AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS SOBRE A ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 DE
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO**

PATRICIA CUNICO FERREIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Denise Alves Fungaro**

SÃO PAULO

2011

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS SOBRE A ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 DE
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO**

PATRICIA CUNICO FERREIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Denise Alves Fungaro**

SÃO PAULO

2011

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família e em especial, a minha mãe Mirtes e a meu amigo Felipe e minha orientadora Denise.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aqui de coração a todas as pessoas que de alguma forma foram importantes e essenciais para a realização desse trabalho.

À Dra. Denise Alves Fungaro pela orientação desse trabalho, paciência e, sobretudo pelos ensinamentos de vida, que hoje me tornam parte de quem eu sou.

À banca examinadora composta pela Dra. Mitiko Yamaura e pelo Dr. Augusto César.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por toda a infra-estrutura oferecida para a realização desse trabalho e de tantos outros tão importantes, assim como seus funcionários.

À Companhia Carbonífera do Cambuí Ltda. e Usina Termoelétrica de Figueira pela recepção e amostras de cinzas.

Ao Cnpq pelo apoio financeiro.

À Universidade Santa Cecília, em especial ao laboratório de Ecotoxicologia pelos ensaios lá realizados.

Ao Dr. Camilo Dias Seabra e Fernando Cortez por toda a colaboração.

À minha família por todo incentivo, respeito e compreensão. A minha mãe Mirtes por toda a dedicação, o meu irmão Renato e minha tia Elenize e a minha falecida Nona que nem por um minuto duvidou que eu conseguiria.

Em especial ao meu amigo Felipe Ebling por todo o incentivo, paciência, ajuda, cumplicidade, amizade e respeito que conquistamos e trilhamos juntos por todos esses anos. Pela compreensão em todos os momentos de aflição, sem ele esse trabalho certamente não seria realizado. A toda a sua família, Cida, Edson, Gisele e Alexandre por todos esses anos de apoio e recepção.

As amigas do CQMA, Viviane Soares, Renata Rodrigues, Camila Lange e Juliana Ikebe.

À minha grande amiga Carina Pitwak Magdalena, por toda a sua amizade, compreensão, companheirismo, paciência e apoio durante toda nossa jornada juntas e sua família, sua mãe Eliane e sua irmã Claudia por todo acolho e amizade.

As amigas Juliana Izidoro e Terezinha de Carvalho por toda a amizade e pelos grandes conselhos.

As amigas de toda vida, Nayara e Ana Carolina pelos momentos de descontração e de suporte, por sempre estarem lá.

Aos amigos Mario Spinelli, João Artur, Amanda Fernandes, Lucas Justo, Thaís Horta, Bianca Okuda por todas as palavras de apoio e de animo e pelos conselhos, em especial ao amigo Fábio Pusceddu pela ajuda e paciência.

Em especial a minha grande amiga Priscila Alves por todo amor e horas de conversa.

Aos amigos Luciano, Breny, Danilo Castro, Vanessa Matheus e Livia Rangel por todo apoio, compreensão, incentivo e pelos desabafos nos momentos difíceis.

Ao meu namorado Danillo Freitas pela paciência e companheirismo.

A Deus por me ajudar em mais essa etapa.

A todos que não aqui citados, mas ajudaram na realização desse trabalho.

Obrigada de coração!

“Para cada problema sempre há uma oportunidade interessante”

Benjamin Franklin

ESTUDOS SOBRE A ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO 5 DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO

Patricia Cunico Ferreira

RESUMO

Nesta dissertação foi estudada a zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão como um potencial adsorvente para a remoção de corante reativo preto 5 (RP5). Ensaio cinéticos e de equilíbrio foram realizados visando obter-se as melhores condições para a adsorção deste corante, e verificou-se a influência dos seguintes parâmetros: efeito do tempo de contato, concentração inicial do corante, dose do adsorvente, pH da solução aquosa, adição dos sais NaCl e Na₂SO₄ e temperatura. O tempo de equilíbrio foi alcançado após 420 min. Os dados de adsorção foram ajustados melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

Para o sistema corante/adsorvente foi aplicado o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, apresentando capacidade de adsorção máxima de 0,685 mg g⁻¹. Os dados experimentais mostraram uma alta porcentagem de remoção de 47,7 a 88,1% de RP5 sobre a zeólita. A alta porcentagem indicou que o material zeolítico apresenta potencial para ser usado como adsorvente na remoção de corantes azo reativo de indústrias têxteis.

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados e demonstraram que o processo de adsorção do RP5 sobre a zeólita é espontâneo e exotérmico. Os experimentos adicionando os sais foram realizados para uma melhor simulação das condições reais do efluente. Os resultados mostraram que o equilíbrio de adsorção do RP5 sobre a zeólita na presença de sais foram alcançados em um tempo menor e que quanto maior a concentração dos sais na solução, maior a capacidade de adsorção.

O resultado obtido na avaliação da toxicidade pelo microcrustáceo *Daphnia similis*, o tratamento de adsorção com zeólita se mostrou extremamente favorável5 reduzindo a carga tóxica e cor do efluente aquoso.

STUDIES ON THE ADSORPTION OF REACTIVE BLACK 5 DYE OF AQUEOUS SOLUTION USING ZEOLITE OF THE COAL ASHES

Patricia Cunico Ferreira

ABSTRACT

In this dissertation was studied the zeolite synthesized from coal fly ash as a potential adsorbent for the removal of reactive Black 5 dye (RP5). Equilibrium and kinetic experiments were conducted to obtain the best conditions for the adsorption of this dye, and observed the influence of the following parameters: effect of contact time, initial dye concentration, adsorbent dose, pH of the aqueous solution, addition of NaCl and Na₂SO₄ and temperature. The equilibrium time was reached after 420 min. The adsorption data were fitted better by a pseudo-second-order.

For the dye / adsorbent system was applied to the model of Langmuir adsorption isotherm, with maximum adsorption capacity of 0.685 mg g⁻¹. The experimental data showed a high percentage of removal from 47.7 to 88.1% of RP5 on the zeolite. The high percentage indicates that the zeolitic material has a potential to be used as adsorbent in the removal of azo dye reactive textile industries.

The thermodynamic parameters were evaluated and showed that the adsorption process of RP5 on the zeolite is spontaneous and exothermic. The experiments were performed by adding salts to better simulate actual conditions in the effluent. The results showed that the adsorption equilibrium of reactive black 5 on the zeolite in the presence of salts were achieved in a shorter time and that the higher the concentration of salts in solution, the higher the adsorption capacity.

The result obtained in the evaluation of toxicity by microcrustacean *Daphnia similis* treatment with zeolit adsorption was extremely favorable, reducing the toxic load of waste water and color.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	7
3 REVISÃO DA LITERATURA	8
3.1 Corantes têxteis	8
3.1.1 Constituição química dos corantes	10
3.1.2 Classificação do corante por estrutura – Corantes Reativos	12
3.2 Água na indústria têxtil	13
3.3 Produtos químicos auxiliares na indústria têxtil	16
3.4 Toxicologia dos corantes	16
3.4.1 Toxicidade aguda	18
3.4.2 Mutagenicidade e carcinogenicidade	19
3.5 Efluentes têxteis	20
3.5.1 Processos de tratamento de efluentes têxteis	20
3.5.2 Processos de adsorção	21
3.6 Cinzas de carvão	25
3.6.1 Composição básica das cinzas leves de carvão	29
3.7 Zeólitas	31
3.8 Síntese hidrotérmica	34
3.9 Corante Reativo Preto 5	36
3.10 Modelos cinéticos	41
3.10.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	42
3.10.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem	43
3.10.3 Modelo de difusão intrapartícula	44

3.11 Isoterma de adsorção	45
3.11.1 Isoterma de Langmuir	49
3.11.2 Isoterma de Freundlich	51
3.11.3 Teste não linear do Qui-quadrado para avaliação dos modelos das isotermas	51
3.12 Termodinâmica de adsorção	52
3.13 Dessorção	54
3.14 Ecotoxicologia	54
3.14.1 Teste de toxicidade	57
3.14.2 Organismos-teste	59
3.14.3 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> (Crustácea, Cladocera)	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 Área de amostragem	65
4.2 Amostras de cinzas de carvão	66
4.3 Materiais utilizados	66
4.4 Síntese da zeólita a partir das cinzas de carvão	67
4.5 Estudos sobre a remoção da cor	68
4.6 Estabilidade do corante com o tempo	69
4.7 Parâmetros que influenciam a adsorção	70
4.7.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante	70
4.7.2 Influência da variação da dose da zeólita	70
4.7.3 Influência da temperatura	70
4.7.4 Influência da adição de sal	71
4.8 Estudos de dessorção	71
4.9 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	72
4.9.1 Cultivo e manutenção de <i>Daphnia similis</i>	73

4.9.2 Teste de sensibilidade	74
4.9.3 Preparo das amostras	75
4.9.4 Teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	75
4.9.5 Determinação da Concentração Efetiva Mediana CE(I) ₅₀	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1 Estudo com o corante	79
5.1.1 Espectro de varredura	79
5.1.2 Curva de calibração	80
5.2 Estudos cinéticos	81
5.2.1 Influência do tempo de agitação	81
5.2.2 Modelagem cinética	82
5.3 Estabilidade do corante com o tempo	85
5.4 Isotermas de adsorção	86
5.5 Parâmetros que influenciam a adsorção	91
5.5.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante	91
5.5.2 Influência da variação da dose da zeólita	93
5.5.3 Influência da temperatura	94
5.5.4 Influência da presença de sais no processo de adsorção	95
5.5.4.1 Efeito do tempo de agitação	95
5.5.4.2 Modelagem cinética	96
5.5.4.3 Isotermas de adsorção	101
5.6 Estudos de dessorção	106
5.7 Estudos de adsorção com as cinzas de carvão	108
5.7.1 Estudos cinéticos - efeito do tempo de agitação	108
5.7.2 Isotermas de adsorção	110

5.8 Teste não linear do Qui-quadrado	112
5.9 Avaliação da toxicidade aguda com o microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	113
5.9.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante	113
5.9.2 Avaliação da toxicidade aguda após tratamento com zeólita	114
5.9.3 Avaliação da toxicidade aguda pós tratamento com cinza de carvão	118
6 CONCLUSÕES	119
APÊNDICE	122
ANEXOS	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Limites de tolerância da água para utilização nos processos têxteis	14
TABELA 2 - Consumo de água por setor de atividade	15
TABELA 3 Parâmetros de efluentes por setor da indústria têxtil	15
TABELA 4 - Parâmetros de efluentes por setor da indústria têxtil	26
TABELA 5 - Características gerais do RP5	36
TABELA 6 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre a ZC6	84
TABELA 7 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RP5 sobre ZC6	89
TABELA 8 - Comparação da capacidade de adsorção do RP5 em vários adsorventes	90
TABELA 9 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RP5 sobre ZC6	94
TABELA 10 - Tempo de equilíbrio na presença dos sais	96
TABELA 11 – Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre ZC6 na presença de NaCl	99
TABELA 12 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre ZC6 na presença de Na ₂ SO ₄	100
TABELA 13 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para o RP5 sobre a ZC6 adicionando-se NaCl e Na ₂ SO ₄	104
TABELA 14 - Dessorção do corante RP5 sobre adsorvente saturado	107
TABELA 15 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre a CC6	110

TABELA 16 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para RP5 sobre a cinzas de carvão	112
TABELA 17 - Comparação entre o teste do Qui-quadrado (X^2) e o coeficiente de correlação (R) dos sistemas RP5/ZC6 e RP5/CC6	113
TABELA 18 – Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> utilizando amostra bruta diluída sem ajuste de pH	114
TABELA 19 - Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> com amostra do corante RP5 após tratamento com zeólita	115
TABELA 20 - Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> com amostra do corante RP5 após tratamento com zeólita sem ajuste de pH	115
TABELA 21 - Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> com amostra do corante RP5 após tratamento com cinza	117

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante	11
FIGURA 2 - Localização das principais jazidas de carvão	26
FIGURA 3 - Disposição inadequada das cinzas de carvão no meio ambiente	28
FIGURA 4 - Cinzas de carvão em Figueira – PR	30
FIGURA 5 - Estrutura de uma zeólita (a), átomos de oxigênio e alumínio (b), representação simplificada (c)	33
FIGURA 6 -Estrutura molecular do RP5	37
FIGURA 7 - Isotermas de adsorção	47
FIGURA 8 -Classificação de isotermas de adsorção	48
FIGURA 9 – <i>Daphnia similis</i>	61
FIGURA 10 - Usina Termelétrica de Figueira	65
FIGURA 11 - Localização da usina termelétrica de Figueira- PR	65
FIGURA 12 - Duas vistas do filtro ciclone presente na usina termelétrica de Figueira- PR	66
FIGURA 13 - Material zeolítico de cinzas de carvão	68
FIGURA 14 - Cultivos de <i>Daphnia similis</i> mantidos em câmara de germinação	73
FIGURA 15 - Testes de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	76

FIGURA 16 - Diluição de uma amostra durante o ensaio de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	77
FIGURA 17 – Espectro de absorção na região do visível do RP5	80
FIGURA 18 - Curva de calibração para o corante RP5	81
FIGURA 19 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do RP5 sobre a capacidade de adsorção da ZC6 (T= 25 °C; pH = 5)	82
FIGURA 20: Comparação entre os modelos cinéticos da adsorção do RP5 sobre ZC6: (a) cinética de pseudo-primeira-ordem; (b) cinética de pseudo-segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula	83
FIGURA 21 - Variação da absorbância e do pH do corante RP5 em função do tempo (T= 25°C; pH = 5; [RP5] = 7,9 mg L ⁻¹)	86
FIGURA 22 - - Isoterma de adsorção do RP5 sobre a ZC6 (T= 25°C; pH= 5; t _{agit} =420min)	86
FIGURA 23: Linearização da isoterma de adsorção de Langmuir do RP5 sobre a ZC6	88
FIGURA 24 - Linearização da isoterma de adsorção de Freundlich RP5 sobre a ZC6	88
FIGURA 25 - Influência do pH na adsorção do RP5 na ZC6 ([RP5] = 2mg L ⁻¹ ; T=25 °C; t _{agit} = 420min)	92
FIGURA 26 - Influência da dose de ZC6 na adsorção do RP5 ([RP5] =2mg L ⁻¹ ; T= 25°C; t _{agit} =420min)	94
FIGURA 27 - Efeito do tempo de agitação na remoção do corante RP5 sobre a ZC6 na presença do NaCl ([RP5] = 7,82 e 7,06 mg L ⁻¹ ; T =25 °C; pH =5) e Na ₂ SO ₄ ([RP5] = 7,82 e 7,06 mg L ⁻¹ ; T =25 °C; pH =5)	

	95
FIGURA 28 – Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do RP5 sobre ZC6 na presença de NaCl, (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (c) difusão Intrapartícula	97
FIGURA 29 – Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do RP5 sobre ZC6 na presença de Na ₂ SO ₄ , (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (c) difusão Intrapartícula	98
FIGURA 30 - Isoterma de adsorção do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se NaCl (T= 25 °C; pH =5)	101
FIGURA 31 - Isoterma de adsorção do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se Na ₂ SO ₄ (T= 25 °C; pH =5)	102
FIGURA 32 – Langmuir (a) e Freundlich (b) do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se NaCl (T= 25 °C; pH =5)	102
FIGURA 33 – Langmuir (a) e Freundlich (b) do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se Na ₂ SO ₄ (T= 25 °C; pH =5)	103
FIGURA 34 - Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RP5 sobre a CC6 ([RP5] = 8,22 mg L ⁻¹ ; T =25° C; pH=5)	109
FIGURA 35 - Comparação dos modelos cinéticos de RP5 sobre a CC6	110
FIGURA 36 - Isoterma de adsorção do RP5 sobre a CC6 (T=25 °C; pH = 5; t _{agit} =420min	111
Figura 37– Linearização das isotermas de adsorção do RP 5 sobre a CC6	111

1 INTRODUÇÃO

Sem dúvida a contaminação das águas tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. As indústrias de tingimento consomem cerca de 7×10^5 toneladas/ano de corantes e pigmentos em todo mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil e cerca de 10 a 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o ambiente (Guaratini e Zanoni, 2000; Nan e Regasnathan, 2000).

No Brasil, o setor da indústria têxtil é um dos que mais consome água, sendo necessários de 200 a 400 L para a produção de 1 kg de tecido acabado. O processo de tingimento de fibras e tecidos representa uma área de destaque na indústria têxtil, porém também é considerado um grande problema ambiental (Silva, 2006).

A grande produção e o uso de corantes geram descartes aquosos, que se não tratados adequadamente, podem causar problemas à preservação do meio ambiente.

A grande quantidade de água associada ao baixo aproveitamento dos corantes, detergentes, amaciantes e outros insumos tornam a indústria têxtil responsável pela geração de grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e forte coloração (Kunz et al., 2002).

Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração, etc., estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 5000 reações intermediárias. O grupo cromóforo é responsável pela cor do corante. Qualquer substância necessita de um grupo cromóforo para ser um corante. Existem diferentes grupos cromóforos, sendo o mais importante no setor de couro o grupo azóico ou azo.

Os corantes azóicos são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais e que além da aplicação têxtil, é empregada pelas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos (Nigam et al., 1996; Oliveira, 2005).

A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas causados comumente pelos corantes são: (1) afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução da penetração da luz solar; (2) podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto; (3) alguns são carcinogênicos e mutagênicos; (4) interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária municipal como a desinfecção com ultravioleta (Zanoni e Carneiro, 2001).

A descontaminação dos compostos coloridos é um dos grandes problemas ambientais, sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias que por sua vez requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (Zanoni e Carneiro, 2001).

Ainda não existe um método geral para a descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realiza processos de oxidação biológica (lodo ativado) que não é efetivo na remoção da cor de muitos tipos de efluentes, mas é usado principalmente para reduzir a matéria orgânica. Existem muitos métodos para remoção de corantes que incluem coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, membrana filtrante, incluindo degradação biológica aeróbia e anaeróbia assim como a adsorção, mas todos esses métodos possuem limitações e nenhum deles é completamente satisfatório na remoção da cor de efluentes têxteis.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. É necessário, portanto, a

busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente (Soares, 1998).

Além disso, em alguns casos a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo. O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em países em desenvolvimento. Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (Namasivayam e Arashi, 1997; Bhatnagar e Minocha, 2006).

A matriz de energia elétrica no Brasil resulta de várias fontes, sendo uma delas proveniente de carvão mineral, que gera 1,31% da energia elétrica utilizada no país. Na geração de eletricidade, sete usinas termoeletricas dos Estados de sul do Brasil produzem aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas a cada ano, as quais são compostas de 65 a 85% de cinzas leves e 15 a 35% de cinzas pesadas (Carvalho et al., 2010).

Em virtude das cinzas de carvão, principalmente as da Usina Termelétrica de Figueira, conter altos teores de alguns elementos tóxicos (tais como As, Hg, Pb e Cd) e estes serem facilmente lixiviados pela água deve-se ter um rigoroso critério para a sua deposição (Depoi et al., 2007).

A disposição inadequada dessas cinzas causará a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. A principal aplicação destas cinzas é na fabricação e incorporação ao cimento, o que ainda ocorre em pequena escala (~30%). Uma das formas de reduzir o impacto ambiental decorrente da disposição destes resíduos consiste na ampliação do seu aproveitamento. Uma das alternativas de utilização é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo que seja capaz de remover substâncias poluentes de efluentes aquosos (Fungaro et al., 2005a).

Um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil

são as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico alcalino com hidróxido de sódio (Rayalu et al., 2000; Querol et al., 2002). O conteúdo de zeólita varia entre 20 - 99% dependendo das condições do processo.

As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira mostraram-se eficientes na remoção de íons metálicos em água e na remoção do corante azul de metileno de solução aquosa (Fungaro et al., 2004; Fungaro et al., 2005b.; Fungaro et al., 2006a; Fungaro et al., 2006b).

O estudo dos efeitos adversos de agentes exógenos sobre sistemas biológicos ou organismos vivos, incluindo o homem, tem crescido e ganhado importância tanto no meio científico como no meio político, sobretudo devido aos possíveis riscos ambientais para os diferentes tipos de ecossistemas aquáticos. A disponibilidade de água limpa tem sido reconhecida como a mais crítica de todas as questões de segurança humana que o mundo enfrentará no próximo quarto de século (Alves et al., 2004).

A Ecologia é uma disciplina que se ocupa das relações entre os seres vivos e o ambiente. Pode ser também conceituada como estudo do aproveitamento e da distribuição da energia no sistema. Por outro lado, a Toxicologia estuda os efeitos adversos de determinada substância num dado organismo e procura clarear o mecanismo de ação tóxica no mesmo. Embora sejam duas ciências com estruturas e direcionamentos distintos, ambas estão ligadas aos problemas de poluição ambiental (Zagatto, 2006).

A ecotoxicologia aquática estuda os efeitos de substâncias químicas manufaturadas e de outros materiais, antropogênicos ou naturais, em organismos aquáticos. "Os efeitos adversos dessas substâncias em nível de organismos incluem efeitos letais a curto e longo prazo, e efeitos subletais, tais como mudança de comportamento, alterações do crescimento, da reprodução, da tomada de alimento e outros" (Nascimento et al., 2002).

Este trabalho visa estudar a eficiência da zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão na remoção do corante Reativo Preto 5 (RP5) de solução aquosa.

A estrutura do trabalho está dividida em 6 capítulos. No capítulo 1 é apresentada a introdução. No capítulo 2, são apresentados os objetivos. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os corantes têxteis, cinzas de carvão, zeólitas, processo de adsorção e síntese hidrotérmica, assim como sobre toxicidade dos corantes. No capítulo 4 mostra a parte experimental do trabalho. O capítulo 5 apresenta os resultados e a discussão dos resultados obtidos. O capítulo 6 é apresentado à conclusão do estudo.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a eficiência de remoção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa com o uso de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão como material adsorvente contribuindo dessa forma com a gestão ambiental de usinas termelétricas a carvão.

Objetivos específicos

1. Sintetizar zeólita a partir de cinzas de carvão.
2. Estudar o processo de adsorção do corante Reativo Preto 5 sobre a zeólita de cinzas de carvão: ensaios cinéticos e de equilíbrio.
3. Estudar os principais parâmetros que influenciam o processo de adsorção: pH inicial da solução do corante, dose do adsorvente, temperatura e presença de sais do adsorvente.
4. Avaliar a recuperação do corante e a reutilização do adsorvente por meio do processo de dessorção.
5. Comparar os resultados obtidos utilizando zeólita de cinzas de carvão e a cinzas de carvão usada como matéria prima como material adsorvente
6. Avaliar a toxicidade de solução aquosa contendo azocorante Reativo Preto 5 antes e após a adsorção sobre zeólita de cinzas de carvão e sobre cinzas de carvão utilizando o organismo vivo *Daphnia similis*.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Corantes têxteis

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), até a metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de folhas, ramos, raízes, frutos e flores de várias plantas e substâncias extraídas de animais.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Embora as diferenças tecnológicas entre pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas tem em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (Kunz et al., 2002). O potencial poluidor de uma indústria têxtil de pequeno/médio porte equivale ao volume de resíduo gerado de aproximadamente 7.000 pessoas, ou ainda, ao de 20.000 pessoas considerando-se o teor de matéria orgânica (Moraes et al., 2000).

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes, que são compostos de moléculas que compreendem dois componentes chaves: o grupo cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional que se liga as fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos, que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra (Bruno, 2001).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), os corantes têxteis são classificados de acordo com a sua fixação como:

- Corantes reativos – são corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amina, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amina das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os

grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. São corantes com alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, confere maior estabilidade à cor do tecido.

- Corantes diretos – são classes de corantes constituídos por compostos com mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. São solúveis em água.

- Corantes azóicos – alguns são insolúveis em água e podem ser sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Os corantes desta classe que apresentam um grupos sulfônicos na molécula são solúveis em água.

- Corantes ácidos – são um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, e outros que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

- Corantes a cuba – é a classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar do peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra.

- Corantes de enxofre – é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água.

- Corantes dispersos – é uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão.

- Corantes branqueadores – estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

3.1.1 Constituição química dos corantes

Segundo Tkardowus (2004), os principais grupos funcionais dos corantes estão representados a seguir:

a) Grupos cromóforos responsáveis pela cor:

b) Grupos Auxocromos:

- Intensificam as cores
- Proporcionam qualidades tintoriais

Amino: -NH_2

Amino substituídos: -NHR ou -NR_2

Carboxílicos: -COOH

Hidroxílicos: -OH

c) Grupos solubilizantes:

Proporcionam solubilidade permanente:

$\text{SO}_3 \text{Na}^+$ Grupos sulfônicos: corantes ácidos, diretos e reativos

Proporcionam solubilidade temporária

No presente estudo foi focado um corante classificado como azóico. Os corantes azóicos (ou azocorantes) são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais e que além da aplicação têxtil, é empregada pelas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos (Nigam et al., 1996; Oliveira, 2005). Estes corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos (FIG.1).

FIGURA 1 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (Kunz et al., 2002).

3.1.2 Classificação dos corantes por estrutura - Corantes Reativos

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupo hidroxila das fibras celulósicas, com grupos aminas, hidroxilas e tióis das fibras protéicas e também com grupos aminas das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.

Este grupo de corante apresenta como característica alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera através de ligação de maior intensidade (Guaratini e Zanoni, 2000).

Segundo Twardokus (2004), os corantes reativos vem se destacando no mercado mundial, com cerca de 33% das participações das vendas.

A forma de fixação da molécula do corante as fibras geralmente é feita em solução aquosa, pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalente (Guaratini e Zanoni, 2000).

Em termos de geração de efluentes, os corantes reativos são considerados a classe que apresenta o maior grau de periculosidade, pois não são facilmente degradados por processos biológicos convencionais (Fu, 2002; Lazaridis, 2003; Netpradit, 2004; Papic, 2004; Yang, 2005; Kusvuram, 2005). Sistemas anaeróbios poderiam reduzir a intensidade da cor mais satisfatoriamente que processos aeróbios, porém, os produtos intermediários são aminas aromáticas que necessitam de posterior tratamento aeróbio para a completa degradação (Panswad, 2000).

A forma reativa do corante (vinilsulfona) é gerada durante a etapa do tingimento da fibra com o aumento do pH e/ou temperatura. Sob essas condições o grupamento vinilsulfona reage e forma ligações covalentes com os grupos amina ou hidroxila das fibras ocorrendo à fixação do corante. Para a maioria dos corantes reativos vinilsulfonados o grau de fixação é de 70-80%, onde 20-30% restantes são rejeitos e vão compor o efluente final. Essa perda ocorre devido à hidrólise do vinilsulfona, que torna o corante inerte e incapaz de se ligar a fibra e por apresentar baixa substantividade (propriedade do corante em se deslocar do banho de tingimento para a fibra). Portanto, no efluente final o corante reativo pode se apresentar em diferentes formas químicas, atingindo o corpo receptor desses efluentes (Zollinger, 2001).

3.2 Água na indústria têxtil

A água é usada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o substrato têxtil. A maior parte da carga contaminante dos efluentes aquosos contém impurezas inerentes à matéria-prima, tais como os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A quantidade e a qualidade da carga poluidora se encontram intimamente ligada com as fibras utilizadas para elaborar tecidos crus (Twardokus, 2004).

No que se refere ao consumo da indústria, o setor têxtil consome aproximadamente 15% da água. O potencial contaminante da indústria têxtil, em sua totalidade, é considerado médio segundo Toledo (2004), sendo a tinturaria e o acabamento as etapas do processo produtivo têxtil mais contaminantes se comparados com a fiação e tecelagem.

A quantidade da água utilizada no processo têxtil possui limites de tolerância e restrições que variam (Twardokus, 2004). Na TAB. 1 são encontrados os

limites de tolerância que definem o padrão de qualidade da água para a utilização no processo têxtil.

TABELA 1: Limites de tolerância da água para utilização nos processos têxteis.

Quantidade ou Substância	Tolerância (mg/L)	Quantidade ou Substância	Tolerância (mg/L)
Turbidez	<5	Sulfato	<250
Sólidos	<5	Sulfito	<1
Cor	<5 PtCo	Cloreto	<250
pH	7-9	Fosfato	Sem limite
Alcalinidade	<100 CaCO ₃	Oxigênio Dissolvido	Sem limite
Dureza	<70 CaCO ₃	Dióxido de Carbono	<50
Ferro	<0,3	Nitrito	<0,5
Manganês	<0,05	Cloro	<0,1
Cobre	<0,01	Amônia	<0,5
Chumbo e Metais pesados	<0,01	Óleos, Graxas, Gorduras e Sabões	1
Alumínio	<0,25	Agentes de clareamento fluorescentes	<0,2
Sílica	<10	Sólidos totais	<500

Fonte: Litte, 1975 apud Twardokus, 2004.

Segundo Hart (1994), em um levantamento realizado em 100 empresas, verificou-se uma grande variação de consumo de água em diferentes etapas do processo produtivo têxtil. Na TAB. 2 são apresentados os dados dos consumos por setor de atividade.

TABELA 2: Consumo de água por setor de atividade.

Tingimento de:	Consumo de água por L/Kg produzido	Intervalo de variação (L/Kg)
Fios acrílico e nylon	130	80-170
Fios acrílicos, nylon e algodão	180	180-350
Malha de algodão	120	80-160
Malha de algodão e poliéster	110	90-170
Tecido plano de algodão	110	85-130
Tecido plano de seda e viscose	100	80-150

Fonte: Hart, 1994

A relação de banho utilizada nas máquinas para o tingimento influencia diretamente na quantidade de água gasta. Alguns dos parâmetros importantes no controle da qualidade de efluentes aquosos para alguns setores da indústria têxtil são apresentados na TAB. 3.

TABELA 3: Parâmetros de efluentes por setor da indústria têxtil.

Parâmetros do Efluente	Unidades	Setores da Indústria Têxtil				
		Fios acrílicos e nylon	Fios acrílicos, nylon e algodão	Malhas 100% algodão com baixo% sintético	Tecido plano 100% algodão	Tecido plano, seda, viscose e acetato
pH	---	3 - 5	8 - 11	9 - 11	8 - 11	8 - 10
DBO5	mg/l	100 - 200	400 - 600	400 - 600	800 - 1500	100 - 300
DQO	mg/l	500 - 800	800 - 1200	800 - 1200	800 - 1200	300 - 600
Dureza Total	CaCO3	40 - 100	40 - 50	40 - 60	50 - 100	30 - 70
Óleos/graxas	mg/l	15 - 70	20 - 120	20 - 70	10 - 80	40 - 150
Sólidos suspensos	mg/l	40 - 100	100 - 200	200 - 300	200 - 300	100 - 200
Sólidos sedimentáveis	ml/l	1 - 10	1 - 10	0,1 - 5	0,1 - 5	0,1 - 2
Sólidos totais	mg/l	2000 - 3000	2000 - 3000	2500 - 4000	2000 - 3000	3000 - 4500
Cor	mg pt/CO	200 - 300	300 - 400	500 - 700	200 - 400	500 - 7000
Condutividade	u S/cm	1200 - 1600	1500 - 2500	1500 - 3000	1500 - 4000	1500 - 4000

Fonte: Hart, 1994.

3.3 Produtos químicos auxiliares na indústria têxtil

Segundo Steinhart (2000), em sua maioria os produtos auxiliares utilizados no processo de tingimento na indústria têxtil são formulações a base de tensoativos.

Alguns dos tensoativos utilizados na indústria são: amaciantes, antiespumantes, carries, detergentes, dispersantes, equalizantes, retardantes, além dos produtos químicos como: (1) sais – cloreto de sódio e sulfato de sódio; (2) ácidos – acético e sulfúrico; (3) bases – hidróxido de sódio e carbonato de sódio; (4) seqüestradores – EDTA; (5) dispersantes e surfactantes – aniônicos, catiônicos e não-iônico; (6) agentes oxidantes – peróxido de hidrogênio e nitrito de sódio; (7) agentes redutores – hidrossulfito de sódio e sulfeto de sódio; (8) carriers – organoclorados.

3.4 Toxicologia dos corantes

O efluente de muitas instalações industriais contém grandes concentrações de compostos coloridos e, por esta razão, são facilmente visíveis ao penetrar em corpos d'água. A liberação destes compostos normalmente tóxicos representa um dos maiores problemas ambientais, pois tais substâncias apresentam alto grau de persistência, decorrente de sua composição química que normalmente envolve anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas e grupos sulfônicos (Frulan, 2008).

A descarga de efluentes líquidos das indústrias têxteis contém uma grande carga de corantes que se forem lançados aos rios, sem tratamento adequado, podem causar destruição da vida aquática. Além de causar poluição visível, os corantes têm a tendência de seqüestrar metais resultando na microtoxicidade de peixes e outros organismos aquáticos (Nassar & Magdy, 1997).

Apenas um pequeno número de corantes pode apresentar toxicidade aguda, levando à morte imediata. Os riscos para a saúde humana variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante, se ele foi ingerido ou se houve sensibilização da pele e das vias respiratórias. Alguns compostos não incorporados totalmente ao tecido podendo causar dermatites, sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são asma e rinite alérgica. Esses riscos, entretanto, são pequenos se comparados aos danos provocados pela ingestão dos mesmos (Zanoni e Carneiro, 2001).

