

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO E
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Barbara Potrich Zen

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO E
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES**

Barbara Potrich Zen

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Prof^ª. Dr^ª. Liliana Amaral Féris

Prof^º. Dr^º. Nilson Romeu Marcilio

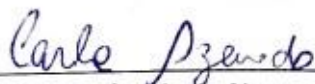
Porto Alegre

2016

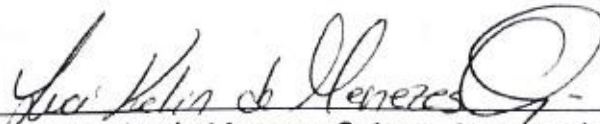
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes*, elaborada por Barbara Potrich Zen, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



Prof. Dra. Carla Maria Nunes Azevedo – PUC/RS



Dra. Luci Kélin de Menezes Quines - Pesquisadora PPGEQ/UFRGS



Prof. Dr. Pedro Juárez Melo –DEQUI/UFRGS

Agradecimentos

Eu dedico este trabalho para as três pessoas mais importantes na minha vida, meus pais e minha irmã. Agradeço aos meus pais pelo amor, pela dedicação, pelas oportunidades ofertadas, mas especialmente pelo incentivo e pelo apoio nos momentos mais difíceis. À minha irmã Raquel, agradeço por estar sempre presente, por ter sido tão companheira, amiga e paciente.

Ao Diego, meu namorado, agradeço pelo apoio e por tornar meus dias mais felizes.

Agradeço aos amigos e familiares que me proporcionaram momentos alegres e que torceram por mim durante toda minha trajetória.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pela atenção que sempre tiveram em nos atender com excelência.

Aos colegas do LASOP e LPR, em especial à Nathália, agradeço pelas contribuições técnicas e principalmente pelo acolhimento e amizade.

Um especial agradecimento ao Prof^o Nilson R. Marcilio e a Prof^a Liliana Amaral Féris pela orientação, sobretudo pela dedicação, compreensão e amizade.

Resumo

Cinzas oriundas da combustão de carvão são resíduos produzidos no processo de geração de energia em termoelétricas. Esses resíduos industriais podem ser aproveitados como matéria prima para síntese de zeólitas, as quais são materiais aluminossilicatos porosos com importantes aplicações, como adsorventes no tratamento de efluentes líquidos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar zeólitas a partir de três diferentes cinzas de carvão e utilizá-las na remoção de corante violeta cristal em soluções aquosas via processo de adsorção. Para isso, foram sintetizadas zeólitas denominadas ZP, ZF e ZFD a partir de três diferentes cinzas de carvão, sendo elas, respectivamente: cinzas de carvão de combustão em leito pulverizado, de combustão em planta piloto de leito fluidizado e de combustão em planta piloto de leito fluidizado utilizando processo de dessulfuração interna. A síntese foi feita pelo método hidrotérmico, utilizando NaOH 3 mol L⁻¹ como agente mineralizante, relação líquido/sólido (L/S) igual a 6 e tempo de reação de 24 h a 100 °C. Os materiais obtidos foram submetidos à caracterização física, química e morfológica, nas quais foi observada a formação de três diferentes fases zeolíticas (zeólitas P, X e sodalita) nas amostras ZF e ZFD, e uma única fase (zeólita P) na amostra ZP. Os valores de área superficial BET encontrados foram de 17, 35 e 40 m² g⁻¹ para as zeólitas ZP, ZFD e ZF, respectivamente, com tamanho de poros na faixa de 3 a 4 nm para os três materiais. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) ficaram entre 2,07 e 2,85 meq NH₄⁺ g⁻¹. Posteriormente foram realizados ensaios de adsorção do corante em que foi avaliada a influência do pH, tempo de

contato e concentração de sólido adsorvente. Ainda, foram construídas isotermas de adsorção para esses sistemas e os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET modificado foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados mostraram que a maior eficiência foi obtida pela zeólita ZF, alcançando máxima remoção de corante de 85 % nos estudos do efeito do tempo de contato, e as melhores condições experimentais obtidas foram de 60 min e 15 g L⁻¹ de concentração de sólido adsorvente. O modelo de isotermas que melhor se ajustou aos dados experimentais foi BET modificado, com $R^2 = 0,9894$. A síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão mostrou potencial na produção de um adsorvente alternativo para remoção do corante violeta cristal de águas contaminadas, contribuindo também para a diminuição do impacto ambiental das atividades de combustão de carvão.

Palavras-chave: cinzas de carvão; zeólitas; adsorção; corante violeta cristal.

Abstract

Ashes from coal combustion are waste produced in the process of power generation in thermoelectric. These industrial wastes can be used as raw material for zeolite synthesis, which are porous aluminosilicate with important applications, such as adsorbents in the treatment of liquid effluents. The objective of this study was to synthesize zeolites from three different coal ash and apply it in crystal violet dye adsorption processes in aqueous solution. Thereunto, zeolites called ZP, ZF e ZFD were synthesized from the three different coal ashes, as so, respectively: coal ashes from powdered bed combustion, from combustion in a fluidized bed pilot plant and from combustion in a fluidized bed pilot plant with internal desulphurization. The synthesis was carried by hydrothermal method, using NaOH 3 mol L⁻¹ as the mineralizing agent, the liquid/solid ratio (L/S) equal to 6 and 24 hours reaction time at 100 ° C. The materials were subjected to physical, chemical and morphological characterization and it was observed the formation of three different zeolite phases (zeolites P, X and sodalite) in the sample ZF and ZFD, and a single phase (zeolite P) in ZP sample. The BET surface area values were 17, 35 and 40 m² g⁻¹ to ZP, ZFD and ZF zeolites, respectively, with pore size in the range of 3 to 4 nm for all three materials. The values of cation exchange capacity (CEC) were between 2.07 and 2.85 meq NH₄⁺ g⁻¹. Subsequently, adsorption tests were carried out in which it was evaluated the influence of pH, contact time and adsorbent solid concentration. Still, adsorption isotherms were built for these systems and isotherm models of Langmuir, Freundlich and modified BET were fitted to experimental data. The results showed that the highest efficiency was obtained by zeolite ZF, achieving maximum dye

removal of 85 % in the studies of contact time effects, and the best experimental conditions were 60 min and adsorbent solid concentration of 15 g L⁻¹. The BET isotherm model was found to be the best fit to experimental data, with R² = 0.9894. The zeolite synthesis from coal ash has shown potential in the production of an alternative adsorbent to remove the crystal violet dye from contaminated water, also contributing to reducing the environmental impact of coal combustion activities.

Keywords: coal ashes; zeolites; adsorption; crystal violet dye.

SUMÁRIO

ABREVIACÕES E SIMBOLOGIA	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Objetivos do trabalho.....	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 Energia termoelétrica e a produção de cinzas de carvão	5
2.2 Zeólitas	10
2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão.....	13
2.2.2 Caracterização de zeólitas	17
2.3 Processos de sorção	21
2.3.1 Isoterma de adsorção.....	25
2.3.2 Sólidos adsorventes	33
2.4 Corantes e efluentes têxteis.....	35
2.4.1 Corante Violeta Cristal.....	38
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	41
3.1 Síntese das zeólitas	41
3.2 Caracterização das cinzas e das zeólitas	43
3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	43
3.2.2 Difração de Raios-X (DRX).....	44
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
3.2.4 Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros	44
3.2.5 Capacidade de troca catiônica (CTC).....	45
3.3 Estudos do efeito do pH na absorvância do corante Violeta Cristal	45
3.4 Ensaio de adsorção	46
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	48
4.1 Caracterização	48
4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	48
4.1.2 Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.1.3 Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros	53
4.1.4 Capacidade de troca catiônica (CTC).....	56
4.2 Estudos do efeito do pH na absorvância do corante Violeta Cristal	57

4.3	Ensaio de adsorção	60
4.3.1	Estudo do efeito do pH.....	60
4.3.2	Estudo do efeito do tempo de contato	62
4.3.3	Estudo do efeito da concentração de sólidos adsorventes	65
4.3.4	Estudo das isotermas de adsorção.....	67
Capítulo 5 –	Considerações finais.....	76
Capítulo 6 –	Conclusão e Sugestões	79
Referências.....		82
APÊNDICE A.....		90
APÊNDICE B		91
APÊNDICE C		97

ABREVIACOES E SIMBOLOGIA

S_r	Capacidade de troca catiônica experimental
S_x	Capacidade de troca catiônica teórica
C_0	Concentração da solução inicial
C_f	Concentração da solução final
C_e	Concentração da solução no equilíbrio de adsorção
Q_e	Capacidade de adsorção do adsorvente
V_0	Volume de solução
m	Massa de sólido adsorvente
R	Remoção percentual do soluto através da adsorção
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
K_S	Constante de equilíbrio de adsorção na 1ª camada
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção a partir da 2ª camada
K_f	Constante de adsorção da isoterma de Freundlich
n	Expoente empírico da isoterma de Freundlich
c	Constante relacionada com a energia de interação adsorvato/adsorvente
q_m	Capacidade de adsorção na monocamada
CP	Cinza de carvão de combustão pulverizada
CF	Cinza de carvão de combustão em leito fluidizado
CFD	Cinza de carvão de combustão em leito fluidizado com dessulfuração interna
ZP	Amostra zeolítica sintetizada a partir da cinzas de carvão CP
ZF	Amostra zeolítica sintetizada a partir da cinzas de carvão CF
ZFD	Amostra zeolítica sintetizada a partir da cinzas de carvão CFD
SOD	Zeólita Sodalita
FAU	Zeólita Faujasita
GIS	Zeólita Gismondina, ou zeólita P ou zeólita NaP1
VC	Corante violeta cristal
t	Tempo de contato
C_{SS}	Concentração de sólidos adsorventes
C_{VC}	Concentração de corante na solução
T	Temperatura de adsorção

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comparativos da matriz energética brasileira entre os anos de 2013 e 2014 (EPE, 2015).....	6
Figura 2.2: Pólos de geração de cinzas de carvão no sul do Brasil (adaptada de ROHDE <i>et al.</i> , 2006).....	8
Figura 2.3: Esquema estrutural da zeólita, onde X^+ representa o cátion extraestrutural. (PETKOWICZ, 2009).....	11
Figura 2.4: Esquema do crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4 (PETKOWICZ, 2009).	12
Figura 2.5: Processos de adsorção e absorção. Definição de soluto, sorvato e sorvente (ZANELLA, 2012).....	22
Figura 2.6: Classificação das isotermas para adsorção física de gases. B: formação de monocamada (Adaptado de SCHEER (2002) e IUPAC (1985)).	26
Figura 2.7: Sistema de classificação de isotermas proposto por GILES <i>et al.</i> (1960) em que as siglas <i>S</i> , <i>L</i> , <i>H</i> e <i>C</i> correspondem a “ <i>Spherical</i> ”, “ <i>Langmuir</i> ”, “ <i>High affinity</i> ” e “ <i>Constant partition</i> ”, respectivamente.....	28
Figura 2.8: Estrutura molecular do corante violeta cristal em que as esferas cinzas, brancas e azuis representam átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente (adaptado de ChemIDplus, 2015). As medidas são aproximações e foram obtidas através do software Jmol.	39
Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese das zeólitas.	43
Figura 4.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZP, com aproximação de a) 8000 X e b) 20000 X.....	52
Figura 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZF, com aproximação de a) 3000 X, b) 10000 X, c) 5000 X e d) 15000 X.....	52
Figura 4.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZFD, com aproximação de a) 10000 X, b) 10000 X, c) 20000 X e d) 10000 X.	53
Figura 4.4: Curva de distribuição de poros das a) cinzas e b) zeólitas.	54
Figura 4.5: Leituras de absorvância no espectrofotômetro UV-vis das soluções do corante violeta cristal com pH ajustado em diferentes valores, partindo de uma solução inicial (pH 6,4) de 5 mg L^{-1}	58
Figura 4.6: Soluções de violeta cristal, na concentração de 5 mg L^{-1} , 3 h após o ajuste de pH.	59
Figura 4.7: Soluções de violeta cristal na concentração de 5 mg L^{-1} , sem ajuste de pH (esquerda), pH alcalino (meio) e solução alcalina posteriormente acidificada (direita).....	59
Figura 4.8: Remoção do corante violeta cristal em função do pH inicial para o processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Condições experimentais: $t= 60 \text{ min}$, $C_{s5}= 10 \text{ g L}^{-1}$, $C_{VC}= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $V_0= 100 \text{ mL}$. Barras de erro: médias das duplicatas.	61

Figura 4.9: a) Remoção do corante violeta cristal em função do tempo de contato para o processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD; b) redução de escala para melhor visualização dos pontos iniciais. Condições experimentais: $C_{ss}= 10 \text{ g L}^{-1}$, $C_{VC}= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $V_0= 100 \text{ mL}$. Barras de erro: médias das duplicatas.	63
Figura 4.10: Remoção do corante violeta cristal em função da concentração de sólidos adsorventes para o processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Condições experimentais: $t= 60 \text{ min}$, $C_{VC}= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $V_0= 100 \text{ mL}$. Barras de erro: médias das duplicatas.	66
Figura 4.11: Isotermas de remoção do corante violeta cristal via processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Condições experimentais: $t= 240 \text{ min}$ (ZF) e 360 min (ZP e ZFD), $C_{ss}= 15 \text{ g L}^{-1}$, $V_0= 100 \text{ mL}$, $C_{VC}= 5 \text{ a } 400 \text{ mg L}^{-1}$	67
Figura 4.12: Isotermas de adsorção (adaptado de McCABE <i>et al.</i> , 1993).	68
Figura 4.13: Ajuste dos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e BET modificado aos dados experimentais de adsorção de corante violeta cristal pelas zeólitas ZP, ZF e ZFD.	70
Figura 4.14: Comparação entre as isotermas de adsorção do corante violeta cristal com a zeólita ZF nas temperaturas de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Condições experimentais: $t= 240 \text{ min}$, $C_{ss}= 15 \text{ g L}^{-1}$, $V_0= 100 \text{ mL}$, $C_{VC}= 5 \text{ a } 400 \text{ mg L}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e $5 \text{ a } 750 \text{ mg L}^{-1}$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$)	72
Figura 4.15: Ajuste dos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e BET modificado aos dados experimentais de adsorção de corante violeta cristal pela zeólita ZF à $50 \text{ }^\circ\text{C}$	72
Figura 5.1: Esquema proposto para o tratamento de efluente contaminado com corante violeta cristal em três bateladas sequenciais com base nos resultados experimentais obtidos no trabalho. Tempo de contato: 60 min	77
Figura A.1: Curva analítica para a quantificação de corante violeta cristal em solução aquosa por espectrofotometria no UV-VIS, no comprimento de onda de 590 nm . Equação obtida: $y = 0,097 x$; $R^2 = 0,9993$	90
Figura A.2: Difratoograma de raios-X da cinza CP.	91
Figura A.3: Difratoograma de raios-X da cinza CF.	92
Figura A.4: Difratoograma de raios-X da cinza CFD.	93
Figura A.5: Difratoograma de raios-X da zeólita ZP.	94
Figura A.6: Difratoograma de raios-X da zeólita ZF.	95
Figura A.7: Difratoograma de raios-X da zeólita ZFD.	96
Figura A.8: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, à 77 K , das cinzas CF e CFD.	97
Figura A.9: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, à 77 K , das zeólitas ZP, ZF e ZFD.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Aplicação de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.....	16
Tabela 2.2: Diferenças entre adsorção química e física.	22
Tabela 2.3: Características gerais do corante violeta cristal (Adaptado de Bertolini, 2014).	39
Tabela 4.1: Composição química e razão Si/Al das cinzas de carvão e zeólitas sintetizadas.....	49
Tabela 4.2: Principais fases cristalinas identificadas nas amostras por difração de raios-X e suas respectivas distâncias interplanares (<i>d</i>) de maior reflexão para cada fase.	50
Tabela 4.3: Valores de área superficial (BET) e volume de poro (BJH) das cinzas e das zeólitas.	53
Tabela 4.4: Dados da literatura para área superficial de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.....	56
Tabela 4.5: Comparação estatística entre as absorvâncias da solução inicial e das soluções com pH ajustado.....	58
Tabela 4.6: Comparação estatística entre as soluções do estudo de recuperação de coloração por acidificação.....	60
Tabela 4.7: Comparação estatística entre os valores de remoção de corante obtidos do ensaio de variação de pH, usando como referência o ponto de solução inicial de pH 6.	62
Tabela 4.8: Estudo estatístico para determinação do tempo de contato nos ensaios de adsorção para os estudos de concentração de sólidos e estudos de isothermas. Os valores que não apresentam diferença estatística ($\alpha=0,05$) com o tempo máximo avaliado estão destacados com negrito.	64
Tabela 4.9: Estudo estatístico para determinação da melhor concentração de sólidos para os ensaios de adsorção. Os valores que não apresentam diferença estatística, considerando o nível de significância de $\alpha=0,05$, com a concentração máxima avaliada estão destacados com negrito.....	66
Tabela 4.10: Parâmetros das isothermas de Langmuir, Freundlich e BET modificado, e análise estatística para a adsorção de corante violeta cristal em zeólitas de cinza de carvão.....	69
Tabela 4.11: Parâmetros das isothermas de Langmuir, Freundlich e BET modificado, e análise estatística para a adsorção de corante violeta cristal pela zeólita ZF a 50 °C.....	73

Capítulo 1 – Introdução

Em função das crescentes necessidades energéticas mundiais, o consumo de combustíveis fósseis tem aumentado nas últimas décadas, sobretudo o uso de carvão mineral que em 2006 foi responsável pela produção de 41 % da produção de eletricidade global (BUKHARI *et al.*, 2015). No Brasil, as usinas termoelétricas movidas a carvão mineral estão situadas no sul do país, próximas as principais jazidas carboníferas.

O cenário brasileiro é favorável à utilização do carvão fóssil, especialmente porque essa é uma fonte de energia segura no que se refere aos riscos relacionados às variações climáticas. No entanto, há a crescente preocupação com os níveis de poluição emitidos por termoelétricas, problemas que vêm sendo estudados e que requerem incrementos tecnológicos e investimentos recorrentes para minimizar os impactos ambientais.

Os resíduos da queima de carvão fóssil são consequência preocupante da utilização deste recurso natural como combustível. A produção de toneladas de cinzas de carvão geradas na produção de energia elétrica é um dos principais problemas ambientais desse setor, caracterizando as usinas termoelétricas como as maiores geradoras de resíduos sólidos no mundo. No Brasil, estima-se que cerca de 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas anualmente nas termelétricas e no setor industrial (FUNGARO e BRUNO, 2009; ROHDE *et al.*, 2006). As cinzas de carvão são potencialmente prejudiciais se dispostas de maneira inadequada, uma vez que são partículas muito finas que se inaladas podem penetrar

nos pulmões, além de afetar negativamente os ecossistemas aquáticos devido à possível presença de componentes tóxicos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sílica e metais pesados (BUKHARI *et al.*, 2015).

A necessidade de retirar, a baixo custo, as cinzas geradas nas usinas termelétricas, fez com que fossem adotadas práticas de disposição desse resíduo em áreas inapropriadas e sem as devidas medidas de proteção ambiental. Tendo em vista essa problemática, pesquisadores vêm buscando alternativas que visam à utilização das cinzas de combustão de carvão como matéria prima para outros produtos.

Devido a sua composição rica em óxidos de silício e alumínio, entre outras aplicações, as cinzas de carvão vêm sendo utilizadas em muitos estudos como precursores para síntese de zeólitas. Zeólitas são aluminossilicatos porosos com importantes propriedades que podem ser empregadas em processos de adsorção, de troca iônica e de catálise. As zeólitas obtidas a partir de cinzas de carvão são comumente sintetizadas pelo método hidrotérmico que se baseia na dissolução de silício e alumínio das fases de cinzas com soluções alcalinas em temperaturas que variam de 40 a 250 °C, processo que precede a formação e precipitação do material zeolítico (QUEROL *et al.*, 2012; FERRET, 2004; WDOWIN *et al.*, 2014; ALGOUFI e HAMEED, 2014).

A remoção de poluentes de efluentes industriais utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão em processos de adsorção tem sido foco de muitos estudos, podendo-se encontrar trabalhos que pesquisam o tratamento de efluentes contaminados com metais, íons e componentes orgânicos, como corantes (QUEROL *et al.*, 2001; MORENO *et al.*, 2001; CARDOSO *et al.*, 2015; JI *et al.*, 2015).

Entre as muitas técnicas de tratamento de efluentes existentes, as técnicas de adsorção têm recebido importante atenção, pois podem ser consideradas superiores a outras técnicas no que se refere a custo, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação. Os processos de adsorção podem ser influenciados por uma série de fatores que afetam diretamente a eficiência do processo, sendo os mais importantes: características do sólido adsorvente, características do adsorvato e

características químicas da solução. Assim, para que haja eficiência no processo de adsorção, faz-se necessária a compatibilidade entre o adsorvato e o adsorvente. Dessa maneira, características do adsorvato como massa molar, solubilidade, dimensões da molécula e natureza dos grupos funcionais devem ser consideradas na escolha do melhor sólido adsorvente para remover esses componentes de soluções aquosas.

As zeólitas de cinzas de carvão têm sido amplamente estudadas na remoção de corantes de efluentes, sobretudo aqueles originados em indústrias têxteis. Um dos maiores desafios desse setor tem sido remover a coloração de seus efluentes, uma vez que os processos biológicos de tratamento não são eficientes para remoção dos corantes, por esses não serem compostos biodegradáveis. Assim, a técnica de adsorção mostrou-se ser uma alternativa potencial para solução desse problema.

Os processos de tingimento são utilizados desde o início da civilização, no entanto, com a industrialização esse procedimento tornou-se preocupante em termos das contaminações ambientais, pois se estima que pelo menos 20 % dos corantes utilizados na indústria têxtil sejam descartados devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Os corantes em solução aquosa causam sérios problemas ambientais, visto que diminuem a transparência da água e impedem a penetração da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética, provocando distúrbios na solubilidade dos gases e afetando o crescimento dos organismos aquáticos (HUANG *et al.*, 2008).

O corante violeta cristal é um corante catiônico conhecido pela sua aplicabilidade em diferentes segmentos sendo usado extensivamente como corante roxo em tinturaria têxtil e de impressão em papel. Esse composto foi classificado como recalcitrante (não biodegradado por organismos presentes em sistemas biológicos de tratamento), carcinogênico e pode causar inúmeros malefícios quando em contato com os seres vivos (GANDHIMATHI *et al.*, 2012; CHAKRABORTY *et al.*, 2011; SAEED *et al.*, 2010). Por não ser biodegradável e persistir em uma variedade de ambientes, fica clara a importância de remover o corante dos efluentes industriais antes que esses sejam despejados em corpos d'água, para garantir a segurança ambiental. Com essa preocupação, diversos autores (ANNADURAI *et al.*, 2002;

MOHAN *et al.*, 2002; SAEED *et al.*, 2010) investigaram a remoção do violeta cristal em soluções aquosas utilizando diferentes materiais alternativos empregados em processos de adsorção e encontram bons resultados de remoção. Bertolini (2014) utilizaram zeólitas de cinzas de carvão para remoção de corante violeta cristal e alcançaram eficiências em torno de 75 e 90 % para zeólitas obtidas a partir de cinzas leves e pesadas, respectivamente.

Contudo, fica clara a importância de buscar novas alternativas para a redução dos impactos ambientais causados pelo setor industrial. Dessa forma, com a utilização de resíduos industriais no tratamento de efluentes contaminados com corantes, este trabalho visa contribuir com a sociedade e com o meio ambiente através do desenvolvimento de processos industriais mais sustentáveis.

1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão e estudar a remoção do corante violeta cristal em soluções aquosas pelo processo de adsorção.

Os objetivos específicos constituem-se em:

- sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão provenientes de três diferentes processos de combustão: combustão em leito pulverizado, combustão em planta piloto de leito fluidizado e combustão em planta piloto de leito fluidizado utilizando processo de dessulfuração interna;
- caracterizar os materiais sintetizados e identificar as fases zeolíticas formadas;
- determinar as melhores condições operacionais para o processo de adsorção em batelada para cada adsorvente;
- determinar o adsorvente que apresenta os maiores índices de remoção de corante violeta cristal em solução aquosa com base em experimentos de adsorção;
- construir as isotermas experimentais e ajustar os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e BET modificado aos dados experimentais.

Capítulo 2 –Revisão Bibliográfica

O estudo que será apresentado nos próximos capítulos foi realizado tendo em vista a crescente preocupação com o meio ambiente e a preservação dos recursos naturais, que passa a ser prioridade à medida que há o avanço permanente da indústria em diversos setores. Sendo assim, o presente capítulo aborda importantes tópicos para o entendimento da motivação e do desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Energia termoelétrica e a produção de cinzas de carvão

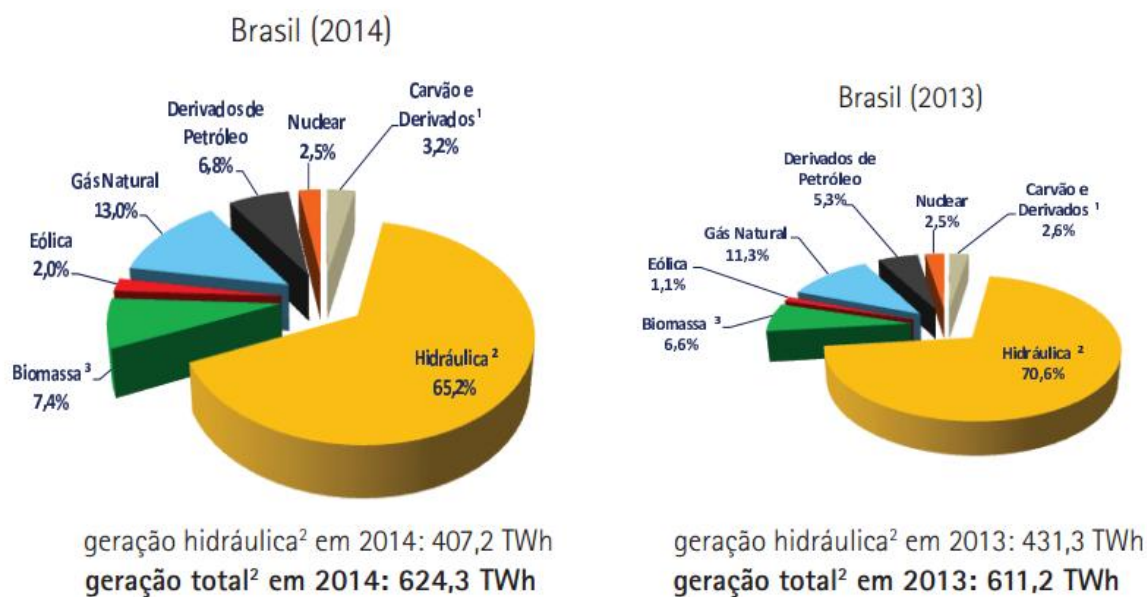
Usinas termelétricas são instalações industriais usadas para geração de energia elétrica a partir da queima de materiais combustíveis. A principal fonte mundialmente utilizada para geração de energia são os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), enquanto que a energia proveniente de fontes hídricas, eólicas, nuclear e também aquela oriunda das biomassas, representam uma menor contribuição no quadro energético mundial (PAPROCKI, 2009).

De acordo com Bukhari *et al.* (2015), o consumo do carvão aumentou globalmente na década 2002-2012. As usinas de energia movidas a carvão foram responsáveis por 41 % da produção global de eletricidade em 2006, e espera-se que em função das crescentes necessidades energéticas do mundo em desenvolvimento, em 2030, essa parcela alcance 44 %.

De acordo com o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional de 2015 (EPE, 2015), o consumo final de eletricidade no Brasil cresceu 3,1 % em 2014, com destaque para os setores residencial e comercial, sendo que o gás natural, petróleo e derivados responderam por 80 % desse incremento. Isso ocorreu basicamente devido à redução na oferta interna de hidroeletricidade com consequente aumento de geração térmica, seja gás natural, carvão mineral ou óleo. Na comparação de 2014 contra 2013, a contribuição na matriz energética das usinas movidas a carvão mineral, gás natural e biomassa cresceu de 2,6 para 3,2 %, de 11,3 para 13 %, e de 6,6 para 7,4 %, respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 2.1. No ano de 2014, 5,7 % da energia ofertada no País foi gerada a partir do carvão mineral.

Figura 2.1: Comparativos da matriz energética brasileira entre os anos de 2013 e 2014 (EPE, 2015).

