros BJH ( $\pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
Cinza CP	$0.8 \pm 0.2$	menor que 0.01
Zeólita ZCP	$17 \pm 2$	0.06

Pelos resultados obtidos, evidenciou-se que a síntese das zeólitas via tratamento hidrotérmico foi efetiva, obtendo-se áreas superficiais entre  $15$  e  $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , com a margem de erro. Estes valores são em torno de 20 vezes superiores aos que foram obtidos para as cinzas utilizadas como matéria prima. Da mesma forma, houve um aumento de 6 vezes no valor do volume de poros das zeólitas, se comparado ao volume de poros das cinzas. Esses resultados sinalizam um bom potencial de uso das cinzas como adsorventes.

#### 4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A fim de avaliar se a modificação zeolítica foi efetiva, analisou-se os espectros do surfactante catiônico HDTMA-Br, da zeólita obtida das cinzas de carvão (ZC) e da zeólita modificada com HDTMA-Br (ZC MODIFICADA). Na Figura 4.1, são apresentados os espectros de infravermelho obtidos nessa análise.



**Figura 4.1:** Espectros no infravermelho do HDTMA-Br, da zeólita de cinzas de carvão (ZC) e da zeólita de cinzas de carvão modificada com HDTMA-Br (ZC MODIFICADA).

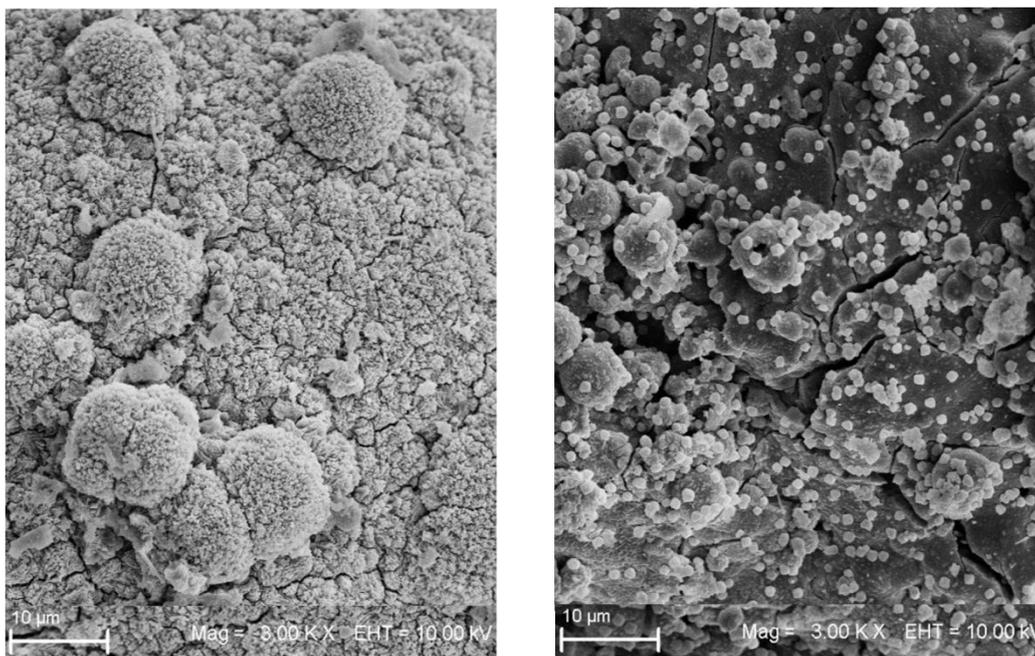
De acordo com Fungaro e Borely (2012), o espectro da zeólita de cinzas de carvão é caracterizado por uma banda larga em  $3448\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à ligação O-H, o que sugere a presença de silicatos. Além disso, a banda em  $1643\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à presença de água no material zeolítico. Branco (2011) afirma que a banda em  $1051\text{ cm}^{-1}$  é encontrada em todas as zeólitas e corresponde às vibrações internas dos tetraedros. Já a banda em  $458\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de flexão T-O, sendo T = Al ou Si.

No espectro do HDTMA-Br mostrado na figura 4.1, evidenciam-se duas bandas intensas, em  $2915\text{ cm}^{-1}$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos modos de vibração da ligação C-H. Essas bandas são observadas, de maneira levemente deslocada, no espectro da zeólita modificada. Esse deslocamento é devido a mudanças nos ambientes químicos. Porém, como os valores das bandas variaram minimamente, não houve mudanças significativas no ambiente químico (Fungaro e Borely, 2012).

Dessa forma, o aparecimento dos principais picos do HDTMA-Br no espectro da zeólita modificada corrobora que o processo de adsorção do surfactante na superfície do adsorvente foi eficiente. Além disso, pela comparação entre o espectro da zeólita com e sem modificação, é possível afirmar que não houve mudanças estruturais significativas (Fungaro e Borely, 2012).

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de avaliar-se a morfologia do material inicial (ZC) e do material após a modificação com o surfactante catiônico HDTMA-Br (ZC MODIFICADA), examinou-se as imagens obtidas do microscópio eletrônico de varredura (Figura 4.2).