Os riscos crônicos deste tipo de corantes estão relacionados às etapas de biotransformação (rotas do metabolismo desses corantes nos organismos). Catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outras. Estudos recentes têm associado alguns corantes ao câncer de bexiga e do fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais (Zanoni e Carneiro, 2001).

Segundo Oliveira (2005), com todos esses problemas a respeito da toxicidade dos corantes em corpos d' água, o maior desafio é sem sombra de dúvidas a remoção dos efluentes que faz com que a sociedade classifique a indústria têxtil como uma das principais causadoras da poluição das águas e que por permanecerem no meio ambiente, um controle rigoroso dos rejeitos desses efluentes seja requerido. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 que não é permitida a presença, em corpos de água das classes 1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Segundo Knackmuss (1996), o seqüestrador de elétrons dos grupos azo gera uma deficiência de elétrons. Assim, isso faz com que esses compostos sejam menos suscetíveis ao catabolismo oxidativo, e como consequência, muitos desses produtos químicos tendem a persistir em condições ambientais aeróbicas. Além

disso, os corantes devem ter um alto grau de estabilidade química e fotolítica (Bronw e Anliker, 1988).

A avaliação da toxicidade de efluentes têxteis tem sido realizada com microcrustáceos como *Artemias*, *Daphnias*, *Ceriodaphnias* e *Mysidopsis*, que são utilizados como indicadores biológicos em estudos e controle da qualidade da água. Os testes com os organismos aquáticos consistem em se expor organismos representativos desse ambiente, durante um determinado período, a concentrações de uma ou mais substâncias (Rand, 1980; Siqueira et al., 1998).

3.4.1 Toxicidade aguda

A toxicidade aguda de corantes azo, tal como definido pelos critérios da União européia para classificação de produtos perigosos, é bastante baixo. Informações sobre toxicidade oral aguda, incluindo pele e irritação dos olhos, são em forma de dados de fichas de segurança. Apenas poucos corantes azo mostraram $CE_{50} < 250$ mg/Kg de peso corporal, enquanto a maioria apresenta valores de CE_{50} entre 250 – 2,000 mg/Kg de peso corporal. Os corantes Remazol Vermelho e Reativo Preto 5 representam um importante grupo de novos azo corantes, ou seja, corantes reativos. Para o corante Reativo Preto 5 estudos demonstraram CE_{50} superior a 14.000 mg/Kg de peso corporal (Clarke e Anliker, 1980; Fome e Jung, 1991).

A exposição às aminas aromáticas pode causar metahemoglobinemia. As aminas oxidam o de Fe (II) para Fe (III) na hemoglobina impedindo as ligações com o O_2 . Isso resulta em sintomas característicos como cianose nos lábios e nariz, fraqueza e tonturas (Olligaard et al., 1998).

Segundo o mesmo autor, um grande número de corantes azóicos podem causar sensibilização da pele humana, assim como eczemas e alergias. A explicação mais provável é que fixação de moléculas de corantes é fraca, pois eles são mais facilmente disponíveis para o contato com a pele. O corante Reativo Preto 5 foi

investigado para a potencial sensibilização em animais, porém essa mostrou-se negativa. No entanto, alguns casos de alergia têm sido observados no ser humano.

3.4.2 Mutagenicidade e carcinogenicidade

Em geral, a correlação entre os resultados dos testes de mutagenicidade e carcinogenicidade demonstrada em experimentos com azo corantes em animais é pobre. A falta de correlação é provavelmente devido a vias metabólicas bastante complexas que esses corantes sofrem nos organismos de mamíferos. A maior parte dos azos corantes requer ativação metabólica, ou seja, redução e clivagem da ligação azo e aminas aromáticas para mostrar mutagenicidade em sistemas de teste *in vitro*. Porém, muitos dos azocorantes comercializados possuem um alto grau de impurezas com contaminação de aminas aromáticas e, devido a este fato, apresentaram atividade mutagênica *in vitro* (Marcus e Argus, 1994).

Durante décadas, tem havido uma forte evidência para a associação de câncer da bexiga, de pele e renal com determinadas aminas aromáticas. Além disso, tem havido algumas evidências, embora fracas, que cânceres de pulmão e estômago também estão associados à exposição de certas aminas. O período de latência variou de 5 a 63 anos. A latência média foi de aproximadamente 20 anos, mas casos de câncer depois de alguns meses de exposição foram descritos (Cartwright, 1983).

A associação entre aminas aromáticas e câncer de bexiga em seres humanos levou a uma extensa análise da possibilidade de indução de câncer de bexiga em animais. Em experimentos com animais, aminas aromáticas induziram tumores no fígado, intestino e bexiga, além de tumores na glândula mamária e na pele.

3.5 Efluentes têxteis

Segundo Kunz (2002), com o aumento populacional e o crescimento da atividade industrial nas últimas décadas, os problemas ambientais estão se tornando mais freqüentes e preocupantes, principalmente o efluente têxtil

Os efluentes têxteis são provenientes dos processos de polimento, tinturaria, estampagem e acabamento, pois cada etapa dessas requer lavagens sucessivas. Em média, de 60 a 90% do consumo de água total é gasto na lavagem (Daneshvaret al., 2004; Peng e Fan, 2005).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos e apresentarem grande quantidade de sólidos suspensos, elevada demanda química de oxigênio, sais inorgânicos, surfactantes, detergentes e em alguns casos metais pesados, como cobre, cromo e níquel (Al-Degs, 2000; Ozacar, 2003). Além disso, fenóis, benzeno, tolueno e outros hidrocarbonetos também podem estar presentes, muitos dos quais carcinogênicos potenciais (Sivaraj, 2001).

Portanto, pesquisas buscam desenvolver tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes têxteis.

3.5.1 Processos de tratamento de efluentes têxteis

Atualmente ainda não existe um método geral para a descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. Existem muitas formas de tratamento, mas nenhum é absolutamente eficaz, ou algumas necessitam de duas formas de tratamento em conjunto para se tornar eficaz, sendo muitas vezes inviável por gerar um alto custo.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas é de grande interesse devido ao aumento da conscientização da população e o rigor das fiscalizações ambientais. As principais técnicas utilizadas são precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, lodo ativado, adsorção entre outras.

Muitos processos têm sido estudados para o tratamento de efluentes têxteis. Tratamento biológico por lodo ativado oferece alta eficiência na remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DQO), mas não é muito eficiente na eliminação de cores. Segundo Solmaz *et al.* (2006), a oxidação química por ozônio, ou uma combinação de radiação-UV, ozônio e H_2O_2 , são de grande interesse, mas seus custos são altos para o tratamento de efluentes. Uma alternativa seria a aplicação destas técnicas em combinação com tratamentos convencionais. Processos de tratamentos convencionais, utilizando apenas um tipo de tratamento, não têm sido suficientes para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes (Faria *et al.*, 2005; Choo *et al.*, 2007).

Os processos de tratamentos convencionais incluem: (1) processos físicos: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação; (2) processos químicos: oxidação biológica e química, fotocátálise, filtração por membrana, troca iônica, radiação UV, eletroflotação, método de oxidação convencional por agentes oxidantes (ozônio), precipitação, incineração, irradiação ou processos eletroquímicos, adsorção entre outros; (3) processos biológicos: lodo ativado entre outros (Guaratini, 2000; Kunz, 2002; Lee, 2006).

3.5.2 Processo de adsorção

Entre todos os métodos físico-químicos de descolorização de efluentes, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras e efetivas na remoção de corantes.

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbato) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Ruthven, 1984).

Segundo o mesmo autor, na adsorção há uma diminuição da energia livre (ΔG) superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o ΔG é

menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus da liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, onde ΔH é a entalpia do sistema e T a temperatura em graus Kelvin, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é um processo exotérmico.

O processo de adsorção se baseia na separação de componentes de uma mistura através do fenômeno físico de transferência de massa. Na mistura, há um componente diluído na fase fluida, que pode estar na forma gasosa ou líquida, denominado adsorbato e há uma fase sólida, denominada adsorvente. Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura se difunde, transferindo-se do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é determinada pela diferença entre a concentração no seio da solução e a superfície do material sólido. No caso de um sistema de leito fixo ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluída.

Os fenômenos de adsorção são classificados quanto às forças responsáveis em dois tipos: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção).

Quando o processo de adsorção consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato é conhecido como quimissorção. No caso em que o processo envolve força de Van der Waals, o processo é chamado fisissorção. A fisissorção é um processo reversível, devido a magnitude das forças de Van der Waals. Por outro lado a quimissorção é praticamente irreversível, devido à alteração da natureza química do adsorbato.

A separação entre substâncias pode ocorrer no processo de adsorção, pois as diferenças no peso molecular ou na polaridade do componente a ser adsorvido fazem com que algumas moléculas sejam presas mais fortemente na superfície do que outras ou devido aos poros serem muito pequenos para admitirem moléculas maiores (McCabe et al., 1993).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH no meio e a temperatura. A estrutura molecular e a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e do tipo da localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta a sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em fundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (Vasques, 2008).

As vantagens da adsorção em relação a outros métodos de tratamento de efluentes incluem: a possibilidade de remoção completa de corantes tanto de soluções diluídas, quanto de concentradas; a simplicidade de operação; o baixo custo; a biodegradabilidade dos adsorventes, entre outras (Arami, 2005).

Segundo Immich (2006), a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Contudo, o primeiro passo, para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

Os tratamentos por processos de adsorção encontram maior aplicação industrial do que outras técnicas, pois associam baixo custo a elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (Banat et al., 1996).

Os materiais adsorventes, por sua vez, são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (Magdalena, 2010).

A alta afinidade dos corantes por materiais adsorventes, como carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, e materiais de baixo custo tais como cinzas leves, pó de casca de nozes, terra vermelha, argila,

quitina, resíduos de agricultura, fibra de coco, entre outros, torna possível e eficiente a remoção de muitos corantes e a obtenção de efluente de alta qualidade (Frulan, 2008).

Atualmente o material adsorvente mais utilizado para tratamento de efluentes é o carvão ativado. O desempenho no processo depende do tipo de carvão usado e das características do efluente. Apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante em função de a sua superfície ser positiva (Kunz et al., 2002).

Praticamente todos os materiais carbonados podem ser usados como precursores na preparação de materiais de carvão ativado. Porém, na prática, deve-se optar por materiais que apresentam alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de componentes inorgânicos (Ismadji, 2005).

Além do carvão ativado, outros materiais são empregados como adsorventes em processos de adsorção. Na maioria das vezes, o uso destes adsorventes alternativos visa à diminuição do custo do processo e a utilização de materiais abundantes provenientes de resíduos industriais e agrícolas ou naturais como argilas. Além destes, outros materiais são preparados exclusivamente para determinados processos de adsorção (Baldissareli, 2006).

Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, em substituição ao carvão ativado, tais como argilas, quitosana, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos.

3.6 Cinzas de carvão

As cinzas de carvão são resíduos sólidos inorgânicos gerados pela queima de carvão mineral nos processos de geração de energia em usinas termoeletricas.

As cinzas oriundas desta combustão de termoeletricas são de dois tipos: volantes ou leves (fração granulométrica $< 100 \mu\text{m}$), que são emitidas como gases e as de fundo ou pesadas (fração granulométrica mais grossa), que saem pelo fundo da caldeira em forma de lama. Geralmente 80% das cinzas geradas são cinzas leves (Bruno, 2008).

As características físicas e químicas das cinzas de carvão variam de acordo com as características do mineral natural que as gerou, com o tipo de queima do carvão, projeto e operação da caldeira, grau de beneficiamento e moagem do carvão, sistema de extração e manuseio. (Isidoro, 2008, Adriano et al., 1980)

As cinzas de carvão são, de modo geral, aluminossilicatos constituídos pelas fases amorfas e cristalinas. Constituem-se de um pó de grãos finos, composto principalmente por partículas vítreas e esféricas (Querol et al., 2002).

O carvão ainda é amplamente utilizado para a geração de energia. Para tanto, cerca de 80% do carvão extraído no mundo é queimado nas termoeletricas, gerando como subproduto uma enorme quantidade de cinzas de carvão (Plano Nacional de Energia 2030, 2007).

As termoeletricas brasileiras em atividades, que utilizam carvão como combustível, são situadas geograficamente junto às principais jazidas de carvão, que ficam na Bacia Sedimentar do Paraná, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (FIG. 2) (Gomes, 2002).

FIGURA 2: Localização das principais jazidas de carvão. (www.inthermine.com)

As maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul (TAB. 4), ainda que, em nosso país, a maior parte da energia elétrica seja gerada em hidrelétricas, o carvão representou 1,3% da oferta nacional de energia elétrica em 2005 (Plano Nacional de Energia 2030, 2007).

TABELA 4: Distribuição das reservas brasileiras de carvão no ano de 2005, em milhões de toneladas.

ESTADO	MÉDIA	INDICATIVA	INFERIDA	TOTAL	%
Maranhão	1,1	1,7	-	2,8	-
Paraná	4,6	-	-	4,6	-
São Paulo	3,0	1,8	1,4	6,2	-
Santa Catarina	1.424,8	601,5	217,2	2.243,5	9,4
Rio Grande do Sul	5.280,8	10.100,3	6.317,1	21.698,2	90,6
Total	6.714,3	10.705,3	6.535,7	23.955,3	100

Fonte: Plano Nacional de Energia 2030 (2007)

No Brasil, estima-se que a produção anual é de cerca de 3 milhões de toneladas, sendo a produção de cinzas leves de 65 a 85% e cinzas pesadas entre 15 e 35%.

As cinzas de carvão são um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume.

Algumas das aplicações das cinzas de carvão são: aditivos em cimentos e cerâmicas, fabricação de blocos e tijolos (Calarge et al., 2000; Chies et al., 2003), ladrilhos e refratários (Silva et al., 1999), pavimentação e preenchimento de cavas de minas de carvão (Queralt et al., 1997; Vassilev et al., 2001; Hall & Livingston, 2002); aditivos para imobilização de resíduos industriais e no tratamento da água (Drik, 1996; Andres et al., 1995); extração de metais valiosos como Al, Si, Fe, Ge, Ga, V e Ni (Pickes et al., 1990; Font et al., 2001); estabilização de solos em áreas de mineração (Garea et al., 1997); extração de carbono não queimado (Hamley, 2001); materiais a prova de fogo (Vilches et al., 2001); síntese de materiais para tratamento de solos (Reynolds et al., 1999); material filtrante para a fabricação de diversos produtos (Kruger, 1997) síntese de zeólitas com alta capacidade de troca de cátions (Rayalu, 2001; Umaña, 2002; Moreno, 2002).

Somente uma parcela das cinzas de carvão no Brasil é reaproveitada principalmente na indústria da construção civil e como material fertilizante. Estas aplicações ainda ocorrem em pequena escala (~ 15 - 30%) e sem aumento de uso previsto. O pequeno nível de consumo das cinzas de carvão é inevitável devido à combinação de custos altos de transporte com produto de valor relativamente baixo no mercado (Magdalena 2010). O restante das cinzas de carvão é descartado no entorno das usinas termoelétricas acarretando sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente (FIG.3).

FIGURA 3: Disposição inadequada das cinzas de carvão no meio ambiente.

Um dos principais problemas ambientais causados pela queima do carvão em usinas termoeletricas é a alta produção de cinzas, no processo de geração de energia elétrica. A necessidade de retirar a baixo custo as cinzas geradas na usina fez com que fossem adotadas práticas de disposição em áreas impróprias e sem as medidas de disposição necessárias (Fungaro et al., 2002).

As cinzas de carvão se forem dispostas de maneira inadequada a céu aberto podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas subterrâneas e superficiais devido à lixiviação de elementos tóxicos presentes em sua composição. Portanto, deve-se ter um critério para sua disposição, como por exemplo, escolher uma área em que não ocorram inundações, impermeabilizar o solo, o aterro deve ser localizado a uma distância mínima de qualquer curso d' água, a arborização deve ser adequada nas redondezas para evitar o espalhamento das cinzas (Magdalena, 2010). Em virtude das cinzas de carvão (principalmente as da usina termelétrica de Figueira) contêm altos teores de alguns elementos tóxicos (tais como: As, Hg, Pb,

e Cd) e estes serem facilmente lixiviados pela água, deve-se ter um rigoroso critério para a sua deposição (Depoi et al., 2007).

3.6.1 Composição básica das cinzas leves de carvão

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas leves de carvão dependem de uma variedade de fatores, incluindo: a composição do carvão que lhes deram origem, as condições de combustão, do tipo e eficiência do sistema de controle de emissões e os métodos de disposição utilizados (Adriano et al., 1980).

As cinzas leves são consideradas como mineral aluminossilicato ferroso, com Al, Si, Fe, Ca, K e Na como elementos predominantes e em menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na. O Si e o Al são oriundos de argilominerais (caulinita, montmorilonita e illita), de óxidos (quartzo) e de silicatos (cloritas), quanto o Fe é derivado, principalmente, de sulfatos e sulfetos (pirita). O Ca e o Mg são provenientes de carbonatos e sulfatos. Parâmetros como tendência à volatilização e possíveis interações entre elementos irão influenciar na distribuição dos elementos químicos nas cinzas geradas durante a combustão (Silva et al., 1999; Yan et al., 2000).