Matriz Elétrica Brasileira



¹ Inclui gás de coquearia

² Inclui importação

³ Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações.

As termelétricas brasileiras que utilizam carvão como combustível estão situadas geograficamente próximas às principais jazidas carboníferas do País, ou seja, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (ROHDE *et al.*, 2006). As maiores jazidas de carvão brasileiro situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, correspondendo a 89,25 % e 10,41 % do volume de

reservas, respectivamente, sendo que 38 % de todo o carvão nacional está na Jazida de Candiota (RS). O restante encontra-se nos estados do Paraná (0,32 %) e São Paulo (0,02 %) (ANEEL, 2008).

O cenário brasileiro é atualmente favorável à utilização do carvão fóssil, tanto o existente no sul do país, quanto à previsão de projetos em outros estados, utilizando carvão importado. O fato de o carvão fóssil ser apontado como uma energia segura, no sentido de que independe das variações climáticas de chuvas (hidroeletricidade) e dos ventos (eólica), reforça a sua vantagem competitiva de não depender somente de incrementos tecnológicos necessários para sua cada vez mais exigente adequação ambiental e os investimentos decorrentes (ROHDE, 2013). O carvão mineral, apesar de ser um combustível que emite altos níveis de poluição, continuará a desempenhar um papel importante como fonte primária de energia, dada a uma enorme disponibilidade em reservas espalhadas por todo o mundo, ao baixo custo e ao desenvolvimento de tecnologias limpas que proporcionam um uso sustentável desse material (GOMES, 2013).

Um dos principais problemas ambientais causados por usinas termelétricas é derivado da produção de toneladas de cinzas de carvão no processo de geração de energia elétrica, caracterizando-as como as maiores geradoras de resíduos sólidos no mundo (CARVALHO, 2010). Desde a década de 1920, quando se iniciou a queima de carvão em larga escala para geração de energia, muitos milhões de toneladas de cinzas e subprodutos relacionados foram produzidos (WANG e WU, 2006). No Brasil, estima-se que cerca de 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas anualmente nas termelétricas sulbrasileiras e no setor industrial, e este número tende a aumentar devido à demanda de energia elétrica pela sociedade (FUNGARO e BRUNO, 2009; ROHDE *et al.*, 2006). De acordo com Rohde (2013), as cinzas correspondem a cerca de 50 % do carvão que entra nas termelétricas brasileiras. Através da Figura 2.2, pode-se verificar a localização dos principais pólos de geração de cinzas no sul do Brasil.

As cinzas de carvão são resíduos sólidos gerados após a queima do carvão mineral em usinas termelétricas e, portanto, constituídas em grande parte pela parcela inorgânica do carvão mineral, caracterizando-se por ser uma mistura complexa de fases cristalinas e amorfas, compostas basicamente de sílica (SiO_2) e

alumina (Al_2O_3), que correspondem a cerca de 50 % e 30 % da sua massa, respectivamente. As cinzas também apresentam uma diversidade de outros óxidos, tais como Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 (BIESEKI *et al.*, 2013; FERRET, 2004).

Figura 2.2: Pólos de geração de cinzas de carvão no sul do Brasil (adaptada de ROHDE *et al.*, 2006).



Diferentes tipos de cinzas são gerados após a combustão do carvão, sendo elas as escórias, de granulometria grosseira e elevado teor de carbono não queimado (10 a 20 %); as cinzas de fundo (ou pesadas), de granulometria grossa e teor de carbono não queimado de 5 a 10 %; e as cinzas volantes (ou leves), constituídas de partículas extremamente finas que são arrastadas junto com os gases de combustão nas usinas termelétricas e normalmente retidas por sistemas de despoejamento (ciclones, filtros de magas e precipitadores eletrostáticos). As cinzas volantes produzidas no Brasil e em outras usinas termelétricas no mundo correspondem a cerca de 80 % do total de resíduos da combustão do carvão gerados, enquanto que as cinzas pesadas somam cerca de 20 %, logo, o estudo das propriedades e aplicações das cinzas volantes é mais amplo se comparado aos demais resíduos do setor (IZIDORO, 2013; FERRET, 2004).

Segundo Bukhari *et al.* (2015), as cinzas volantes de carvão são classificadas como carcinogênicas aos seres humanos, e são compostas de pequenas partículas com diâmetro inferior a 75 μm . Estas pequenas partículas podem ser facilmente levadas pelo ar, enquanto que aquelas com tamanhos menores do que 2,5 μm são consideradas ainda mais prejudiciais, pois quando inaladas podem penetrar nos pulmões. A lixiviação dessas cinzas também afeta negativamente os ecossistemas aquáticos devido à possível presença de componentes tóxicos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sílica e metais pesados (Hg, Ur, As, Th, entre outros).

A necessidade de retirar, a baixo custo, as cinzas geradas nas usinas termelétricas, fez com que fossem adotadas práticas de disposição desse resíduo em áreas inapropriadas e sem as devidas medidas de proteção ambiental. Ao dispor resíduos inadequadamente, gera-se a possibilidade de contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas através da lixiviação de componentes tóxicos presentes nas cinzas de carvão, fenômeno esse que foi apresentado em estudos realizados por Depoi (2007). O autor afirma que alguns elementos tóxicos das cinzas são extraídos com água, logo, deve-se adotar um critério rigoroso na utilização e/ou disposição das cinzas de carvão, a fim de evitar que esses elementos sejam lançados ao meio ambiente. Pires e Querol (2004) também realizaram estudos similares, demonstrando que as cinzas de carvão provenientes da região sul do Brasil continham altos teores de metais, sendo que alguns elementos como B, As, Cd, Zn, Ni, Mo, Pd, Se e Be foram facilmente lixiviados pela água.

Binotto *et al.* (2000) avaliaram a extensão da contaminação das águas subterrâneas na região do Baixo Jacuí/RS (municípios de Charqueadas e São Jerônimo) devido à disposição inadequada de resíduos de carvão e cinzas. Os resultados obtidos mostraram que a maior parte dos pontos avaliados estava sofrendo alteração na qualidade da água subterrânea em função da contaminação com alguns metais, consequência da deposição dos resíduos das atividades de processamento de carvão diretamente no solo.

Esforços no sentido de mitigar os impactos ambientais causados pelas cinzas de carvão têm sido realizados através do estudo e da viabilização da utilização do resíduo em diferentes processos industriais. A principal aplicação das cinzas de

carvão é a comercialização para o setor de construção civil, mas isso ainda ocorre em pequena escala e em apenas algumas centrais termelétricas do Brasil (~ 30 % da cinza gerada) (FUNGARO *et al.*, 2005). A taxa de produção desse resíduo ultrapassa a taxa de reaproveitamento, uma vez que há a combinação de custos altos de transporte com o produto de relativamente baixo valor no mercado, fazendo assim com que novas aplicações sejam desenvolvidas para contornar esse cenário (ROHDE *et al.*, 2006; IYER e SCOTT, 2001).

Alguns autores como Ahmaruzzaman (2010), Wang e Wu (2006) e Iyer e Scott (2001) apresentam revisões a cerca dos principais usos das cinzas de carvão estudados em todo o mundo, destacando a síntese de zeólitas, tratamento de efluentes e recuperação de materiais, usos na agricultura e na produção de cimento no setor da construção civil.

A remoção de poluentes de efluentes industriais utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão em processos de adsorção e troca iônica tem sido foco de muitos estudos, podendo-se encontrar trabalhos que pesquisam o tratamento de efluentes contaminados com metais, íons e componentes orgânicos, como os corantes.

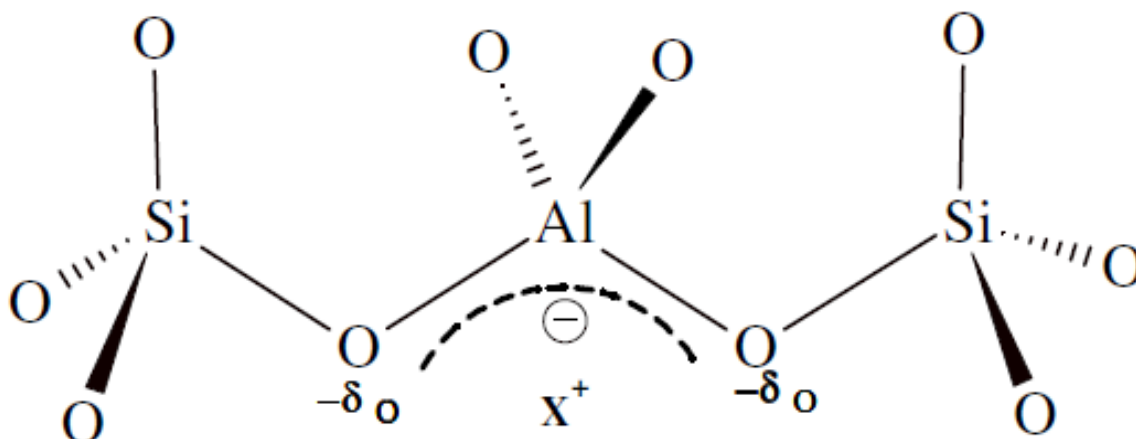
2.2 Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt percebeu que um mineral natural liberava vapor de água quando aquecido na chama, e ao esfriar, voltava a se hidratar, de forma que poderia ser submetido a sucessivos ciclos de hidratação e desidratação. Esse novo material foi chamado de zeólita, que em grego significa pedra que ferve (zein = pedra, lithos = ferver) (AUERBACH *et al.*, 2003).

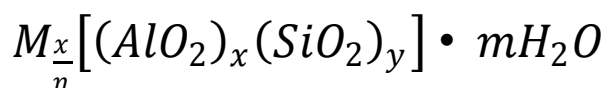
As zeólitas, que podem ser naturais ou sintéticas, são aluminossilicatos porosos estruturados em redes cristalinas tridimensionais e formados por estruturas tetraédricas tipo TO_4 (T= Si, Al), que são unidas nos vértices por átomos de oxigênio. A substituição de um átomo de Si^{+4} por um átomo de Al^{+3} provoca um desequilíbrio eletrônico na estrutura, deixando-a negativamente carregada (Figura 2.3). Para compensação da carga gerada faz-se necessária a presença de cátions

extraestruturais, que são íons permutáveis, dos grupos I ou II da tabela periódica, que atribuem a esses materiais uma rica troca iônica. Os íons de compensação podem ser também cátions orgânicos (AUERBACH *et al.*, 2003; MIGNONI, 2012).

Figura 2.3: Esquema estrutural da zeólita, onde X^+ representa o cátion extraestrutural. (PETKOWICZ, 2009).



Segundo Petkowicz (2009), a fórmula estrutural das zeólitas e a composição da malha podem ser genericamente representadas por:



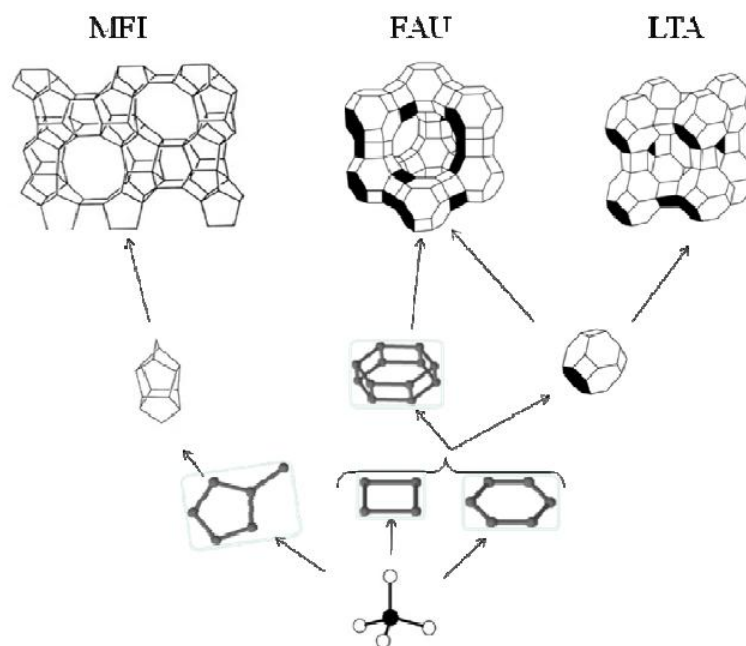
Onde: M = Cátion de valência n
 n = Valência do cátion M
 m = Número de moléculas de água
 $x + y$ = Número total de tetraedros por malha elementar
 y/x = Razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito
 (regra de Loewenstein*)

O tetraedro TO_4 é a unidade básica primária e indispensável para o complexo crescimento estrutural das zeólitas. A união de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção. A terceira e última ramificação é obtida

*Segundo a regra de Loewenstein não existe Al-O-Al na rede cristalina, portanto apenas 50% dos átomos de Si da estrutura cristalina podem ser substituídos por átomos de Al.

através das várias maneiras com que as unidades secundárias se unem, formando, finalmente, uma estrutura tridimensional contendo canais e poros interconectados. Na Figura 2.4 representa-se esquematicamente o crescimento de materiais zeolíticos de três importantes tipos de zeólitas, sendo que cada vértice das unidades está ocupado por um átomo de silício ou de alumínio. O oxigênio ligado em pontes foi omitido para melhor representação. As zeólitas MFI e LTA (ou zeólita A) são largamente utilizadas em indústrias como catalisador e adsorvente, respectivamente. A formação zeolítica FAU compreende as zeólitas X e Y, e é caracterizada por ser bastante porosa, sendo considerada como um catalisador versátil, embora também seja utilizada em processos de adsorção (AUERBACH *et al.*, 2003; PETKOWICZ, 2009).

Figura 2.4: Esquema do crescimento de materiais zeolíticos partindo da unidade básica primária, o tetraedro TO_4 (PETKOWICZ, 2009).



As zeólitas apresentam em sua estrutura cavidades e canais interconectados de dimensões moleculares, nas quais se encontram moléculas de água, íons de compensação ou outros adsorvatos. Esse tipo de estrutura confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Essa estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, porém

sendo limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (CARDOSO, 2012; MIGNONI, 2012; LUZ, 1995).

Há três propriedades que conferem às zeólitas importante valor comercial. A grande superfície interna das zeólitas, proporcionada pela sua estrutura cristalina que geralmente é microporosa, possibilita que esses materiais trabalhem como peneiras moleculares. O desequilíbrio de cargas causado pela substituição de um átomo de silício por um átomo de alumínio na estrutura das zeólitas gera uma carga negativa que será compensada por um cátion a fim de manter a neutralidade da molécula, fenômeno que desencadeia uma elevada capacidade de troca catiônica aos materiais. Assim, quanto maior a relação Si/Al da zeólita, maior será sua capacidade de troca catiônica. Também como resultado da substituição de Si^{+4} por Al^{+3} , ocorre a formação de sítios ácidos, que juntamente com a seletividade de forma, conferem as zeólitas importantes propriedades catalíticas (LUZ, 1995).

2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão

Como as zeólitas naturais possuem um elevado teor de impurezas e/ou não possuem as propriedades necessárias para aplicações como trocadores iônicos, suporte para catalisador, etc, vislumbrou-se a necessidade de começar a produzir zeólitas sintéticas (FERRET, 2004). Assim, as zeólitas passaram a ser produzidas a partir de soluções de silício e alumínio ou a partir de alguns materiais alternativos, como argilas, caulim e cinzas obtidas na combustão de carvão ou de casca de arroz.

Comercialmente existe um único processo de fabricação de zeólitas, o processo hidrotérmico. No caso das zeólitas obtidas através das cinzas de carvão, esse método baseia-se na dissolução de silício e alumínio das fases de cinzas com soluções alcalinas (principalmente soluções de NaOH e KOH), seguido da formação e precipitação do material zeolítico. As condições de síntese derivam de combinações que relacionam a razão volume de solução/massa de cinzas (L/S), a concentração da solução alcalina, a temperatura (que varia de 40 a 250 °C), o tempo e a pressão de reação. As variadas combinações podem resultar na formação de diferentes materiais zeolíticos (QUEROL *et al.*, 2002; FERRET, 2004).

O processo hidrotérmico também é aplicado utilizando-se, como precursores de silício e alumínio, soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), sólidos naturais, ou outros resíduos industriais (PAPROCKI, 2009).

A síntese de zeólitas depende de muitos fatores (FERRET, 2004; MIGNONI, 2012):

- tipo e composição das cinzas: os teores de Si e Al das cinzas têm influência no tipo de zeólita que será formada, uma vez que cada material zeolítico tem uma determinada razão Si/Al que o caracteriza. Por exemplo, as zeólitas A e Y tem razões Si/Al de 1 e 2,4, respectivamente, enquanto nas zeólitas P o valor varia de 1,6 a 3,4. A forma como esses elementos estão presentes nas cinzas de carvão também terão influência direta nos tipos de materiais que serão formados, uma vez que quando o silício e alumínio estão presentes de forma amorfa serão mais facilmente dissolvidos na solução, ficando disponíveis para reação de síntese;

- tipo e concentração do meio reacional: o aumento do pH do meio reacional tem influência direta na taxa de cristalização da reação, pois sendo o íon (OH^-) um poderoso agente mineralizador, ele promove a dissolução dos reagentes e propicia a supersaturação da solução necessária para a formação de zeólitas. O tipo de hidróxido usado, normalmente NaOH e KOH, terá influência nas condições de tempo e temperatura que serão usadas para obtenção de material zeolítico;

- pressão e temperatura de reação: os estudos de zeolitização são realizados em duas diferentes condições, sendo elas em sistema abertos (atmosférico) com temperaturas de até 100 °C, e sistemas fechados (pressurizados) em temperaturas de 100 °C a 250 °C. Com o aumento da temperatura de reação, mantendo os outros parâmetros constantes (exceto para a pressão, que está ligada a temperatura), é esperado que haja a formação de um número maior de estruturas zeolíticas;

- tempo de reação: os tempos de reação usados para zeolitização vão de horas (duas) a semanas (duas), dependendo dos objetivos investigados. Alguns autores estudaram métodos que reduzem o tempo necessário para a formação de zeólitas, como a agitação do meio reacional, o aquecimento por microondas,

técnicas de dissolução ou fusão prévia das cinzas (BEHIN *et al.*, 2014; CAMA *et al.*, 2005; FERRET, 2004);

- promotores: na síntese de zeólitas puras (obtidas com géis de silicatos e aluminatos) é comum o uso de sementes para favorecer a formação de um determinado tipo de zeólitas. No entanto, para zeólitas de cinzas de carvão são raros os estudos que reportam essa técnica. Para síntese de zeólitas puras, é também usual o uso de direcionadores, que são substâncias orgânicas (alcoóis, aminas, cetonas, etc) ou sais minerais, que favorecem determinados tipos de estruturas zeolíticas, mas essa técnica também não tem sido testada com zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão.

Em função das suas características químicas, mineralógicas e morfológicas, muitos autores sintetizaram zeólitas a partir de cinzas de carvão pelo método de ativação hidrotérmica para aplicação em diferentes áreas, sobretudo, nos processos de adsorção e troca iônica. A Tabela 2.1 apresenta uma relação de autores que estudaram zeólitas de cinzas de carvão e suas aplicações.

Ferret (2004) utilizou zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão como fonte de nutrientes para cultivo de plantas, mostrando que as quantidades de potássio absorvidas pelas plantas de aveia foram maiores nos tratamentos com adição de zeólitas do que com a aplicação de adubo mineral. Algoufi e Hameed (2014) mostram que zeólitas obtidas de cinzas volantes de carvão podem eficazmente ser utilizadas como catalisadores para produzir carbonato de glicerol através da reação de transesterificação de glicerol.

Grande parte dos estudos com zeólitas de cinzas de carvão foram aplicados visando à remoção de poluentes via processos de adsorção e troca iônica. Srinivasan e Grutzeck (1999), Wdowin *et al.* (2014) e Wei *et al.* (2013) estudaram a utilização de zeólitas de cinzas de carvão na adsorção de compostos de correntes gasosas, tais como SO₂, Hg e benzeno, respectivamente, encontrando altos valores de remoção dos poluentes.

Tabela 2.1: Aplicação de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Autores	Fases zeolíticas sintetizadas	Aplicações
Ferret (2004)	Merlinoíta e chabazita	Cultivo de plantas
Algoufi e Hameed (2014)	Chabazita	Catalisadores para reação de transesterificação de glicerol
Srinivasan e Grutzeck (1999),	X, Y, NaP1, sodalita e analcima	Adsorção de SO ₂ de corrente gasosa
Wdowin <i>et al.</i> (2014)	X e NaP1	Adsorção de Hg de corrente gasosa
Wei <i>et al.</i> (2013)	A e sodalita	Adsorção de benzeno de corrente gasosa
Querol <i>et al.</i> (2001)	NaP1, KM, chabazita, linde F e herschelita	Adsorção e troca iônica de metais
Moreno <i>et al.</i> (2001)	NaP1	Adsorção e troca iônica de metais
Cardoso <i>et al.</i> (2015)	NaP1, analcima, cancrinita, sodalita, X e chabazita	Descontaminação de drenagem ácida de minas
Ji <i>et al.</i> (2015)	X, A e P	Adsorção e troca iônica de íons amônio e íons fosfato
Wang <i>et al.</i> (2009)	A e X	Adsorção de corante Azul de Metileno
Atun <i>et al.</i> (2011)	X, Y, NaP1, sodalita, analcima	Adsorção de corante Tionina e Safranina T
Carvalho (2010)	Sodalita	Adsorção de corante Índigo Carmina e Reativo Laranja 16
Fungaro <i>et al.</i> (2013)	Sodalita, NaP1 e X	Adsorção de corante Rodamina B
Bertolini (2014)	Sodalita e X	Adsorção de corante Violeta Cristal e Ácido Laranja 8

2.2.2 Caracterização de zeólitas

Para caracterizar zeólitas é necessária a utilização de técnicas que possam promover a investigação de suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfológica. Uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho é apresentada nas seções a seguir.

2.2.2.1 Fluorescência de Raios-X

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) é utilizada para obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição elementar de uma matéria e é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios-X), ocorre a excitação dos elementos que resulta em transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, ocasionando a emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição. Ainda, através da intensidade da emissão, pode-se obter informações quantitativas da composição da amostra analisada (FERRETTI, 2009; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

2.2.2.2 Difração de Raios-X

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) é usada para identificar componentes e estruturas cristalinas por meio da difração dos raios-X produzidos quando uma amostra é irradiada (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Difração de raios-X é o espalhamento elástico de radiação causada pela colisão dos fótons de raios-X com os elétrons de um material. Quando uma onda atravessa aberturas de dimensões similares ao seu comprimento de onda, ocorre o fenômeno de difração, que é a interferência das ondas provenientes do espalhamento de um feixe que passou pelas aberturas. O padrão obtido pela difração dos raios-X fornece informações sobre a estrutura cristalina que a provocou. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, e também as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas de cada substância cristalina, cada qual gerando seu próprio padrão difratométrico, como uma impressão digital.

Sendo as zeólitas materiais de estrutura cristalina, a análise de DRX é amplamente utilizada a fim de identificá-las. Através da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas padrão (que são únicos para cada composto), obtém-se a composição mineralógica de uma dada amostra.

2.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, através de imagens com aparência tridimensional e ampliação de até 900.000 vezes nos equipamentos modernos. A área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra, resultando na emissão de uma série de radiações. Quando captadas corretamente, as radiações emitidas irão fornecer informações características sobre a amostra, como imagens de alta resolução da topografia da superfície e imagem característica de variação de composição (DEDAVID *et al.*, 2007).

Apenas analisando a imagem obtida no microscópio eletrônico é possível identificar as zeólitas sintetizadas, pois muitas delas apresentam morfologias bem características (CARDOSO, 2012).

2.2.2.4 Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros

A área superficial específica, normalmente apresentada como $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, e o tamanho (ou diâmetro) dos poros de um material sólido estão relacionados em uma proporção inversa, uma vez que quanto menor o diâmetro de poros, maior será a área superficial do material (AMGARTEN, 2006). Essa mesma relação pode ser feita entre o tamanho da partícula e a sua área superficial.

Entre as técnicas existentes para análise de estrutura de poros, uma das mais utilizadas é a técnica volumétrica de adsorção de gases, sendo o nitrogênio o gás padrão (REIS, 2013). Nessa técnica, promove-se a adsorção do gás nitrogênio no sólido analisado, em temperatura constante de 77 K, e através das isotermas obtidas e de modelos teóricos, é possível calcular valores da área superficial específica, do diâmetro de poros e de volume de poros do material. O tipo de isoterma obtida fornecerá informações sobre a estrutura do material.

O cálculo da área superficial específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de gás necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Para isso utiliza-se o modelo de isoterma de BET, desenvolvida em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller. A área superficial da amostra analisada será calculada pela multiplicação do número de moléculas adsorvidas na monocamada pela área ocupada por cada molécula do gás, que para o caso do nitrogênio esse valor é de $0,162 \text{ nm}^2$ (PASSOS, 2007; GAY, 2005; BRUNAUER *et al.*, 1938).

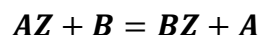
Para determinação da distribuição do tamanho e do volume de poros em materiais mesoporosos também se utilizam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Considerando que os poros são capilares e que em decorrência disso ocorre o fenômeno chamado de histerese, esses dados são tratados pelo método matemático de BJH, proposto por Barret, Joyner e Halenda em 1951 (GAY, 2005; BARRETT *et al.*, 1951).

O método BJH relaciona o tamanho de poros com a pressão de condensação, e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Para cada decréscimo de pressão, pode-se então relacionar o volume de gás dessorvido com o diâmetro do poro, obtendo um diagrama de volume de gás versus diâmetro de poro, caracterizando a distribuição de tamanho de poros (AMGARTEN, 2006).

2.2.2.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades das zeólitas visto que é ocasionada pelo desequilíbrio de cargas na estrutura quando há a substituição de um átomo de Si^{+4} por um átomo de Al^{+3} , conferindo a esses materiais uma vasta gama de aplicações como adsorventes.

De acordo com Paprocki (2009), a CTC é utilizada para verificar a mobilidade entre os cátions originalmente presentes na estrutura zeolítica, quando em presença de outros eletrólitos, que podem ser íons de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros. Esses cátions de compensação estão fracamente ligados a estrutura da zeólita, portanto são fáceis de serem trocados. O processo pode ser representado pela equação:



onde **A** representa os cátions da fase zeolítica **Z** que são trocados pelos cátions **B** da solução, que devem estar em excesso no início da troca. Quando este ponto de equilíbrio é alcançado, significa que todos os íons **A**, originalmente presentes na zeólita **Z**, foram substituídos pelos íons **B** da fase aquosa.

Na literatura existem diversos métodos de determinação do CTC, não havendo um procedimento padrão, mas todos baseiam-se em calcular a diferença entre a concentração do cátion em estudo **B** na solução inicial e a concentração dessa solução após o sistema atingir o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade do cátion **B** trocada por grama de zeólita, resultado que pode ser expresso em mg g^{-1} . No entanto, os valores de CTC geralmente são apresentados por miliequivalente de íons **B** por unidade de massa da zeólita em gramas (meq g^{-1}), logo faz-se a conversão de unidades para fins de comparação com outros trabalhos.

Quando comparados aos valores obtidos para zeólitas puras, o CTC de materiais sintéticos pode fornecer uma estimativa da conversão da reação de síntese, através da equação 2.1 (QUEROL *et al.*, 2002; CARDOSO *et al.*, 2015):

$$\text{Teor de zeólita (\%)} = \frac{S_x}{S_r} \cdot 100 \quad (2.1)$$

O valor de S_r pode ser facilmente obtido calculando-se a capacidade teórica de troca catiônica de uma zeólita através de sua fórmula química, como por exemplo, para a zeólita NaP1 cuja fórmula química é $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. A soma do peso atômico dos constituintes fornece uma massa molar de 1308 g e sua fórmula apresenta 6 equivalentes do íon Na^+ que poderá ser trocado por outros cátions monovalentes. Assim, a zeólita NaP1 apresenta uma CTC de 6 equivalentes por 1308 gramas, o que nos fornece um valor de 0,0046 equivalentes por grama (eq g^{-1}), ou 4,60 miliequivalentes por grama (meq g^{-1}). Para o caso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, os valores de CTC experimental das cinzas devem ser determinados e descontados do valor de S_x , fornecendo assim resultados mais confiáveis de conversão. Outro fator importante é garantir que as condições

experimentais nas quais os testes de CTC estão sendo realizados, permita alcançar a máxima capacidade de troca do material zeolítico (PAPROCKI, 2009).