(a)

(b)

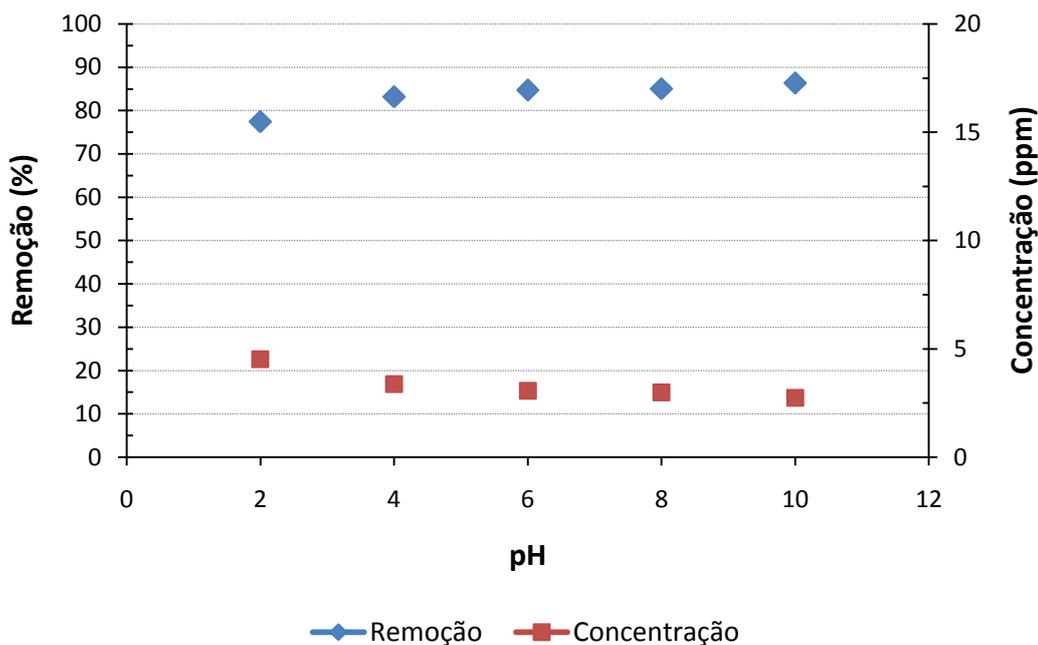
**Figura 4.2:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para a zeólita de cinzas de carvão (ZC) (a) e para a zeólita de cinzas de carvão modificada com HDMTA-Br (ZC MODIFICADA) (b).

De acordo com a Figura 4.2(a), a amostra da zeólita sem modificação superficial caracteriza-se como aglomerados de partículas esféricas rugosas e irregulares, com forma esponjosa e tamanhos variáveis. A superfície é rugosa pois os cristais de zeólita precipitam sobre as partículas das cinzas de carvão, durante o tratamento alcalino (Fungaro e Borely, 2012). Por outro lado, na Figura 4.2(b), a zeólita modificada com surfactante catiônico apresenta formas menos irregulares, já que o HTDMA-Br está adsorvido na superfície externa dos cristais de zeólita e os poros estão mais densamente empacotados. Além disso, na Figura 4.2(b), verifica-se que parte do HDTMA-Br encontra-se livre, o que caracteriza uma utilização em excesso desse surfactante.

#### 4.2 Determinação do pH ótimo de sorção

O pH é um dos fatores mais importantes nos processos de sorção. Esse parâmetro afeta tanto a carga superficial do adsorvente quanto o grau de ionização dos poluentes. Além disso, os íons  $H^+$  e  $OH^-$  são fortemente adsorvidos, o que prejudica a adsorção dos outros íons. Assim, o pH causa mudanças nas cinéticas de reação e nas características do equilíbrio dos processos de sorção (Mall *et al.*, 2006b).

A Figura 4.3 apresenta o percentual de remoção e a concentração residual de nitrato obtidos quando variou-se o pH de 2 a 10, utilizando-se zeólitas modificadas com HDTMA-Br como sorvente.



**Figura 4.3:** Remoção percentual e concentração residual de nitrato obtidos com a variação do pH, em ensaios com 100 mL de solução, 10 g/L de zeólitas, 60 minutos de tempo de residência e 20 ppm de concentração inicial de nitrato.

De acordo com a Figura 4.3, o ponto com maior eficiência de remoção dos íons nitrato foi em pH 10, com concentração residual de 2,7 ppm e remoção percentual de 86,3%. Apesar de a melhor remoção ocorrer em pH 10, verifica-se que valores próximos a esses já são obtidos em pH 6 (concentração residual de 3 ppm e remoção de 84,7%).

Cho *et al.* (2011) estudaram a variação do pH (de 3 a 8) em ensaios de sorção de nitrato em carvão modificado quimicamente com um tensoativo (cloreto de trimetilamônio). Nesse estudo, os autores observaram uma diminuição da capacidade de sorção quando o pH variou de 3 a 6. No entanto, quando o pH foi fixado em valores maiores do que 6, a tendência observada anteriormente não ficou evidente, pois, nestas condições, a capacidade de sorção aumentou. De acordo com os autores, em valores de pH elevados, as interações eletrostáticas tornam-se menos importantes, ou seja, a repulsão eletrostática causada pelo aumento da carga negativa na superfície do sorvente é inibida, e outras interações são predominantes para a remoção do nitrato. Ainda, segundo os autores, a troca iônica entre cloreto e nitrato é uma evidência indireta do aumento da remoção de nitrato em valores de pH maiores de 6.