Em geral, são compostas predominantemente de partículas pequenas, vítreas e ocas, com granulometria de 0,01 a 100 μm . O material é heterogêneo e complexo, constituído de ambas as fases, amorfa e cristalina. O pH das cinzas varia de 4,5 a 12 dependendo das características geoquímicas do carvão precursor (Page et al., 1979; El-Mogazi et al., 1988; Mattigot et al., 1990). Na FIG. 4 são vistas as cinzas de carvão dispostas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná.

FIGURA 4: Cinzas de carvão em Figueira – PR.

A combustão do carvão é realizada a temperaturas de 1.200 e 1.300 °C, num ambiente gasoso oxidante. Quando o carvão é queimado na termoelétrica, cerca de 80% do material não queimado e as cinzas são recuperadas na tubulação e exaustão de gás. Esse material é conhecido como cinza leve ou volante. Os 20% restantes são cinzas pesadas, a qual é retirada da fornalha pela sua base, caindo dentro de tanques contendo água de resfriamento e depois de um processo está pronta para ser removida e apta para uso (Farias, 2005)

A cinza leve pode ser coletada em filtros ciclones, que são dispositivos utilizados para remover matéria particulada da fumaça, poeira, alcatrão, gases de combustão ou de outras correntes gasosas (Clarke et al., 1992).

De modo geral, o carvão da Região Sul do Brasil contém menor teor de enxofre e maior conteúdo de matéria orgânica, do norte para o Sul da região. Assim sendo, no carvão do estado do Paraná o teor médio de enxofre é 10%, enquanto que o teor de matéria inorgânica é cerca de 36%. No carvão do estado de Santa Catarina o teor de matéria inorgânica é 40% e o de enxofre 3%, já o carvão do Rio Grande do Sul, o teor médio de enxofre é 0,5% e o de matéria inorgânica é 52%. Todos esses teores implicam diretamente na qualidade do carvão, no seu poder de queima e na quantidade de resíduos gerados. (Peralba, 1989; Rubio 1985).

O carvão pode ser caracterizado através de 4 aspectos: (1) Físico: moabilidade, granulometria, porosidade e densidade; (2) Mineralógico: quantidade e tipo de matéria orgânica; (3) Petrográficos: quantidade e tipo de matéria orgânica; (4) Químico: concentração dos elementos químicos presentes e solubilidade dos respectivos compostos químicos (Depoi, 2007).

Depoi et al. (2008) avaliaram e compararam a composição química do carvão e dos produtos da sua combustão (cinzas leves e pesadas) das usinas termelétricas localizadas em Figueira/PR, Capivari de Baixo/SC, Candiota/RS, São Jerônimo/RS e Charqueadas/RS. Nas amostras de cinzas da Usina Termelétrica de Figueira foram encontrados os teores mais elevados de elementos tóxicos principalmente de As, Cd, Mo, Pb, Tl, U, Zn e Hg, não apresentando similaridade com as cinzas das termelétricas das outras regiões do sul do Brasil. Os estudos também demonstraram que os carvões brasileiros são mais ricos em cinzas e mais pobre em carbono quando comparados com os carvões de outras partes do mundo. Testes de lixiviação em água dos elementos tóxicos presentes nas cinzas também foram realizados.

3.7 Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível da água. Essa última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita (Giannetto, 1990).

Zeólitas são minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais em comum. Na natureza, são geralmente encontradas em depósitos associados com a ativação alcalina de rochas vulcânicas.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente Na, K, Mg e Ca, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostos por tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti$,

etc.), unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (Deer et al., 1966 ;Breck, 1984; Gianetto, 1990; Luz, 1994).

O que dá a variedade de zeólitas existentes é a maneira como os tetraedros se unem, associado à possível substituição de silício por vários outros elementos, e ao tipo de íons presente nos poros (Ferreira, 1998, Gianneto, 1990, Luz, 1994).

As zeólitas são constituídas por tetraedros de alumina e sílica principalmente, ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio (Kerr, 1989). Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 dão à estrutura uma carga negativa, que é compensada por cargas positivas de cátions presentes nos canais da zeólita (FIG. 5).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares onde se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Os cátions presentes nas zeólitas naturais ou sintéticas são elementos do grupo IA e IIA da tabela periódica, em particular o sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Este tipo de estrutura microporosa confere a zeólita uma superfície interna extremamente grande em relação a superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre espaços cristalinos (Gianneto, 1990; Luz, 1994).

As zeólitas com importância comercial devem ao seu valor a pelo menos uma de três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca iônica e catálise (Luz, 1994).

FIGURA 5 – Estrutura de uma zeólita (a), átomos de oxigênio e alumínio (b), representação simplificada (c) (www.watercel.com.br)

A zeólita possui a capacidade de troca catiônica que está relacionada com a relação de Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion, como citado anteriormente. Os cátions migram para dentro e para fora das estruturas zeolíticas conferindo à zeólita a característica de trocador catiônico.

As zeólitas possuem uma ampla extensão de aplicações industriais, como por exemplo: são usadas como detergentes, na substituição de polifosfatos (causadores da eutrofização) (Benn e McAuliffe, 1981); na remoção de metais pesados de efluentes líquido industriais (Srinivasan & Grutzeck, 1999; Endres et al., 2002; Gobbi et al., 2004); na separação e purificação de radioisótopos (Sherman, 1984); na indústria de alimentos, são usadas em fase aquosa para separar frutose, da mistura frutose-dextrose-polissacarídeos (Flanigem, 1984); na área da saúde, como agente hemostático, para controlar hemorragia (Alam, 2004); inativação de

metais tóxicos e/ou radioativos de solos (Umaña, 2002); na indústria civil onde a zeólita pode ser transformada em cimento hidráulico.

3.8 Síntese hidrotérmica

As zeólitas de ocorrência natural possuem normalmente um teor elevado de impurezas, e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso, por isso, zeólitas começaram a ser sintetizadas. Zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos em condições operacionais rígidas (Barrer, 1982).

As cinzas resultantes dos processos de combustão de carvão podem ser utilizadas como fontes de Si e Al. Assim sendo, é possível sintetizar zeólitas a partir destas cinzas por tratamento hidrotérmico, ou seja, em solução aquosa, sob temperatura ou sob pressão e temperatura.

Em 1985, estudos iniciais foram feitos por Höller e Wirsching (1985). Posteriormente, muitas patentes e artigos técnicos têm proposto diferentes métodos de ativação hidrotérmica para sintetizar diversos tipos de zeólitas a partir de cinzas leves (Henmi, 1987; Mondragon et al., 1990; Shigemoto et al., 1992, 1993, 1995; Kolousek et al., 1993; Bang-sup et al., 1995; Chang e Shih, 1995; Park e Choi, 1995; Querol et al., 1997, 2001; Singer e Bekgaut, 1995; Amrhein et al., 1996).

Em geral, o processo de síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão pode ser resumido da seguinte forma: quando a cinza de carvão é misturada com uma solução básica a uma elevada temperatura, os compostos de Si e Al reagem com os ânions de OH presentes na suspensão e o processo de dissolução se inicia. O Si e o Al são gradualmente liberados da cinza de carvão e formam tetraedros de SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} . Os tetraedros constituem unidades básicas de construção dos cristais de zeólitas. A carga elétrica dos tetraedros de Al é negativa e na presença de cátions (geralmente Na^+) os tetraedros de Si e Al começam a se conectar através dos cátions. O núcleo formado desta maneira cristaliza na superfície de partículas

parcialmente dissolvidas das cinzas de carvão. Tal sobreposição dos estágios de dissolução e cristalização faz com que o produto contenha cristais de zeólita e material inicial que não reagiu e, portanto, nem todo o material disponível inicialmente reage com os íons OH^- . O número e a seqüência dos tetraedros de Si e Al conectados através dos cátions pode diferir produzindo vários tipos de zeólita com tipos específicos de canais. Tanto a composição da matéria-prima, quanto os parâmetros de síntese podem influenciar no processo de cristalização

No processo de tratamento hidrotérmico alcalino, o aquecimento da suspensão cinza/álcali pode ser realizado com ou sem agitação. Um processo de envelhecimento em temperatura ambiente por 6 a 24 h pode ser realizado antes do aquecimento. Os parâmetros aplicados no processo se mantêm inalterados durante a reação. O NaOH é usado como base com mais freqüência e, raramente é usado KOH. Como alternativa ao uso de hidróxido como agente mineralizante é também possível usar NaF, mas o ânion F^- é muito corrosivo para o equipamento de síntese (Pfenninger, 1999). No próximo passo após o aquecimento, a solução residual é filtrada da suspensão e o sólido é lavado e seco. O produto obtido por esse método consiste em cristais de zeólita e resíduos de cinza de carvão que não reagiram (Walek et al., 2010).

Segundo Murayama et al. (2002), o mecanismo de reação hidrotérmica envolve as etapas de dissolução, condensação ou gelatinização e cristalização, onde:

a) a dissolução da cinza ocorre entre 20 - 120°C. A sílica amorfa, quartzo e mulita, que são as fases de Al e Si presentes na cinza são dissolvidas. A velocidade é bastante dependente da concentração de OH^- , que é o responsável por dissolver os reagentes e mantê-los em solução, propiciando sua saturação para que ocorra a formação de zeólitas (Jansen, 1991);

b) a condensação ou gelatinização é a fase onde ocorre a reação entre os íons aluminato e silicato com a formação de gel aluminossilicato (hidrogel);

c) na cristalização, o hidrogel se transforma em um cristal de zeólita (a velocidade de reação é dependente da quantidade de Na^+). A cristalização de zeólitas em um estágio resulta, geralmente, em um produto final que contém 40 – 60% de zeólita.

3.9 Corante Reativo Preto 5

No presente trabalho, o corante Reativo Preto 5 (RP5) foi escolhido como representante de azocorantes por ser extensivamente usado na indústria têxtil. As características gerais e a estrutura molecular do corante encontram-se na TAB.5 e FIG. 6, respectivamente.

TABELA 5: Características gerais do RP5

Nome genérico	CI Reativo Preto 5
Cromóforo	Azo
Absorbância máx. no comprimento de onda	λ_{MAX} (nm) 597-599
Massa molecular	991,8 g/mol
Fórmula química	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Na}_4$
Classe	Vinilsufona

FIGURA 6: Estrutura molecular do RP5

Alguns pesquisadores têm estudado tratamentos para a remoção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa conforme resumos relatados a seguir.

A eficiência de remoção três corantes reativos muito utilizados na indústria têxtil sobre carvão ativado Filtrasorb 400 (F-400 em forma granular) foi investigada (Al-Degs et al., 2000). Os corantes aniônicos reativos selecionados foram Remazol Reativo Amarelo, Remazol Reativo Preto e Remazol Reativo Vermelho. Os estudos revelaram uma capacidade de adsorção elevada para os três corantes reativos, em especial para o reativo amarelo. As altas capacidades de adsorção para F-400 foram atribuídos à carga superficial líquida positiva que este material apresenta durante o processo de adsorção.

Kimura et al. (2001) usaram microesferas de quitosana, com diâmetro médio de $1,03 \pm 0,06$ mm e grau de desacetilação de 71,5%, como material adsorvente para corante reativo preto 5. As isothermas correspondentes foram obtidas em soluções ácidas e alcalinas. Dados experimentais foram plotados usando as isothermas de Langmuir, Freundlich estendida e Nernst, mostrando que a adsorção foi mais efetiva em meio ácido e ajustando melhor à isoterma de Langmuir.

O cucurbituril, é um fitofarmacêutico produto da condensação cíclica do glicoluril e formaldeído, foi investigado quanto ao seu potencial como um adsorvente para a remoção de corantes reativos a partir de soluções modelo e efluentes (Karcher et al, 2001). A solubilidade do cucurbituril é baixa em água pura, mas aumenta na presença de sais e, por isso, os estudos de adsorção foram realizados na presença de diferentes sais na forma de cloreto. A solubilidade do cucurbituril diminuiu drasticamente quando em contato com a solução dos corantes durante o processo de adsorção. A eficiência de adsorção dependeu da concentração e da espécie do sal presente em solução. As concentrações moderadas de sal favoreceram a adsorção, enquanto altas concentrações levaram à dissolução do cucurbituril. A adsorção também foi favorecida pelos íons divalentes e de tamanhos maiores. Em testes com águas residuárias, o cucurbituril foi parcialmente dissolvido (20-100%) e a remoção de contaminantes foi ineficiente.

Thanthapanichakoon et al., (2004) estudaram as características da fase líquida do processo de adsorção-dessorção e a eficiência da regeneração usando etanol de um carvão ativado preparado a partir de resíduos de pneus e de um carvão ativado comercial. O carvão ativado preparado a partir de resíduos de pneus foi obtido pela carbonização com HCl e ativação por vapor. Experimentos de adsorção com vapor de água revelaram que os dois carvões ativados apresentaram características de uma superfície hidrofóbica. O carvão ativado preparado de pneus apresentou as seguintes características em relação ao carvão comercial: (1) capacidade de adsorção similar para fenóis e claramente maior para os corantes reativos Preto 5 e Vermelho 31; (2) adsorção menos irreversível; (3) maior eficiência de regeneração do etanol.

Um adsorvente preparado a partir de resíduos de milho (SOMAP) foi ativado com HCl (SOMAP 2) e ambos os materiais foram caracterizados (Elizalde-Gonzáles et al (2005). A capacidade de adsorção dos materiais foi avaliada com os corantes do tipo: básico (azul básico 41- BB41), reativo (reativo preto 5 - RB5) e ácido (alaranjado de metila- MO). O equilíbrio de adsorção em experimentos descontínuos foi alcançado mais lentamente no caso dos corantes reativos e ácidos. A afinidade dos materiais pelos corantes ocorreu de acordo com a série: MO <RB5 <BB41, e a eficiência de dessorção aumentou na ordem inversa. O equilíbrio de adsorção foi analisada em termos de isothermas de adsorção de Henry, Langmuir e Freundlich.

Resíduos agrícolas de campos de cultura de milho foram preparados e ativados produzindo os adsorventes naturais designadas como SOMAP, SOMAP1, SOMAP2, HELAP, HELAP1, SAGAP e SAGAP1 (Dávila-Jiménez, 2005). As amostras foram caracterizadas por microscopia, espectroscopia no infravermelho, titulação e adsorção de solução. Os métodos de análise confirmaram a presença de grupos funcionais hidroxilas, carboxílicos, fenólicos e lactônica. A capacidade de adsorção de cada adsorvente foi testada utilizando soluções aquosas dos corantes azul básico 41 (BB41), azul ácido 74 (AB74) e reativo preto 5 (RB5). A afinidade de adsorção diminuiu de acordo com: BB41 >AB74 >RB5. Para BB41, a saturação

relativa do adsorvente seguiu a série: SOMAP2 <SOMAP1<SOMAP,HELAP < HELAP1 e SAGAP<SAGAP1. Os dados de equilíbrio ajustaram-se a ambos os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. A capacidade de monocamada de todos os adsorventes estudados utilizando o corante básico BB41 teve uma correlação aceitável com a correspondente quantidade total de grupos ácido sobre a superfície do adsorvente.

A habilidade de adsorção de corante RP5 sobre lodo ativado seco foi avaliada usando um sistema descontínuo (Gulnaz e Dincer, 2006). Os efeitos do pH inicial, temperatura, concentração e hidrólise do corante foram determinados. O modelo de isoterma de Langmuir descreveu bem a adsorção do corante reativos e capacidade máxima de adsorção de monocamada (pH 2) do lodo ativado foi 116, 93 e 71 mg g⁻¹ para 20°, 35° e 50°C, respectivamente. O pH inicial 2, 20 °C e 30 min para o tempo de contato foram as condições mais adequadas para a remoção do corante de solução aquosa. O lodo ativado foi caracterizado por IV e os resultados mostraram a presença de diferentes grupos funcionais, os quais tem a capacidade de reagir com as moléculas do corante em solução aquosa. O modelo de cinética de pseudo-segunda-ordem do modelo cinético se ajustou em toda a faixa dos tempos de contato, enquanto o modelo difusão intrapartícula ajustou apenas nos primeiros 30 min. A capacidade de adsorção da biomassa diminuiu com a hidrólise do corante de 74 para 38 mg g⁻¹.

Osma et al. (2007) estudaram o potencial de dois adsorventes de baixo custo, a casca de semente de girassol e a casca de laranja, na remoção do corante reativo preto 5 de solução aquosa. A casca de semente de girassol apresentou maior porcentagem de remoção do que a casca de laranja (85% e 71% após 210 min, respectivamente, para uma concentração inicial de reativo preto 5 de 50 mg L⁻¹ e pH inicial de 2,0). A velocidade de adsorção seguiu o modelo de cinética de pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula, a qual foi considerada a etapa controladora da velocidade. Os dados de equilíbrio se ajustaram a ambos os modelos de Freundlich e Langmuir e equações de isoterma de adsorção de múltiplas camadas indicaram a heterogeneidade na interface dos adsorventes.