2.3 Processos de sorção

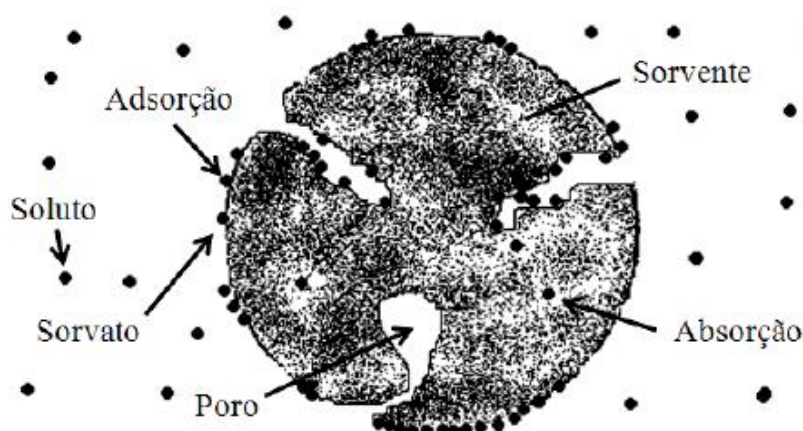
Quando se coloca em contato duas fases de composição diferentes, pode ocorrer a transferência de componentes de uma fase para outra, essa é a base física das operações de transferência de massa. Sorção é um processo de transferência de massa que abrange a adsorção e a absorção, sendo que a diferença fundamental entre os dois processos é que na adsorção ocorre a concentração de um sorvato em uma superfície ou interface, enquanto que na absorção acontece a penetração de um sorvato em outra fase. A absorção normalmente envolve a transferência de um componente solúvel de uma fase gasosa para um absorvente líquido relativamente não volátil (FOUST *et al.*, 1982; NOLL *et al.*, 1992; PERRY *et al.*, 1984).

Quando as moléculas sorvidas penetram a camada superficial e entram na estrutura do sólido, usa-se o termo absorção. Algumas vezes é difícil, impossível ou irrelevante fazer uma distinção entre adsorção e absorção: logo é conveniente usar o termo sorção que envolve ambos os fenômenos e de onde derivam os termos sorvente, sorvato e sorvido (IUPAC, 1985).

De acordo com Foust *et al.* (1982), existem alguns outros processos de separação que estão relacionados a adsorção, entre eles a troca iônica, processo em que o soluto fica retido por uma reação química com uma resina sólida trocadora de íons. Um exemplo comum da troca iônica ocorre com as zeólitas, nas quais os íons sódio da resina são trocados pelos íons cálcio da água. Segundo Englert *et al.* (2006) esse mesmo mecanismo ocorre com zeólitas nos processos de remoção do íon amônio de soluções aquosas, afirmando ainda que há uma certa confusão sobre os limites entre troca iônica e adsorção.

Nos processos de sorção, o sorvato é definido como a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de sorvente (ZANELLA, 2012). A Figura 2.5 ilustra os processos de sorção.

Figura 2.5: Processos de adsorção e absorção. Definição de soluto, sorvato e sorvente (ZANELLA, 2012).



É comum quando se discute os fundamentos da adsorção haver uma distinção entre adsorção física e química. As principais características que diferenciam os dois processos estão na Tabela 2.2(ZANELLA, 2012).

Tabela 2.2: Diferenças entre adsorção química e física.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies	Pode envolver dissociação
Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência ou compartilhamento de elétrons	Transferência ou compartilhamento de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente
Polarização do adsorvato pode ocorrer	

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as força atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido, e fica estabelecido um equilíbrio entre um fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST *et al.*, 1982). As moléculas que estão na superfície

estão sujeitas a forças não balanceadas e podem atrair as moléculas do soluto na fase em contato, tornando possível a formação de camadas sobrepostas. Nesse processo, resultante de aplicações de forças de London e van Der Waals, as interações são de longo alcance, mas fracas, sendo a energia liberada quando uma molécula é adsorvida fisicamente da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação (ZANELLA, 2012; ATKINS e PAULA, 2004). Na adsorção física, não há compartilhamento ou transferência de elétrons, tornando os processos reversíveis. Dessa maneira, as interações não ocorrem em sítios específicos e as moléculas podem mover-se livremente sobre a superfície (NOLL *et al.*, 1992).

A adsorção química, ou quimissorção, envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, que ocorre em sítios específicos. Nesse caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. A ligação química entre a molécula do meio e a do sólido altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (FOGLER, 2009). Em muitos casos a adsorção é irreversível ou é difícil separar o adsorvato e o adsorvente. A energia livre total de adsorção é resultante do somatório independente das interações eletrostáticas, químicas, pontes de hidrogênio, forças de dispersão e van Der Waals, e forças hidrofóbicas. Diferente da adsorção física, nesse caso há a formação de somente uma camada molecular adsorvida (RUTHVEN, 1984).

Os processos de adsorção podem ser influenciados por uma série de fatores que afetam diretamente a eficiência do processo, sendo os mais importantes: características do sólido adsorvente, características do adsorvato e características químicas da solução (HARO, 2013).

Para que os sólidos tenham boas propriedades de adsorção, eles precisam apresentar algumas características específicas. Os maiores índices de adsorção são apresentados por materiais que apresentam elevada área superficial, já que possuem maior área disponível para interação com o soluto. Nos sólidos não porosos, a área superficial aumenta com a diminuição da partícula. Por motivos semelhantes, a estrutura dos poros também é um importante fator para eficiência de adsorção, uma vez que aqueles que possuem diâmetro de poros superior ao tamanho molecular do adsorvato facilitam o acesso aos sítios de adsorção. Os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente influenciam fortemente o

processo de adsorção devido às interações eletrostáticas e não eletrostáticas envolvidas no processo. Outro fator relevante é a granulometria dos sólidos utilizados, que devem ser considerados na avaliação de fatores técnicos e econômicos (FÉRIS, 2008).

Para que haja eficiência no processo de adsorção, faz-se necessária a compatibilidade entre o adsorvato e o adsorvente. Dessa maneira, características como massa molar, solubilidade e natureza dos grupos funcionais devem ser consideradas. O tamanho da molécula a ser adsorvida limita o processo de adsorção, uma vez que moléculas muito grandes às vezes não conseguem acessar os sítios ativos no interior dos poros. A solubilidade do adsorvato determina as interações hidrofóbicas e, portanto tem caráter fundamental no processo (MORENO, 2004; ZANELLA, 2012).

No contexto da adsorção física, é conveniente classificar os materiais adsorventes de acordo com o tamanho dos poros (IUPAC, 1985):

- a) microporos: poros com diâmetro menor que 2 nm;
- b) mesoporos: poros com diâmetro entre 2 e 50 nm;
- c) macroporos: poros com diâmetro maior que 50 nm.

De acordo com Haro (2013), a adsorção é influenciada pela carga superficial do adsorvente e pelo grau de ionização do soluto, que por sua vez são influenciados pelo pH da solução. Assim, o pH da solução determina a carga superficial do adsorvente e a dissociação ou protonação do soluto, controlando, dessa forma, as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e soluto-soluto.

As aplicações dos processos de adsorção são amplas, podendo-se mencionar a catálise heterogênea, a separação de misturas, a purificação de ar e água, eletroquímica, cromatografia, entre outras (TÓTH, 2001). Tratando-se de técnicas para reuso de água, a adsorção é considerada superior a outras técnicas no que se refere a custo, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação (CARVALHO, 2010).

2.3.1 Isoterma de adsorção

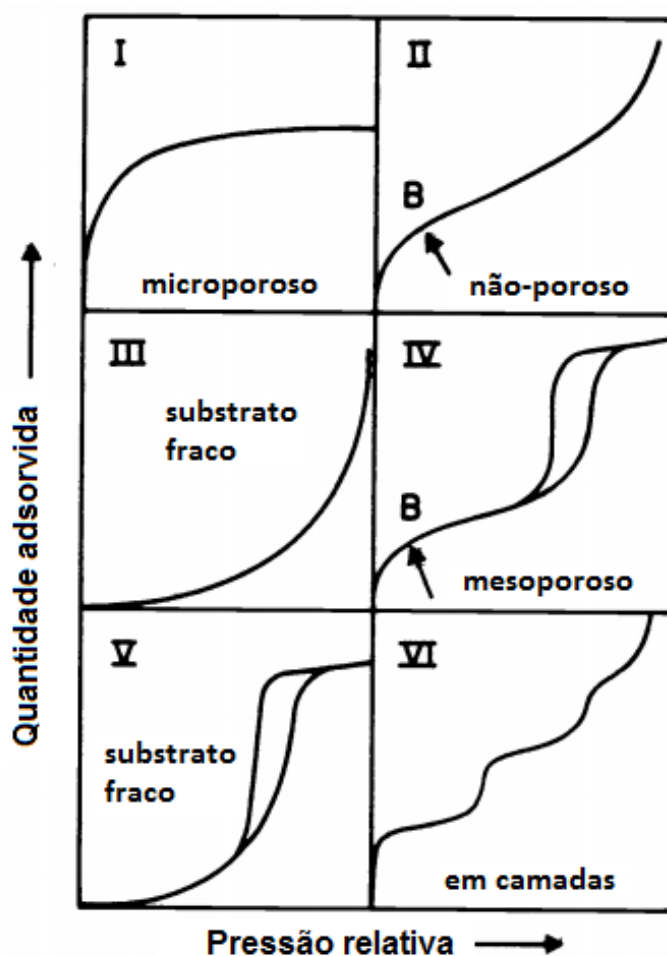
Durante os testes de adsorção, uma das questões levantadas é quanto do poluente pode ser removido por certa quantidade de material adsorvente, ou seja, a sua capacidade de adsorção. A resposta a essa questão vem da determinação dos parâmetros de equilíbrio. Esses são os mais críticos parâmetros encontrados, uma vez que determinam se o processo é viável ou não. Esse conceito fundamental na avaliação dos processos de adsorção consiste na isoterma de adsorção, uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvida (Q_e [mg g^{-1}]) e a pressão ou concentração em massa na fase fluida (C_e [mg L^{-1}]), a uma temperatura constante. Os estudos de equilíbrio são simples e baratos, e levam a uma clara relação entre as concentrações de adsorvato no sólido e na fase fluida (NOLL *et al.*, 1992; ZANELLA, 2012). Métodos e modelos para estudos de equilíbrio serão apresentados nas próximas seções.

Para determinar a capacidade de adsorção Q_e dos sólidos adsorventes no equilíbrio utiliza-se a Equação 2.2, que relaciona a diferença entre a concentração inicial das soluções (C_0) e a concentração atingida no equilíbrio (C_e) com o volume de solução (V_0) usado e massa de sólido adsorvente (m).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_0}{m} \quad (2.2)$$

A abordagem clássica das isotermas de adsorção para fluidos puros, conhecida como BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller de 1940) considera cinco classes e está baseada na teoria de Van der Waals da adsorção física. A comissão da IUPAC de química de superfícies e colóides estendeu esta classificação pela adição da classe VI, isoterma com vários degraus ou camadas (SCHEER, 2002). A Figura 2.6 apresenta a classificação das isotermas de acordo com a IUPAC (1985).

Figura 2.6: Classificação das isotermas para adsorção física de gases. B: formação de monocamada (Adaptado de SCHEER (2002) e IUPAC (1985)).



Langmuir descreveu a classe I, a qual é conhecida como isoterma de Langmuir, e a classe II, que corresponde à adsorção em multicamadas. A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada em materiais microporosos. Isotermas do tipo II mostram a adsorção sobre um material não poroso ou macroporoso, em que o processo de adsorção é irrestrito acontecendo em monocamada-multicamada. O ponto B nas isotermas tipo II e IV indica o estágio em que a monocamada está completa e inicia-se a adsorção em multicamada. Quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte, isotermas do tipo III e V são esperadas para materiais não porosos e porosos, respectivamente. A isoterma do tipo IV representa uma isoterma com histerese, fenômeno no qual as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Esse comportamento está associado com a condensação capilar que ocorre em mesoporos. Isotermas de tipo IV são observadas para muitos adsorventes mesoporosos industriais. Já a isoterma tipo VI

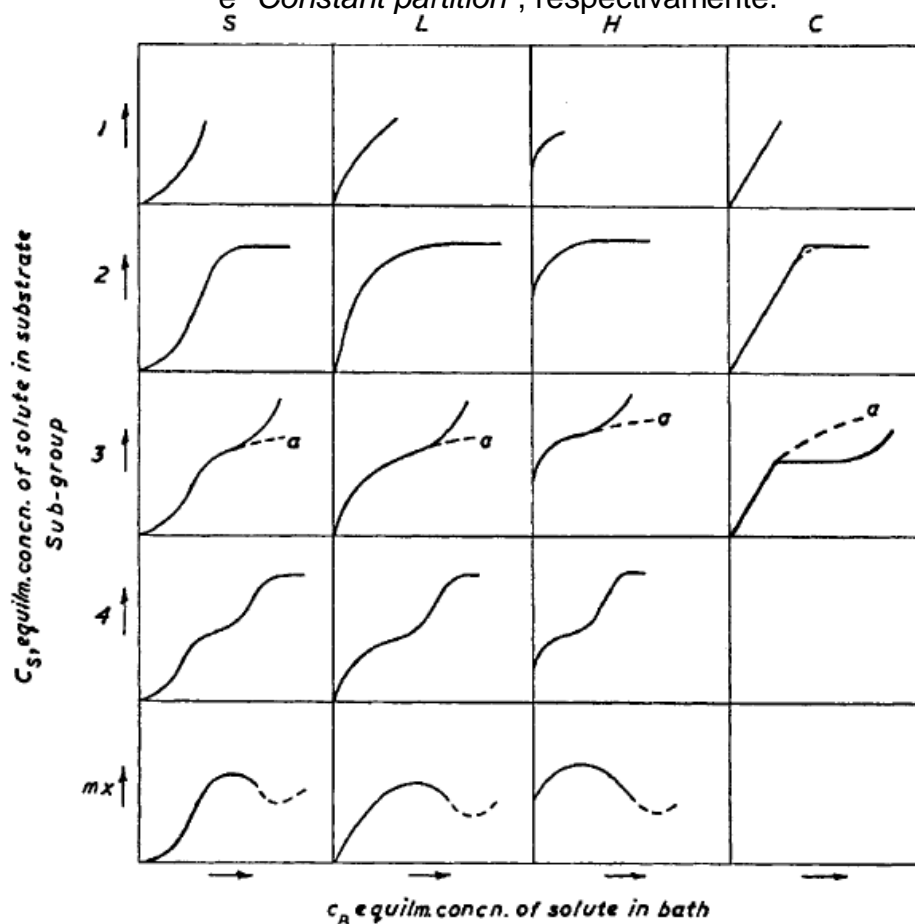
mostra uma adsorção com formação de multicamada. A adsorção ocorre em multicamadas por etapas em uma superfície não porosa uniforme. A altura de cada degrau representa a capacidade de adsorção da monocamada (SCHEER, 2002; IUPAC, 1985).

Giles *et al.* (1960) propuseram um sistema de classificação de isotermas de adsorção de compostos orgânicos em meios aquosos. De acordo com os autores, as isotermas de adsorção são divididas em quatro classes principais, de acordo com a natureza do declive da parte inicial da curva, e, posteriormente, em subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“*Spherical*”), L (“*Langmuir*”), H (“*High affinity*”) e C (“*Constant partition*”), e estão apresentadas na Figura 2.7.

Segundo Furlan (2008), a isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre as espécies adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa. A isoterma do tipo L possui inclinação côncava em relação à abscissa. Nesse caso, quando a concentração da solução aumenta ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e ocorre quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. A isoterma do tipo C apresenta um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

Os subgrupos dessas classes são dispostos de acordo com a forma que as curvas assumem ao se afastarem da origem, e descrevem o significado dos patamares formados e das alterações de inclinação. Assim, se as moléculas de soluto adsorvidas em monocamada são orientadas de modo que a nova superfície formada apresente baixa atração com as demais moléculas de soluto em solução, a curva tem um longo patamar; no entanto, se houver alta atração, a curva aumenta de forma constante e não forma patamar (GILES *et al.*, 1960).

Figura 2.7: Sistema de classificação de isotermas proposto por GILES *et al.* (1960) em que as siglas S, L, H e C correspondem a “Spherical”, “Langmuir”, “High affinity” e “Constant partition”, respectivamente.



Apesar da grande importância industrial da adsorção de líquidos, a maior parte dos estudos sobre o equilíbrio de adsorção parte do princípio de que a fase adsorvível é um gás ideal ou real. Contudo, não há diferença termodinâmica fundamental entre a adsorção líquida e a gasosa, já que a composição de uma fase adsorvida em equilíbrio, tanto com um líquido quanto com um correspondente vapor saturado, deve ser precisamente a mesma (SCHEER, 2002).

2.3.1.1 Modelo de isoterma de Langmuir

Entre os vários modelos existentes, o mais simples é o modelo da isoterma de Langmuir.

A Equação 2.3 representa a equação da isoterma de Langmuir e sua linearização é expressa pela Equação 2.4:

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (2.4)$$

Onde:

Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio [mg g^{-1}]

C_e : concentração do soluto no equilíbrio [mg L^{-1}]

$q_{m\acute{a}x}$: constante de capacidade máxima de adsorção [mg g^{-1}]

K_S : constante de energia de adsorção [L mg^{-1}]

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a quimissorção e considera que todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes. Esse modelo pressupõe que as moléculas são adsorvidas em um número fixo e bem definido de sítios, em que cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula, formando monocamada (RUTHVEN, 1984). No modelo da monocamada, Langmuir propôs que os estados de energia de moléculas adsorvidas são independentes da presença de outras moléculas adsorvidas nas vizinhanças (SOARES, 2001).

Graficamente, esse comportamento é caracterizado pela formação de um patamar, ou seja, nesse ponto ocorre a saturação do adsorvente, uma vez que ao ser ocupado por uma molécula, o sítio não está mais disponível para adsorção (FOO e HAMEED, 2010).

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, em muitos sistemas a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais (ZANELLA, 2012).

2.3.1.2 Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida descrevendo a adsorção não-ideal e reversível, não restrita à formação de monocamada. Este

modelo empírico pode ser aplicado à adsorção de camadas múltiplas, com uma distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidades com superfícies heterogêneas (FOO e HAMEED, 2010). O modelo descreve processos de adsorção em que ocorre somente a interação física entre o adsorvato e o adsorvente, não havendo a quimissorção (NOLL *et al.*, 1992).

Ainda, a isoterma de Freundlich pressupõe que o processo de adsorção é ilimitado, ou seja, quanto maior for a concentração inicial, maior será a capacidade de adsorção do material adsorvente, logo, o modelo não prevê a saturação dos sólidos (SUZUKI, 1990).

O modelo de Freundlich é obtido através da Equação 2.5, podendo também ser utilizado na sua forma linear (Equação 2.6):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

Onde:

Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio [mg.g⁻¹]

C_e : concentração do soluto no equilíbrio [mg.L⁻¹]

K_f : constante relacionada à capacidade de adsorção [(mg.g⁻¹)(L.mg⁻¹)^{1/n}]

$\frac{1}{n}$: expoente empírico relacionado com a intensidade de adsorção

De acordo com Giles *et al.* (1960), o expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Quando $n > 1$, a curva Q_e versus C_e apresentará forma côncava em relação ao eixo das abscissas, sendo assim a isoterma é satisfatória a adsorção. Se $n < 1$ a isoterma apresentará forma convexa em relação ao eixo das abscissas, caracterizando-se como desfavorável. Para $n = 1$, a isoterma terá forma linear com a variação de C_e .

2.3.1.3 Modelo de isoterma de BET

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são (REIS, 2013; SOARES, 2001; BRUNAUER *et al.*, 1938):

- homogeneidade da superfície do sólido: o modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície "gerado por impurezas e defeitos";
- não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada: considera-se apenas as interações verticais entre adsorvente e molécula adsorvida;
- todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente: o modelo não prevê um mecanismo de decaimento do potencial atrativo gerado na superfície;
- a entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação.

A teoria de BET é expressa pela equação 2.7:

$$\frac{v_a}{v_m} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0}\right]} \quad (2.7)$$

Onde:

v_a : quantidade de gás adsorvida

v_m : quantidade de gás adsorvida na monocamada

c : constante relacionada com a energia de interação adsorvato/adsorvente dada por $c = \exp [(E_L - E_1) / RT]$

P : pressão de equilíbrio

P_0 : pressão de saturação

E_1 : energia de adsorção da 1ª camada

E_L : energia de adsorção a partir da 2ª camada

R : constante dos gases

T : temperatura absoluta

O modelo de BET é um importante modelo utilizado para determinação da área superficial de sólidos, através de medidas de adsorção de nitrogênio. Com as isotermas de adsorção de nitrogênio é possível determinar o valor do parâmetro v_m do modelo, e conhecendo a área ocupada pela molécula adsorvida (para o nitrogênio o valor é de 0,162 nm² por molécula), pode-se calcular a área superficial do sólido adsorvente (AMGARTEN, 2006).

Segundo Ebadi *et al.* (2009), quando equação de BET é aplicada para adsorção sólido-líquido a pressão de equilíbrio P é substituída pela concentração do soluto no equilíbrio C_e , no entanto, no lugar da pressão de saturação P_0 deve-se utilizar a relação $1/K_L$. De acordo com os autores, a constante c equivale a K_S/K_L , sendo que K_S é a constante de equilíbrio de adsorção na primeira camada de moléculas adsorvidas e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção nas demais camadas. Assim, a equação de BET aplicada corretamente à adsorção em fase líquida assume a seguinte forma:

$$\frac{Q_e}{q_m} = \frac{c K_L C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (c - 1)K_L C_e]} \quad (2.8)$$

Onde:

Q_e : capacidade de adsorção [mg g⁻¹]

q_m : capacidade de adsorção na monocamada [mg g⁻¹]

c : constante relacionada com a energia de interação adsorvato/adsorvente
[$c = K_S/K_L$]

K_S : constante de equilíbrio na 1ª camada [L mg⁻¹]

K_L : constante de equilíbrio a partir da 2ª camada [L mg⁻¹]

C_e : concentração do soluto no equilíbrio [mg L^{-1}]

2.3.1.4 Modelo de isoterma de BET modificado

A equação de BET pressupõe que quando P/P_0 for igual a uma unidade haverá um número infinito de camadas adsorvidas. Experimentos realizados por Brunauer *et al.* (1969) mostraram que, mesmo para superfícies não porosas, o número de camadas adsorvidas quando P/P_0 é próximo de 1 está bem longe de ser infinito, ficando em torno de 5 ou 6.

Com base nessas hipóteses, os autores então propuseram uma equação de BET modificada (equação 2.9) empregando um terceiro parâmetro k menor que uma unidade, que é uma medida do campo de força de atração do adsorvente. A equação é idêntica a proposta por Anderson (1946), porém baseado em um modelo diferente.

$$\frac{v_a}{v_m} = \frac{c k \frac{P}{P_0}}{\left(1 - k \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (c-1) k \frac{P}{P_0}\right]} \quad (2.9)$$

2.3.2 *Sólidos adsorventes*

Segundo Féris (2001), sólidos adsorventes são partículas sólidas, porosas e insolúveis utilizadas em processos de adsorção e que têm sido aplicados a uma grande gama de processos de separação, com tecnologias que visam combinar custo acessível com alta eficiência de operação. Esses sólidos podem ser utilizados uma vez e descartados ou, utilizados de forma regenerativa em vários ciclos.

O principal requisito para um processo de adsorção econômico é um adsorvente com altos valores de seletividade, de capacidade de adsorção e de tempo de vida. A seletividade do adsorvente é um fator chave na determinação da viabilidade de tais processos, uma vez que os processos de purificação de correntes industriais incluem uma grande quantidade de compostos e a separação depende da adsorção preferencial de um componente (ou de uma família de componentes similares) de uma determinada mistura na alimentação. No caso da capacidade de

sorção, buscam-se sólidos em que uma pequena massa de material possa realizar uma adsorção significativa (SCHEER, 2002).

O uso de sólidos adsorventes tem um grande significado ambiental, uma vez que podem efetivamente remover poluentes tanto de correntes gasosas como aquosas. Devido ao alto grau de purificação que se pode alcançar, este processo é frequentemente usado no final de uma sequência de tratamentos (NOLL *et al.*, 1992).

O carvão ativado tem sido o adsorvente mais popularmente utilizado para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de águas residuais devido a sua eficácia significativa. Embora o carvão ativado seja um bom adsorvente, os altos custos de produção do material e dificuldades associadas à regeneração limitam sua aplicação (BERTOLINI, 2014; WANG e WU, 2006).

Além do carvão ativado e de outros adsorventes comerciais como a sílica gel e aluminas, muitos estudos vêm desenvolvendo materiais adsorventes alternativos, visando reduzir os custos operacionais aliados ao aproveitamento de descartes industriais. Nesse contexto, destaca-se o uso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, que conforme apresentado anteriormente na Tabela 2.1, tem sido usada em estudos de adsorção de metais, íons e corantes em solução aquosa, mostrando ser um adsorvente de grande potencial na aplicação industrial.

Querol *et al.* (2001) aplicaram o método hidrotérmico em cinzas de carvão em escala de planta piloto e produziram 2,7 toneladas de zeólita NaP1 que foi utilizada com sucesso em testes de remoção de metais em solução aquosa. Moreno *et al.* (2001) utilizaram zeólitas de cinzas de carvão para tratar a água coletada de poços de irrigação contaminadas com metais pesados alcançando importantes reduções nas concentrações dos poluentes.

Outros estudos reportam a alta capacidade de zeólitas de cinzas de carvão em remover íons como amônio e fosfato (JI *et al.*, 2015, CARDOSO *et al.*, 2015) e também em remover corantes em solução aquosa.

2.4 Corantes e efluentes têxteis

Os corantes podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material, lhe conferem cor (ABIQUIM, 2014).

Corantes são compostos químicos orgânicos que absorvem luz visível seletivamente, motivo pelo qual são coloridos. Esse fenômeno ocorre devido à presença de grupos cromóforos e a coloração dos compostos é intensificada, ou até mesmo modificada, por grupos chamados auxocromos. A força de ligação química dos átomos que compõem os grupos cromóforos e auxocromos está diretamente associada à estabilidade da molécula do corante (CARVALHO, 2010). Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (grupo cromóforo) ou de acordo com o modo que a molécula liga-se à fibra têxtil (grupo funcional) (BELTRAME, 2000).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis, e, em virtude da demanda gerada por esse setor, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 145 anos, dos quais cerca de 15.000 são produzidos em escala industrial para os setores têxtil, farmacêutico, alimentício, plástico e outras áreas (CARVALHO, 2010).

Os processos de tingimento são utilizados desde o início da civilização, no entanto, com a industrialização esse procedimento tornou-se preocupante em termos das contaminações ambientais causadas, pois se estima que pelo menos 20 % dos corantes utilizados na indústria têxtil sejam perdidos durante o processo de fixação da tintura às fibras (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes em solução aquosa diminuem a transparência da água e impedem a penetração da radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética e provocando distúrbios na solubilidade dos gases, afetando o crescimento dos organismos aquáticos (HUANG *et al.*, 2008). Devido à sua própria natureza, esses compostos são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg L^{-1} (WANG *et al.*, 2009). Assim, uma pequena quantidade de corante lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelos órgãos ambientais.

Em função da crescente problemática ligada à qualidade dos recursos hídricos e dos sérios impactos ambientais que efluentes podem gerar se não forem tratados, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpos de água, e dispõe que para corpos de água doce da Classe 1, os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes e, para os corpos de água doce das Classes 2 e 3, não são permitidos os corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removidos por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Com o intuito de reduzir os impactos ambientais e atender aos critérios das legislações, um dos maiores desafios da indústria têxtil tem sido remover a coloração de seus efluentes, uma vez que a poluição, devido ao tingimento, representa 30 a 40 % do conjunto da poluição orgânica de uma indústria de beneficiamento têxtil (FREITAS, 2002). Os processos biológicos utilizados no tratamento de efluentes da indústria têxtil removem a carga orgânica gerada pelos diversos aditivos de composição diversificada necessários para as etapas de beneficiamento e tingimento dos produtos têxteis, no entanto, não são eficientes para a remoção de cor, uma vez que corantes não são compostos biodegradáveis (BELTRAME, 2000). Sobretudo, considerando que uma mesma indústria utiliza mais de um corante e que esses podem não pertencer a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com diferentes propriedades e grupos funcionais, o tratamento desses poluentes requer métodos específicos para removê-los adequadamente (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Durante os últimos anos, vários métodos como degradação aeróbica e anaeróbica, tratamento eletroquímico, catalises com peróxidos de hidrogênio, oxidação química, osmose reversa, coagulação e floculação, têm sido estudados para remoção de corantes de correntes aquosas. A maioria desses métodos apresenta uma série de desvantagens, tais como altos custos de implementação e operação, ou baixa eficiência na remoção de cor. As técnicas de adsorção usando sólidos adsorventes já estão bem estabelecidas no que se refere ao tratamento de águas residuais industriais. Quando se trata de adsorção de corantes, o carvão ativado é o adsorvente mais popularmente utilizado, bem como de outros poluentes

orgânicos e inorgânicos de águas residuais, por causa da sua eficácia significativa. No entanto, em função dos grandes volumes de efluentes e dos altos custos desses materiais, os pesquisadores tem buscado materiais alternativos para tratamento de efluentes contaminados com corantes (ANNADURAI *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2009).