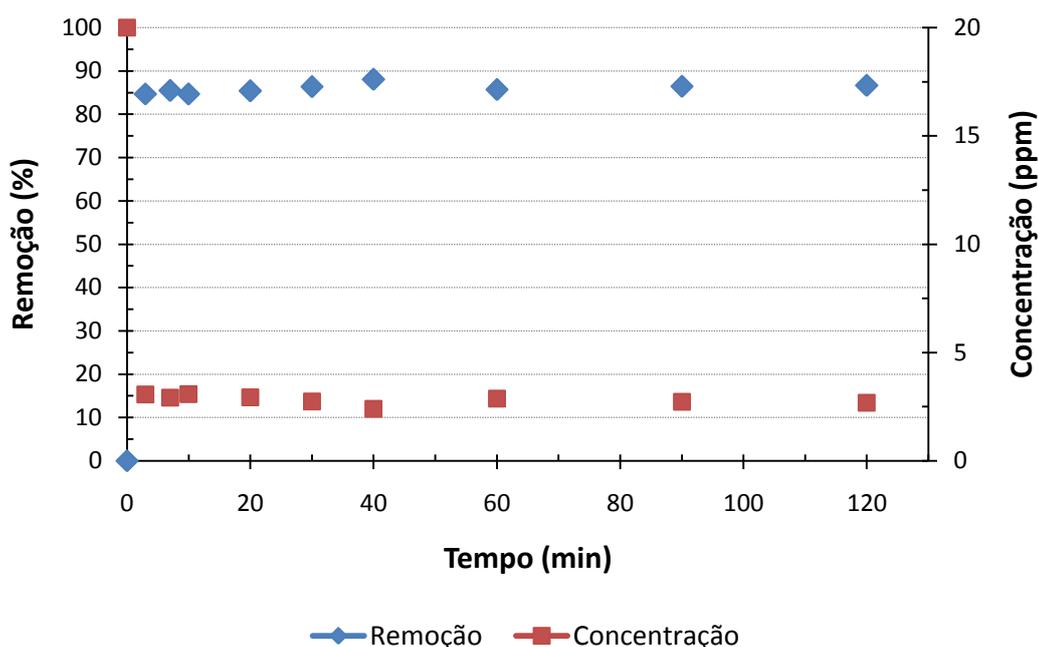
De maneira semelhante, Islam *et al.* (2010) investigaram a eficiência na remoção de nitrato hidroxapatita (HAP), sintetizada a partir da casca de ovo. Os ensaios de sorção foram realizados variando o pH entre 2 e 12. Nesse estudo, evidenciou-se um aumento na remoção de nitrato do pH 2 até o pH 6, sendo que, a partir desse valor, o percentual de remoção não variou significativamente. Esse resultado pode ser devido à baixa estabilidade da HAP em condições ácidas, o que afeta diretamente a remoção do poluente.

No presente trabalho, tendo em vista a diferença mínima entre os resultados obtidos para os valores de pH de 6 a 10, optou-se por escolher o pH 6 como o ponto ótimo para este parâmetro, já que quanto mais distante da neutralidade, maior é a necessidade de

adição de reagentes (NaOH, nesse caso). Isso tornaria o processo mais custoso e aumentaria os riscos de danos ambientais.

### 4.3 Determinação do tempo ótimo de sorção

Os ensaios de sorção para determinação do tempo de residência ótimo na remoção de nitrato foram realizados em pH 6, conforme resultados obtidos nos ensaios anteriores. Na Figura 4.4, são mostrados os percentuais de remoção e a concentração residual de nitrato em função do tempo experimental.



**Figura 4.4:** Remoção percentual e concentração residual de nitrato obtidos em função do tempo de residência, em ensaios com 100 mL de solução, 10 g/L de zeólitas, pH 6 e 20 ppm de concentração inicial de nitrato.

A partir da Figura 4.4, observa-se que o ponto de equilíbrio entre sorção e dessorção ocorre muito rapidamente, sendo que em 3 minutos de tempo de residência, obtém-se uma remoção de 84,7%. Além disso, analisando-se tempos superiores, verifica-se que a variação dos resultados de remoção é pequena, como no ponto de 120 minutos, no qual se observa uma remoção percentual de nitrato de 86,6%. Dessa forma, infere-se que os sítios ativos das zeólitas modificadas são rapidamente ocupados pelo poluente. Ainda que uma grande remoção é alcançada nos primeiros minutos e esses valores não variem significativamente com o tempo, fixou-se um tempo ótimo de sorção em 60 minutos, a fim de garantir o equilíbrio do processo.

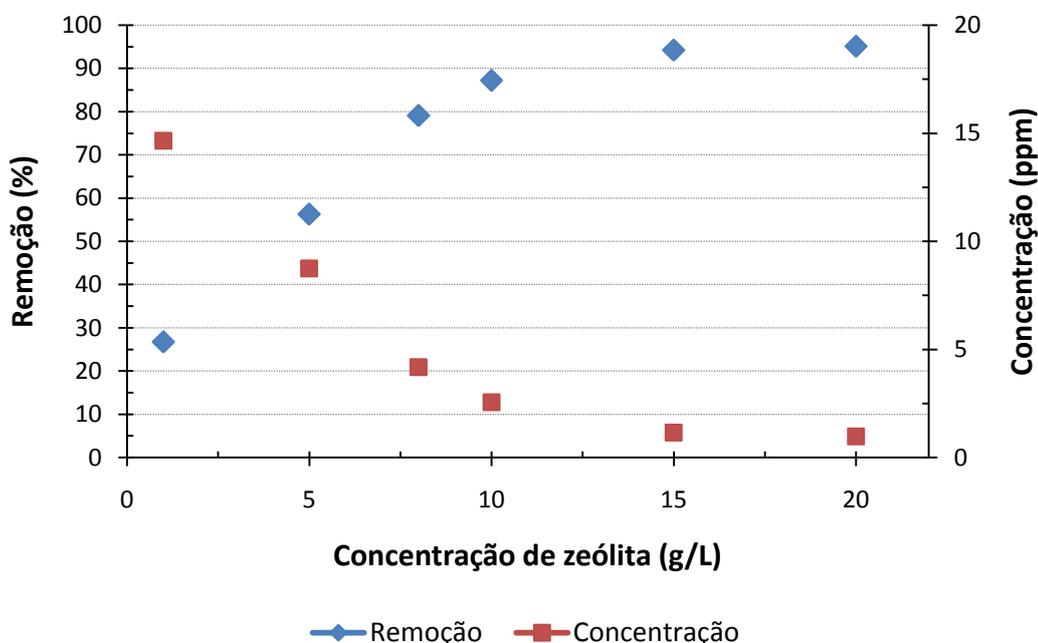
Ozturk e Bektas (2004) estudaram o processo de sorção de nitrato em carvão ativado em pó e observaram que o equilíbrio desse processo ocorre em 45 minutos. No mesmo estudo, os autores analisaram a remoção de nitrato utilizando sepiolita modificada com HCl. Nesses ensaios, foi verificado que, similarmente ao presente trabalho, em apenas 5 minutos o equilíbrio de sorção foi atingido, com uma acumulação de nitrato próxima a 10 mg.g<sup>-1</sup>, quando utilizou-se uma concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup> do poluente.