Estudos de processos descontínuos de adsorção foram realizadas com o Reativo Preto 5 sobre cinzas leve de carvão com alto teor de lima, obtidas da Usina Termelétrica de Soma, localizada na Turquia (Eren e Acar, 2007). O efeito de vários parâmetros experimentais tais como, tempo de contato, dose do adsorvente e concentração inicial do corante foi investigado. Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir e foram melhores representados pela equação de Freundlich. A cinética de adsorção foi também estudada para a caracterização da reação de complexação da superfície. O mecanismo de pseudo-segunda-ordem foi desenvolvido para prever a constante de velocidade de adsorção, a capacidade de equilíbrio e a velocidade adsorção inicial com os efeitos da concentração inicial.

A adsorção do Remazol Preto B sobre os microporos do feltro de carbono ativado foi investigada em solução aquosa (Donnaperna et al. , 2008). A superfície do carvão ativado foi estudada por microanálise de Raios-X, titulação de “Boehm” e medições do pH do Ponto de Carga Zero, os quais indicaram que a superfície dos grupos oxigenados eram principalmente ácidos. A cinética de adsorção mostrou ser dependente do pH e governada pela difusão das moléculas do corante. Os dados experimentais puderam ser explicados pelo modelo de difusão intrapartícula. Entre os modelos de Langmuir, Freundlich e Khan, o último melhor simulou as isoterma de adsorção.

A adsorção de corante Reativo Preto 5 foi realizada sobre os seguintes adsorventes: (1) dois carbonos ativados baseados em bambu obtidos usando ácido fosfórico em um processo de ativação de dois estágios; (2) 3 adsorventes convencionais: carbono F4000, material carbonoso de osso e turfa (Ip et al., 2009). Os experimentos de equilíbrio foram analisados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich–Peterson e baseados no valor mais baixo da soma dos erros dos mínimos quadrados, a Redlich–Peterson mostrou a melhor correlação. Os valores das capacidades de adsorção máxima determinados pela isoterma de Langmuir foram: 176, 157, 7, 447 e 545 mg corante/g adsorvente para carbono F4000, material carbonoso de osso, turfa, carbono de bambu (2123 m²/g) e carbono

de bambu ($1400 \text{ m}^2/\text{g}$), respectivamente. O efeito da adição de sais (NaCl e Na_2PO_4) foi estudado. A capacidade de adsorção de ambos os carbonos de bambu aumentou acima de 900 mg/g com a adição de fosfato de sódio.

A utilização de nanopartículas de magnetita modificadas (Fe_3O_4 NPs), com o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), foi investigada como um adsorvente na remoção dos corantes reativo preto 5 (RBBA), reativo vermelho 198 (RRR) e reativo azul (RTB) de soluções aquosas (Faraji et al., 2010). Os parâmetros que afetam a adsorção foram otimizados usando um projeto matriz ortogonal e os resultados da ANOVA mostraram que quantidades de CTBA e NaCl afetaram significativamente a eficiência de remoção dos corantes. Os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem, o qual pode ser confirmado pelo mecanismo de quimissorção. Os dados experimentais de adsorção no estado de equilíbrio foram ajustados pelo modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção em monocamada, q_{max} , foi $312,5$, $163,9$ e $556,2 \text{ mg g}^{-1}$ para RBBA, RRR e RTB, respectivamente. O Fe_3O_4 NPs, com base nos estudos de dessorção, pode ser regenerado e reutilizado após eluição por metanol.

3.10 Modelos cinéticos

Estes estudos envolvem a relação da dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação. A concentração do poluente que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do poluente da solução. Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está dessorvendo. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares.

No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência do soluto é caracterizada por transferência de massa externa ou difusão intrapartícula ou ambos. A dinâmica de adsorção pode ser descrita por 3 etapas consecutivas:

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

1. Transporte das moléculas do seio da solução através do filme líquido para a superfície exterior do adsorvente;
2. Adsorção do soluto dentro do poro do adsorvente e mecanismo de difusão intrapartícula;
3. Adsorção do soluto nas superfícies interiores dos poros e espaços capilares do adsorvente.

A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (Soares, 1998). A última etapa é considerada uma reação de equilíbrio e assume-se que a velocidade da reação é tão rápida que pode ser negligenciada (Crank, 1956).

A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, a agitação, o tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (Sun e Xiangjing, 1997).

3.10.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo-primeira-ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (Lagergren, 1898). Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos

do sólido. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um adsorbato de uma solução aquosa (Ho e Mckay, 1998a).

A equação geral é expressa como:

$$\text{Log}_{10}(q_e - q) = \text{Log}_{10}q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (1)$$

onde q_e e q são as quantidades de metal adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante K_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log_{10}(q_e - q)$ versus t .

O ajuste da equação aos dados experimentais exige que a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , seja conhecida. Em muitos casos, q_e é desconhecido e á medida que a adsorção tende a ficar imensuravelmente lenta, a quantidade adsorvida ainda é significativamente menor que a quantidade em equilíbrio. Além do mais, na maioria dos casos a equação de pseudo-primeira-ordem de Lagergren não se ajusta bem á faixa inteira do tempo de contato e é geralmente aplicável nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (Ho e McKay, 1998b).

3.10.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudo-segunda-ordem desenvolvidas por Ho e colaboradores (Ho et al., 1996), onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado por:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e e q são as quantidades de corante adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min).

A partir das retas do gráfico de t/q *versus* t , os valores das constantes K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e q_e (mg g^{-1}) podem ser calculados. Ao contrário do modelo cinético de primeira-ordem, não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo da adsorção e está de acordo com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade (Ho e McKay, 1999)

A constante K_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), para $t \rightarrow 0$, como segue:

$$h = K_2 q_e^2 \quad (3)$$

3.10.3 Modelo de difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos anteriormente e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_{dif}) pode ser determinado a partir da seguinte equação:

$$q_t = K_{\text{dif}} t^{0,5} + C \quad (4)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q (mg g^{-1}) *versus* $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$). Os valores de C dão

uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (Allen et al., 1989).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que insinua que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo (Juang, 2002; Özcan, 2004).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e a avaliação dos dados, por análise do coeficiente de correlação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório (Yang, 2005).

3.11 Isotermas de adsorção

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório (Ernest, 2004).

A condição de equilíbrio de adsorção é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio. Estes gráficos são denominados de isotermas de adsorção e refletem a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Em geral, as

isotermas são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são uma simplificação do quadro de adsorção e dessorção. Relatam os dados experimentais com equações simples e parâmetros empíricos (Chakroborty, 2005).

O estudo de um processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula (Furlan, 2008).

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (Roostaei e Teze, 2004).

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, a qual mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante (Dabrowski, 2001). A forma do gráfico da isoterma é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato (Giles et al., 1960).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações matemáticas simples que relacionam diretamente a quantidade do material adsorvido em função da concentração do material na solução. Entre as isotermas mais freqüentemente utilizadas destacam-se as de Langmuir, Freundlich, Tempkin, Toth, Redlich-Peterson, Fritz-Schlüder, Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), e Dubinin-Radushkevich, sendo as isotermas de Langmuir e Freundlich as mais freqüentemente usadas para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (Faust & Aly, 1987, Perrich, 1981).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula.

As isotermas de adsorção apresentam-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção e as formas mais comuns de isotermas estão representadas na FIG.7.

FIGURA 7 - Isotermas de adsorção (McCabe et al., 2003)

De modo geral, isotermas convexas são favoráveis e representam geralmente a adsorção por sólidos microporosos. As formas mais complexas podem estar associadas com adsorção multicamada e/ou com variações nos tamanhos dos poros do material adsorvente (Magdalena, 2010).

Giles et al. (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários 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 FIG.8.

FIGURA 8 - Classificação de isothermas de adsorção (Giles et al., 1960)

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa.

A isoterma do tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva 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 isothermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

As classes são divididas nos subgrupos 1, 2, 3, 4 ou máximo, de acordo com a presença de patamares, aclives, pontos de inflexão, pontos de máximo ou mínimo.

Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais freqüentemente usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (Perrich 1981; Faust e Aly 1987).

3.11.1 – Isoterma de Langmuir

Langmuir (1916) propôs inicialmente uma teoria para descrever a adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de um metal. Desde então, a isoterma de Langmuir vem sendo aplicada a muitos outros processos de adsorção principalmente na adsorção de corantes sobre superfícies sólidas. Sendo derivada de uma hipótese de adsorção gás-sólido, a utilidade desta equação para interfaces sólido-líquidas pode ser validada através de comparação direta para dados experimentais (Bodmann, 2004).

A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente que é energeticamente homogênea contendo um número finito de sítios idênticos (Namane, 2005). A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido. O modelo assume energias uniformes de sorção na superfície e que não há transmigração do adsorbato no plano da superfície.

Segundo o modelo de Langmuir, a adsorção acontece em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (Walker, 2001).

Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme, uma molécula se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Teoricamente, o adsorvente tem capacidade finita pelo adsorbato (Özcan, 2004).

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (5)$$

onde C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_o (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O gráfico linear de C_e/q_e versus C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_o$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_o b$.

3.11.2 Isoterma de Freundlich

A expressão Isoterma de Freundlich é uma equação exponencial empírica que considera energias superficiais heterogêneas (Namane, 2005). Sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção têm energias diferentes e por isso nem sempre estão disponíveis. A energia de adsorção sofre variação em função da cobertura da superfície (Walker, 2001).

A isoterma de Freundlich é usada para energias de superfície heterogêneas, onde o termo energia na equação de Langmuir varia como uma função da cobertura da superfície estritamente como um resultado das variações no calor de adsorção. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (Suzuki, 1990).

Este modelo descreve um processo reversível e não fica restrita a formação de uma monocamada (Özcan, 2004).

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

onde K_f [(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}] e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ versus $\log C_e$. Segundo Helby (1952), o valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável.

3.11.3 Teste não linear do Qui-quadrado para avaliação dos modelos das isotermas

Em um estudo de isoterma de um simples componente, a otimização do procedimento requer que a análise de erro seja definida, de tal forma que esta seja capaz de avaliar o ajuste de isoterma aos dados experimentais de equilíbrio. Podem-se empregar para tal fim, os coeficientes de correlação (R) ou de determinação (R^2) dos gráficos lineares dos modelos ou um teste não linear Qui-quadrado.

Na avaliação do ajuste usando a análise linear, os coeficientes de correlação ou de determinação dos modelos são comparados. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará valor de R ou R^2 mais alto e mais próximo de um.

O teste não linear ou Qui-quadrado (X^2) é empregado como um critério para encontrar o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio devido à inerente tendenciosidade resultante da linearização dos modelos de isotermas. A análise estatística é baseada na soma das raízes quadradas das diferenças entre o dado experimental e o dado calculado pelos

modelos. O teste do Qui-quadrado pode ser representado pela seguinte equação (Ho, 2004):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e \text{ exp} - q_e \text{ calc})^2}{q_e \text{ calc}} \quad (7)$$

onde $q_{e \text{ exp}}$ é a capacidade de equilíbrio do adsorvente obtida dos dados experimentais (mg g^{-1}) e $q_{e \text{ calc}}$ é capacidade de equilíbrio calculada a partir do modelo (mg g^{-1}). Quanto mais baixo é o valor de χ^2 , mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido pelo modelo.

Ho (2004) recomendou que os dados experimentais devem ser avaliados pela análise linear e pela análise de regressão não linear para assegurar que a conclusão sobre qual isoterma melhor se ajusta ao sistema de adsorção seja correta.

3.12 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura no processo de adsorção pode ser analisada por meio de parâmetros da termodinâmica, os quais são: variação de entalpia (ΔH^0), variação da entropia (ΔS^0) e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0). Esses parâmetros indicam quando a reação é espontânea e se o processo terá algum uso prático.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0), podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$K_C = \frac{C_A}{C_s} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = - 2,303 RT \log K_C \text{ (em kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (9)$$

$$\Delta H^{\circ} = 2,303 R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \text{ (em kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (10)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} \text{ (em J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)} \quad (11)$$

Nas equações acima, C_A é a concentração do corante adsorvido no adsorvente no equilíbrio (mg L^{-1}); C_s é a concentração do corante em solução no equilíbrio (mg L^{-1}); R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T , T_1 e T_2 são as temperaturas em Kelvin; K_C , K_{C_1} e K_{C_2} são as constantes de equilíbrio nas temperaturas T , T_1 e T_2 , respectivamente.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos: entalpia, energia livre de adsorção e entropia de adsorção, é importante, pois denotam características sobre o estado final do sistema. Além disso, o cálculo destes parâmetros permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia (Baldissarelli, 2006).

A temperatura é um dos fatores mais importantes em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do corante e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (Robinson, 2002).

3.13 Dessorção

Uma etapa economicamente importante nos estudos envolvendo o método de adsorção é a regeneração do adsorvente saturado de poluente usando-se solventes, pois o processo permitirá o reuso do adsorvente.

A dessorção é o processo inverso da adsorção e vários fatores podem provocar a dessorção do adsorbato, como um aumento na temperatura, variação do pH, mudança na fase fluida, entre outros. Baixas taxas de dessorção, em casos particulares, sugestionam um processo de quimissorção, como sendo o modo principal de remoção do corante pelo adsorvente (Namasivayam, 1998).

3.14 Ecotoxicologia

A caracterização de efluentes líquidos é realizada, sobretudo através de análises físico-químicas, sendo as concentrações máximas estabelecidas pela legislação vigente (Bertoleti, 1990). Tradicionalmente as análises físicas e químicas são as mais utilizadas na classificação de resíduos, tanto de origem industrial e rural, como doméstica. Porém, estas tem apenas detectado as concentrações e alterações no tempo, sendo que as respostas biológicas as mudanças ambientais e à ação dos contaminantes foram conhecidas apenas após a introdução análises biológicas. Entretanto a grande diversidade e complexidade das substâncias num mesmo efluente tornam inviável a sua completa caracterização. Testes de toxicidade têm sido utilizados em muitos países como complementação em tais análises (Coelho, 2006).

Segundo Massaro (2006), a ecotoxicologia foi definida pela primeira vez por Truhaut em 1969, como sendo o “ramo da Toxicologia que abrange o estudo dos efeitos tóxicos causados por poluentes naturais ou sintéticos, aos componentes bióticos do ecossistema, sejam animais (incluindo o homem), vegetais ou microorganismos, num contexto integral”.

A história do desenvolvimento de bioensaios remonta ao século XIX. Mas, somente a partir dos anos 70 do século passado, testes ecotoxicológicos vêm sendo amplamente aplicados no monitoramento da água e efluentes por órgãos ambientais de muitos países. Nesse tempo também foram introduzidos em alguns países parâmetros de toxicidade nas respectivas leis que regulam a cobrança de taxa de emissão de efluentes e o licenciamento de novos produtos químicos (Knie & Lopes, 2004).

Segundo Goldstein (1988), toxicidade é definida como sendo os resultados nocivos à saúde provenientes do sistema composto por substâncias químicas e substâncias próprias do organismo, que se evidenciam sobre organismos vivos. Logo, na toxicidade o objetivo de análise é o organismo, onde é determinado o efeito causado por uma substância química ou uma mistura, levando em consideração o tempo de exposição e a concentração (Zagatto & Bertoletti, 2006; Goldstein, 1988).

Assim, estudo ecotoxicológicos são instrumentos fundamentais para monitorar e prevenir os crescentes níveis de poluição. Através desses ensaios, pode-se então estabelecer padrões de emissões que permitam identificar problemas de lançamento de misturas tóxicas, estabelecer prioridades de controle, viabilizando as ações corretivas e o monitoramento de ecossistema (Cesar et al, 1997; Massaro, 2006).

Os ensaios de toxicidade são a base de uma ciência denominada de Ecotoxicologia e estão diretamente relacionadas às questões ambientais, nas quais metodologias capazes de prever os prováveis efeitos de compostos lançados na natureza são desenvolvidas (Soares, 1990).

A Ecotoxicologia vem estudando o comportamento e as transformações desses agentes químicos no ambiente, assim como seus efeitos sobre os organismos vivos. Neste sentido muita ênfase tem sido dada aos ecossistemas aquáticos, pois, além das substâncias lançadas normalmente nesse sistema, outras substâncias provenientes do ar ou do solo podem atingir o meio aquático na sua forma original ou como produto de transformação. O interesse em estudar os danos

causados por poluentes nas comunidades aquáticas e nos seus níveis de organização, fez com que a Ecotoxicologia Aquática tivesse grande desenvolvimento (Bertoletti, 1990).

Ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos causados pelos agentes físicos, químicos e biológicos sobre organismos vivos, particularmente sobre populações e comunidades em seus ecossistemas. Ela está relacionada a efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente em populações e comunidades dentro de um ecossistema definido, incluindo os caminhos da transferência desses agentes e sua interação com o meio (Truhaut, 1978). Estudos Ecotoxicológicos são utilizados para detectar e avaliar a capacidade inerente do agente tóxico em produzir efeitos deletérios em organismos vivos tendo como objetivo permitir a Avaliação Ambiental de substâncias nocivas ao ambiente, como por exemplo, agrotóxicos, preservativos de madeira, produtos biológicos, dispersantes químicos, Organismos Geneticamente Modificados (IBAMA, 2006).

Algumas aplicações para a ecotoxicologia são avaliação da sensibilidade relativa dos organismos para um determinado agente tóxico; avaliação da toxicidade relativa de diversos agentes químicos para uma ou diversas espécies; avaliação e monitoramento da qualidade da água e sedimento; diagnose dos sintomas de aviso prévio de stress; avaliação da sensibilidade de resposta em longo prazo, para baixas doses de contaminação; fornecimento de subsídios para ações de manejo e recuperação de ecossistemas aquáticos; avaliação e gerenciamento da qualidade dos sedimentos visando o estabelecimento de critérios e padrões de qualidade; controle de descargas de efluentes e de disposição de sedimentos dragados; elaboração de programas de proteção de sedimentos marinhos e de água doce e no gerenciamento de áreas contaminadas; avaliação das concentrações ambientais seguras e o risco ecológico de agentes químicos; efluentes industriais líquidos e resíduos sólidos; estimação do potencial de impacto e a toxicidade máxima permissível de efluentes industriais; avaliação e identificação da toxicidade de

efluentes; fornecimento de informação adicional para o monitoramento; controle e operação de ETEs; entre outros.

3.14.1 Teste de Toxicidade

Os testes de toxicidade possuem como objetivo avaliar os danos causados a organismos aquáticos, onde organismos representativos da biota aquática são submetidos a várias concentrações de uma ou mais substâncias poluidoras, durante um determinado período de tempo (Pawlowsky, 1994).

A comunidade biótica de um sistema ecológico é sempre demonstrada pela saúde dos indivíduos que nele residem. Logo, as populações e as comunidades são consideradas indicadoras do nível de contaminação ambiental, onde a presença ou ausência de determinadas espécies, pode ser um indicativo do nível de contaminação ambiental. Selecionam-se determinadas espécies, para que suas respostas fisiológicas e comportamentais sejam estudadas e relacionadas com a exposição direta dos organismos ao poluente (Coelho, 2007; Zoratto, 2006).

A toxicidade da água só pode ser estimada com certo grau de segurança, através de teste e ensaios realizados com organismos vivos. O princípio de todo o teste de toxicidade baseia-se na identificação da resposta dos organismos-teste à presença de agentes tóxicos, sendo que esta resposta está associada à quantidade desses agentes e ao tempo de exposição. (Branco, 1999).

Através de testes de toxicidade, determinam-se o tempo e as concentrações em que o agente químico é potencialmente prejudicial. Concentrações e tempo de exposição estão diretamente relacionados, portanto altas concentrações poderão ter efeitos prejudiciais em tempos de exposições curtos. Mas pequenas concentrações geralmente produzem efeito crônicos sub-letais e até mesmo letais durante longos períodos de exposição (Cesar et al, 1997)

Segundo o tempo de exposição, o critério a ser adotado e os organismos testados, caracteriza-se o teste a ser empregado. Podem ainda ser avaliados a

toxicidade de uma amostra, teste para avaliação da toxicidade crônica geralmente feita com três tipos de organismos em diferentes níveis tróficos.

De acordo com a composição química de algumas substancias, estas podem ser tóxicas apenas aos peixes, outras somente a microcústáceos e às vezes as ambas. Assim, a avaliação dos efeitos dos agentes tóxicos a mais de uma espécie de organismos é recomendada, para que se possa, através do resultado do organismo mais sensível estimar com maior segurança o impacto dessas substâncias no corpo receptor (Coelho, 2006). Nos estudos de ecotoxicológicos a toxicidade de uma substancia de um efluente, bem como do corpo receptor e sedimento, pode ter efeitos agudos ou crônicos sobre os organismos.

Os testes de toxicidade podem ser divididos em teste de toxicidade aguda ou teste de toxicidade crônica, onde os organismos-teste são expostos a diferentes graus de concentrações da amostra a ser analisada, de bioacumulação e biodegradação, genotoxicidade, enzimáticos, biomagnificação, toxicodinâmica e toxicocinética. Os testes podem durar horas ou dias, dependendo da biologia do organismo escolhido. Teste de sub-letais podem ser resumidos a bioquímicos, fisiológicos, comportamentais e histológicos (Knie et al, 2004).

- Para toxicidade aguda, efeito deletério aos organismos vivos causados por agentes físicos ou químicos, usualmente a letalidade ou alguma outra manifestação que a precede, em um curto período de exposição (ABNT NBR, 2009).
- Para toxicidade crônica, efeito deletério aos organismos vivos causados por agentes físicos ou químicos, que afetam uma ou várias funções biológicas dos organismos, tais como a reprodução, o crescimento e o comportamento, em um período de exposição que pode abranger a totalidade de seu ciclo de vida ou parte dele (ABNT NBR, 2009).

Segundo Zagatto et al (2006), os principais fatores abióticos que podem interferir nos resultados dos ensaios são pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade, e dureza devendo por isso também ser monitorados durante a execução do teste.

Alguns dos fatores bióticos que podem interferir nos ensaios de toxicidade estão relacionados com estágio de vida, tamanho, idade, e estado nutricional dos organismos. Sabendo-se que os organismos mais jovens são mais sensíveis as substancias tóxicas, aconselha-se o uso de organismos em estágios iniciais de vida (EPA, 2007).

De acordo com Knie et al (2004), os teste ecotoxicológicos podem ser efetuados de três formas: (1) como testes estático, onde a amostra não é trocada e os organismos-teste permanecem expostos à mesma solução-teste durante todo o período do ensaio; (2) como semi-estáticos, a solução-teste é substituídas em intervalos definidos por outra com as mesmas características, para qual os organismos são transferidos; (3) dinâmico onde os organismos são expostos a um fluxo continuo da amostra.

Atualmente muitos ensaios de toxicidade são bem estabelecidos, nacional e internacionalmente como o STM, US Environmental Protection Agency (USEPA), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), International Organization for Standardization (ISO), Association Française de Normalisation (AFNOR) entre outras.

A característica mais importante na escolha de um procedimento está na escolha da espécie que passará pelo procedimento, pois uma pequena quantidade de organismos representará a resposta aquele contaminante, junto à comunidade.

3.14.2 Organismos-teste

De acordo com Cesar et al (1997), várias espécies de organismos vem sendo empregadas internacionalmente em teste de toxicidade, gerando subsídios importante para uma melhor avaliação e caracterização dos efeitos agudos e crônicos em diversos agentes tóxicos e corpos receptores. Dentre os principais grupos de organismos utilizados em ensaios laboratoriais, destacam-se microalgas,

microcrustáceos, equinóides, poliquetas, oligoquetas e bactérias. Representando os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos.

Segundo o mesmo autor para a escolha do organismo-teste geralmente usam-se os seguintes critérios de seleção: (1) Significativa representação ecológica dentro das biocenoses; (2) Cosmopolização; (3) Conhecimento da biologia, fisiologia e hábitos alimentares; (4) Estabilidade genética e uniformidade das populações; (5) Baixo índice de sazonalidade; (6) Sensibilidade constante e apurada; (7) Tipo de experimento; (8) Fácil manutenção em laboratório; (9) Reprodutividade dos resultados; (10) Ciclo de vida de curta duração.

Sabe-se, no entanto que não existe uma única espécie de organismo-teste que represente integralmente os efeitos causados em um determinado ecossistema. Por esse motivo devem-se empregar no mínimo três espécies de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, a fim de se obter resultados mais precisos.

O conhecimento da biologia, cultivo e manutenção de organismos em laboratório, constituem-se nos aspectos fundamentais para a execução, interpretação e confiabilidade dos resultados de um teste de toxicidade. Assim se faz necessário técnicos treinados e profissionais especializados para desenvolver tais análises.

No Brasil, algumas espécies de organismos aquáticos são utilizadas em métodos padronizados. Destacam-se entre as algas: *Chorella vulgaris* e *Selenastrum capricornutum*, entre os crustáceos *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Hyaella azteca*. Para teste de toxicidade realizados com peixes, várias espécies autóctones como *Cheirodon notomelas* (piquirá ou canivete), *Hemigrammus marginatus* (lípis ou bandeirinha), *Hyphessobrycon callistus* (mato-grosso), *Danio rerio* (paulistinha) e *Pimephales promelas* (Osti, 2005).

Dentre as vantagens e exigências para a seleção de um determinado organismo-teste, a daphnia apresenta um ciclo de vida relativamente curto, certa facilidade para cultivo em laboratório e sensibilidade à maioria dos compostos químicos (Borrely, 2001).

Daphnia similis Claus, 1876 (Crustacea, Cladocera) é um microcrustáceo planctônico de água doce, com comprimento máximo de 3,5 mm, organismo que atua na cadeia alimentar como consumidor primário e, entre os metazoários, é um filtrador de material orgânico particulado, principalmente de algas unicelulares (FIG.9). Em condições ambientais favoráveis reproduz-se por partenogênese, originando apenas fêmeas. Condições desfavoráveis no ambiente da cultura, tais como variações fora dos limites na temperatura e no fotoperíodo, excesso ou falta de alimento e superpopulação, interferem na reprodução das daphnias, favorecendo o aparecimento de machos e conseqüentemente de efípios (espessamento de coloração escura contendo ovos de resistência), resultantes da reprodução sexuada. Se dois ou mais efípios surgirem em um lote, os organismos jovens produzidos neste lote não devem ser utilizados no ensaio e o procedimento do cultivo deve ser reavaliado (ABNT 12713, 2004; Knie e Lopes, 2004).

FIGURA 9 - *Daphnia similis* (www.wikipedia.org)

3.14.3 Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* (Crustacea, Cladocera)

“O Efeito agudo é o efeito deletério causado por agentes químicos à organismos vivos, que manifesta-se rápida e severamente, geralmente, após curto período de exposição” (CESTESB, 2007).

O objetivo do teste de toxicidade aguda é determinar a concentração de uma substância-teste, ou de referência que produz efeito deletério em um grupo de organismos-teste por um curto período de exposição, sob condições controladas.

Os organismos geralmente são expostos aos agentes tóxicos por um período de 48 horas em uma câmara de germinação a 20°C de acordo com as normas da ABNT NBR 12713. O efeito observado é letalidade ou imobilidade.

O resultado é expresso através da concentração letal mediana (CL_{50}), ou seja, a concentração do agente tóxico que causa letalidade a 50% dos organismos após o período de exposição, ou através da concentração efetiva mediana (CE_{50}), que é a concentração do agente tóxico que causa imobilidade a 50% dos organismos expostos.

Os resultados de um efeito agudo, para microcrustáceos, causado por agentes tóxicos são dados através da concentração efetiva inicial mediana ($CE(I)_{50}$), determinada por método estatístico, onde a concentração do poluente causa imobilidade a 50% dos organismos em um período de 24 a 96 horas de exposição. A unidade da $CE(I)_{50}$ é em porcentagem quando se tratar de efluentes líquidos e águas, e em miligramas por litro para substâncias químicas. Também, o resultado do efeito tóxico pode ser expresso em fator de toxicidade (FT), o qual corresponde a menor diluição da amostra na qual não se observa imobilidade maior que 10% dos organismos – teste, sendo representado por um número inteiro. Por fim, a forma qualitativa também pode ser usada, sendo que, para amostras sem diluição o resultado deve ser expresso como tóxico ou não tóxico (ABNT, 2009).

De acordo com a ABNT (2009), ISSO IEC, os testes em laboratório são realizados utilizando amostras, que através de diluições, apresentam várias concentrações de poluentes onde os organismos são submetidos.

Periodicamente a sensibilidade dos organismos-teste é avaliada através do teste de sensibilidade, utilizando uma substância referência, o cloreto de potássio (KCl). Assim para se obter informações quantitativas ao final do teste, são analisados os números de neonatas afetadas, esses dados são armazenados em fichas

específicas que ficam arquivadas. Nestas fichas é anotado o número de organismos mortos ou imobilizados em cada concentração, através desses dados se obtém um gráfico. Baseado nesse gráfico se realiza cálculos matemáticos estabelecidos pela norma, obtendo-se assim o resultado final (Magdalena, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada para avaliar a eficiência do adsorvente em estudo para remoção do corante Reativo Preto 5, bem como o procedimento utilizado para verificar a redução da toxicidade após a remoção da cor.

4.1 Área de amostragem

As cinzas leve de carvão retidas no filtro ciclone (CC6) foram amostradas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada em Figueira, no norte do Estado do Paraná (FIG. 9). A usina tem capacidade de geração de energia elétrica de 20 MW e está em operação há aproximadamente 46 anos, sendo que de 1963 a 1998 operou sem filtros e a partir de 1998 com filtros.

Em 2009, a termoelétrica de Figueira queimou 78 mil ton de carvão em um ano e foram geradas 19,5 ton de cinzas no total, sendo que as cinzas do filtro ciclone e manga foram 12% e 84% do total gerado, respectivamente.

Esta termoelétrica pertence à Companhia Paranaense de Energia (COPEL) e atualmente é operada pela Companhia Carbonífera do Cambuí, possuindo um terreno de 42.600m², sendo 8.000 m² de área construída.

FIGURA 10 - Usina Termelétrica de Figueira

FIGURA 11 - Localização da usina termelétrica de Figueira- PR

4.2 Amostras de cinzas de carvão

As cinzas leves provenientes do processo de combustão do carvão para geração de energia na usina termelétrica em estudo foram coletadas em filtro do tipo ciclone que retêm as frações dos grãos das cinzas antes de serem liberados para a atmosfera pela chaminé. O filtro ciclone retém as partículas com dimensão superior a $0,5\ \mu\text{m}$ (FIG.12). As cinzas do filtro de ciclone (CC6) foram usadas como matéria prima na síntese da zeólita (ZC6). As características físico-químicas, morfológicas, estrutural e mineralógica encontram-se no Anexo A a G.

FIGURA 12 – Duas vistas do filtro ciclone presente na usina termelétrica de Figueira-PR

4.3 Materiais utilizados

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultra pura do sistema Millipore Milli-Q. Mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M, agitador

mecânico com temperatura controlada Ética - Modelo 430, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE – Varian foram utilizados. Os pHs das soluções do corante foram medidos com papel indicador Merck e ajustados com soluções de HNO_3 e NaOH conforme necessidade do ensaio a ser realizado. O azocorante Reativo Preto 5 foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (grau de pureza 55%).

4.4 Síntese da zeólita a partir das cinzas de carvão

Para a preparação da zeólita por tratamento hidrotérmico alcalino foi utilizada a seguinte metodologia: a amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L^{-1} (Hemni, 1987).

A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter o pH~10, e seco em estufa a 50°C por 12h. A solução de hidróxido de sódio produzida no processo de lavagem contém substâncias tóxicas provenientes da cinzas e, portanto, foi encaminhada para tratamento posterior.

O produto zeolítico formado foi denominado ZC6 (FIG.13) e a fase zeolítica foi identificada por Difração de Raios-X como hidroxisodalita (ANEXO D). Observou-se também, no material zeolítico, a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico. As caracterizações completas da zeólita ZC6 encontram-se nos ANEXOS A a H.

FIGURA 13 - Material zeolítico de cinzas de carvão

4.5 Estudos sobre a remoção de cor

O estudo da remoção do corante pela ZC6 foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota de 25 mL de solução do corante com concentrações iniciais entre 1,2 a 7,5 mg L⁻¹ foi colocada com 0,25 g de ZC6 e as suspensões foram agitadas à 120 rpm por um intervalo de tempo de 60 a 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação por 3 min à 3000 rpm. Uma alíquota de 0,10 mL do sobrenadante foi analisada por espectrofotometria UV-Visível ($\lambda = 599$ nm) após ajuste de pH = 5.

A concentração do corante adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a equação:

$$q = \frac{V (C_0 - C_f)}{M} \quad (12)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de corante (mg L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L), M é a massa da zeólita (g).

A eficiência de remoção em porcentagem (R) foi calculada pela seguinte equação:

$$R = \frac{100 (C_0 - C_f)}{C_0} \quad (13)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final de corante (mg L^{-1}).

As isotermas de adsorção foram determinadas com concentrações iniciais do RP5 entre 2,18 a 12,2 mg L^{-1} no tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos.