A literatura apresenta trabalhos que utilizam com sucesso novas tecnologias para a remoção de corantes de soluções aquosas. Brunelli *et al.* (2009) estudaram a degradação de efluentes têxteis por fotoeletroquímica e alcançam 100 % de descoloração da solução tratada. Zanella *et al.* (2010) investigaram o tratamento de efluentes sintéticos contaminados com corantes têxteis via reação foto-fenton e encontraram valores de aproximadamente 90 % de remoção na coloração. Wermuth *et al.* (2013) utilizaram combinações de processos fotocatalíticos e atingiram altos valores de remoção de cor de soluções aquosas de Rodamina B. No entanto, sabe-se que embora essas novas tecnologias sejam muito eficientes, os elevados custos operacionais podem inviabilizar sua aplicação em escala industrial.

Em relação ao tratamento convencional de efluentes têxteis (coagulação, floculação e sedimentação), a baixa eficiência na remoção de cor cria a necessidade de implementação de uma etapa de polimento do efluente tratado, aumentando a qualidade do efluente final. Nesse contexto, a técnica de adsorção apresenta inúmeras vantagens, visto que é um processo inespecífico de remoção de poluente, pode ser operado utilizando unidades compactas e produz um volume reduzido de resíduos quando em comparação com tratamentos de coagulação/floculação (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; ANNADURAI *et al.*, 2002; FÉRIS, 2001).

Assim, a técnica de adsorção mostrou-se através de estudos ser uma alternativa potencial para remoção de corantes, sendo que em muitos deles utiliza-se zeólitas de cinzas de carvão como adsorvente alternativo. Wang *et al.* (2009) investigaram o uso de zeólitas de cinzas de carvão para adsorver o corante azul de metileno e encontraram no estudo de isotermas capacidade máxima de adsorção do corante de aproximadamente 35 mg g^{-1} , valor estimado pelo modelo de Langmuir. Atun *et al.* (2011) estudaram a adsorção de dois corantes básicos, tionina e safranina T, em zeólitas de cinzas alcançando altos valores de remoção de corante em diferentes temperaturas. Carvalho (2010) verificou que é viável a utilização de

zeólitas de cinzas de carvão para tratamento de efluentes aquosos, estudando a remoção do corante índigo carmina e do corante reativo laranja 16. Fungaro *et al.* (2013) avaliaram o potencial de zeólita de cinzas de carvão organomodificada com HDTMA-Br como adsorvente no tratamento soluções contaminadas com corante Rodamina B e alcançaram eficiências de 61 a 83 % de remoção.

2.4.1 Corante Violeta Cristal

O violeta cristal, também conhecido como violeta básico 3, é um corante catiônico conhecido pela sua aplicabilidade em diferentes segmentos: indicador de pH, corante biológico, agente dermatológico, medicamento veterinário, aditivo de ração para aves para inibir a propagação de parasitas intestinais e fungos. Ele também é usado extensivamente como corante roxo em tinturaria têxtil e de impressão em papel (GANDHIMATHI *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2010; MITTAL *et al.*, 2010). As características gerais e a estrutura molecular estão apresentadas na Tabela 2.3 e na Figura 2.8, respectivamente.

O corante violeta cristal é carcinogênico e foi classificado como uma molécula recalcitrante, uma vez que é pouco metabolizado por microorganismos, não é biodegradável, e pode persistir em uma variedade de ambientes. O corante é responsável por causar irritação moderada nos olhos, causando sensibilização dolorosa à luz, podendo causar danos permanentes à córnea. Essa substância é tóxica para células de mamíferos e se absorvida em quantidades prejudiciais através da pele, pode causar irritação da pele e do trato digestivo. Em casos extremos, pode também levar a falhas respiratórias e nos rins (CHAKRABORTY *et al.*, 2011; SAEED *et al.*, 2010).

Portanto, fica clara a importância de remover o corante violeta cristal dos efluentes industriais antes que esses sejam despejados em corpos d'água, para garantir a segurança ambiental. Entre os estudos publicados sobre a remoção do corante violeta cristal de soluções aquosas utilizando diferentes métodos químicos e físicos, alguns trabalhos que utilizaram processos de adsorção serão relatados.

Tabela 2.3: Características gerais do corante violeta cristal (Adaptado de Bertolini, 2014).

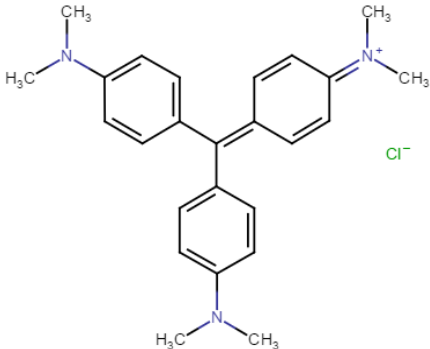
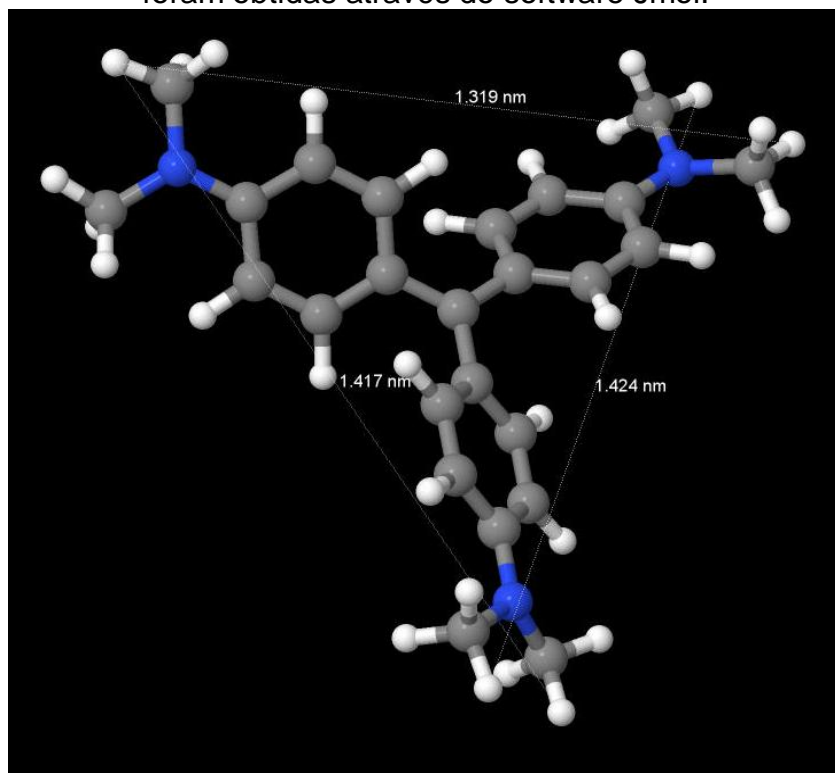
Nome genérico	CI 42555
Grupos cromóforos	-C=C-; -C=N-; Anel quinóide
Absorbância máxima (λ_{\max})	590 nm
Massa molecular	408 g mol ⁻¹
Fórmula química	C ₂₅ H ₃₀ NCl
Classe	Básico
Tipo	Catiônico
Estrutura molecular	

Figura 2.8: Estrutura molecular do corante violeta cristal em que as esferas cinzas, brancas e azuis representam átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente (adaptado de ChemIDplus, 2015). As medidas são aproximações e foram obtidas através do software Jmol.

Alguns autores utilizaram resíduos de cascas de frutas como adsorvente de baixo custo para a remoção de violeta cristal. Annadurai *et al.* (2002) utilizaram cascas de laranja e banana, e atingiram, sob as condições de concentração inicial de corante de 100 mg L^{-1} e concentração de adsorvente de 1 g L^{-1} , capacidades experimentais de adsorção de aproximadamente $6,1 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,9 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Em um estudo similar, Saeed *et al.* (2010) investigaram a remoção do corante com cascas de *grapefruit* e encontraram, nos estudos de equilíbrio, uma capacidade experimental de adsorção de 254 mg g^{-1} sendo que os dados experimentais foram ajustados ao modelo de isotermas de Langmuir.

Malarvizhi e Ho (2010) realizaram a remoção do corante violeta cristal usando carvão ativado obtido de cascas de madeira de macieiras e atingiram nos estudos de equilíbrio uma capacidade experimental de adsorção em pH 7 de aproximadamente 17 mg L^{-1} . Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de isotermas de Langmuir.

Autores como Mittal *et al.* (2010) e Mohan *et al.* (2002) estudaram a remoção de corante violeta cristal em cinzas de carvão obtendo valores experimentais de capacidade de adsorção no equilíbrio próximos à $19,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $8 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ ($3,3 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente.

Bertolini (2014) sintetizou zeólitas pelo método hidrotérmico utilizando cinzas de carvão (leves e pesadas) da Usina Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo/SC. Os materiais obtidos foram aplicados em processos descontínuos a fim de verificar os mecanismos de adsorção do corante violeta cristal. Para a zeólita de cinzas leves (ZCL) o processo apresentou, após 10 min de contato e concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} , uma eficiência de remoção de 77 %, partindo de uma solução inicial de 359 mg L^{-1} . Os valores de 10 min e 50 % de remoção, com solução inicial de 185 mg L^{-1} , foram obtidos para o processo utilizando zeólita de cinzas pesadas (ZCP). De acordo com os gráficos apresentados, a capacidade de adsorção atingida nessas condições foi próxima a 28 mg g^{-1} para ZCL e 9 mg g^{-1} para ZCP. No estudo de equilíbrio, os dados experimentais obtidos para ZCL e ZCP foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada a metodologia empregada na realização deste estudo, descrevendo-se os materiais, técnicas e equipamentos utilizados, bem como o detalhamento dos procedimentos experimentais adotados.

3.1 Síntese das zeólitas

Neste trabalho foram utilizadas três diferentes cinzas leves oriundas da combustão de carvão mineral, retiradas de ciclones ou precipitadores eletrostáticos (PE), sendo elas:

a) Cinza pulverizada (CP): cinzas volantes provenientes da combustão de carvão da Mina de Candiota (RS) em leito pulverizado (a 1400 °C) na Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) em Candiota (RS);

b) Cinzas de leito fluidizado (CF): cinzas volantes provenientes da combustão de carvão da Mina de Candiota (RS) em planta piloto de leito fluidizado (a 850 °C) localizada na Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC em Cachoeirinha (RS);

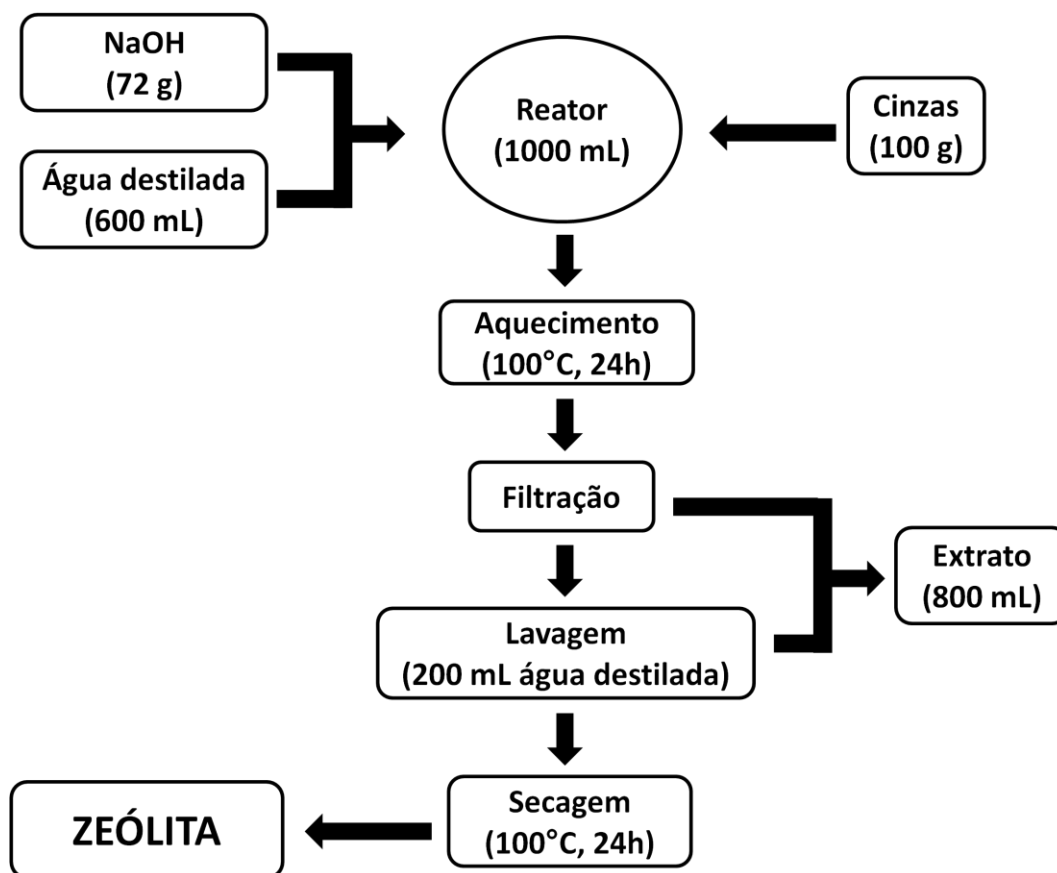
c) Cinzas de leito fluidizado com dessulfuração interna (CFD): cinzas provenientes da combustão de carvão da Mina de Candiota (RS) em planta piloto de leito fluidizado (a 850 °C) localizada na CIENTEC em Cachoeirinha (RS), utilizando processo de dessulfuração interna através da adição de calcário ao leito.

A partir de cada uma das cinzas, foram sintetizadas as zeólitas ZP, ZF e ZFD, oriundas respectivamente da cinza pulverizada (CP), da cinza de leito fluidizado (CF) e da cinza de leito fluidizado com dessulfuração interna (CFD).

O método de síntese usado neste trabalho foi obtido de Cardoso (2012) que concluiu que a melhor conversão de cinzas em zeólitas ocorre quando se utiliza relação L/S igual a 6, devido a maior disponibilidade de silício e alumínio quando comparada a relações mais altas. Quanto a concentração da solução de NaOH, o autor verificou que para concentrações menores que 3 mol L^{-1} não houve formação zeolítica.

Assim, a síntese das zeólitas foi realizada via tratamento hidrotérmico clássico, com relação líquido/sólido (L/S) igual a 6 obtida pela adição de 100 g de cinzas a 600 mL de uma solução de NaOH 3 mol L^{-1} (72 g de NaOH analítico da marca QUIMEX em 600 mL de água destilada) em um reator de vidro borossilicato com tampa rosqueada de 1000 mL. Após 24 h de ativação hidrotérmica à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sem agitação, o reator foi retirado da estufa e ao atingir a temperatura ambiente, os sólidos foram filtrados com papel filtro de porosidade nominal de $45 \mu\text{m}$ em um kitassato acoplado a uma bomba de vácuo e lavados com 200 mL de água destilada. As zeólitas obtidas foram secas em estufa por cerca de 24 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do processo de síntese das zeólitas.

Para cada cinza de carvão, o processo de síntese foi realizado três vezes e os sólidos resultantes foram misturados, totalizando aproximadamente 300 g de amostra zeolítica. O líquido remanescente foi separado e serviu de fonte de silício para o desenvolvimento de outro trabalho no mesmo laboratório, seguindo a metodologia proposta pela Patente BR 10 2012 024759-3 A2 (FERRET, 2014).

Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese das zeólitas.

3.2 Caracterização das cinzas e das zeólitas

As amostras de cinzas e zeólitas sintetizadas neste estudo foram submetidas a análises de caracterização física, química e mineralógica. As análises de Fluorescência de Raios-X (FRX), de Difração de Raios-X (DRX) e de Cromatografia Iônica (CI) foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, Porto Alegre (RS). As demais análises foram realizadas em laboratórios da Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS).

3.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Neste estudo, o objetivo de aplicação da técnica de FRX foi determinar a composição química das cinzas de carvão e das zeólitas sintetizadas a partir da quantificação do teor de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de silício (SiO_2), óxido de sódio (Na_2O), óxido de cálcio (CaO) e avaliar a perda ao fogo. Para isso, as análises

de FRX foram realizadas em um equipamento modelo RIX 3100 da Rigaku Dengi com fonte de radiação de Ródio, seguindo a metodologia utilizada por Ferret (2004) (ASTM D 4326, 2003).

3.2.2 *Difração de Raios-X (DRX)*

Para a caracterização mineralógica das cinzas e das zeólitas por Difração de Raios-X (DRX) utilizou-se um difratômetro de Raios-X Rigaku Dengi, modelo D-Max 2000 (radiação Cu K α , gerada a 30 kV e 15 mA). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através do banco de dados de padrões de difração JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para compostos inorgânicos e com o auxílio do *software* Jade Plus 5.

3.2.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Com o intuito de analisar a morfologia das amostras utilizadas neste estudo, as amostras de zeólitas foram cobertas com ouro e analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura Digital LEO EVO 50HV, existente no Laboratório Regional de Nanotecnologia (LRNANO) e vinculado ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2.4 *Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros*

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, usando-se um equipamento Micromeritics, modelo Tristar II 3020 Kr situado no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da UFRGS. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo por 12 horas para remoção da umidade. A área superficial específica e distribuição de poros foram obtidas usando-se o método BET e o método BJH, respectivamente.

3.2.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica das cinzas e zeólitas sintetizadas foram determinadas pelo método da simples troca, em que os íons Na^+ da estrutura das zeólitas foram trocados com os íons NH_4^+ de soluções de acetato de amônio em água Milli-Q, conforme o procedimento descrito a seguir. Foram pesados 0,5 g de material sólido (zeólitas) previamente seco (a 100 °C por aproximadamente 16 h) e adicionado a 50 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ion amônio (NH_4^+). A mistura, armazenada em frascos de vidro borossilicato com tampa rosqueada com capacidade de 250 mL, foi agitada por 24 h em um agitador de Wagner, à rotação de 28 ± 2 rpm. Após a agitação, as soluções foram centrifugadas a 6000 rpm em tubos Falcon de 50 mL por 3 minutos, em uma centrifuga refrigerada da marca Cientec CT-5000R. As soluções remanescentes foram filtradas (papel filtro 45 μm) e enviadas para quantificação de íon amônio através de análises cromatografia iônica (CI) em um cromatógrafo de íons modular da marca Metrohm.

3.3 Estudos do efeito do pH na absorvância do corante Violeta Cristal

Para os ensaios de adsorção utilizando-se as zeólitas preparadas nesta pesquisa como adsorventes, estudou-se a remoção do corante violeta cristal (VC) grau analítico da marca Synth (massa molar 407,99 g mol⁻¹) em solução de água destilada. Buscando conhecer o comportamento do corante frente a algumas condições operacionais e analíticas utilizadas neste trabalho, realizaram-se alguns testes prévios.

Os testes foram realizados ajustando uma solução de corante de 5 mg L⁻¹ (pH = 6,4) em diferentes valores de pH, e então, para verificar a influência do pH na coloração da solução, fez-se a leitura da absorvância de todas as soluções em espectrofotômetro GENESYS 10S UV-Vis da marca Thermo Scientific, no comprimento de onda de máxima absorvância do corante Violeta Cristal, $\lambda = 590$ nm. Para os ajustes de pH dessa e das próximas etapas que serão descritas, utilizou-se pHmetro Ohaus e soluções de NaOH (0,5 mol L⁻¹) e HNO₃ (0,1 mol L⁻¹, 0,5 mol L⁻¹ e 3 mol L⁻¹).

As análises estatísticas foram feitas mediante o cálculo da diferença percentual entre dois pontos e comparação com um valor de nível de significância (α) estabelecido. Se a diferença percentual entre dois pontos é maior que o valor de α estabelecido considera-se que há diferença estatística entre eles. Esse mesmo método de análise foi empregado nos ensaios de adsorção.

3.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção em batelada foram feitos a temperatura de 25 ± 2 °C em um agitador de Wagner, com frascos de vidro borossilicato com tampa rosqueada com capacidade de 250 mL e rotação de 28 ± 2 rpm.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, com 100 mL de solução de corante violeta cristal, sendo que os efeitos de pH da solução inicial, de tempo de contato (t) e de concentração de sólidos adsorventes (C_{ss}) foram avaliados em diferentes etapas, partindo de uma solução inicial de corante (C_{vc}) de 100 mg L^{-1} . Após um determinado tempo de agitação, as soluções foram centrifugadas a 6000 rpm em tubos Falcon de 50 mL por 3 minutos, em uma centrífuga refrigerada Cientec CT-5000R, e o pH do sobrenadante foi ajustado a um valor próximo ao da solução inicial, que variava em torno de 5,0 a 6,5. A concentração final da solução remanescente foi determinada através da leitura em espectrofotômetro GENESYS 10S UV-Vis da marca Thermo Scientific, no comprimento de onda de máxima absorvância do corante violeta cristal, $\lambda = 590 \text{ nm}$. A curva padrão de calibração do espectrofotômetro encontra-se no Apêndice A.

A eficiência de remoção de corante (R) para cada experimento realizado foi calculada através da diferença de concentração das soluções inicial (C_0) e final (C_f), de acordo com a equação 3.1.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

Com a melhor condição obtida dos ensaios de pH, tempo e concentração de sólidos, realizou-se um estudo variando a concentração inicial de corante de 5 à

400 mg L⁻¹, para através de isotermas verificar o mecanismo de adsorção do sistema. Os modelos de Langmuir, Freundlich e BET modificado foram ajustados aos dados experimentais obtidos, e os parâmetros dos modelos foram calculados através do *software Microsoft Excel*. Para o modelo de BET modificado, a equação 2.9 foi adaptada aos ensaios sólido-líquido, logo, as medidas de concentração da solução no equilíbrio (C_e) foram inseridas no lugar de P , sendo que P_0 foi substituído pela relação $1/K_L$, e os parâmetros v_a e v_m passaram a ser chamados de Q_e e q_m (ABADI *et al.*, 2009; FOO e HAMEED, 2010). Assim, a equação de BET modificado assumiu a seguinte forma:

$$\frac{Q_e}{q_m} = \frac{c k K_L C_e}{(1 - k K_L C_e) [1 + (c - 1) k K_L C_e]} \quad (3.2)$$

Onde:

Q_e : capacidade de adsorção [mg g⁻¹]

q_m : capacidade de adsorção na monocamada [mg g⁻¹]

c : constante relacionada com a energia de interação adsorvato/adsorvente [$c = K_S/K_L$]

K_S : constante de equilíbrio na 1ª camada [L mg⁻¹]

K_L : constante de equilíbrio a partir da 2ª camada [L mg⁻¹]

C_e : concentração do soluto no equilíbrio [mg L⁻¹]

k : fator de correção relacionado ao campo de força de atração do adsorvente

Ainda no estudo de isotermas, para a zeólita ZF foram realizados ensaios a temperatura de 50 °C com concentrações variando de 5 mg L⁻¹ à 750 mg L⁻¹, utilizando um Shaker de bancada Cientec CT-12RN, com agitação de 125 rpm.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos laboratoriais realizados neste trabalho. Primeiramente é mostrada a caracterização dos materiais adsorventes e seus precursores, e posteriormente, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de adsorção, seguidos dos estudos de isotermas.

4.1 Caracterização

4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 4.1 apresenta a composição química determinada por fluorescência de raios-X das cinzas de carvão e zeólitas sintetizadas. Os altos teores de óxido de ferro nas cinzas de carvão, e conseqüentemente nas zeólitas, já eram esperados, pois se devem às elevadas concentrações desses compostos no carvão proveniente da mina de Candiota.

Verifica-se pela análise que os componentes majoritários das cinzas de carvão são os óxidos de silício e alumínio, o que justifica o seu uso como precursor para síntese de zeólitas. Cabe destacar que os teores de silício e alumínio são parâmetros importantes a serem avaliados nas cinzas de carvão, visto que a razão Si/Al é um fator determinante para o tipo de zeólita que será gerada (PAPROCKI, 2009). Auerbach *et al.* (2013) apresentam uma relação de tipos de materiais zeolíticos e suas respectivas razões Si/Al, em que se pode observar que as zeólitas

do tipo sodalita (SOD), faujasita (FAU) e gismondina (GIS) possuem baixas quantidades de silício ($\text{Si/Al} < 2$). As zeólitas faujasita e gismondina também são chamadas de zeólita X e P, respectivamente. Assim, os valores de razão Si/Al apresentados na Tabela 4.1 que puderam ser calculados através da análise de FRX corroboram os resultados que serão apresentados a seguir pelas análises de DRX e MEV quanto a identificação das fases zeolíticas sintetizadas.

Tabela 4.1: Composição química e razão Si/Al das cinzas de carvão e zeólitas sintetizadas.

Composição (%)	Cinzas			Zeólitas		
	CP	CF	CFD	ZP	ZF	ZFD
Óxido de silício (SiO_2)	62,30	63,40	59,80	41,10	44,10	41,60
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	21,40	20,50	19,00	22,10	19,30	18,60
Óxido de cálcio (CaO)	2,14	2,75	5,59	2,23	2,68	4,49
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	7,49	6,11	5,17	7,76	6,07	5,45
Óxido de potássio (K_2O)	1,99	2,09	1,90	0,72	1,30	1,27
Óxido de magnésio (MgO)	1,06	1,81	3,44	1,00	1,64	2,63
Óxido de fósforo (P_2O_5)	0,06	0,08	0,08	0,02	0,06	0,07
Óxido de sódio (Na_2O)	0,11	0,10	0,10	10,00	10,90	12,40
Óxido de titânio (TiO_2)	2,74	0,60	0,67	0,93	0,72	0,77
Óxido de enxofre (SO_3)	0,08	1,31	1,84	<0,05	0,72	1,10
Perda ao fogo (1000°C)	0,63	1,21	2,41	14,10	12,50	11,60
Relação Si/Al	2,57	2,73	2,77	1,64	2,01	1,97

Durante o processo hidrotérmico de ativação das cinzas ocorre a dissolução dos óxidos de silício e de alumínio na solução. Parte desses compostos dissolvidos é convertida em zeólitas e parte permanece em solução, fenômeno que explica a redução da soma dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas zeólitas quando comparadas às cinzas (FERRET, 2004; KOLAY *et al.*, 2001).

Outros importantes indícios da formação de zeólitas são o aumento dos teores do cátion de compensação Na^+ e o aumento nos valores de perda ao fogo a 1000 °C devido à incorporação de H_2O na estrutura zeolítica (FERRET, 2004).

É interessante observar que a cinza CFD, que foi obtida por meio de combustão com dessulfuração interna através da adição de calcário ao leito, apresenta mais que o dobro dos teores de óxido de cálcio observados nas demais cinzas, e o valor elevado desse componente também ocorre na zeólita ZFD.

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A Tabela 4.2 apresenta as principais fases cristalinas encontradas através da análise mineralógica por difração de raios-X nas cinzas de carvão e nas zeólitas sintetizadas. As distâncias interplanares (d) dispostas nessa tabela são aquelas que apresentaram maior reflexão para cada fase. Os difratogramas podem ser encontrados no Apêndice B.

Tabela 4.2: Principais fases cristalinas identificadas nas amostras por difração de raios-X e suas respectivas distâncias interplanares (d) de maior reflexão para cada fase.