Ainda, Fungaro e Bruno (2009) analisaram o efeito da agitação e da concentração inicial em função do tempo, na adsorção de azul de metileno utilizando zeólitas sintetizadas de forma semelhante ao presente trabalho, ou seja, síntese hidrotérmica a partir de cinzas de carvão. Os autores observaram que a quantidade de corante adsorvida aumentou com o tempo de agitação e com o aumento da concentração inicial do corante (na concentração inicial de  $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$  a remoção de corante permaneceu praticamente constante ao longo do tempo). O tempo de equilíbrio observado foi de 90 minutos.

Assim, Mall *et al.* (2006b) afirmam que o tempo de contato entre poluente e adsorvente tem grande importância no tratamento de águas residuárias, sendo que um rápido estabelecimento do equilíbrio significa eficácia do adsorvente na remoção do poluente. Ainda, segundo os autores, quando a adsorção ocorre em pequenos intervalos de tempo, ela é caracterizada como física. Por outro lado, quando a adsorção requer tempos de contato mais longos para que se estabeleça o equilíbrio, fica caracterizada uma adsorção química. Dessa forma, no presente trabalho, como os tempos de adsorção obtidos foram pequenos, caracterizou-se uma adsorção física.

#### 4.4 Determinação da concentração ótima de zeólita

Nesses ensaios, foi avaliado o efeito da variação da concentração de zeólita modificada utilizada nos experimentos. Os parâmetros mantidos constantes foram pH 6, tempo de contato 60 minutos e concentração inicial de nitrato 20 ppm. A Figura 4.5 mostra a remoção percentual e a concentração residual de nitrato em função da concentração de zeólita utilizada, a qual foi variada de 1 g/L até 20 g/L.



**Figura 4.5:** Remoção percentual e concentração residual de nitrato obtidos em função da concentração de adsorvente, em ensaios com 100 mL de solução, pH 6, tempos de 60 minutos e concentração inicial de nitrato de 20 ppm.

Observa-se que, com a quantidade de zeólitas fixada em 10 g/L, o processo praticamente atinge o equilíbrio, com uma remoção de 87,2%. Apesar da eficiência

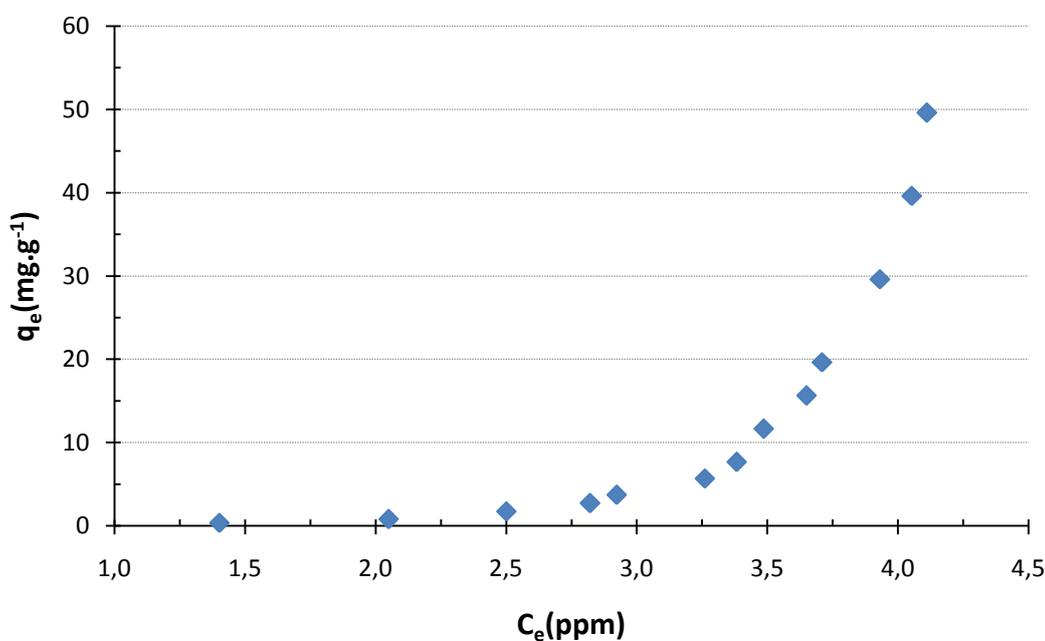
aumentar depois desse ponto, o incremento pode ser desconsiderado, já que, aumentando-se a massa de adsorvente para 15 g/L (50% a mais), a remoção aumenta apenas 8%. Isso acarretaria um aumento nos custos do processo sem que a eficiência fosse significativamente alterada. Além disso, é fundamental analisar a relação entre os custos do processo e o limite de concentração residual permitido pela legislação. Dessa forma, a quantidade ideal de zeólita utilizada na continuação deste trabalho foi fixada em 10 g/L.