Os mesmos procedimentos usados nos estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção foram repetidos com a amostra de cinzas de carvão que serviu de matéria prima para a síntese da zeólita. A concentração inicial do corante foi de 8,22 mg L^{-1} no estudo cinético e no estudo de equilíbrio de adsorção foi utilizada uma faixa de concentração do corante entre 2,0 a 12,85 mg L^{-1} .

4.6 Estabilidade do corante com o tempo

Para o estudo sobre a estabilidade do corante com o tempo foi realizado utilizando 25 mL da solução do corante a uma concentração de 7,9 mg L^{-1} . A solução foi agitada a 120 rpm por intervalos de tempo entre 60 a 420 min. A cada 60 minutos foi retirada uma alíquota da solução e realizou-se a leitura da absorbância e do pH.

4.7 Parâmetros que influenciam na adsorção

4.7.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante

Alíquotas de 25 mL do corante RP5 com concentração inicial de 1,92 mg L⁻¹ foram ajustadas a pHs entre 2 e 4 utilizando solução de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e pHs entre 8 a 10 com NaOH 0,5 mol L⁻¹. Nas soluções foram adicionadas 0,25 g de ZC6 e as suspensões foram agitadas por um período de 420 min a 120 rpm. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação durante 30 min a 2000 rpm e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas.

4.7.2 Influência da variação da dose da zeólita

Alíquotas de 25 mL do corante RP5 com concentração inicial 2,2 mg L⁻¹ foram colocadas com diferentes massas de ZC6 entre 0,05 a 0,5 g (dose de 2 a 20 g L⁻¹) e agitadas por 420 min à 120 rpm. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (30 min à 2000 rpm). As concentrações do corante nessas concentrações foram determinadas.

4.7.3 Influência da temperatura

Os estudos termodinâmicos foram realizados com a suspensão formada por 25 mL de RP5 2,52 mg L⁻¹ e 0,25 g de ZC6, que foram colocadas em um agitador mecânico com termostato nas temperaturas de 25, 30 e 40 °C, sob agitação de 120 rpm no tempo de equilíbrio.

4.7.4 Influência da adição de sal

Os reagentes cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) foram adicionado à solução do corante visando simular as reais condições dos efluentes de banho de tingimento.

Em um balão volumétrico com 250 mL do RP5 7,82 mg L⁻¹ foram adicionados os sais NaCl ou Na₂SO₄ nas quantidades de 1%, 5% e 10% em massa, separadamente. Alíquotas de 25 mL destas soluções foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas à 120 rpm. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados com estas amostras.

4.8 Estudos de dessorção

Os estudos de dessorção foram realizados em dois estágio. No primeiro estágio o adsorvente foi saturado com o corante. Para tal fim, alíquotas de 25 mL da solução do RP5 2,24 mg L⁻¹ foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por 420 min. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (30 min a 2000 rpm) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas, após ajuste de pH, para obtenção da concentração do corante adsorvido. As amostras de zeólita foram separadas do líquido por filtração e deixadas para secar a temperatura ambiente em béqueres separadamente. Depois de secas, as amostras mantiveram a mesma relação inicial, 100 mL/g.

No segundo estágio, as amostras de zeólita depois de secas foram pesadas para determinar a massa de adsorvente saturado de corante e foram misturadas com as seguintes soluções: água; etanol; misturas de água e etanol

(etanol 50%); ácido nítrico (pH 3) e hidróxido de sódio (pH 10). As suspensões foram agitadas a 120 rpm por 420 min. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (30 min a 2000 rpm) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas para obtenção da concentração do corante dessorvido.

4.9 Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

Os efluentes foram submetidos a uma avaliação ecotoxicológica através de ensaios de toxicidade aguda. O organismo escolhido com base nos estudos já existentes foi o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Os testes foram realizados pelo Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni da Universidade Santa Cecília – Santos/SP. Foram analisadas amostras do efluente bruto, do efluente após o processo de adsorção tanto com zeólita como com a cinza de carvão. A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante elaboração de testes padronizados de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 12713:2009).

O tempo de exposição do organismo teste ao efluente avaliado foi de 48 horas. De acordo com a portaria nº 017/02 da FATMA (2002), o limite máximo do fator de diluição para efluentes de origem têxtil é dois. O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos teste.

4.9.1 Cultivo e Manutenção de *Daphnia similis*

O procedimento para cultivo e manutenção dos organismos foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 12713, 2004 e procedimentos internos do laboratório.

Os organismos cultivados foram mantidos em cristalizadores com 1,5 L de água, sendo que cada lote continha 40 organismos de *Daphnia similis* e mantidos em câmara de germinação (mod. 347 CDG - FANEM) com luminosidade difusa com fotoperíodo de 16 horas de luz e temperatura de 20°C (± 2 °C) (FIG. 14).

FIGURA 14 - Cultivos de *Daphnia similis* mantidos em câmara de germinação

Os organismos são alimentados diariamente, no mesmo horário de preferência, com uma suspensão algácea de *Pseudokirchneriella subcapitata*, aproximadamente de concentração previamente estabelecida, através de quantificação em câmaras de contagem específicas. Cada organismo deve receber, por dia, aproximadamente $2,77 \times 10^4$ células por organismos como alimento. Podem

ser empregadas outras espécies de algas como alimento, sendo que para cada espécie, a concentração é variável de acordo com a massa celular e valor nutritivo.

Semanalmente, as culturas são transferidas para outros cristalizadores limpos e com novo lote de água de manutenção. Diariamente é feito o controle populacional e depois, filtra-se a água das culturas, de acordo com a necessidade, a fim de se retirar carapaças e excretas, além de propiciar uma certa aeração. As neonatas geradas no cultivo foram guardadas para testes e para criação de uma nova cultura ou descartadas.

Todos os dados de controle de temperatura, pH, dureza, condutividade e oxigênio dissolvido, de cada lote de água de manutenção das culturas, bem como informações sobre a manutenção e eventuais ocorrências, que foram registrados em suas respectivas fichas de controle.

4.9.2 Teste de sensibilidade

O Cloreto de potássio (KCl) foi a substância usada como referência de toxicidade para avaliar e validar os ensaios realizados. Os ensaios com KCl foram realizado mensalmente seguindo-se a norma ABNT NBR 12713 (2004).

De acordo com as Normas Técnicas da ABNT 12713:2004; 13373:2005, o valor obtido do ensaio de sensibilidade deve estar compreendido num intervalo de ± 2 desvios padrão em relação aos valores médios anteriormente obtidos para a mesma espécie, que corresponde à carta-controle. Um grupo de 20 ensaios com a substância de referência irá compor a carta-controle.

4.9.3 Preparo das amostras

De acordo com ensaios preliminares realizados no Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP, a concentração que causa efeito agudo aos organismos está entre 15 mg L⁻¹ à 25 mg L⁻¹ de corante, portanto, a solução aquosa do corante RP5 com água deionizada foi preparada com uma concentração de 22mg L⁻¹.

Para a realização do processo de adsorção foram feitas 5 réplicas utilizando béqueres contendo 100 mL da solução do corante com 1g de zeólita em cada réplica. A suspensão foi agitada por 420 min a 170 rpm. Após este período, o sobrenadante foi retirado e centrifugado por 30 min a 2000 rpm. Uma alíquota de 10 ml foi separada após filtração e feito ajuste de pH para a determinação da concentração final das amostras. O mesmo procedimento foi realizado com amostras de cinza de carvão.

As soluções foram mantidas em geladeira e em frascos âmbar até o momento da realização dos ensaios de toxicidade aguda.

4.9.4 Teste de toxicidade com *Daphnia similis*

Os organismos-teste, jovens de *Daphnia similis* utilizado, são capturados em culturas previamente selecionadas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de ponta arredondada, com 2 mm de diâmetro. Os mesmos são colocados em outro cristalizador limpo e com a mesma água de diluição que será empregada no preparo das concentrações que serão testadas. Foram utilizados neonatas de 6 a 24 horas de idade, por ser considerada uma fase de grande sensibilidade nesta fase de vida da espécie.

Os indivíduos jovens de *Daphnia similis* (Cladocera) foram expostos as várias concentrações das amostras brutas (sem tratamento), amostras tratadas com zeólita e com as cinzas de carvão, por um período de 48 horas, utilizando-se quatro réplicas para cada concentração da amostra e quatro controles, totalizando 20 organismos por concentração. Durante as exposições, os organismos foram mantidos a 20°C (± 2), sem alimentação e no escuro (FIG.15).

FIGURA 15 - Testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

A diluição das amostras foi feita com água natural coletada no Rio Jurubatuba em Cubatão-SP, com dureza de 48 mg L de CaCO_3 e pH $\sim 7,3$ e O.D 7,6.

A amostra do corante sem tratamento (solução estoque e teste) foi diluída a partir de 20,47 mg L⁻¹ (10,23; 5,11; 2,55; e 1,27 mg L⁻¹). Para as amostras após tratamento com zeólita e cinza de carvão, onde a concentração final depois do processo de adsorção foi de 13,44 e 11,51 mg L⁻¹ consecutivamente.

As diluições das concentrações a partir de 13,44 mg L⁻¹ foram: 6,72; 3,36; 1,68; e 0,84 mg L⁻¹ para zeólita, com e sem ajuste de pH, com fator de diluição 2.

Para as amostras tratadas com a cinza de carvão partiu-se de uma concentração de $11,51 \text{ mg L}^{-1}$ (5,75; 2,87; 1,43; e $0,71 \text{ mg L}^{-1}$).

Em todos os testes de toxicidade aguda foram realizados análises físico-químicas Potencial Hidrogeniônico (pH) e Oxigênio Dissolvido (O.D.). O pH foi medido pelo método potenciométrico em um medidor da marca Micronal, modelo B474, previamente calibrado com solução padrão de pH 7,0 e pH 4,0 a uma temperatura de $25,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2^{\circ}$).

A FIG.16 ilustra a diluição da amostra contendo o corante RP5 tratado com a zeólita sendo submetida ao ensaio agudo com *Daphnia similis*.

FIGURA 16 - Diluição de uma amostra durante o ensaio de toxicidade com *Daphnia similis*

Ao término das 48 h de exposição, é feita uma contagem dos organismos imobilizados e/ou mortos em cada concentração e são registrados os teores finais de O.D. e pH. Com os dados obtidos no ensaio definitivo, determina-se a CE(I)50 48 h e seu intervalo de confiança através de métodos estatísticos apropriados.

4.9.5 Determinação da Concentração Efetiva Mediana CE(I)₅₀

Os resultados de um teste de toxicidade aguda geralmente são expressos como CL₅₀ ou CE₅₀ derivados da observação, interpolação ou cálculo.

Os resultados são válidos se, no término do período de ensaio, a porcentagem de organismos móveis no controle não exceder 10%.

O cálculo para CL₅₀ e CE₅₀, podem ser feitos por programas estatísticos como o Trimmed Sperman-Kaber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Biossays. (ABNT NBR 12713,2009; (Rand e Petrocelli, 1985 apud Massaro, 2006). Este método possui boas propriedades estatísticas, fácil de usar e é recomendado para o cálculo exato e preciso de valores da CE₅₀ e seus intervalos de confiança. Os métodos mais utilizados para estimar a concentração letal média de uma substância tóxica são baseados tanto nos modelos da integral normal (probitos) ou logística. Estes modelos geralmente descrevem a relação entre a mortalidade média e a concentração de substância tóxica.

Em função dos dados experimentais, verifica-se que há uma concentração abaixo da qual não ocorrem respostas adversas e concentrações acima de um valor que determinem efeitos deletérios sobre todos ou quase todos os organismos-teste. Entre esses extremos, a curva usualmente apresenta-se com forma de S (sigmóide) (Buratini e Bertoletti, 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões obtidos no estudo da eficiência da zeólita de cinza de carvão na remoção do corante RP5. Para a remoção do corante RP5 foi verificada a influência de parâmetros como: pH da solução inicial, dose do adsorvente, influência da temperatura e adição dos sais cloreto de sódio e sulfato de sódio. Dessa forma, pôde-se determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção deste corante, assim como a determinação da toxicidade do corante.

5.1 Estudos com o corante

5.1.1 Espectro de varredura

A varredura do espectro de absorção na região do visível de solução aquosa do RP5 apresentou um comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 599 nm (FIG.17). A literatura indica valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para este corante entre 598 e 592nm (Lee, 2006; Ozdermir, 2004).

FIGURA 17- Espectro de absorção na região do visível do RP5

5.1.2 Curva de calibração

A partir de soluções aquosas do corante RP5 em diferentes concentrações (12,5 a 21 mg L⁻¹) foi construída uma curva de calibração para o corante a 25°C ±2° (FIG.18). Por meio dessa curva pode-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

A construção da curva foi baseada na Lei de Lambert-Beer, que segue na equação 14.

$$A = \epsilon bc \quad (14)$$

Na equação, A é absorbância, ϵ (dm³.mol⁻¹.cm⁻¹) é a absorvidade molar, c (mol.dm⁻³) é a concentração e b (cm) é o caminho ótico (1cm – parte lateral da cubeta).

FIGURA 18: Curva de calibração do corante RP5

O gráfico foi obtido com 7 pontos apresentando desvio padrão de 0,00863 e coeficiente de correlação (R^2) de 0,999. A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na equação 15.

$$Abs = 0,00496 + 0,04477C_e \quad (15)$$

onde: Abs é a absorbância do corante medida no $\lambda_{\max}$, C_e é a concentração de equilíbrio do corante na fase fluida (mg L^{-1}).

5.2 Estudos cinéticos

5.2.1 Influência do tempo de agitação

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do RP5 pela ZC6 foi investigado (FIG.19). O tempo de equilíbrio foi de 420 min e a

eficiência de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RP5 na superfície da ZC6. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de RP5 pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

FIGURA 19 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do RP5 sobre a capacidade de adsorção da ZC6 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

5.2.2 Modelagem cinética

A FIG.20 mostra os ajustes dos resultados do processo de adsorção do RP5 sobre a ZC6 aos vários modelos cinéticos e os respectivos parâmetros obtidos a partir dos gráficos lineares encontram-se na TAB. 6.

FIGURA 20: Comparação entre os modelos cinéticos da adsorção do RP5 sobre ZC6: (a) cinética de pseudo-primeira-ordem; (b) cinética de pseudo-segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula

TABELA 6 Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre a ZC6

RP5 (mg L ⁻¹)	Pseudo-Primeira-Ordem				
	K ₁ (min) ⁻¹	R ₁ ⁽¹⁾			
1,2	3,20x10 ⁻³	0,594			
3,7	5,61x10 ⁻³	0,993			
7,5	5,31x10 ⁻³	0,996			
Pseudo-Seguda-Ordem					
	K ₂	h	q _e	R ₂ ⁽²⁾	
	(g/mg min)	(mg/g min)	(mg/g)		
1,2	406x10 ⁻³	1,40 x10 ⁻³	0,0589	0,996	
3,7	30,1 x10 ⁻³	3,55 x10 ⁻³	0,343	0,998	
7,5	10,3 x10 ⁻³	4,23 x10 ⁻³	0,640	0,997	
Difusão Intrapartícula					
	C (mg g ⁻¹)	K _{i1} (mg/g min ^{0,5})	R _{i1} ⁽³⁾	K _{i2} (mg/g min ^{0,5})	R _{i2} ⁽³⁾
1,2	8,27 x10 ⁻²	0,619 x10 ⁻³	0,605	-	-
3,7	1,70 x10 ⁻²	14,9 x10 ⁻³	0,996	3,04 x10 ⁻³	0,996
7,5	4,31 x10 ⁻²	21,5 x10 ⁻³	0,987	4,48 x10 ⁻³	1

(1) R₁ = Fator de correlação do modelo de pseudo-primeira-ordem; (2) R₂= Fator de correlação do modelo de pseudo-segunda-ordem; (3) R_i = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula

A avaliação quantitativa dos modelos requer que os coeficientes de correlação dos gráficos sejam comparados (R²). Os valores dos coeficientes de correlação do modelo pseudo-primeira-ordem estavam na faixa de 0,5948 a 0,9963. O modelo não foi aplicável para a concentração de 1,2 mg L⁻¹ do corante.

A linearidade do gráfico q vs t^{0,5} mostrou a presença da difusão intrapartícula no processo de adsorção nas concentrações do corante. Como as

linhas não passaram pela origem do gráfico, esta etapa não é a determinante da velocidade indicando um mecanismo complexo consistindo de adsorção superficial e transferência intrapartícula (Weber e Morris, 1963). Observou-se que há duas linearidades nos gráficos nas concentrações de 3,7 e 7,5 mg L⁻¹ do corante, onde a primeira porção deve-se à adsorção mais rápida na superfície externa da zeólita e a segunda à um estágio de adsorção gradual (Dizge et al., 2008; Cheung et al., 2007). A ausência de multilinearidade para a concentração de 1,2 mg L⁻¹ do corante indicou que as etapas de adsorção do processo são indistinguíveis uma da outra nessa condição (Bhattachayya & Sharma, 2005).