Fase cristalina	Distância basal (Å)					
	CP	CF	CFD	ZP	ZF	ZFD
Zeólita X (X)	-	-	-	-	14,45	14,45
Zeólita Sodalita (SOD)	-	-	-	-	3,67	3,67
Mulita	3,44	-	-	3,41	-	-
Anidrita	-	3,5	3,5	-	-	-
Quartzo	3,36	3,35	3,35	3,35	3,35	3,35
Zeólita P (P)	-	-	-	3,18	3,18	3,18
Calcita	-	-	3,05	-	-	-
Sulfito de cálcio	-	-	2,94	-	-	-
Hematita	2,70	2,70	2,70	-	-	-

Todas as cinzas, bem como as zeólitas sintetizadas a partir desses materiais, apresentaram quartzo como forma cristalina principal. Identificou-se também a presença de hematita nas cinzas, o que já era esperado em função da significativa quantidade de óxidos de ferro encontrada nas análises de FRX.

De acordo com Ferret (2004), em cinzas obtidas em altas temperaturas (acima de 1400 °C) ocorre a formação de mulita, o que pode ser observado na cinza CP e na zeólita sintetizada a partir dessa cinza (ZP). O mesmo autor explica que em cinzas obtidas em baixa temperatura (até 1000 °C), que é o caso das cinzas CF e CFD, pode ocorrer a presença de anidrita (CaSO₄), de ortoclásio e de muscovita, pois esses são compostos do carvão mineral que só se decompõem em maiores temperaturas. A presença de calcita e sulfato de cálcio na cinza CFD ocorre em função do processo de dessulfuração interna em que se adiciona calcário ao leito de combustão.

Verificou-se que na amostra ZP houve a formação de somente uma fase zeolítica, a zeólita P, também chamada como zeólita NaP1 por outros autores (MORENO *et al.*, 2001; QUEROL *et al.*, 2002; PAPROCKI, 2009). Já nas amostras ZF e ZFD foi possível identificar a formação de zeólitas do tipo P, X e SOD. A presença de quartzo e de mulita não dissolvidos em zeólitas de cinza de carvão é justificada pela saturação do meio líquido reacional com Si e Al, provenientes da dissociação preferencial do material amorfo presente nas cinzas, na temperatura utilizada de 100 °C (CARDOSO, 2012).

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são mostradas as imagens de MEV das zeólitas sintetizadas nesse estudo, nas quais se observa as estruturas características das fases zeolíticas identificadas pelas análises de DRX. As estruturas reveladas pelas imagens foram amplamente reportadas por outros autores (FERRET, 2004; CAMA *et al.*, 2005; PAPROCKI, 2009; WEI *et al.*, 2013; BANDURA *et al.*, 2015; BUKHARI *et al.*, 2015; CARDOSO *et al.* 2015).

Na Figura 4.1 pode-se observar somente a formação de zeólita P na amostra ZP. Nas imagens da amostra ZF, foram identificadas formações de zeólita X em predominância (Figuras 4.2a e 4.2b), sendo possível também observar a formação de zeólita P e de zeólita sodalita (Figuras 4.2c e 4.2d). Nas imagens obtidas da amostra ZFD, observou-se a formação de sodalita, alguns núcleos de zeólita X (Figura 4.3a e 4.3b) e pequenas formações de zeólita P (Figura 4.3c).

Nas Figuras 4.2c e 4.3d foram verificadas a presença de algumas formações não identificadas que possivelmente se devem a reflexões que apareceram nas

análises de DRX e que não possuem padrão de difração nos bancos de dados. Cardoso *et al.* (2015) também encontraram estruturas semelhantes em amostras de zeólitas obtidas a partir de cinzas de carvão.

Figura 4.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZP, com aproximação de a) 8000 X e b) 20000 X.

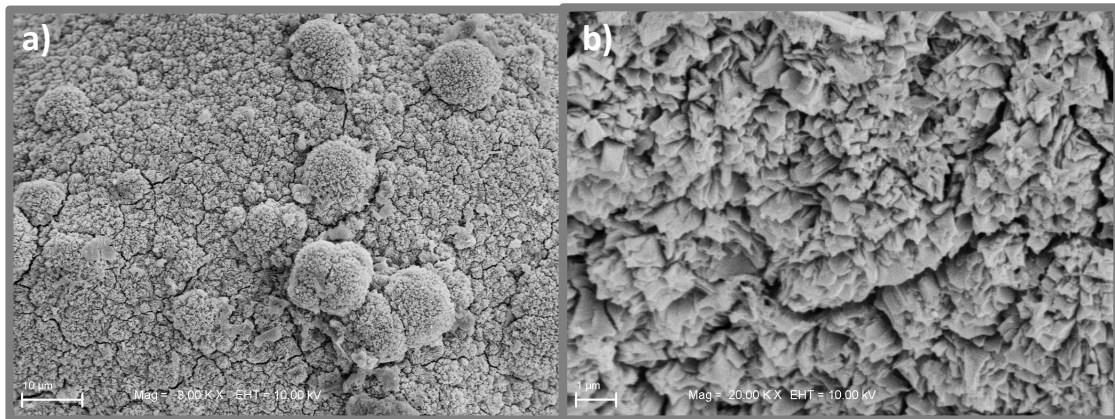


Figura 4.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZF, com aproximação de a) 3000 X, b) 10000 X, c) 5000 X e d) 15000 X.

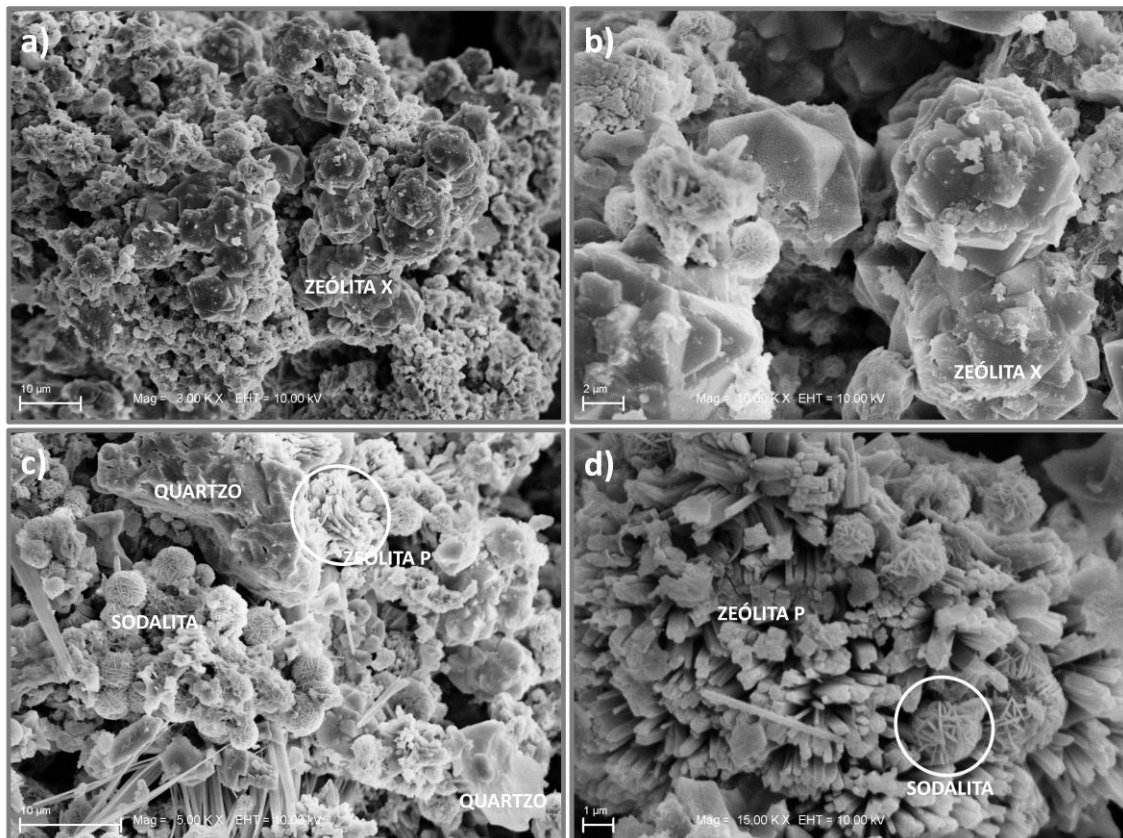
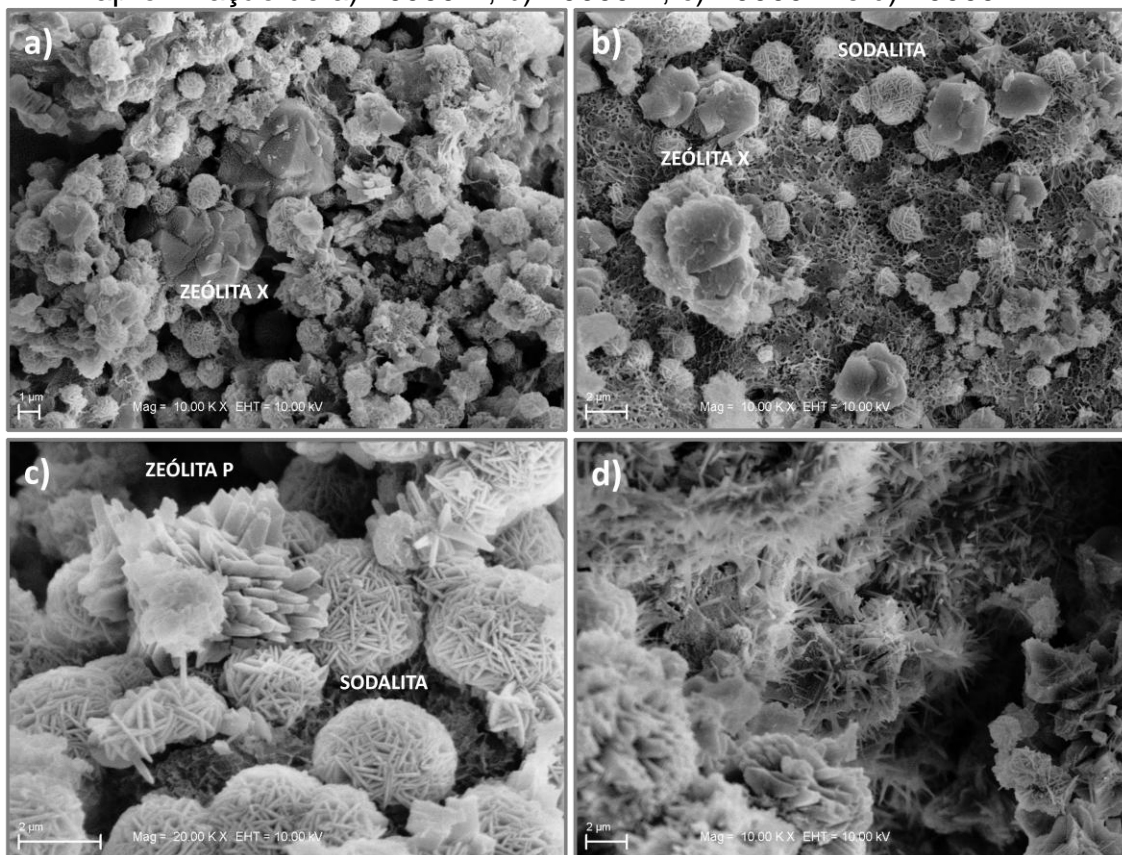


Figura 4.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da zeólita ZFD, com aproximação de a) 10000 X, b) 10000 X, c) 20000 X e d) 10000 X.



4.1.3 Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros

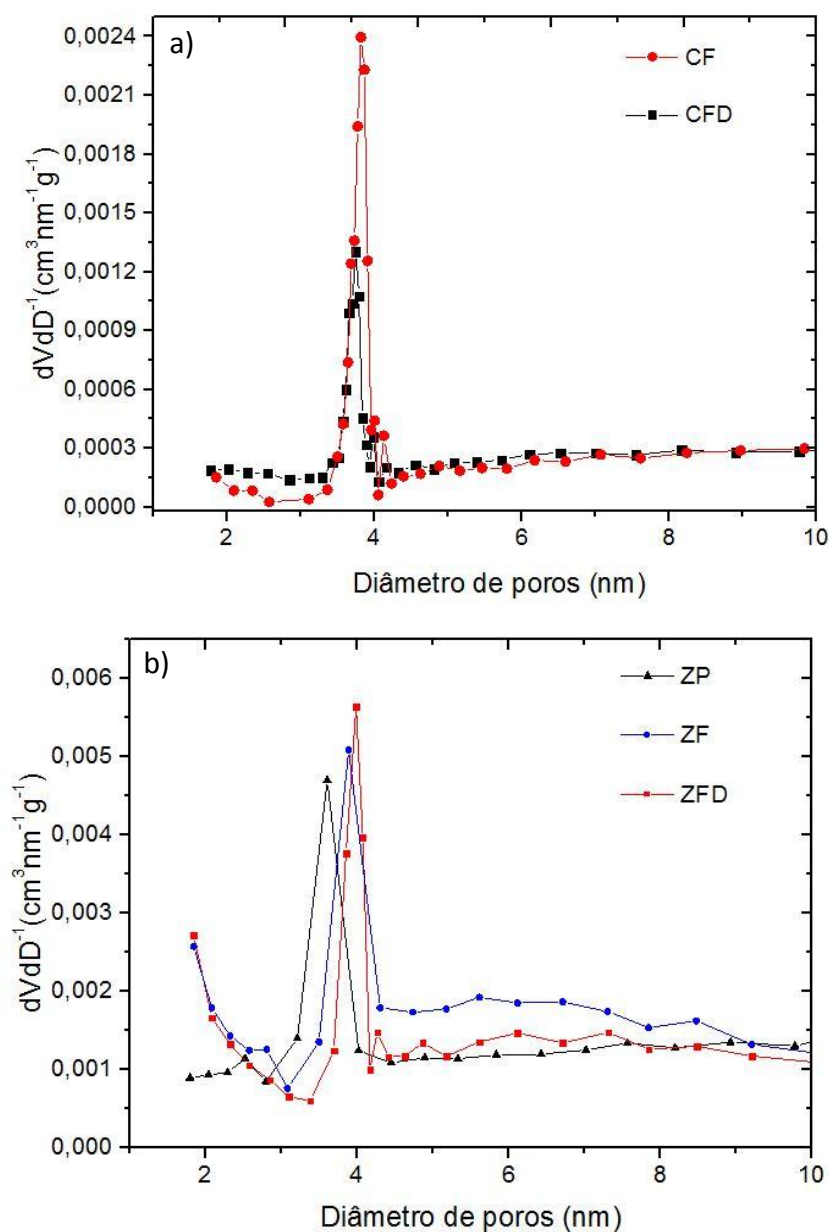
Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados das análises de área superficial (BET) e volume de poro (BJH) das cinzas e das zeólitas estudadas, e na Figura 4.4 são apresentadas as suas curvas de distribuição de tamanho de poros. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio encontram-se no Apêndice C.

Tabela 4.3: Valores de área superficial (BET) e volume de poro (BJH) das cinzas e das zeólitas.

Amostra	Área Superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro BJH ($\pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CP	$0,8 \pm 0,2$	< 0,01
CF	$3,9 \pm 0,3$	0,01
CFD	$3,5 \pm 0,3$	0,01
ZP	17 ± 2	0,06
ZF	40 ± 3	0,04
ZFD	35 ± 3	0,04

As amostras de zeólitas apresentaram valores de área superficial em torno de 10 a 20 vezes maiores que as cinzas, sendo essa mais uma confirmação de que houve a formação de zeólitas e de que esses materiais possuem melhores propriedades adsortivas que as cinzas. Essa mesma conclusão pode ser obtida ao verificar que o volume de mesoporos, embora não seja alto, aumenta em torno de 6 vezes para a zeólita ZP e em 4 vezes para as zeólitas ZF e ZFD.

Figura 4.4: Curva de distribuição de poros das a) cinzas e b) zeólitas.



Pelos valores apresentados na Tabela 4.3, espera-se que a zeólita ZF apresente melhores resultados nos ensaios de adsorção devido à maior área superficial, o que poderá ser observado na seção 4.3.

Pela Figura 4.4, verifica-se que tanto as zeólitas quanto as cinzas apresentam maior número de poros com diâmetro em torno de 4 nm, característica de sólidos mesoporosos. No entanto, como já foi evidenciado na Tabela 4.3, a quantidade de poros presente nas zeólitas é significativamente maior que nas cinzas. Para a cinza CP, não foi possível obter a curva de distribuição de poros em função da baixa área superficial.

Para os ensaios de adsorção que foram realizados nesse estudo, é importante ressaltar que, considerando as medidas aproximadas da estrutura molecular do corante violeta cristal, apresentadas na Figura 2.8, a orientação de maior dimensão da molécula tem 1,424 nm o que permite o acesso aos poros das zeólitas, que possuem maiores diâmetros.

De acordo com Auerbach *et al.* (2013), as zeólitas, de uma maneira geral, são caracterizadas por uma propriedade única que é a alta acessibilidade da superfície interna, que compõe mais de 98 % da área superficial total. Os autores também afirmam que zeólitas apresentam área superficial na ordem de 300 a 700 m² g⁻¹, tamanhos de poros que variam de 0,2 a 0,8 nm e volume de poros de 0,10 a 0,35 cm³ g⁻¹. Os valores de área superficial encontrados para as zeólitas sintetizadas nesse trabalho estão muito abaixo desses valores. No entanto, deve-se considerar que a taxa de conversão de cinzas em zeólitas fica na faixa de 30 a 77 % (FUNGARO *et al.*, 2005; PAPROCKI, 2009; CARDOSO *et al.*, 2015). Logo, as amostras de zeólitas analisadas continham certo teor de cinzas não convertidas em zeólitas, o que reduz a área superficial medida.

Através da Tabela 4.4 observa-se que os valores de área superficial encontrados nesse trabalho estão de acordo com os valores apresentados na literatura para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Tabela 4.4: Dados da literatura para área superficial de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Área superficial (m ² g ⁻¹)	Referência
17 – 40	esse estudo
24,7	Algoufi e Hammed (2014)
32,35 - 42,58	Biesek <i>et al.</i> (2013)
18 – 63	Cama <i>et al.</i> (2005)
30 – 34	Fungaro <i>et al.</i> (2005)
66,38	Izidoro (2008)
37,84 - 63,85	Scott <i>et al.</i> (2001)

4.1.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Nas análises de troca catiônica foram encontrados valores de 2,07; 2,36 e 2,85 meq NH₄⁺ g⁻¹ para as zeólitas ZP, ZF e ZFD, respectivamente. Pelos resultados obtidos, espera-se que a amostra ZFD apresente melhor desempenho nos ensaios de adsorção. No entanto, os dados descritos na seção 4.3 mostram que a amostra com melhor eficiência de adsorção é a ZF, sendo seguida pelas amostras ZFD e ZP, respectivamente.

A amostra ZP, que apresentou a formação de somente uma fase zeolítica (zeólita P) atingiu o menor valor de CTC, enquanto que os maiores valores foram alcançados pelas amostras ZF e ZFD, que possuem uma mistura de zeólitas do tipo P, X e sodalita. Esse comportamento indica que a presença de zeólita X e de zeólita sodalita aumenta a capacidade adsortiva dos materiais.

Devido à presença na amostra ZP de somente uma fase zeolítica, a zeólita P ou NaP1 (conforme o item 4.1.2), é possível calcular uma estimativa da conversão da reação de síntese pela comparação com o valor de CTC teórico da NaP1 de 4,6 meq g⁻¹ (item 2.2.2.5). Para obter resultados mais corretos, deve-se descontar a CTC da cinza utilizada na síntese. No entanto, como mostram os resultados obtidos por Paprocki (2009), as cinzas de carvão de leito pulverizado da Usina Termoelétrica Presidente Médici – UTPM de Candiota (cinza CP) têm CTC igual 0,03 meq g⁻¹.

Logo, em função do valor ser muito baixo, no presente estudo o valor da CTC da cinza CP foi negligenciado no cálculo de conversão. Assim, através da equação 2.1, estima-se que 45 % das cinzas de carvão CP foram convertidas em zeólita P na síntese da amostra ZP.

As capacidades de troca catiônica dos materiais sintetizados nesse estudo e o teor de zeólitas calculado para amostra ZP estão de acordo com valores encontrados por outros autores para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Paprocki (2009) produziu zeólitas de cinzas de carvão em diferentes condições de síntese e encontrou valores de CTC variando entre 1,9 a 3,9 meq NH_4^+ g^{-1} , com conversões de cinzas em zeólitas de 41 a 78 %. Moreno *et al.* (2001) sintetizaram zeólitas NaP1, a partir de duas cinzas de usinas de energia da Espanha, com CTC de 2,7 e 2,0 meq NH_4^+ g^{-1} , encontrando valores de conversão de cinzas em zeólitas de 65 e 45 %, respectivamente. Querol *et al.* (2001) obtiveram zeólitas com CTC variando de 1,6 a 2,6 meq NH_4^+ g^{-1} ; Ji *et al.* (2015) encontraram valor máximo de CTC para zeólitas obtidas a partir de cinzas de 2,79 meq NH_4^+ g^{-1} ; Scott *et al.* (2001) produziram zeólitas com alta CTC que alcançaram valores entre 3,06 e 4,02 meq NH_4^+ g^{-1} .

4.2 Estudos do efeito do pH na absorvância do corante Violeta Cristal

A Figura 4.5 apresenta os valores de absorvância medidos por espectrofotometria de UV-vis para as soluções que tiveram o pH ajustado, sendo que o pH de 6,4 representa a leitura da solução inicial, ou seja, a solução sem ajuste de pH. A Tabela 4.5 apresenta os valores da análise estatística de comparação entre os valores de pH testados.

Figura 4.5: Leituras de absorvância no espectrofotômetro UV-vis das soluções do corante violeta cristal com pH ajustado em diferentes valores, partindo de uma solução inicial (pH 6,4) de 5 mg L⁻¹.

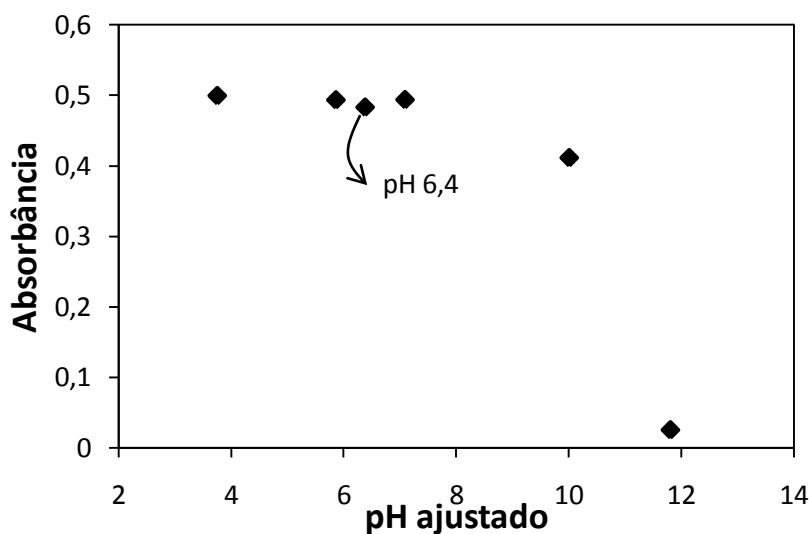
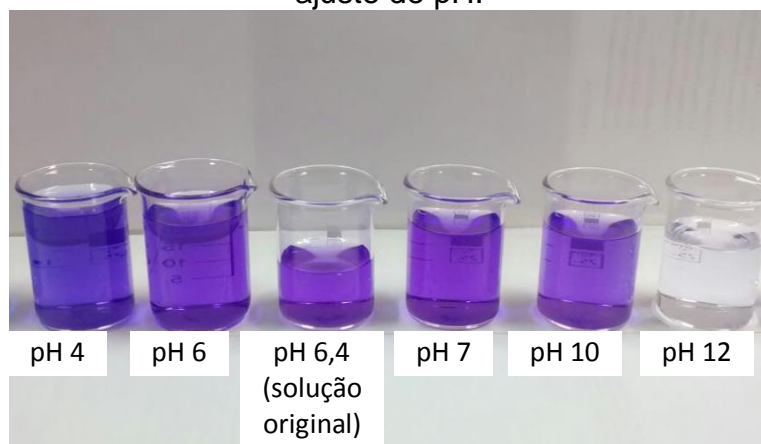


Tabela 4.5: Comparação estatística entre as absorvâncias da solução inicial e das soluções com pH ajustado.

pH	Absorvância ($\lambda=590$ nm)	Diferença estatística (%) com a solução de pH 6,4
3,8	0,500	-3
5,9	0,494	-2
6,4	0,483	-
7,1	0,494	-2
10,0	0,412	15
11,8	0,026	95

Verifica-se que não há diferença estatística, ao nível de significância de $\alpha=0,05$, entre as leituras das soluções de pH de 4 a 7, mas que para as soluções de pH 10 e 11,8 a redução da coloração da solução foi acentuada. Na Figura 4.6 pode-se observar a diferença de coloração que cada solução atingiu 3 horas após o ajuste de pH.

Figura 4.6: Soluções de violeta cristal, na concentração de 5 mg L^{-1} , 3 h após o ajuste de pH.



Ainda, uma solução de 5 mg L^{-1} foi ajustada em pH 11, e após 3 h, foi então acidificada até um valor próximo ao da solução inicial, com o objetivo de verificar se a solução acidificada recupera a coloração da solução original. A absorvância foi medida em todas as etapas e verificou-se que, a solução acidificada recuperou a coloração roxa e que não houve diferença estatística (considerando $\alpha=0,05$) em relação à absorvância da solução inicial. A Figura 4.7 mostra a alíquota de solução que foi alcalinizada e posteriormente acidificada, e a Tabela 4.6 apresenta a análise estatística.

Figura 4.7: Soluções de violeta cristal na concentração de 5 mg L^{-1} , sem ajuste de pH (esquerda), pH alcalino (meio) e solução alcalina posteriormente acidificada (direita).



Tabela 4.6: Comparação estatística entre as soluções do estudo de recuperação de coloração por acidificação.

Amostra	Absorbância ($\lambda=590$ nm)	Diferença estatística com a solução de pH 6,4 (%)
solução sem ajuste de pH pH = 6,4	0,500	-
solução alcalinizada pH = 11,3	0,084	83
solução alcalina posteriormente acidificada pH = 6,35	0,479	4

Dessa forma, determinou-se que após os ensaios de adsorção, o pH de todas as soluções devem ser ajustados a valores próximos aos das soluções iniciais, visto que o contato das soluções com as zeólitas eleva o pH a valores em torno de 11, devido ao excesso de sódio utilizado na síntese. Esse mesmo procedimento foi adotado em outros estudos presentes na literatura (BERTOLINI e FUNGARO, 2011; CARVALHO, 2010).

4.3 Ensaios de adsorção

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos de adsorção utilizando soluções de corante violeta cristal para as três zeólitas sintetizadas (ZP, ZF e ZFD).

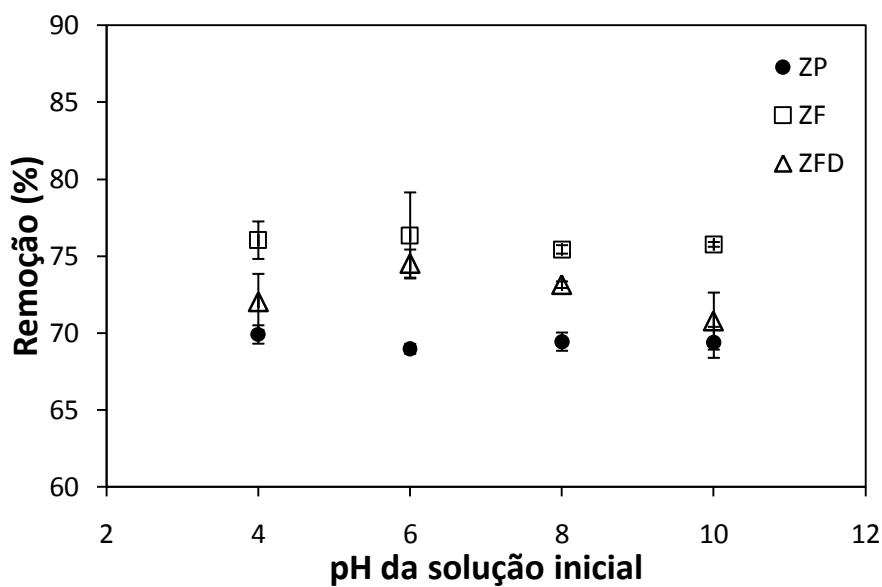
4.3.1 Estudo do efeito do pH

A Figura 4.8 apresenta os resultados dos ensaios de variação do pH das soluções iniciais de violeta cristal para as três zeólitas sintetizadas.