Segundo Vaghetti *et al.* (2008), o aumento da taxa de remoção, quando aumenta-se a quantidade de sólido sorvente, pode ser atribuído ao fato de que amplia-se a área superficial total, ou seja, um número maior de sítios ativos fica disponível para sorção. Por outro lado, Ozer *et. al* (2004) afirmam que a tendência de aumento da remoção com o aumento da massa de sólido sorvente não ocorre indefinidamente. De acordo com os autores, em uma determinada concentração de sorvente, estabelece-se um equilíbrio entre o sorvato retido no sorvente e o soluto em solução, sendo que o incremento da massa de sorvente não é proporcional ao aumento na remoção.

#### 4.5 Isotermas de equilíbrio de sorção

Para o cálculo das isotermas, foram realizados testes variando-se a concentração inicial de nitrato de 5 ppm até 500 ppm. Os parâmetros que foram mantidos constantes nesses ensaios foram o pH 6, o tempo de residência de 60 minutos e a concentração de adsorvente de 10 g/L.

A Figura 4.6 mostra a relação entre a quantidade de soluto sorvida pela zeólita ( $q_e$ ), obtida por balanço de massa através da Equação 3.3 do capítulo anterior, e a concentração residual de nitrato em solução.

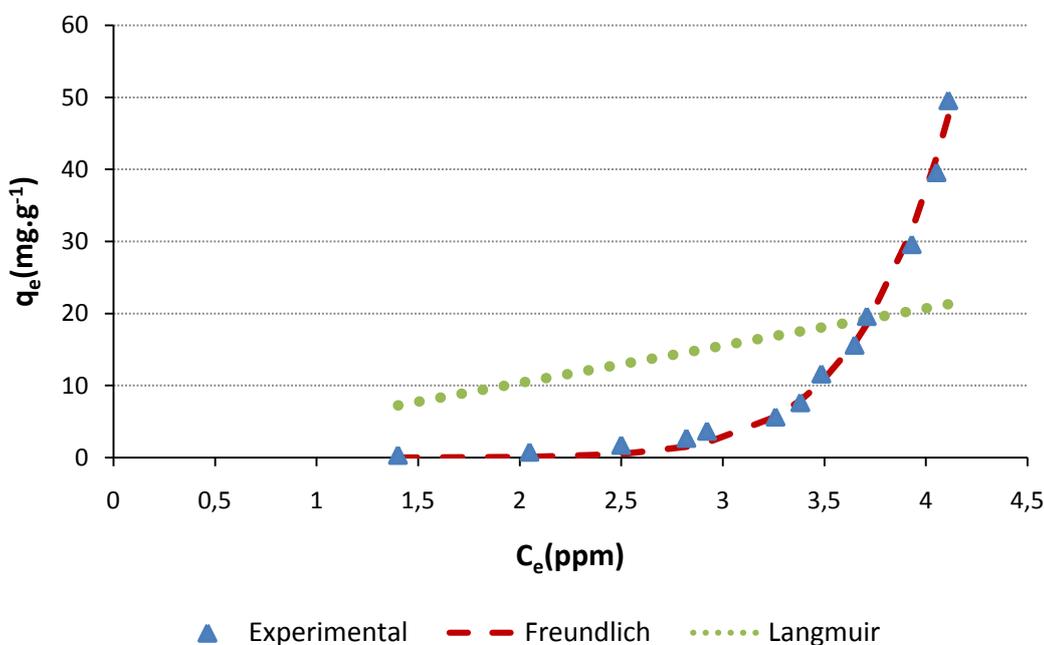


**Figura 4.6:** Isoterma de sorção obtida pela relação entre a quantidade de soluto sorvida  $q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) e a concentração de equilíbrio  $C_e$  (ppm) do nitrato, em ensaios com 100 mL de solução, pH 6, tempos de 60 minutos, concentração de zeólita de 10 g/L e concentração inicial de nitrato variando entre 5 e 500 ppm.

De acordo com Giles *et al.* (1960), com a forma da curva da isoterma é possível determinar o mecanismo de adsorção e indicar o tipo de adsorção que ocorre entre adsorvente e adsorbato. Dessa forma, de acordo com a classificação dos autores, a forma da curva da isoterma encontrada nesse trabalho tem comportamento correspondente a isoterma do Tipo S, que sugere uma adsorção cooperativa. Esse caso ocorre quando a interação adsorbato-adsorbato é mais forte que a interação adsorbato-adsorvente.

A partir dos valores de  $q_e$  e  $C_e$  obtidos, utilizou-se o solver do Excel e o método abordado no capítulo 3 para ajustar os dados experimentais aos modelos de Freundlich e Langmuir, que são os modelos mais utilizados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (Faust e Aly, 1987).

A Figura 4.7 mostra um estudo comparativo entre os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos pelos modelos das isotermas de Freundlich e de Langmuir.



**Figura 4.7:** Comparação entre os valores de  $q_e$  obtidos experimentalmente e os previstos pelos modelos de isotermas de Freundlich e de Langmuir.

Ainda, na Tabela 4.2, são apresentados os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos citados, além de avaliar estatisticamente os dois modelos através do cálculo de  $R^2$ , do desvio padrão amostral ( $s$ ) e do erro ( $\chi^2$ ).

**Tabela 4.2:** Parâmetros das isotermas de Freundlich e de Langmuir e análise estatística para a sorção do nitrato em zeólitas modificadas.

Freundlich		Langmuir	
$k_f$	0,000113	$q_{m\acute{a}x}$	11957,453397
$n$	0,109242	$K_L$	0,000434
$R^2$	0,995440	$R^2$	0,373117
$s$	1,636774	$s$	16,006851
Erro ( $\chi^2$ )	0,113776	Erro ( $\chi^2$ )	10,881450

A partir da Figura 4.7 fica evidente que os dados experimentais não se adequaram ao modelo de adsorção de Langmuir. Essa constatação é corroborada pelos valores obtidos na análise estatística (Tabela 4.2):  $R^2$  de 0,373117; desvio padrão ( $s$ ) de 16,006851 e erro ( $\chi^2$ ) de 10,881450. Ainda, de acordo com o modelo de Langmuir, sugere-se a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente, envolvendo energias uniformes de adsorção. No presente trabalho, contudo, com a utilização de zeólitas (composta de diversos óxidos), a superfície do adsorvente é caracterizada por uma heterogeneidade, o que influencia a adsorção.

Por outro lado, analisando-se a Figura 4.7, é possível afirmar que os dados experimentais ajustaram-se adequadamente ao modelo da isoterma de Freundlich. Ao analisar-se os parâmetros obtidos para o modelo de Freundlich através da análise estatística (Tabela 4.2), fica evidente a congruência com os dados experimentais, obtendo-se valores de  $R^2$  de 0,995440, de desvio padrão ( $s$ ) de 1,636774 e de erro ( $\chi^2$ ) de 0,113776. Além disso, o valor de  $n$  menor que 1 indica que no sistema nitrato/zeólita ocorre adsorção cooperativa em sítios ativos do adsorvente com energias diferentes de ligação. Nesse tipo de adsorção, há uma interação entre as espécies de adsorbato, favorecendo a adsorção na superfície do adsorvente, pois o adsorbato apresenta dificuldades de acesso aos poros do adsorvente (Atkins, 1970).

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente trabalho foram avaliadas as condições ótimas de sorção do poluente nitrato em zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão pulverizado e modificadas com o surfactante catiônico HDTMA-Br.

Através da caracterização do material sorvente, constatou-se que as zeólitas apresentaram um valor de área superficial BET 20 vezes superior às cinzas pulverizadas, o que confirma a eficácia da síntese. Além disso, na análise de FTIR, comprovou-se a adsorção do surfactante sobre a superfície do adsorvente, já que os picos característicos do HDTMA-Br foram encontrados no espectro da zeólita modificada. Ainda, as fotomicrografias obtidas por MEV corroboram a interação entre o surfactante e a zeólita.

O estudo das condições ótimas do processo iniciou-se com os ensaios de pH. Nesses experimentos, obteve-se os melhores índices de remoção em valores de pH alcalinos (maiores que 6). Porém, como o percentual de remoção pouco variou do pH 6 até o pH 10 (84,7% e 86,3%, respectivamente), optou-se por determinar o pH 6 como ótimo. Isso reduz a quantidade de reagente necessária e, conseqüentemente, diminui os custos do processo.

Nos ensaios para determinação do tempo de contato ideal, verificou-se que a adsorção ocorre de maneira muito rápida. No tempo de 3 minutos, atingiu-se um índice de remoção de 84,7%. A fim de garantir o equilíbrio do processo, fixou-se o tempo ótimo de sorção em 60 minutos, com uma remoção de 85,7%. Nesse ponto, todos os sítios ativos das zeólitas já estavam ocupados por íons nitrato.

Na avaliação da quantidade de material sorvente, determinou-se a concentração de 10 g/L de zeólitas (remoção de 87,2%) como sendo o ponto ótimo. Apesar de obter-se uma remoção de 95,1% com o dobro de material sorvente (20 g/L), o percentual de remoção variou apenas 8%, o que não se justifica economicamente.

Pelo estudo da isotermas de adsorção verificou-se que o modelo de Freundlich se ajustou adequadamente aos dados experimentais, com um valor de  $R^2$  de 0,995440. Além disso, o valor de  $n$  menor que 1 e a isoterma Tipo S indicaram que ocorre adsorção cooperativa no sistema nitrato/zeólita.

Como sugestão para trabalhos futuros, observa-se a importância de estudos complementares. Assim, propõe-se:

- analisar a composição da solução residuária dos ensaios de sorção a fim de identificar e quantificar a liberação de compostos do adsorvente, como o HDTMA-Br, que foi utilizado em excesso, verificando se atendem aos padrões ambientais de emissão;
- avaliar a possibilidade de regeneração das zeólitas ou a sua reutilização em outros processos;
- testar a eficiência do processo em efluentes industriais, condição na qual a sorção do nitrato está suscetível à competição com outros íons;
- aplicar o processo de sorção de nitrato em leito fixo de zeólitas modificadas com HDTMA-Br, ou seja, em um fluxo contínuo.

## 6 Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2014. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/Anu%C3%A1rio%20Estat%C3%ADstico%20de%20Energia%20EI%C3%A9trica%202014.pdf> (acesso em março de 2015).

ATHANASIADIS, K.; HELMREICH, B. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1527-1532, 2005.

ATKINS, P. Physical Chemistry, Oxford University Press: Oxford, UK, 1970.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2014. Disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final\\_2014\\_Web.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2014_Web.pdf) (acesso em março de 2015).

BARRER, R. M. Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids. **Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use**. Pergamon Press, Oxford, p. 385, 1978.

BAUMGARTEN, M. Z.; POZZA, S. A. Qualidade de Águas. Descrição de parâmetros físico químicos referidos na legislação ambiental. Editora da FURG, Rio Grande, 166p, 2001.

BAYKAL, B. B. Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads. **Water science and technology**, v. 37, n. 9, p. 235-242, 1998.

BENEFIELD, L.D.; JUDIKINS, J.F.; WEAND, B.L. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. **Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey**, p. 449, 1982b.

BHATNAGAR, A; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 49-55, 2005.

BOWMAN, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, n. 1, p. 43-56, 2003.