Um importante resultado a se destacar é que as zeólitas ZF e ZFD apresentaram eficiências de remoção maiores que os valores encontrados para a zeólita ZP. Esse comportamento também poderá ser observado nos demais estudos apresentados a seguir. Os resultados corroboram com os valores de área superficial apresentados na Tabela 4.3, lembrando que quanto maior a área superficial, mais

sítios de adsorção estão disponíveis e melhor é a eficiência de remoção do corante violeta cristal.

Figura 4.8: Remoção do corante violeta cristal em função do pH inicial para o processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Condições experimentais: $t=60$ min, $C_{ss}=10$ g L⁻¹, $C_{VC}=100$ mg L⁻¹, $V_0=100$ mL. Barras de erro: médias das duplicatas.



Através dos resultados mostrados na Figura 4.8, verifica-se que todos os adsorventes apresentam eficiência de remoção próximas, e que a variação do pH da solução inicial não apresentou influência significativa na remoção do poluente para nenhuma das zeólitas, visto que os valores de remoção não apresentam diferença estatística, ao nível de significância de $\alpha=0,05$. A Tabela 4.7 comprova essa afirmação através da análise estatística dos resultados de remoção de corante usando como ponto de referência os resultados da solução inicial de pH 6 (pH próximo ao do corante em solução aquosa).

Tabela 4.7: Comparação estatística entre os valores de remoção de corante obtidos do ensaio de variação de pH, usando como referência o ponto de solução inicial de pH 6.

pH da solução inicial	ZP		ZF		ZFD	
	Remoção (%)	Diferença estatística com a solução inicial de pH 6 (%)	Remoção (%)	Diferença estatística com a solução inicial de pH 6 (%)	Remoção (%)	Diferença estatística com a solução inicial de pH 6 (%)
4	70	1	76	0	72	3
6	69	-	76	-	75	-
8	69	1	75	1	73	2
10	69	1	76	1	71	5

Esse comportamento ocorre, provavelmente, em função do excesso de sódio presente nos sólidos adsorventes que eleva o pH a valores próximos a 11 imediatamente após o contato com as zeólitas. Dessa maneira, todos os ensaios de adsorção acabam ocorrendo em pH alcalino, independente do ajuste inicial. Buscando solucionar esse problema, pensou-se em ajustar o pH após o contato das soluções com as zeólitas, no entanto, para isso seria necessário um consumo exagerado de reagentes, o que não justifica o uso dessa prática. Assim, optou-se por não fazer ajuste de pH das soluções.

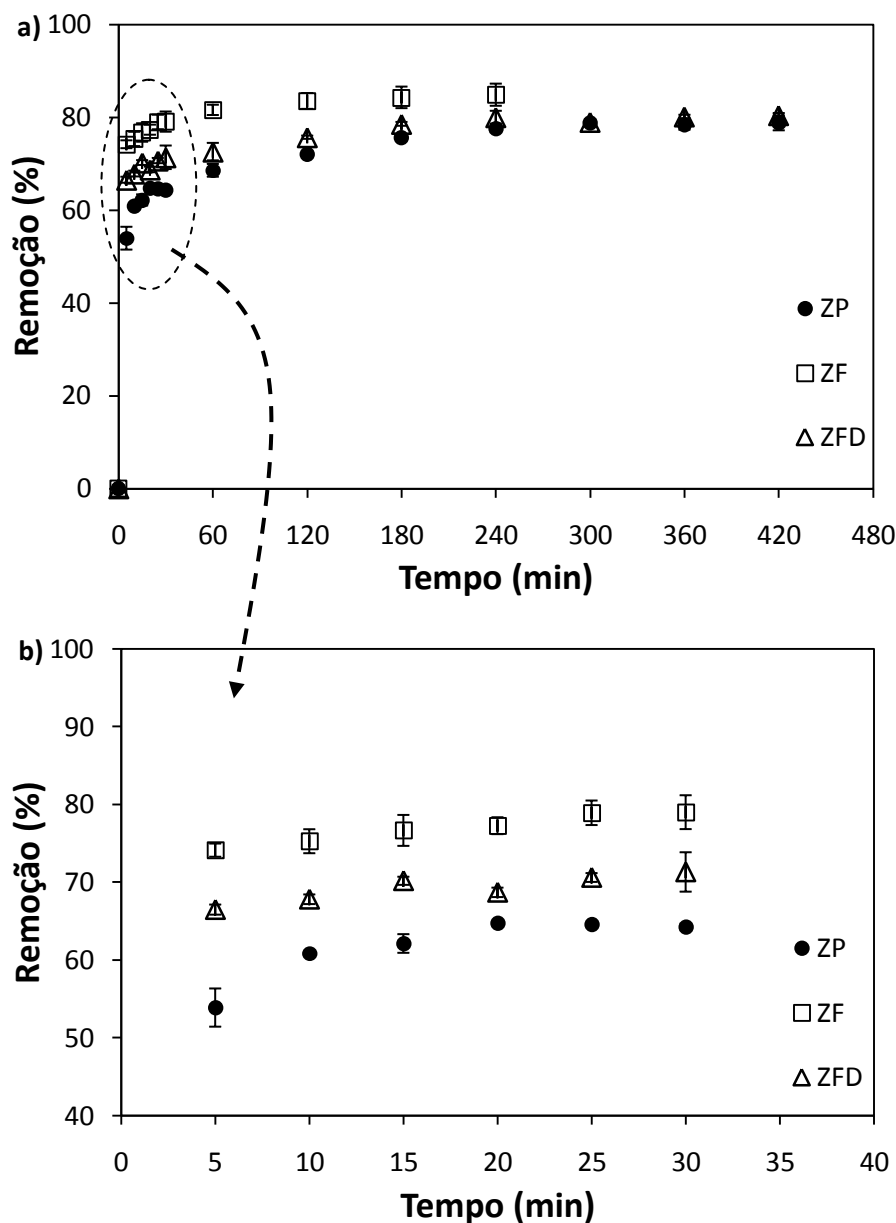
4.3.2 Estudo do efeito do tempo de contato

Na Figura 4.9 pode-se observar a influência do tempo de contato na remoção do corante violeta cristal de soluções aquosas. Neste experimento, observa-se que a zeólita ZF apresenta um melhor desempenho de remoção em relação às demais, atingindo o equilíbrio mais rapidamente. Assim, para esse adsorvente foram realizados ensaios somente até 240 min. O maior índice de remoção alcançado pela zeólita ZF foi de 85 %.

Os três materiais apresentaram rápida remoção do corante violeta cristal durante os primeiros 60 min de agitação. A cinética rápida provavelmente acontece em função da grande quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção

(relacionados ao desequilíbrio de cargas resultantes da baixa relação Si/Al das zeólitas obtidas) e pela facilidade das moléculas do corante em acessar os mesoporos dos adsorventes. Esse fenômeno é potencializado pela interação entre as cargas negativas do adsorvente e os grupos catiônicos do corante. Com o aumento do tempo de contato ocorre a redução dos sítios ativos disponíveis, reduzindo a taxa de adsorção gradativamente até o equilíbrio.

Figura 4.9: a) Remoção do corante violeta cristal em função do tempo de contato para o processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD; b) redução de escala para melhor visualização dos pontos iniciais. Condições experimentais: $C_{ss}= 10 \text{ g L}^{-1}$, $C_{vc}= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $V_0= 100 \text{ mL}$. Barras de erro: médias das duplicatas.



Para determinação do tempo de operação foi realizada, para cada zeólita, uma análise estatística comparando o valor de remoção do maior tempo testado com os pontos de tempos menores. Assim, utilizou-se como ponto de operação o menor tempo que não apresentou diferença estatística em relação ao maior tempo testado, considerando $\alpha=0,10$. O ponto de operação não precisa necessariamente ser um ponto em que o sistema já atingiu o equilíbrio, mas sim um ponto com alta remoção do poluente, o que justifica a escolha do nível de significância de 10 %. A análise estatística dos pontos do estudo de tempo encontra-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Estudo estatístico para determinação do tempo de contato nos ensaios de adsorção para os estudos de concentração de sólidos e estudos de isotermas. Os valores que não apresentam diferença estatística ($\alpha=0,05$) com o tempo máximo avaliado estão destacados com negrito.

Tempo de agitação (min)	ZP		ZFD		ZF	
	Remoção (%)	Diferença estatística com o ponto de 420 min (%)	Remoção (%)	Diferença estatística com o ponto de 420 min (%)	Remoção (%)	Diferença estatística com o ponto de 240 min (%)
60	68	13	73	10	82	4
120	72	9	76	6	83	2
180	76	4	79	2	84	1
240	78	2	80	1	85	-
300	79	0	79	2	-	-
360	78	0	80	0	-	-
420	79	-	80	-	-	-

Em 60 min a zeólita ZF apresentou 82 % de remoção do corante, valor esse que não apresenta diferença estatística com a remoção no tempo de 240 min (85 %), considerando o nível de significância de $\alpha=0,10$. Logo, o estudo da influência da concentração de sólidos foi realizado com 60 min de agitação. A mesma conclusão foi alcançada para a ZFD, que apresentou remoções de 73 e 80 % para os tempos de 60 min e 420 min, respectivamente.

A zeólita ZP apresentou diferença estatística (ao nível de significância de $\alpha=0,10$) entre os valores de remoção nos pontos de 60 min (68 %) e 420 min (79 %), entretanto, sendo a diferença um valor de 13 %, decidiu-se considerar o tempo de 60 min para as próximas etapas, visto que isso facilitaria na comparação do

desempenho dos materiais adsorventes e também na realização dos demais ensaios.

No que tange aos ensaios realizados para construção das isotermas de adsorção e ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, a fim de garantir que a condição de equilíbrio seja alcançada para todas as concentrações de corante analisadas, considerou-se como tempo de equilíbrio o terceiro ponto após a adsorção atingir valores de remoção que não apresentaram diferença estatística quando comparados ao último ponto testado, considerando $\alpha=0,05$. Assim, conforme os dados apresentados na Tabela 4.8, em 180 min para as zeólitas ZP e ZFD, e 60 min para a ZF os valores de remoção não apresentaram diferença estatística com os últimos pontos testados. Logo, para o estudo das isotermas, utilizou-se 240 min de agitação para a zeólita ZF e 360 min para as zeólitas ZP e ZFD. Os tempos de equilíbrio encontrados para as zeólitas sintetizadas nesse trabalho são semelhantes aos valores reportados por outros autores referentes a estudos de remoção de corante violeta cristal utilizando outros materiais adsorventes alternativos (SAEED *et al.*, 2009; AHMAD *et al.*, 2010; GANDHIMATHI *et al.*, 2012).

4.3.3 Estudo do efeito da concentração de sólidos adsorventes

Os estudos de concentração de sólidos adsorventes foram avaliados fixando o tempo de agitação em 60 min, sem ajuste inicial de pH. Os resultados observados encontram-se na Figura 4.10 e a Tabela 4.9 apresenta uma análise estatística conduzida de maneira semelhante à apresentada no item anterior.

Observa-se que para as três zeólitas utilizadas não há um aumento significativo na eficiência de remoção para concentrações acima de 15 g L^{-1} de sólido adsorvente, resultado que pode ser comprovado pela análise estatística que mostra que não há diferença significativa entre as três últimas concentrações testadas, considerando $\alpha=0,05$. Portanto, para os ensaios subsequentes fixou-se a concentração de sólidos no valor de 15 g L^{-1} .

Figura 4.10: Remoção do corante violeta cristal em função da concentração de sólidos adsorventes para o processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Condições experimentais: $t=60$ min, $C_{VC}=100$ mg L⁻¹, $V_0=100$ mL. Barras de erro: médias das duplicatas.

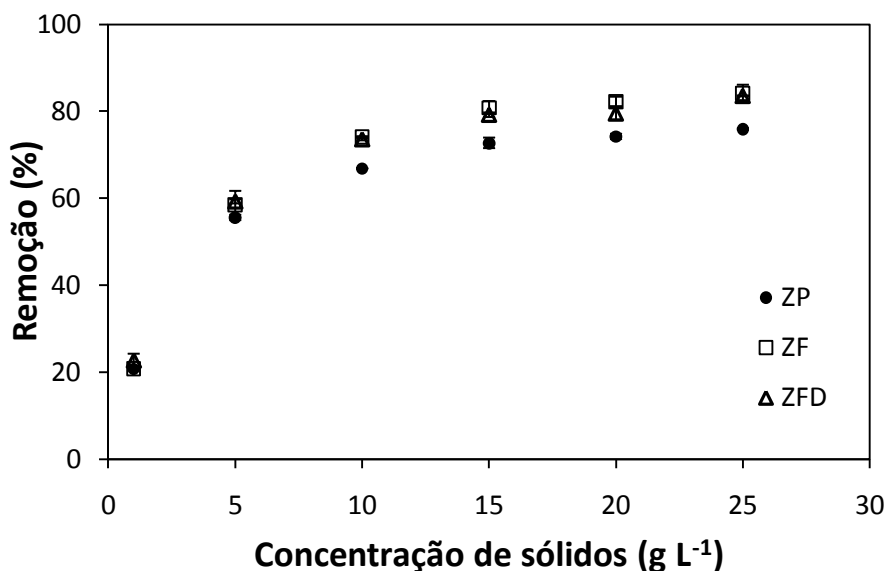


Tabela 4.9: Estudo estatístico para determinação da melhor concentração de sólidos para os ensaios de adsorção. Os valores que não apresentam diferença estatística, considerando o nível de significância de $\alpha=0,05$, com a concentração máxima avaliada estão destacados com negrito.

Concentração de sólidos (g L ⁻¹)	ZP		ZF		ZFD	
	Remoção (%)	Diferença estatística com o ponto de 25 g L ⁻¹ (%)	Remoção (%)	Diferença estatística com o ponto de 25 g L ⁻¹ (%)	Remoção (%)	Diferença estatística com o ponto de 25 g L ⁻¹ (%)
1	21	73	21	75	23	73
5	56	27	59	30	59	29
10	67	12	74	12	74	12
15	73	4	81	4	79	5
20	74	2	82	2	79	5
25	76	-	84	-	83	-

Em estudos de remoção do corante violeta cristal utilizando casca de arroz modificada com NaOH como adsorvente, Chakraborty *et al.* (2011) verificaram que a concentração ideal de sólido adsorvente foi de 10 g L⁻¹, alcançando 98,17 % de remoção nos ensaios realizados com concentração inicial de corante de 50 mg L⁻¹ durante 3 h de contato. Outros estudos encontrados na literatura (GANDHIMATHI *et*

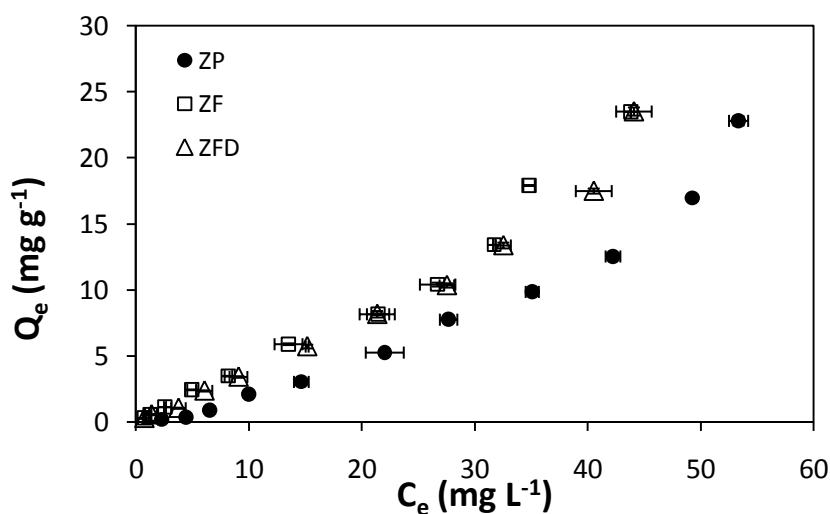
al., 2012; SAEED *et al.*, 2010) apresentaram valores aproximadamente 10 vezes menores, no entanto, a comparação direta dos resultados de remoção do corante em estudos que avaliam a concentração de adsorvente é dificultada quando a concentração inicial de corante não é a mesma.

Embora o valor avaliado nesse estudo seja maior que alguns valores reportados na literatura para outros adsorventes, a concentração de 15 g L^{-1} não se torna tão onerosa considerar-se que a matéria-prima utilizada na síntese das zeólitas é um resíduo gerado em abundância. No entanto, o estudo de processos regenerativos dos adsorventes ainda pode ser realizado e será objeto de trabalhos futuros.

4.3.4 Estudo das isotermas de adsorção

A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de variação da concentração de corante da solução inicial, através de um gráfico de isotermas que relaciona a capacidade de adsorção (Q_e) e a concentração da solução no equilíbrio (C_e) para cada zeólita.

Figura 4.11: Isotermas de remoção do corante violeta cristal via processo de adsorção com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Condições experimentais: $t=240 \text{ min}$ (ZF) e 360 min (ZP e ZFD), $C_{ss}=15 \text{ g L}^{-1}$, $V_0=100 \text{ mL}$, $C_{VC}=5 \text{ a } 400 \text{ mg L}^{-1}$.

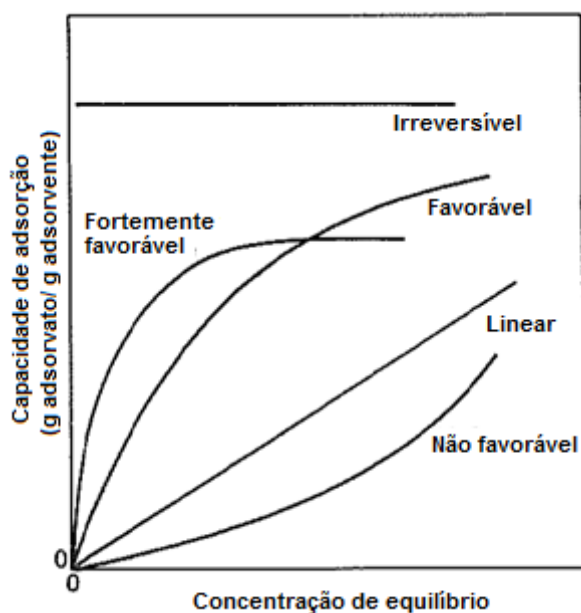


Percebe-se que o aumento da concentração da solução inicial provoca um aumento na capacidade de adsorção, de maneira irrestrita, para as três zeólitas.

Esse comportamento é observado em isotermas do tipo II e III, de acordo com a classificação da IUPAC. Contudo, pelo formato das curvas obtidas, que têm tendência a serem côncavas em relação ao eixo das abscissas, pode-se dizer que esses sistemas são classificados como isotermas do tipo III, que ocorrem quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte e a força de interação adsorvato/adsorvente é fraca.

Isotermas com curva côncava para cima são raras e chamadas de não favoráveis (Figura 4.12), pois decorrem de sistemas com baixa carga de poluente removido (McCABE *et al.*, 1993). Ainda assim, observou-se valores de remoção maiores que 80 %, mesmo quando a concentração da solução inicial foi de 400 mg L^{-1} , mostrando que o processo de adsorção de violeta cristal com as zeólitas sintetizadas nesse trabalho é eficiente.

Figura 4.12: Isotermas de adsorção (adaptado de McCABE *et al.*, 1993).



Pela classificação de Giles *et al.* (1960), as isotermas obtidas são do tipo S1, que indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta, fenômeno chamado adsorção cooperativa. Nesse tipo de sistema, as moléculas de soluto adsorvidas em monocamada são orientadas de modo que a nova superfície formada apresente alta atração com as demais moléculas de soluto em solução. De acordo com Oscik (1982), no caso das

isotermas do tipo S, a orientação das moléculas adsorvidas são verticais ou possivelmente inclinadas.

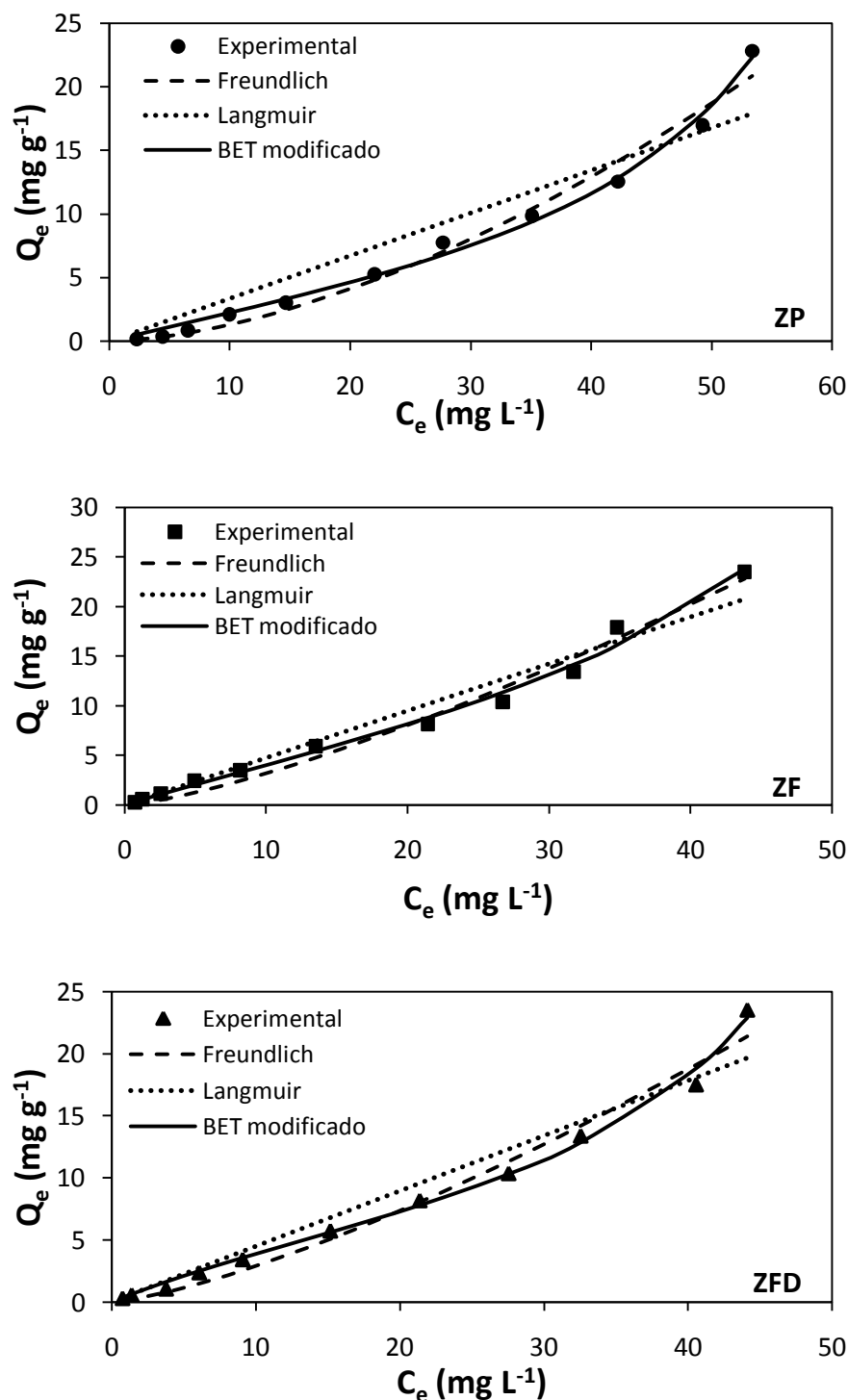
As curvas das isotermas de adsorção fornecem de maneira qualitativa informações sobre a interação do soluto em solução e o adsorvente. Para uma análise quantitativa do processo, há a necessidade de ajustar as curvas a modelos matemáticos e avaliar os valores dos parâmetros calculados (HARO, 2012).

Os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e BET modificado foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal com as zeólitas ZP, ZF e ZFD. Os valores estimados dos parâmetros dos modelos e os valores da análise estatística para a adsorção do corante violeta cristal em solução aquosa são apresentados na Tabela 4.10, e a comparação entre as curvas podem ser observada através da Figura 4.13.

Tabela 4.10: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e BET modificado, e análise estatística para a adsorção de corante violeta cristal em zeólitas de cinza de carvão.

Modelo	Parâmetro	Zeólita		
		ZP	ZF	ZFD
Langmuir	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	3627	3627	3627
	$K_S \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$9,30 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-4}$
	R^2	0,9170	0,9630	0,9585
	Desvio Padrão (s)	2,15	1,48	1,56
Freundlich	$K_f \text{ [(mg g}^{-1}\text{) (L mg}^{-1}\text{)}^{1/n}]$	0,03	0,15	0,13
	n	0,60	0,75	0,74
	R^2	0,9817	0,9823	0,9813
	Desvio Padrão (s)	1,01	1,02	1,05
BET modificado	k	0,013	0,012	0,016
	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	7,36	12,56	7,87
	c	2,31	2,44	3,80
	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	1,07	1,11	1,02
	R^2	0,9940	0,9906	0,9950
	Desvio Padrão (s)	0,58	0,75	0,54

Figura 4.13: Ajuste dos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e BET modificado aos dados experimentais de adsorção de corante violeta cristal pelas zeólitas ZP, ZF e ZFD.



Verifica-se pelas curvas da Figura 4.13 e pela análise do coeficiente de determinação R^2 que, embora o modelo de Langmuir tenha apresentado maiores desvios entre os valores preditos pela equação e os dados experimentais, não é

possível afirmar com segurança qual o melhor modelo, visto que as curvas das isotermas experimentais foram interrompidas antes de estarem estabilizadas. Pontos de maior concentração inicial de violeta cristal foram testados, no entanto verificou-se que em altas concentrações a solução de corante, quando em contato com as zeólitas, forma um sobrenadante espesso após agitação prolongada, comprometendo a quantificação da capacidade de adsorção nesses pontos.

Por esse motivo, um novo ensaio de concentração foi realizado a temperatura de 50 °C com o objetivo de aumentar a solubilidade do corante em solução aquosa, permitindo assim um aumento do intervalo de concentração avaliado. Visto que o formato das curvas das três zeólitas é semelhante, optou-se em seguir o estudo apenas com o material que apresentou melhores resultados, a zeólita ZF.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam as isotermas obtidas para a zeólita ZF e as curvas dos modelos ajustados aos dados experimentais. Os valores estimados dos parâmetros dos modelos e os valores da análise estatística são apresentados na Tabela 4.11.

Na Figura 4.14 é possível observar que o aumento da temperatura resulta em uma maior capacidade de adsorção. Esse comportamento é amplamente divulgado na literatura e pode ser explicado pelo aumento da mobilidade do corante em temperaturas mais altas, facilitando o acesso aos poros da zeólita (KAHN *et al.*, 2012; SHEN e GONDAL, 2013; WANG *et al.*, 2009; KUMAR e AHMAD, 2011).

Observando a curva experimental e as curvas preditas pelos modelos fica evidente que o modelo de Langmuir não se ajustou aos dados experimentais, o que também pode ser observado pelo baixo valor de $R^2 = 0,6982$, e pelo elevado valor de $q_{m\acute{a}x} = 3627 \text{ mg g}^{-1}$. Esse resultado já era esperado, uma vez que o modelo de Langmuir prevê a formação de apenas uma monocamada, comportamento que é caracterizado por isotermas com formação de um patamar devido à saturação do adsorvente e que não foi observado nos experimentos realizados nesse estudo.