BRANCO, M. P. C. Cristalização da zeólita ferrierita sem direcionador orgânico, variando-se a alcalinidade e o teor de sementes. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2011.

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

CARDOSO, A. M. Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental. Diss. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

CARVALHO, T. E. M., "Adsorção de Corantes Aniônicos de Solução Aquosa em Cinza Leve de Carvão e Zeólita de Cinza Leve de Carvão", Dissertação de M.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

CHIKAZAWA, M.; TAKEI, T. Adsorption characteristics. Em: Gotoh, K., Masuda, H., Higashitani, K. O. (Eds.). Powder Technology Handbook, 2<sup>o</sup> ed. Marcel Dekker, 1997.

CHO, D. W.; CHON, C. M.; KIM, Y.; JEON, B. H.; SCHWARTZ, F. W.; LEE, E. S.; SONG, H. Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 175, 298-305, 2011.

COLELLA, C. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. **Mineralium Deposita**, v. 31, n. 6, p. 554-562, 1996.

CURKOVIC, L; CERJAN-STEFANOVIC, S; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water research**, v. 31, n. 6, p. 1379-1382, 1997.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1, p. 135-224, 2001.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **International Journal of Coal Geology**, v. 76, n. 3, p. 227-236, 2008.

DOULA, M. K.; DIMIRKOU, A. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu 2+ ions from heavily contaminated drinking water samples. **Journal of hazardous materials**, v. 151, n. 2, p. 738-745, 2008.

EISENMAN, G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. **Biophysical journal**, v. 2, n. 2, p. 259-323, 1962.

ELLIOT, A. D. An investigation into the hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertiliser applications. Tese (doutorado) - Curtin University of Technology, Australia, 2006.

ERISMAN, J. W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M.S. Reduced nitrogen in ecology and the environment. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 1, p. 140-149, 2007.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption Process for Water Treatment, Butterworths: London, 1987.

FÉRIS, L.A. Utilização do subproduto do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso. Porto Alegre. Tese de doutorado em Engenharia - PPGEM - UFRGS, 2001.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Tese de Doutorado, Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.

FLUES, M.; SATO, I.M.; COTRIM, M.B.; FIGUEIREDO FILHO, P.M.; CAMARGO, I.M.C. Avaliação da influência da operação da termoelétrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR – Brasil. **Quím. Nova**, v. 31, n. 1, p. 25-30, 2008.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, p. 77-83, 2012.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

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

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; ALMEIDA, R.S. Avaliação do uso de zeólita preparada com cinzas de carvão como adsorvedor de compostos tóxicos em água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, ICTR, Florianópolis, 2004, p. 3062-3070.

GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. **Environmental pollution**, v. 102, n. 1, p. 15-24, 1998.

GALVEZ, J.M.; GOMEZ, M.A.; HONTORIA, E.; GONZALEZ, J.L. Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor. **Journal of hazardous materials**, v. 101, n. 2, p. 219-229, 2003.

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

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

GORELOV, B.M; DYAKIN, V.V.; KASHIN, G.N.; MAKHNJUK, V.I; MOROZOVSKAYA, D.V.; SIDORCHUK V.A. Effect of physical and chemical adsorption of water YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>  $\delta$  surface composition. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 70, p.161-165, 1994.

GUAN, H.; BESTLAND, E.; ZHU,C.; ZHU,H.; ALBERTSDOTTIR,D.; HUTSON,J.; SIMMONS, C.T.; GINIC-MARKOVIC,M.; TAO,X.; ELLIS, A.V. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v.183, p.616-621, 2010.

HAGGERTY, G. M.; BOWMAN, R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 3, p. 452-458, 1994.

HÖLLER, H.; WIRSCHING, U. Zeolite formation from fly ash. **Fortschr. Miner.**, v. 63, n. 1, p. 21-43, 1985.

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

ISLAM, M.; MISHRA, P. C.; PATEL, R. Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 9, p. 1883-1891, 2010.

IZIDORO, J.C. et al. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, 2013.

KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. **Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas-SP**, 2006.

KOREN, D. W.; GOULD, W. D.; BEDARD, P. Biological removal of ammonia and nitrate from simulated mine and mill effluents. **Hydrometallurgy**, v. 56, n. 2, p. 127-144, 2000.

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

LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, P.; DE GENNARO, B.; GENNARO, M.; COLELLA, C.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  exchange for  $\text{Na}^+$  sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. **Microporous and Mesoporous Materials**, 37: 337-343, 2000.

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

LEANDRO, R.P. Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa; tradução Toma, H. E.; Araki, K.; Rocha, R. C.; Ed. Edgard Blücher Ltda.; São Paulo, 1999; p 279-280.

LEIVA, C.; VILCHES, L.F.; PEREIRA, C.F.; QUEROL, X.; VALE, J. Use of zeolitised fly ashes in fire resistance plates. **Proceedings of the World of Coal Ash: Science, Applications and Sustainability, Covington, KY, United States**, 2007.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, p. 269-281, 2009.

LI, Z.; BOWMAN, R. S. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. **Environmental science & technology**, v. 31, n. 8, p. 2407-2412, 1997.

LUZ, A.B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM - Série Tecnologia Mineral, 1994.

MACQUARRIE, K.T.B.; SUDICKY, E.; ROBERTSON, W.D. Numerical simulation of a finegrained denitrification layer for removing septic system nitrate from shallow ground water, **Journal of contaminant hydrology**, v. 52 p. 29–55, 2001.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. Advances in concrete technology: pozzolanic and cementitious materials. Canada: Gordon and Breach Publishers, 1996. v1, 191p.

MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K. Removal of orange-G and methyl violet by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes Pigm.** v. 69, p. 210-223, 2006b.