Figura 4.14: Comparação entre as isotermas de adsorção do corante violeta cristal com a zeólita ZF nas temperaturas de 25 °C e 50 °C. Condições experimentais: $t = 240$ min, $C_{ss} = 15$ g L⁻¹, $V_0 = 100$ mL, $C_{VC} = 5$ a 400 mg L⁻¹ (25 °C) e 5 a 750 mg L⁻¹ (50 °C)

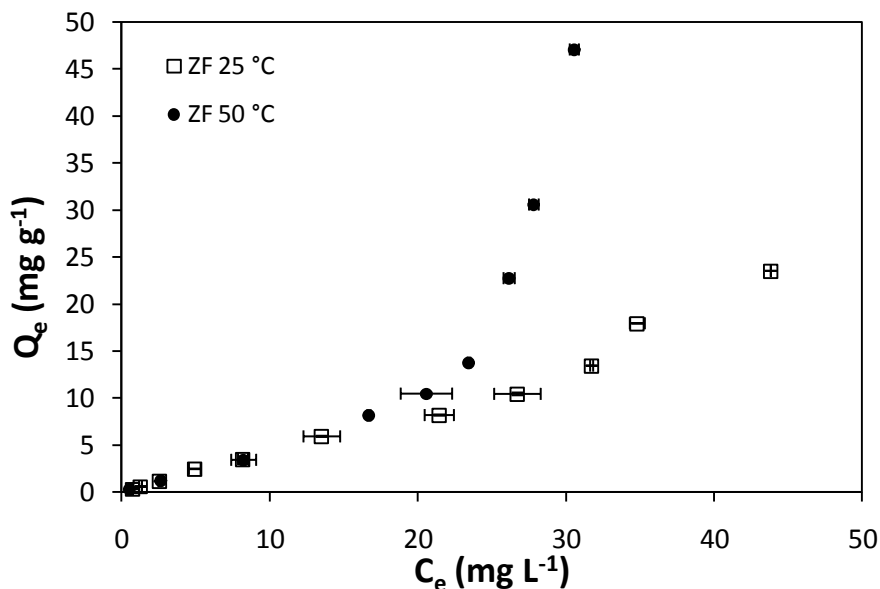
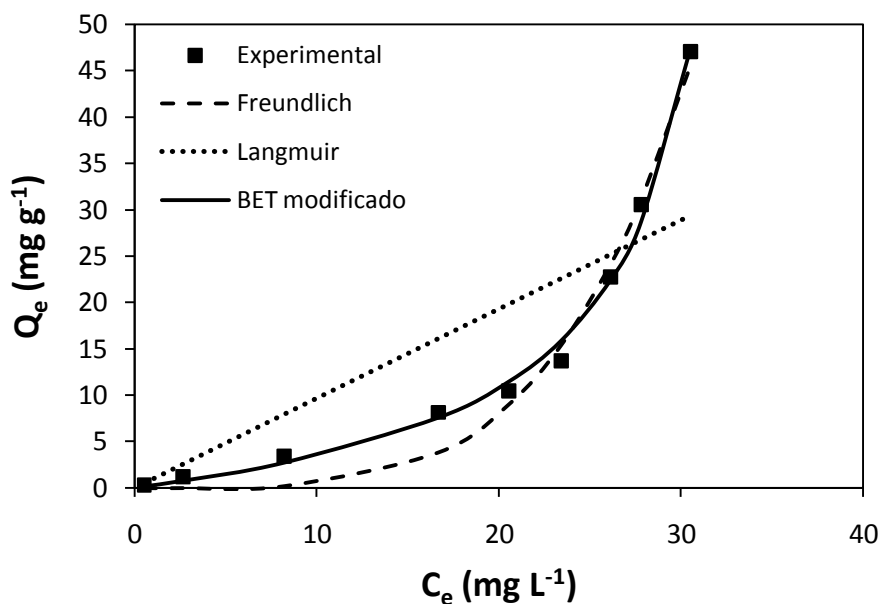


Figura 4.15: Ajuste dos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e BET modificado aos dados experimentais de adsorção de corante violeta cristal pela zeólita ZF à 50 °C.



Pela análise do $R^2 = 0,9797$, verifica-se que o modelo de Freundlich teve um bom ajuste aos dados experimentais, uma vez que esse modelo pressupõe formação de multicamadas e que não há limite para a capacidade de adsorção com o aumento de concentração do soluto, como observado pela curva experimental. No

entanto, pela Figura 4.15 observa-se que esse modelo se aplica melhor a concentrações mais altas. Valores menores de concentração levam a desvios maiores do modelo em relação aos dados experimentais, o que justifica o valor obtido de desvio padrão igual a 2,22. O valor de $n = 0,24$ encontrado indica adsorção não favorável, resultado que corrobora com a análise feita anteriormente em relação ao formato das curvas da Figura 4.12 e da classificação como isotermas tipo III.

Tabela 4.11: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e BET modificado, e análise estatística para a adsorção de corante violeta cristal pela zeólita ZF a 50 °C.

Langmuir		Freundlich		BET modificado	
$q_{máx}$	3627	K_f	$3,84 \times 10^{-5}$	k	0,046
				q_m	8,74
K_s	$2,68 \times 10^{-4}$	n	0,24	c	0,93
				K_L	0,60
R^2	0,6982	R^2	0,9797	R^2	0,9894
Desvio Padrão (s)	8,55	Desvio Padrão (s)	2,22	Desvio Padrão (s)	1,12

O parâmetro K_f da equação de Freundlich, de acordo com Zanella (2012), pode ser descrito como a capacidade de adsorção de um adsorvato em um determinado adsorvente quando a concentração de equilíbrio da solução (C_e) for igual a 1. Isso quer dizer que, na equação 2.6, para $C_e = 1$ o valor de $\log C_e$ será zero, logo equação de Freundlich torna-se $Q_e = K_f$. Contudo, a constante K_f pode ser usada para comparar a adsorção de diferentes adsorvatos em um mesmo adsorvente, ou a adsorção de um mesmo adsorvato em diferentes adsorventes, de modo a estabelecer qual sistema apresenta maior eficiência de adsorção.

O valor de K_f , resultado da aplicação do modelo de isoterma de Freundlich para a adsorção de corante violeta cristal na zeólita de cinzas de carvão ZF obtido nesse trabalho foi de $3,84 \times 10^{-5}$. O valor encontrado foi muito baixo devido à forma da isoterma (tipo III) e à falta de ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais na região de menores concentrações de equilíbrio.

Comparando os valores de n e K_f encontrados nesse trabalho com valores para adsorção de corante violeta cristal com outros tipos de adsorvente tem-se: Saeed *et al.* (2010) investigaram a remoção do corante com cascas de *grapefruit* e encontraram valores de $K_f = 3,14$ e $1/n = 0,446$; Bertolini e Fungaro (2011) obtiveram $n = 2,53$ e $K_f = 2,66$ utilizando zeólitas de cinzas pesadas de carvão; Malarvizhi e Ho (2010) encontraram para os estudos com carvão ativado em pH 5, 7 e 9 valores de $1/n$ iguais a 0,135, 0,141 e 0,151, e valores de K_f iguais a 10, 11 e 12,7, respectivamente. Com base nesses dados e considerando a relação de K_f com a eficiência dos processos de adsorção, verifica-se que o melhor desempenho se dá pelo processo de remoção de corante violeta cristal por carvão ativado apresentado por Malarvizhi e Ho (2010).

Através de todas as análises feitas em relação ao modelo de Freundlich, pode-se afirmar que essa equação não descreve de maneira significativa e quantitativa os dados experimentais desse trabalho.

O modelo de isotermas de BET modificado prevê a formação de um número finito de múltiplas camadas. Analisando-se a Figura 4.15, verifica-se que os dados experimentais são bem descritos por essa equação. Entre os modelos estudados, BET modificado apresentou o melhor valor de R^2 , igual a 0,9894, e o menor valor de desvio padrão, ficando em 1,12. O valor de q_m encontrado foi de $8,74 \text{ mg g}^{-1}$, que representa a capacidade de adsorção da primeira camada que recobre a superfície do adsorvente.

Segundo Brunauer *et al.* (1969), a constante k mede a força do campo de atração do adsorvente e apresenta sempre um valor menor que 1. Se o valor de $k = 1$ for considerado, o modelo BET modificado volta a ser o BET original que supõe um campo de força extremamente forte para o adsorvente, capaz de formar as infinitas camadas. O autor afirma também que para um mesmo sistema, a redução do valor de k está relacionada a um aumento na capacidade de adsorção na monocamada (q_m). O valor de k obtido nesse estudo foi de 0,046, indicando um baixo campo de força de atração entre adsorvato/adsorvente.

Conforme citado por Marbán (2016), quando o parâmetro c assume valores suficientemente altos (podendo corresponder a valores de K_L suficientemente

baixos) há o indício de que não houve a formação de multicamada, assim o modelo de isotermas de BET coincide com o modelo de Langmuir. No presente trabalho, o valor de c encontrado foi baixo e igual a 0,93, o que indica que se pode assumir a formação de multicamadas. Os valores de $c = 0,93$ e $K_L = 0,60$ resultam em $K_S = 0,56$, de acordo com a equação 2.8. A similaridade dos valores das constantes de equilíbrio da primeira e das demais camadas (K_S e K_L , respectivamente) indica que a força de interação adsorvato/adsorvente é fraca e da mesma ordem de grandeza da força coesiva das moléculas de corante.

De acordo com Gregg e Sing (1982), o parâmetro c da equação de BET está relacionado com o formato da isoterma que será obtida. Altos valores de c resultam em isotermas do tipo II. No entanto, conforme esse valor vai diminuindo a inflexão marcada pelo ponto B (associado ao preenchimento da primeira camada) gradualmente é reduzida até desaparecer quando $c = 2$. Para $c < 2$, mas ainda positivo, a equação de BET resulta em uma isoterma do tipo III. Segundo Brunauer *et al.* (1940), as isotermas tipo III ocorrem quando as forças entre o adsorvente e o adsorvato são pequenas o que resulta em menores valores do parâmetro c . O valor de c encontrado nesse trabalho está de acordo com o formato da curva experimental obtida.

Capítulo 5 – Considerações finais

Nesta seção é apresentado um balanço dos resultados de adsorção obtidos no trabalho, buscando destacar a potencial aplicação das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão em processos industriais. Para isso, considera-se a aplicação das condições operacionais em uma hipotética planta piloto.

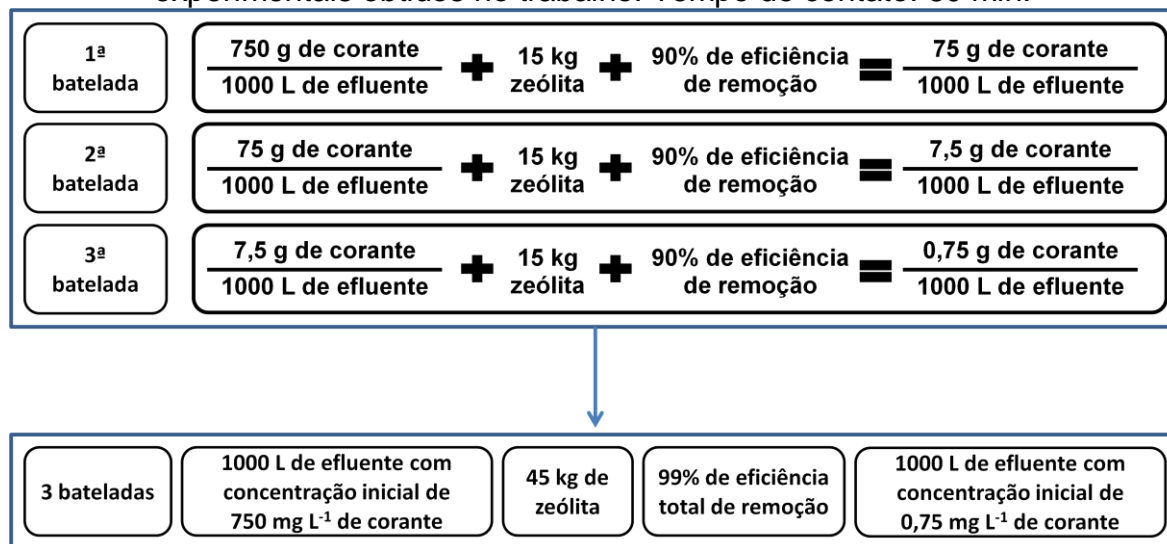
Fazendo a média dos resultados de remoção percentual obtidos no ensaio de isoterma a 50 °C para a amostra ZF encontra-se o valor de 90 %, considerado um índice satisfatório de eficiência. Em uma estação de tratamento de efluentes industriais, busca-se alcançar índices semelhantes e por esta razão tal referência foi estabelecida considerando um tratamento em batelada.

As outras condições adotadas foram: tempo de contato de 60 min (de acordo com resultados do item 4.3.2), concentração de sólidos adsorventes de 15 mg L⁻¹ (de acordo com resultados do item 4.3.3) e concentração inicial de corante violeta cristal no efluente de 750 mg L⁻¹ (maior concentração avaliada nos ensaios de isotermas). A Figura 4.16 apresenta um esquema ilustrativo do tratamento de efluentes proposto.

Com as condições operacionais definidas, estima-se que seria possível tratar 1000L de um efluente contaminado com 750 mg L⁻¹ de corante violeta cristal através de processos de adsorção realizados em três bateladas em série, utilizando 15 kg de zeólitas por batelada. A eficiência de remoção estimada seria de 90 % por batelada, o que forneceria ao final do processo 1000 L de um efluente com somente

0,75 mg L⁻¹ de concentração do corante. Assim, a eficiência total de remoção após as três bateladas seria de 99 %.

Figura 5.1: Esquema proposto para o tratamento de efluente contaminado com corante violeta cristal em três bateladas sequenciais com base nos resultados experimentais obtidos no trabalho. Tempo de contato: 60 min.



Ao final do processo de adsorção sugerem-se duas opções para os sólidos adsorventes utilizados: regeneração para reutilização ou disposição em Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).

Para que se possam utilizar processos de regeneração nas zeólitas de cinzas de carvão, fazem-se necessários diversos estudos de desempenho e viabilidade operacional e econômica. Entretanto, mesmo que a regeneração seja possível, os sólidos adsorventes regenerados têm um tempo de vida útil e, portanto, quando esgotado, eles devem ser enviados para um ARIP. Logo, assim como nos tratamentos convencionais de coagulação, floculação e sedimentação, ao final do processo há sempre um resíduo restante. No entanto, acredita-se que o volume de resíduos sólidos gerados nos processos de adsorção seja menor que o volume de lodo gerado em processos convencionais, em função dos lodos provenientes desses últimos terem como característica uma porcentagem de água igual ou superior a 80 % (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Ainda, avalia-se que os procedimentos de manuseio e armazenamento dos sólidos adsorventes sejam mais fáceis do que os necessários para lodos de tratamento de efluentes, por serem mais compactos e com menor umidade.

É importante também considerar que as zeólitas utilizadas nesse trabalho como sólidos adsorventes são obtidas através de um resíduo produzido em abundância nas usinas termoelétricas e que grande parte desse resíduo ainda não possui destino ambientalmente correto. Assim, as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão têm um grande potencial competitivo frente a outros materiais adsorventes e a outras técnicas de tratamento de efluentes utilizadas industrialmente.

Capítulo 6 – Conclusão e Sugestões

Os objetivos desse trabalho foram atingidos, uma vez que foi possível desenvolver zeólitas a baixo custo a partir de cinzas de carvão, um resíduo industrial produzido em abundância, e utilizá-las com êxito como material adsorvente no tratamento de soluções contaminadas com o corante violeta cristal.

Partindo de três diferentes cinzas de carvão (CP, CF e CFD), foram sintetizados, pelo método hidrotérmico, os materiais zeolíticos chamados nesse trabalho de ZP, ZF e ZFD.

Pelas análises de fluorescência de raios-X (FRX) verificou-se que os componentes majoritários das cinzas de carvão são os óxidos de silício e alumínio, o que justifica o seu uso como precursor para síntese de zeólitas. Nessa mesma análise observou-se através da comparação entre a composição das cinzas e dos materiais sintetizados que houve um aumento dos teores do cátion de compensação Na^+ , e também houve aumento nos valores de perda ao fogo a 1000 °C, o que comprova a formação de zeólitas.

Através das análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) pôde-se observar que a partir das cinzas CF e CFD foram obtidas zeólitas do tipo X, P e sodalita. Da síntese com a cinza CP foi obtida uma única fase zeolítica, a zeólita do tipo P. Em relação à área superficial medida pelo método BET com adsorção de nitrogênio foram encontrados valores de 17 ± 2 , 40 ± 3 e $35 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as zeólitas ZP, ZF e ZFD, respectivamente, com maior quantidade

de poros em torno de 4 nm para os três materiais. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) encontrados para os materiais sintetizados foram de 2,07 meq NH_4^+ g^{-1} para a zeólita ZP, 2,36 meq NH_4^+ g^{-1} para a zeólita ZF e 2,85 meq NH_4^+ g^{-1} para a zeólita ZFD.

Em relação aos ensaios de adsorção, os estudos mostraram que o ajuste do pH das soluções iniciais não apresentou influência na remoção de corante violeta cristal pelas zeólitas sintetizadas, uma vez que todos ensaios de adsorção ocorreram em pH alcalino em função do excesso de sódio presente nos sólidos adsorventes. Os estudos de tempo de adsorção e concentração de sólidos adsorventes apresentaram como melhor condição de processo os valores de 60 min e 15 g L^{-1} , respectivamente. Comparativamente, os resultados obtidos nos ensaios de adsorção mostraram que a zeólita ZF, proveniente da cinza de carvão de leito fluidizado, apresentou melhor eficiência, alcançando 85 % de remoção do corante violeta cristal no estudo do efeito do tempo de contato. Esse resultado já era esperado, uma vez que a amostra ZF apresentou a maior área superficial entre os materiais sintetizados.

Nos estudos de isoterma, definiu-se como tempo de equilíbrio os valores de 240 min de contato para a zeólita ZF e 360 min para as zeólitas ZP e ZFD. Embora as formas das curvas das isoterma obtidas tenham sido do tipo III, que indica adsorção não favorável, o valor de remoção para todos os pontos testados foram maiores que 80 %, indicando que o sistema de adsorção de violeta cristal com as zeólitas sintetizadas é eficiente. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e BET modificado foram ajustados aos dados experimentais de adsorção obtidos a 50 °C para a zeólita ZF. Pela análise gráfica e do coeficiente de determinação (R^2), e ainda fazendo a interpretação dos valores encontrados para os parâmetros de cada equação, concluiu-se que o modelo de BET modificado melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos pelo processo de adsorção de corante violeta cristal com a zeólita ZF sintetizada a partir da cinza de carvão de leito fluidizado (CF), com $R^2 = 0,9894$ e os valores dos parâmetros avaliados em $q_m = 8,74$, $k = 0,046$, $K_L = 0,60$ e $c = 0,93$.

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

-
- realizar ensaios de lixiviação para garantir que os adsorventes não estão liberando compostos prejudiciais ao meio ambiente;
 - verificar a possibilidade de lavar as zeólitas sintetizadas antes dos ensaios de adsorção, a fim de conseguir identificar a influência do pH nos resultados;
 - estudar processos de regeneração das zeólitas;
 - identificar outros poluentes que sejam facilmente removidos pelas zeólitas sintetizadas;
 - flocular ou imobilizar as zeólitas para realizar estudos de adsorção em processo contínuo, em colunas de leito fixo;
 - fazer estudos de viabilidade econômica.

Referências

ABIQUIM. Corantes e Pigmentos. Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/sobre-o-produto>>. Acesso em: 23 set. 2014.

AHMAD, R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 767–773, 2009.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 327–363, 2010.

ALGOUFI Y.T.; HAMEED, B.H. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 5–11, 2014.

AMGARTEN, D. R. *Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso*. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 2006.

ANDERSON, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. *J Amer. Chem. Soc.*, v. 68, p.686-691, 1946.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica, p. 136, Brasília, 2008.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous Materials*, B92, p. 263-274, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for major and minor elements in coal and coke by X-ray fluorescence. ASTM. D 4326-03. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

ATIKINS, P., PAULA, J. *Físico-Química*. Livros Técnicos e Científicos Editora, 6ª ed., Rio de Janeiro, 2004.

- ATUN, G.; HISARLI, G.; KURTOGLU, A. E.; AYAR, N. A comparison of basic dye adsorption onto zeolitic materials synthesized from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, p. 562–573, 2011.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc, New York, 2003.
- BANDURA, L.; FRANUS, M.; JOZEFACIUK, G.; FRANUS, W. Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel*, v. 147, p. 100-107, 2015.
- BEHIN, J.; BUKHARI, S. S.; DEHNAV, V.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Using Coal Fly Ash and Wastewater for Microwave Synthesis of LTA Zeolite. *Chem. Eng. Technol.*, v. 37, No. 9, p. 1532–1540, 2014.
- BELTRAME, L. T. C. *Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento*. Dissertação de mestrado, Engenharia Química – UFRN, Natal, RN, 2000.
- BERTOLINI, T. C. R. *Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio*. Dissertação de mestrado, IPEN-USP, São Paulo, SP, 2014.
- BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. *3rd International Workshop - Advances in Cleaner Production*, São Paulo, SP, 2011.
- BIESEKI, L.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Zeolite a synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. *Materials Research*, v.16, n. 1, p. 38-43, 2013.
- BINOTTO, R. B.; TEIXEIRA, E. C.; SANCHEZ, J. C. D.; MIGLIAVACCA, D.; NANNI, A. S. Environmental assessment: contamination of phreatic aquifer in areas impacted by waste from coal processing activities. *Fuel*, v. 79, p. 1547-1560, 2000.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62(7), p. 1723-1732, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- BRUNAUER, S.; SKALNY, J.; E. E. BODOR. Adsorption on Nonporous Solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 30, n. 4, 1969.
- BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. *Quim. Nova*, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.
- BRUNO, M. *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*. Dissertação de mestrado, IPEN – USP, São Paulo, SP, 2008.

- BUKHARI, S. S.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, v.140, p. 250-266, 2015
- CAMA, J.; AYORA, C.; QUEROL, X.; GANOR, J. Dissolution Kinetics of Synthetic Zeolite NaP1 and Its Implication to Zeolite Treatment of Contaminated Waters. *Environ. Sci. Technol.* v. 39, p. 4871-4877, 2005.
- 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*. Dissertação de mestrado, PGETEMA – PUC, Porto Alegre, RS, 2012.
- CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. *Fuel*, v. 139, p. 59-67, 2015.
- 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 Mestrado, IPEN - USP, São Paulo, SP, 2010.
- CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1533– 1541, 2011.
- ChemIDplus, Toxicology Data Network (TOXNET) Database 2015. Disponível em: < <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/name/startswith/ci%2042555> >. Acesso em: 25 set. 2015.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, DELMO. *Análise Instrumental*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2000.
- CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações e preparação de amostras*. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
- DEPOI, F. S. *Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas*. Dissertação de mestrado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2007.
- EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S.S. KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, v. 15, p. 65–73, 2009.
- ENGLERT, A. H.; SANTOS, C. C.; GOBBI, S. A.; RUBIO, J. Adsorbing flocs in expanded/fluidised bed reactors: A new basis for pollutants removal. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 918–924, 2006.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética. *Balanço Energético Nacional – Relatório Síntese ano base 2014*. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2015.

FÉRIS, L. A. *Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2001.

FÉRIS, L. A. *Caderno universitário 257*. Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), 2008.

FERRET, L. S. *Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso*. Tese de Doutorado, PPGEM - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

FERRET, L. S. Processo de obtenção de zeólitas e sílica. BR 10 2012 024759-3 A2 3.1. 28 de Outubro 2012. *Revista da Propriedade Industrial - Seção I*, n. 2283, p.83, 2014.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Revista CPC*, São Paulo, n. 7, p. 74-98, 2008-2009.

FREITAS, K. R. *Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil*. Dissertação de mestrado, Engenharia Química – UFSC, Florianópolis, SC, 2002.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. Editora LTC, 4ª ed. Rio de Janeiro, RJ, 2009.

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

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das operações unitária*. Editora Guanabara Dois, 2ª ed., Rio de Janeiro, RJ, 1982.

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, 955-959, 2009.

FUNGARO, D. A.; ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C. Uso de zeólita de cinzas de carvão organomodificada na remoção de Rodamina B de solução aquosa. *IV Congresso Brasileiro de carvão Mineral*, Gramado, RS, 2013.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. *Eclética química*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 31 – 35, 2005.

FURLAN, F. R. *Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*. Dissertação de mestrado, Engenharia Química – UFSC, Florianópolis, SC, 2008.

GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S.T.; SINDHU, V.; NIDHEESH, P.V. Single and tertiary system dye removal from aqueous solution using bottom ash: kinetic and isotherm studies. *Iranica Journal of Energy & Environment*, v. 1, p. 35-45, 2012.

- GAY, D. S. F. *Monitoramento morfológico do xerogel 3-(1,4-fenilenodiamina)propil/sílica obtido sob diferentes condições de síntese*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2005.
- 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 measurement of specific areas of solids. *Journal of Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.
- GOMES, G. M. F. *Estudo dos aspectos de processo envolvidos na transição da combustão com ar atmosférico para oxidação em leito fluidizado borbulhante*. Tese de doutorado, PPGE3M – UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press Inc, Londres, 1982.
- HARO, N. K. *Remoção de bisfenol-A por adsorção*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2013.
- HUANG, J.; HUANG, K.; LIU, S.; WANG, A.; YAN, C. Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 330, p. 55-61, 2008.
- IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.
- IYER, R.S.; SCOTT, J.A. Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 31, p. 217–228, 2001.
- IZIDORO, J. C. *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. Dissertação de mestrado, IPEN – USP, São Paulo, SP, 2008.
- IZIDORO, J. C. *Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão*. Tese de doutorado, IPEN – USP, São Paulo, SP, 2013.
- JI, X.; ZHANG, M.; WANG, Y.; SONG, Y.; KE, Y.; WANG, Y. Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 22, p. 1–7, 2015.
- KHAN, T. A.; DAHIYA, S.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, v. 69, p.58–66, 2012.
- KOLAY, P.K.; SINGH, D.N.; MURTI, M.V.R. Synthesis of zeolites from a lagoon ash. *Fuel*, v. 80, p.739-745, 2001.
- KUMAR, R.; AHMAD, R. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, v. 265, p. 112–118, 2011.
- LUZ, A. B. *Zeólitas: Propriedades e usos industriais*. Série Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1995.

- MALARVIZHI, R.; HO, Y. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. *Desalination*, v. 264, p. 97–101, 2010.
- MARBÁN, G. BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 467, p.170–179, 2016.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations Of Chemical Engineering*. McGraw-Hill Inc., 5th Ed., 1993.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. McGraw-Hill Inc., 4th Ed, New York, 2003.
- MIGNONI, M. L. *Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade*. Tese de doutorado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, p. 463-473, 2010.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, G.; KUMAR, K. Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 3688-3695, 2002
- MORENO, C. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004.
- MORENO, M.; QUEROL, X.; AYORA, C. Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 3526-3534, 2001.
- NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Inc. Lewis Publishers, Michigan, USA, 1992.
- OSCIK, J. *Adsorption*. Ellis Horwood Limited, England, 1982.
- PAPROCKI, A. *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina*. Dissertação de mestrado, PGETEMA – PUC, Porto Alegre, RS, 2009.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. *Chemical Engineer' Handbook.*, 6th ed., New York , McGraw-Hill, 1984.
- PASSOS, C. G. *Síntese, caracterização e propriedades adsorventes de sílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2007.
- PETKOWICZ, D. I. *Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise*. Dissertação de mestrado, PGCIMAT – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2009.

- PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *International Journal of Coal Geology*, v. 60, p. 57-72, 2004.
- QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: na overview. *Int. Journal of Coal Geology*, v. 50, p. 413-423, 2002.
- QUEROL, X.; UMANÑA, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J.; GARCIA-ROJOB, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel*, v.80, p. 857-865, 2001.
- REIS, D. C. N. S. P. *Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico*. FIOCRUZ, Monografia, Rio de Janeiro, RJ, 2013.
- ROHDE, G. M. Cinzas, a outra metade do carvão fóssil – nova estratégia para a termelétricidade. *IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral*, p. 40-54, Gramado, RS, 2013.
- ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N. I. W. *Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Aspectos Técnicos e Ambientais – Volume 1*. CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, RS, 2006.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Inc. John Wiley and Sons, New York, USA, 1984.
- SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 564–572, 2010.
- SCHEER, A. P. *Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação*. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2002.
- SHEN, K.; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*, In Press, Corrected Proof, 2013.
- SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARNUSUK, K.; THABUOT, M.; AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotech.*, v. 77, p. 63-69, 2011.
- SRINIVASAN, A.; GRUTZECK, M. W. The Adsorption of SO₂ by Zeolites Synthesized from Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 1464-1469, 1999.
- SOARES, A. G. *Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina*. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2001.
- SUZUKI, M. *Adsorption engineering*. Elsevier Science Publishing Company. Inc., New York, 1990.

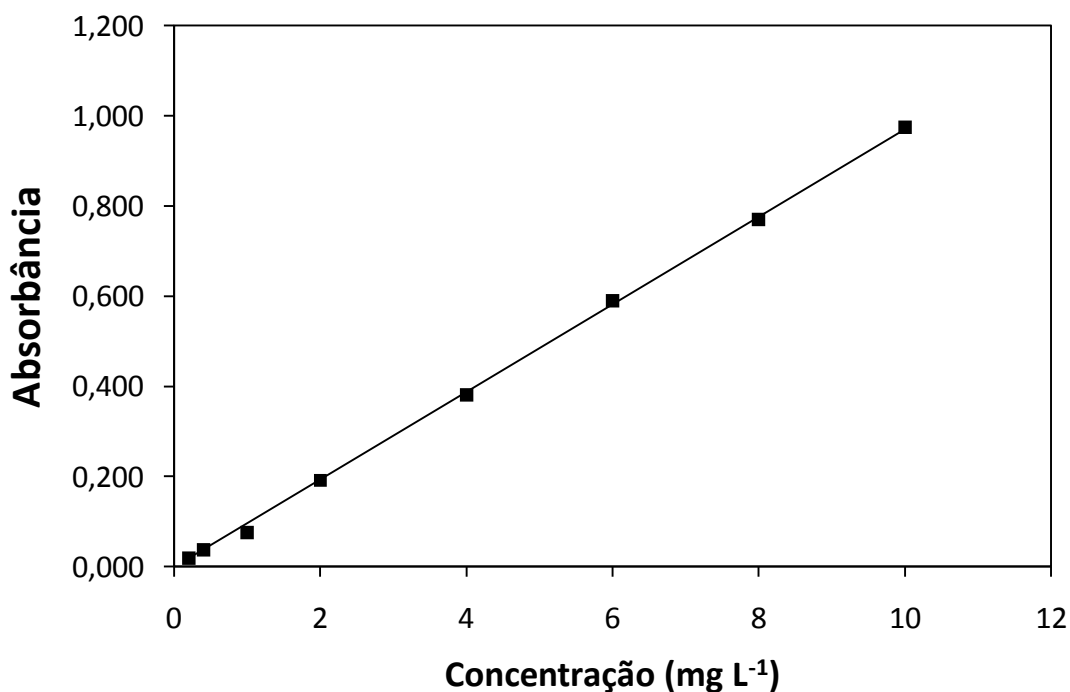
- TÓTH, J. ADSORPTION, *Theory, Modeling, and Analysis*. Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.
- WANG, S.; WU, H. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, B136, p. 482–501, 2006.
- WANG, C.; LI, J.; WANG, L.; SUN, X.; HUANG, J. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, p. 513-521, 2009.
- WDOWIN, M.; WIATROS-MOTYKA, M. M.; PANEK, R.; STEVENS, L. A.; FRANUS, W.; SNAPE, C. E. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel*, v. 128, p. 451–457, 2014.
- WEI, L.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; ZU, Z. Synthesis of highly selective zeolite topology molecular sieve for adsorption of benzene gas. *Solid State Sciences*, v. 16, p. 39-44, 2013.
- WERMUTH, T. B.; RODRÍGUEZ, A. L.; BERGMANN, C. P.; STRAATMANN, A. Descolorimento de efluente associado ao tingimento de ágatas contendo rodamina b com Diferentes combinações fotocatalíticas via processos oxidativos avançados (POA's). *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, v. 17, n. 2, p. 117-123, 2013.
- ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. *Quim. Nova*, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.
- ZANELLA, O. *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudos de ciclos de sorção/regeneração*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.
- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, p. 61-71, Agosto, 2001.

APÊNDICE A

Curva de calibração realizada no espectrofotômetro GENESYS 10S UV-Vis da marca Thermo Scientific para soluções aquosas de corante Violeta Cristal, cujo comprimento de onda de máxima absorbância é $\lambda = 590$ nm.

Equação obtida: $y = 0,097 x$
 $R^2 = 0,9993$

Figura A.1: Curva analítica para a quantificação de corante violeta cristal em solução aquosa por espectrofotometria no UV-VIS, no comprimento de onda de 590 nm. Equação obtida: $y = 0,097 x$; $R^2 = 0,9993$.



APÊNDICE B

Difratogramas das cinzas de carvão e das zeólitas sintetizadas, com marcação das fases cristalinas nos principais picos.

Figura A.2: Difratograma de raios-X da cinza CP.

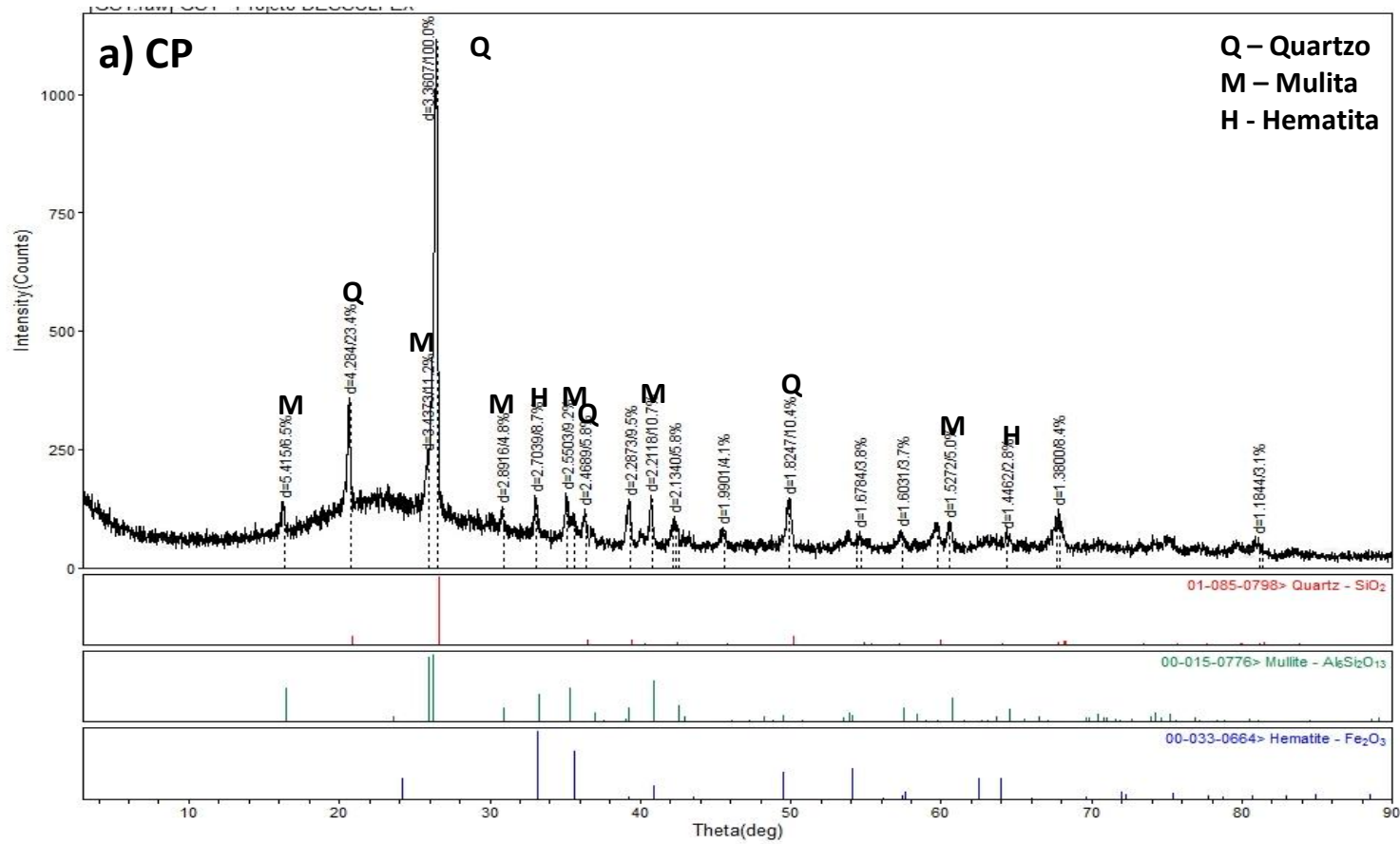


Figura A.3: Difratoograma de raios-X da cinza CF.

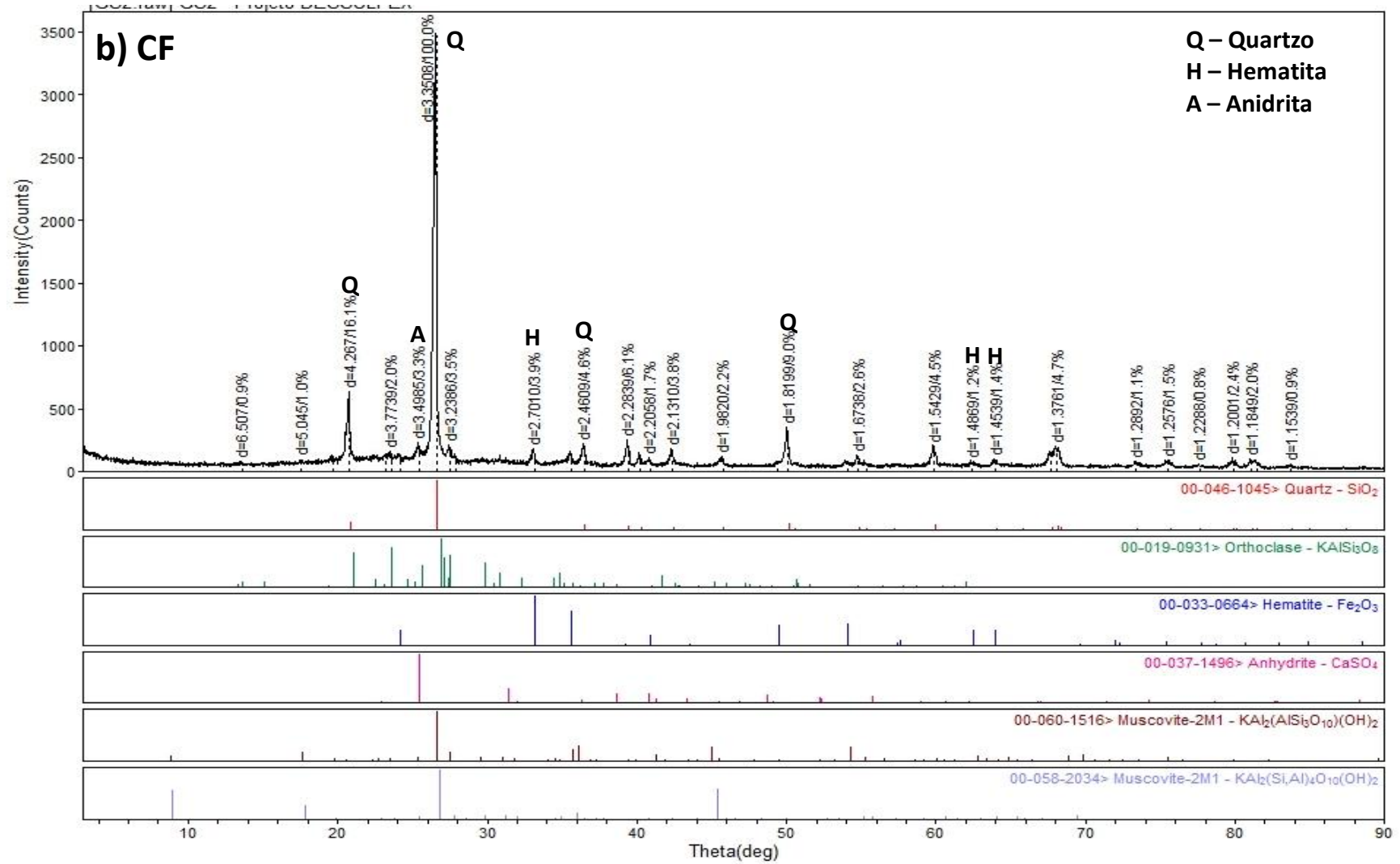


Figura A.4: Difratoograma de raios-X da cinza CFD.

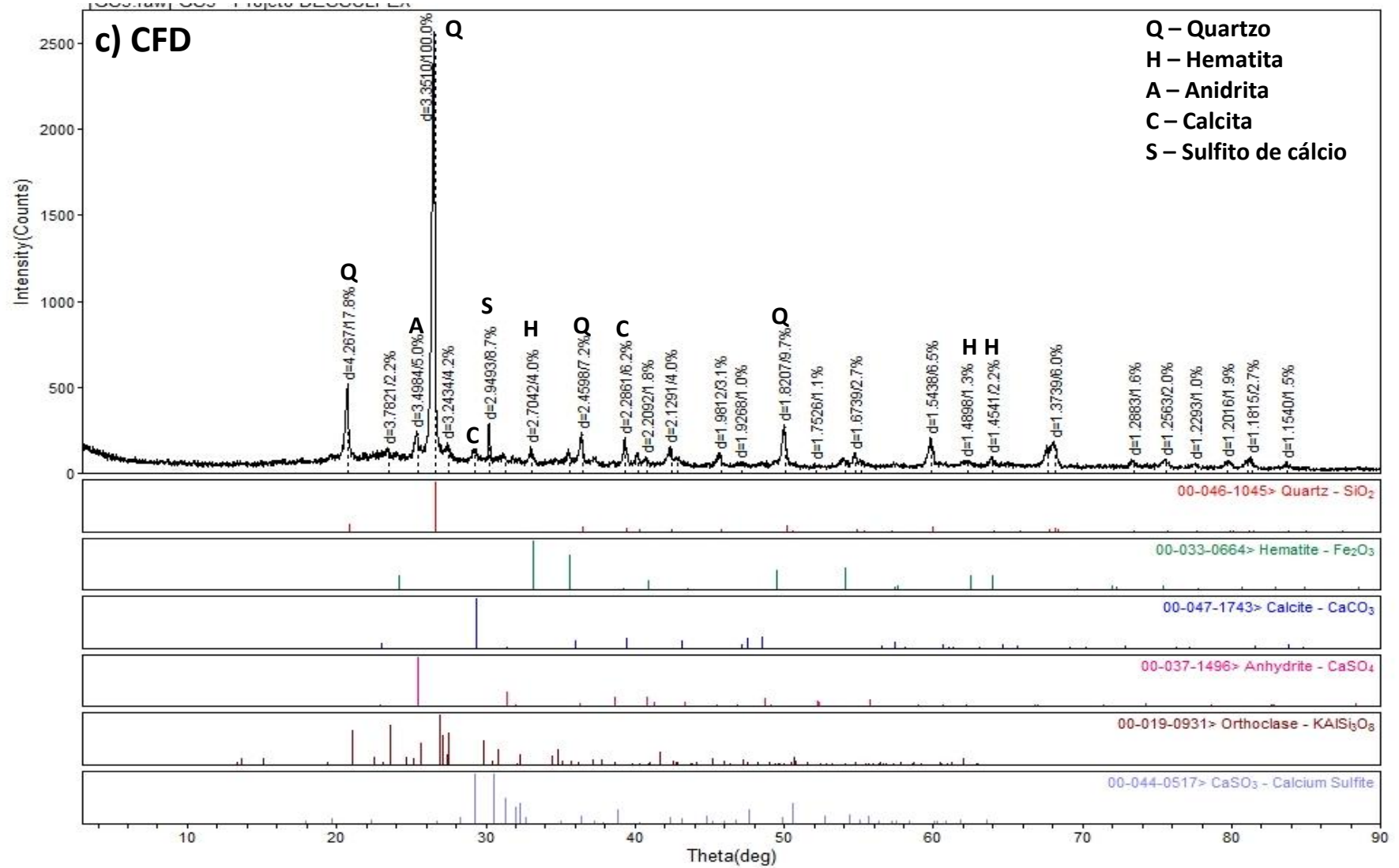


Figura A.5: Difratoograma de raios-X da zeólita ZP.

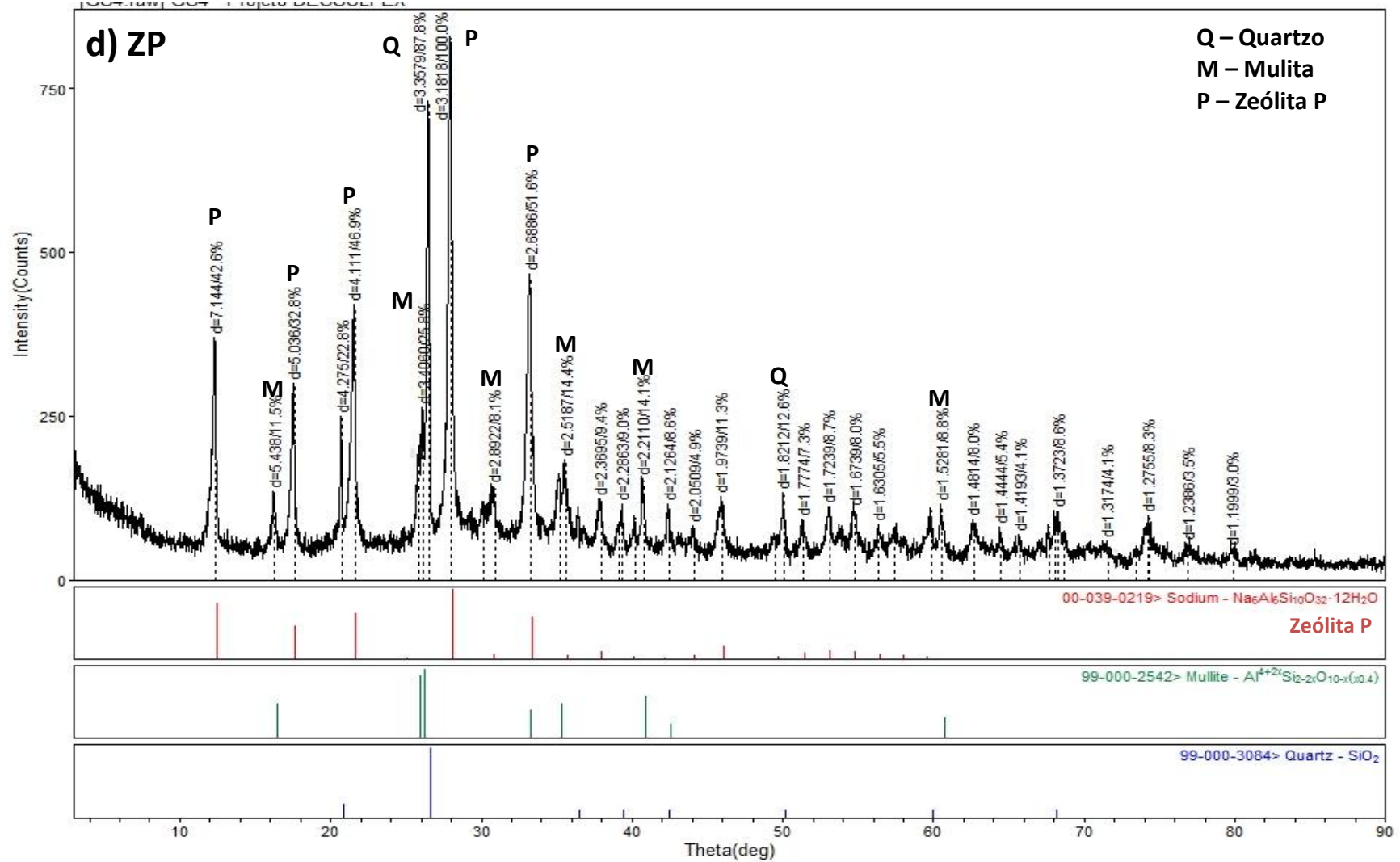


Figura A.6: Difratoograma de raios-X da zeólita ZF.

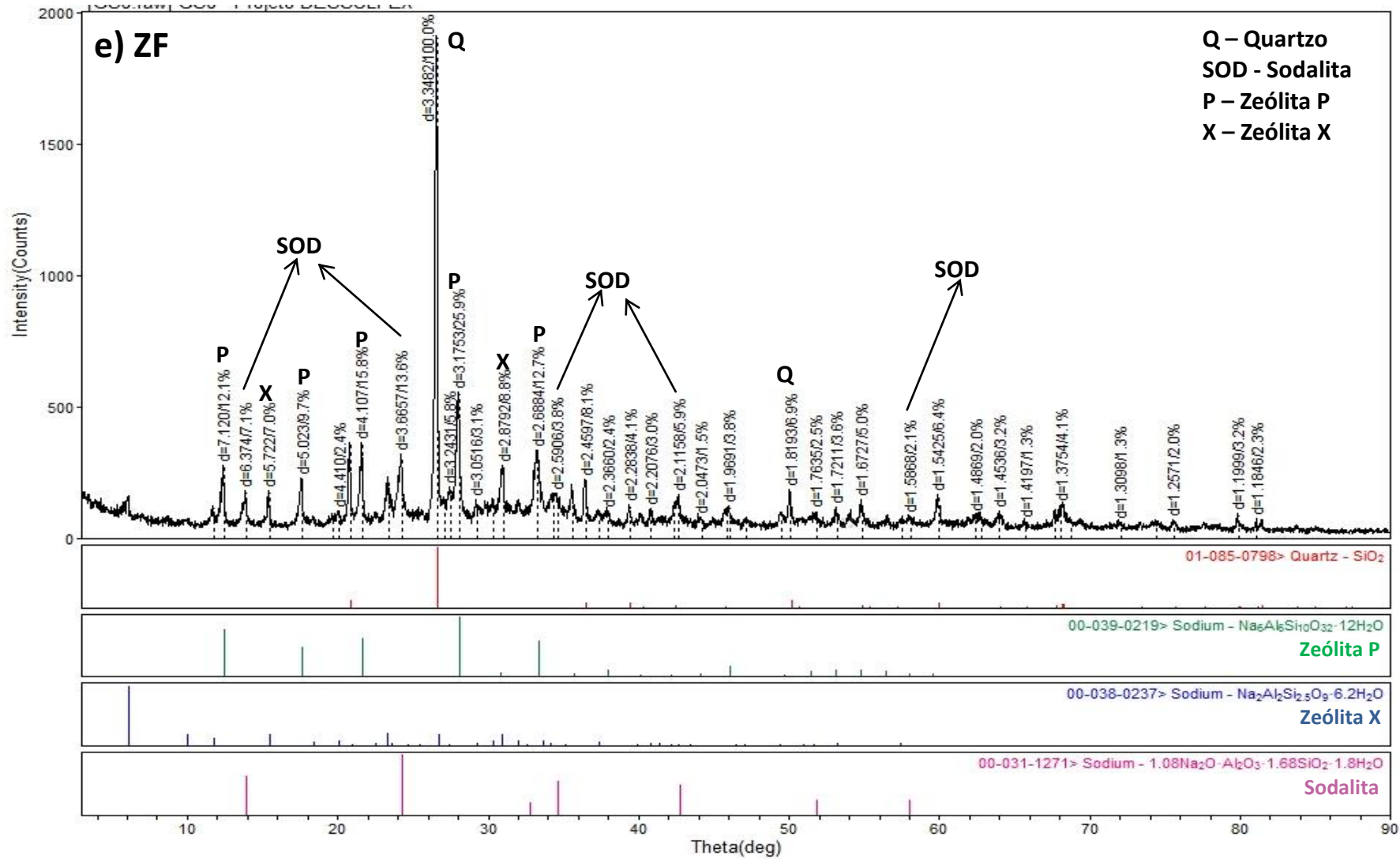
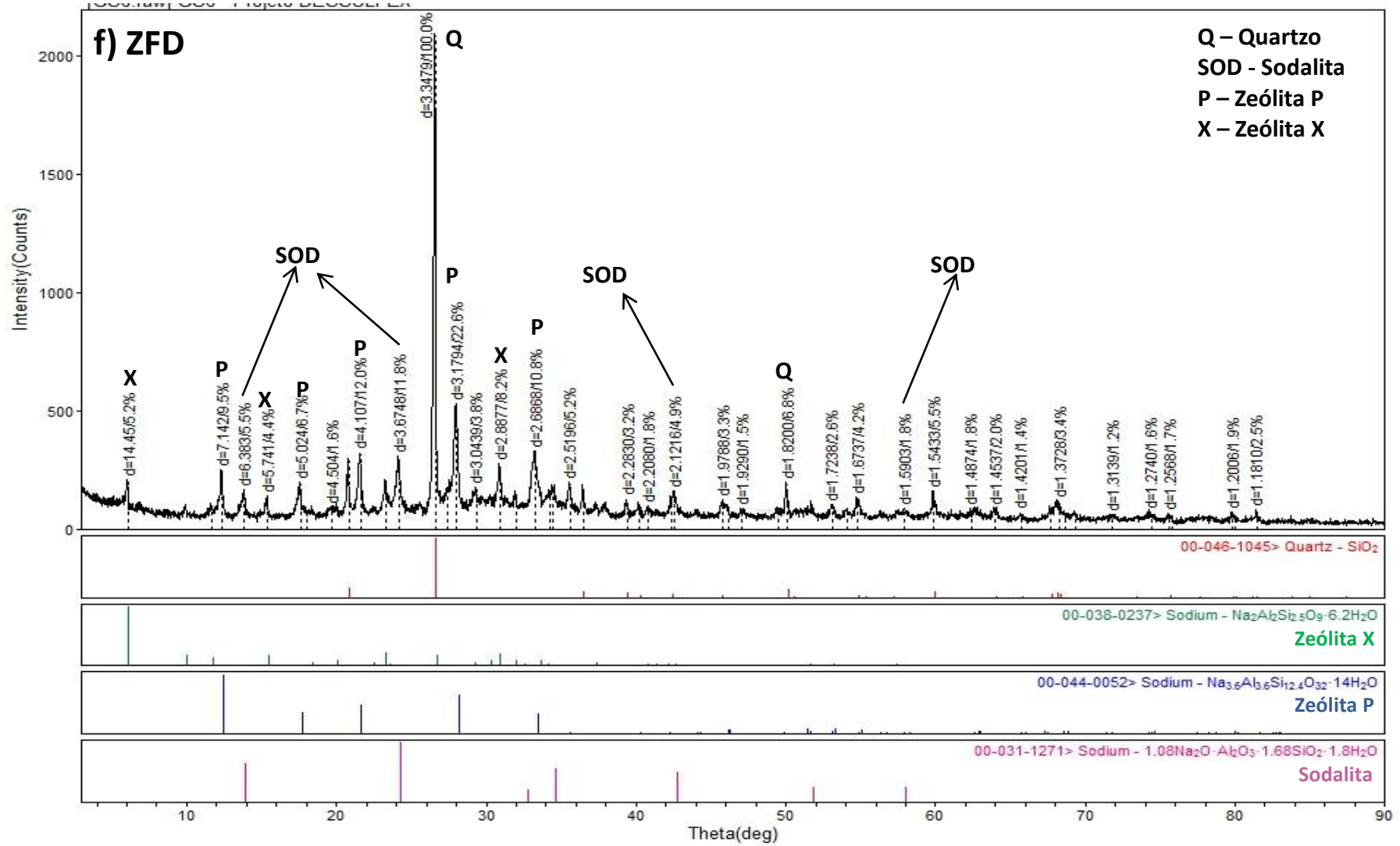


Figura A.7: Difratoograma de raios-X da zeólita ZFD.



APÊNDICE C

Isotermas de adsorção (ads) e dessorção (des) de nitrogênio, obtidas a 77 K, das cinzas CP, CF e CFD, e das zeólitas ZP, ZF e ZFD. Não foi possível obter a curva de dessorção da cinza CP, em função da baixa área superficial.

Figura A.8: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, à 77 K, das cinzas CF e CFD.

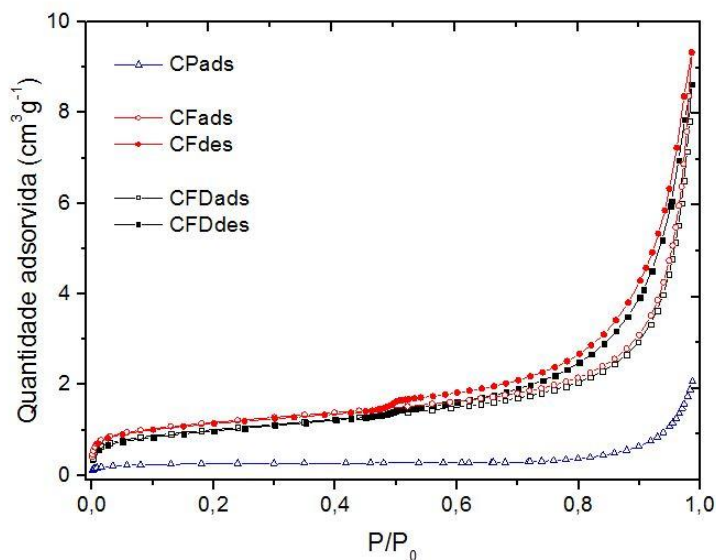


Figura A.9: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, à 77 K, das zeólitas ZP, ZF e ZFD.