MCLAREN, J. R.; FARQUHAR, G. J. Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 99, n. 4, p. 429-446, 1973.

MEHTA, P. K. Coal fly ash: the most powerful tool for sustainability of the concrete industry. **Ash at Work**, n. 1, 2008.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, p. 51-78, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1-17, 2002.

NIESINK, R.J.M.; VARIES, J.D.; HOLLINGER, M.A. Toxicology Principles and Application Pt-21. CRC Press, Boca Raton, 648, 1995.

OVEZ, B.; OZGEN, S.; YUKSEL, M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 7, p. 1539-1544, 2006.

OZER, A.; OZER, D.; OZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 2183-2191, 2004.

ÖZTÜRK, S.N.; BEKTAS, E. T. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. B112 p.155-162, 2004.

PABALAN, R.T.; BERTETTI, F.P. 2001. Cation-exchange properties of natural zeolites. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 45, n. 1, p. 453-518, 2001.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. Chemical engineer' handbook. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v. 60, n. 1, p. 57-72, 2004.

QUEROL, X., MORENO, N., UMANÃ, J.C., ALASTUEY, A., HERNANDÉZ, E., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **Int. Journal Coal Geol.**, v.50, p.413-423, 2002.

REZENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. Zeólitas naturais. **Rio de Janeiro, CETEM/COPM**, v. 33, p. 699-720, 2005.

RICHARD, Y. Denitrification of water for human consumption. *Prog. Water Technol.*, 12 (1980), p. 173.

ROQUE-MALHERBE, R. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, v. 5, p. 495-522, 2001.

RUTHVEN, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.

SAMUEL, D.F.; OSMAN, M.A. Chemistry of Water Treatment. Butterworth Publishers, 1983.

SCHUCHARDT, U.; LUNA, F.J. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, p.885-892, 2001.

SHERRY, H. S. Ion-exchange properties of the natural zeolite erionite. **Clays Clay Miner.**, v. 27, n. 3, p. 231, 1979.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of materials science**, v. 28, n. 17, p. 4781-4786, 1993.

SHINZATO, C.M. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v.27-28 (1/2), p. 65-78, 2007.

SHRIMALI, M.; SINGH, K.P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**, v.112, p.351-359, 2001.

SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184-187, 1999.

SPERLING, M. V. Princípio do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. Em: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos, 2ª edição, 1995.

STOLL, G. C. Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química, 2013.

SULLIVAN, E. J.; HUNTER, D. B.; BOWMAN, R. S. Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 1, p. 42-53, 1997.

SUZUKI, M. Adsorption and engineering. Chemical engineering monographs, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

TEIXEIRA, R. M. Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica Através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Bioreatores Utilizados em um Sistema de Lagoas de Tratamento. UFSC, 2006.

VAGHETTI, J.C.P.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; BRASIL, J.L.; CUNHA, B.N.DA.; SIMON, N.M.; CARDOSO, N.F.; NORENA, C.P.Z. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution-Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v.42, p. 67-76, 2008.

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

WOINARSKI, A.Z.; SNAPE, I.; STEVENS, G.W.; STARK, S.C. The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. . **Cold Regions Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 159-168, 2003.

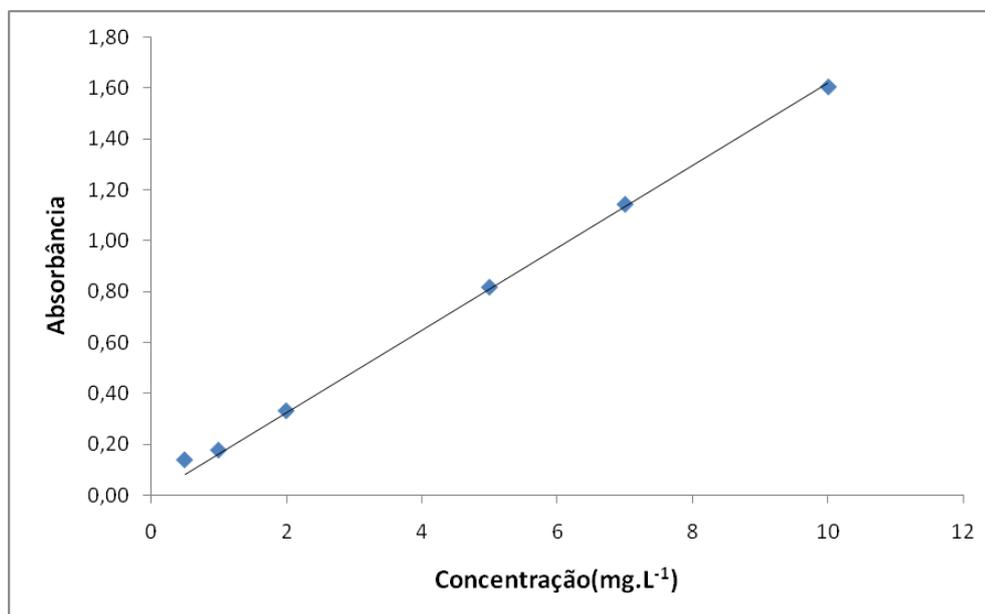
YANG, R.T. Adsorbents – fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

Z.T. YAO, X.S. JI, P.K. SARKER, J.H. TANG, L.Q. GE, M.S. XIA, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105-121, 2015.

ZANELLA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com  $\text{CaCl}_2$ : Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. 2012. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, 2012.

## 7 Apêndice A

Curva de calibração obtida para o poluente nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).



**Figura A.1:** Curva analítica para a quantificação de  $\text{NO}_3^-$  em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS com comprimento de onda de 200 nm.

$$\text{Equação obtida: } y = 0,161x; R^2 = 0,997$$