O processo de adsorção do RP5 pela ZC6 se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação > 0,99 para toda a faixa de concentração do corante estudada. No sistema corante/zeólita deve estar envolvido um mecanismo de adsorção ativada ou quimissorção (Ho e McKay, 1998a). A adsorção ativada é um tipo de adsorção de caráter intermediário entre a adsorção física e a química.

5.3 Estabilidade do corante com o tempo

Para avaliar as possíveis mudanças na estrutura do corante RP5 durante o processo de adsorção, o estudo de estabilidade do corante com o tempo foi realizado. A FIG.21 apresenta o gráfico da variação da absorbância e do pH com o tempo. O tempo máximo estudado foi de 420 min.

FIGURA 21 - Variação da absorbância e do pH do corante RP5 em função do tempo ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$; $[\text{RP5}] = 7,9 \text{ mg L}^{-1}$)

Os dados mostraram que não houve variações significativas na absorbância e no pH da solução aquosa do corante nas condições empregadas demonstrando que o corante não se degrada durante o processo de adsorção sobre zeólita de cinzas de carvão.

5.4 Isotermas de adsorção

A FIG. 22 mostra as isotermas de adsorção do RP5 sobre a zeólita ZC6 obtida após 420 min de agitação, onde C_e (mg L^{-1}) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção do adsorvente. Os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores calculados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados juntos para comparação.

FIGURA 22 - Isotherma de adsorção do RP5 sobre a ZC6 ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$; $t_{\text{agit}} = 420\text{min}$)

A isoterma de equilíbrio da zeólita de cinzas de carvão apresentou curva na forma sigmoide com comportamento corresponde á isoterma Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre na superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação (Giles et al., 1960).

Os parâmetros das isotermas de adsorção do RP5 sobre a zeólita foram obtidos usando-se as curvas linearizadas de Langmuir e Freundlich (FIG. 23 e 24). As respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e são mostradas na TAB. 7.

FIGURA 23: Linearização da isoterma de adsorção de Langmuir do RP5 sobre a ZC6

FIGURA 24: Linearização da isoterma de adsorção de Freundlich RP5 sobre a ZC6

TABELA 7: Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RP 5 sobre a ZC6

Langmuir	
Q_0 (mg g ⁻¹)	0,685
b (L mg ⁻¹)	1,23
R^2	0,9946
Freundlich	
K_f [(mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}]	0,127
N	0,876
R^2	0,9904

A comparação dos coeficientes de correlação (R^2) dos gráficos lineares e as curvas observadas na FIG. 22, mostrou que o modelo de Langmuir foi o mais compatível com os dados do sistema RP5/zeólita apresentando capacidade de adsorção máxima de 0,685 mg g⁻¹. A eficiência de adsorção estava entre 47,7 a 88,1 % no tempo de equilíbrio.

Na TAB. 8 podemos observar a comparação da capacidade de adsorção máxima segundo Langmuir (Q_0) do corante RP5 sobre a ZC6 encontrada neste estudo com àquelas de outros adsorventes relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

TABELA 8 - Comparação da capacidade de adsorção do RP5 em vários adsorventes

Adsorvente	Condições	Q_0 (mg g ⁻¹)	Referências	Adsorvente	Condições	Q_0 (mg g ⁻¹)	Referências
Cinzas de calcário	5-100 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 20 °C	7,184	Eren et al., 2006	Casca de semente de girassol e laranja	10-50 mg L ⁻¹ Tagit = 210 min 20 °C	0,873	Osmar et al, 2007
Microesferas de quitosana	10-70 mg L ⁻¹ Tagit = 24h 25 °C	28,9	Kimura et al, 2001	Bamboo com base em carbono ativo	0-500 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 20 °C	447 – 545,2	Bradford et al., 2009
Carvão em pó e cinza leve de carvão	5-100 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 20 °C	58,82 – 7,936	Eren et al., 2005	Carvão ativo derivado de casca de coco	5-100 mg L ⁻¹ Tagit = 6:30 h 25 °C	95	Furlan et al, 2010
Carvão ativado Firasob (F4000)	50-10 mg dm ⁻³ Tagit = 60 min 18 °C	278 – 434	Al-Degs et al., 1999	Biomassa de lodo ativado	50-200mg L ⁻¹ Tagit = 180 min 20 - 50 °C	71 – 116,93	Guinazet et al., 2005
Quitosana	100-300 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 30 - 60 °C	91,47 – 130	Anmadurai et al., 2007	Carbono ativado de pneus	5-100 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 30 °C	0,1 – 1,0	Tanthapanichakoon et al., 2004
Filtro de carvão ativo	0-50 mg L ⁻¹ Tagit = 83 h 20 °C	9,454 – 19,54	Donnaperna et al., 2008	Rejeito da agricultura	100-500 mg L ⁻¹ Tagit = 96 h 25 °C	0,5 – 3,0 nM	Elizalde-Gonzálde et al., 2005
Nanopartícula modificada magneticamente	100-150 mg L ⁻¹ Tagit = 45 min 27 °C	312,5	Farajit al., 2010	Curcubitúril	10-100 mg L ⁻¹ Tagit = 72 h 20 - 25 °C	10 - 2000	Karcher et al, 2000
Carvão ativado de bambu	5-100 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 25 °C	545,2	Ip et al., 2009	Cinza de carvão	100-500 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 293 - 323 °K	135,69 – 179, 64	Dizge et al., 2007
Bagaço de cana	5-500 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min 30 °C	1,176	Oliveira, 2003	Carvão ativado	4 – 7,5 dm ³ mol ⁻³ Tagit= 4-420 min 25 – 55 °C	8,8 – 12,3 x10 ⁻⁵ mol g ⁻¹	Baltissarelli, 2006
ZC6	2,18-12,85 mg L ⁻¹ Tagit = 420 min 25 °C	0,685	ESTE ESTUDO				

Uma maneira de se comparar a eficiência de diferentes adsorventes é pela análise da capacidade que eles têm de remover os adsorbatos de solução aquosa. A capacidade de adsorção máxima (Q_0 segundo modelo de Langmuir) é expressa em quantidade removida de corante por quantidade utilizada de adsorvente (mg g^{-1}). Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente e, por isso, a comparação deverá ser criteriosa.

A retenção dos corantes pelos materiais adsorventes envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças atuarão no processo de adsorção.

O adsorvente deste estudo é formado predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. Por outro lado, o corante RP5 contém grupos sulfonatos em sua molécula ($-\text{SO}_3^-$) e, portanto, é um corante aniônico em solução aquosa. Assim, a interação eletrostática não ocorrerá no sistema adsorvente/adsorbato estudado. Provavelmente, as interações que ocorrem são por ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do adsorvente e os grupos $-\text{SO}_3^-$, $\text{N}=\text{N}$ e grupos aromáticos do corante. Esse mesmo tipo de interação foi observado na adsorção do azocorante vermelho do congo sobre cinzas leve de carvão, a qual foi comprovada nos espectros de infra-vermelho (Acemioglu, 2004).

5.5 Parâmetros que influenciam a adsorção

5.5.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante

O pH inicial da solução aquosa do corante é um parâmetro controlador importante no processo de adsorção e particularmente na capacidade de adsorção

do material adsorvente. O pH afeta a estrutura química das moléculas do corante e a superfície do adsorvente (Bruno, 2008).

O efeito do pH inicial na remoção do RP5 foi determinado para uma concentração fixa de 2 mg L^{-1} , dose do adsorvente de $0,25 \text{ g}$, volume de 25 mL de solução e tempo de agitação de 420 min sobre uma faixa de pH de 2 a 10 (FIG. 25).

FIGURA 25 - Influência do pH na adsorção do RP5 na ZC6 ($[\text{RP5}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $T=25^\circ\text{C}$; $t_{\text{agit}} = 420 \text{ min}$)

A capacidade de adsorção permaneceu praticamente inalterada. Quando a capacidade de adsorção permanece aproximadamente constante com a variação de pH o mecanismo de interação eletrostática entre as moléculas do corante e os sítios ativos do adsorvente é fraco ou inexistente. O processo de adsorção deve envolver principalmente um mecanismo de ligação superficial por ponte de hidrogênio (Sharma e Bhattacharyya, 2005). Por outro lado, o caráter alcalino que a zeólita de cinzas de carvão apresenta em solução aquosa neutraliza a acidez da solução inicial do corante, causando um decréscimo significativo do efeito do pH sobre a adsorção.

Cabe lembrar que em $\text{pH} < 2$, a estrutura da zeólita degrada apreciavelmente e em $\text{pH} > 10$, ocorre dissolução do Si e a estrutura da zeólita é destruída (Zamzow e Murphy, 1992; Mier et al, 2001).

5.5.2 Influência da variação da dose da zeólita

Uma determinada massa fixa de adsorvente pode somente adsorver certa quantidade de corante. Quanto maior a dose de adsorvente (relação massa de adsorvente / volume da solução de corante), mais rápida é a adsorção superficial causando uma diminuição da concentração do soluto em solução e maior será o volume de efluente que poderá ser purificado. O aumento na porcentagem de adsorção com o crescimento da dose de adsorvente é devido ao aumento da área superficial e da disponibilidade de sítios de adsorção (Bruno, 2008).

O efeito de diferentes massas dos adsorventes na remoção do corante RP 5 é mostrado na FIG. 26. Os experimentos foram feitos sob agitação de 120 rpm no tempo de equilíbrio com a variação de massa.

A eficiência de remoção de cor aumentou de 24 a 95% com o aumento da dose de zeólita de 2 a 15 g L^{-1} . A capacidade de adsorção tendeu a um valor aproximadamente constante de $\sim 0,20 \text{ mg g}^{-1}$ entre a dose de zeólita 10-15 g L^{-1} . A eficiência de adsorção começou a decrescer com dose de zeólita 20 g L^{-1} . A interação inter-partícula, tal como agregação pode começar a ocorrer como resultado da alta dose do adsorvente. Tal agregação poderia levar a um decréscimo na área superficial total do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho difusional causando a queda na capacidade de adsorção (Shukla et al., 2002).

FIGURA 26 - Influência da dose de ZC6 na adsorção do RP5 ([RP5] = 2mg L⁻¹; T= 25°C; t_{agit} =420min)

5.5.3 Influência da temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema é refletido na constante de velocidade de adsorção. Realizando experimentos em três ou mais temperaturas diferentes obtém-se o valor das respectivas constantes de velocidade que permitem calcular a energia de ativação do processo (Özcan, 2004). A TAB. 9 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos característicos para os processos de adsorção dos corantes sobre a zeólita.

TABELA 9: Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RP5 sobre ZC6

T (°C)	T(K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	298,15	-7,82	-71,2	-212,4
30	303,15	-6,76	-33,5	-88,2
40	313,15	-5,88		

Os valores negativos de ΔG° em diferentes temperaturas indicaram que a natureza do processo de adsorção do RP5 sobre a zeólita é espontânea. O aumento dos valores de ΔG° com o aumento da temperatura mostrou que a adsorção é mais favorável em temperaturas mais baixas. Os valores negativos de ΔH° confirmaram a natureza exotérmica da adsorção. Os valores negativos de ΔS° sugeriram a diminuição da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção do corante RP5 sobre a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.

5.5.4 Influência da presença de sais no processo de adsorção

5.5.4.1 Efeito do tempo de agitação

A FIG. 27 apresenta a dinâmica comparativa do processo de adsorção do corante RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se os sais NaCl e Na_2SO_4 em solução aquosa com diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m:m). Os tempos de equilíbrio obtidos estão apresentados na TAB. 10.

FIGURA 27 - Efeito do tempo de agitação na remoção do corante RP5 sobre a ZC6 na presença do NaCl ([RP5] = 7,44 mg L⁻¹; T =25 °C; pH =5) e Na_2SO_4 ([RP5] = 7,44 mg L⁻¹; T =25 °C; pH =5)

É possível observar que o tempo de equilíbrio de adsorção foi alcançado em um tempo menor na presença de concentrações crescentes dos sais NaCl e Na₂SO₄ em solução como mostrado e, conjuntamente ocorreu um aumento na capacidade de adsorção do RP5 sobre a ZC6.

O tempo de equilíbrio na presença dos sais NaCl e Na₂SO₄ são apresentados na TAB. 10.

TABELA 10 – Tempo de equilíbrio na presença dos sais

NaCl (%m:m)	t _e (min)
0	420
1	250
5	250
10	250
Na ₂ SO ₄ (%m:m)	t _e (min)
0	420
1	420
5	360
10	360

5.5.4.1 Modelagem cinética

A FIG. 28 e 29 apresentam os gráficos das modelagens cinéticas de pseudo-primeira-ordem de Lagergren; pseudo-segunda-ordem de Ho e McKay e modelo de difusão Intrapartícula do RP5 sobre a ZC6 na presença de NaCl e Na₂SO₄, respectivamente. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo que são encontrados na TAB. 11 e 12.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 28 – Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do RP5 sobre ZC6 na presença de NaCl, (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (c) difusão Intrapartícula

(a)

(b)

(c)

FIGURA 29 – Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do RP5 sobre ZC6 na presença de Na_2SO_4 , (a) pseudo-primeira-ordem; (b) pseudo-segunda-ordem; (c) difusão Intrapartícula.

TABELA 11 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre ZC6 na presença de NaCl

NaCl	Pseudo-primeira-ordem			
(% m:m)	$K_1(\text{min})^{-1}$	$R_1^{(1)}$		
0	$5,31 \times 10^{-3}$	0,996		
1	$10,7 \times 10^{-3}$	0,999		
5	$15,2 \times 10^{-3}$	0,993		
10	$10,8 \times 10^{-3}$	0,999		
Pseudo-segunda-ordem				
	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$h (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	$R_2^{(2)}$
0	$10,4 \times 10^{-3}$	0,0042	0,637	0,998
1	$3,65 \times 10^{-2}$	0,0199	0,738	0,996
5	$4,45 \times 10^{-2}$	0,0238	0,731	0,999
10	$7,93 \times 10^{-2}$	0,0466	0,791	0.999
Difusão intrapartícula				
	$K_i (\text{mg g min}^{0,5})$	$R_i^{(3)}$		
0	$1,17 \times 10^{-2}$	0,941		
1	$1,73 \times 10^{-2}$	0,854		
5	$1,49 \times 10^{-2}$	0,937		
10	$1,10 \times 10^{-2}$	0,896		

(1) R_1 = Fator de correlação do modelo de pseudo-primeira-ordem; (2) R_2 = Fator de correlação do modelo de pseudo-segunda-ordem; (3) R_i = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula

TABELA 12 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre ZC6 na presença de Na_2SO_4

Na ₂ SO ₄		Pseudo- primeira-ordem		
(% m:m)	K ₁ (min ⁻¹)	R ₁ ⁽¹⁾		
0	5,31 x10 ⁻³	0,996		
1	12,6 x 10 ⁻³	0,962		
5	7,18 x 10 ⁻³	0,947		
10	3,89 x 10 ⁻³	0,727		
Pseudo-segunda-ordem				
	K ₂	h	q _e	R ₂ ⁽²⁾
	(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	(mg g ⁻¹ min ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	
0	10,47x10 ⁻³	4,25 x10 ⁻³	0,637	0,998
1	29,6 x 10 ⁻³	12,9 x 10 ⁻³	0,659	0,995
5	49 x 10 ⁻³	23 x 10 ⁻³	0,685	0,999
10	38,5 x 10 ⁻³	19,8 x 10 ⁻³	0,717	0,995
Difusão intrapartícula				
	K _i (mg g min ^{0,5})	R _i ⁽³⁾		
0	1,17 x10 ⁻²	0,941		
1	1,59 x 10 ⁻²	0,942		
5	1,28 x 10 ⁻²	0,971		
10	1,36x 10 ⁻²	0,941		

(1) R_1 = Fator de correlação do modelo de pseudo-primeira-ordem; (2) R_2 = Fator de correlação do modelo de pseudo-segunda-ordem; (3) R_i = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula

Os coeficientes de correlação dos modelos cinéticos foram comparados e como pode-se observar na TAB. 11, as cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicáveis ao processo de adsorção do RP5 pela ZC6 na presença de NaCl e Na₂SO₄ em todas as concentrações (TAB. 12).

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula para o processo de adsorção com NaCl os valores dos coeficientes de correlação ficaram entre 0,85 e 0,93, na presença de Na₂SO₄ os coeficientes de correlação ficaram entre 0,94 e 0,97.

5.5.4.2 Isoterma de adsorção

Nas FIG.30 e FIG. 31 são mostradas as isotermas de adsorção do RP5 sobre ZC6 na presença de NaCl e Na₂SO₄, obtidas após 420 min de agitação, respectivamente. Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressões lineares obtidas nos gráficos linearizados do sistema RP5/ZC6 na presença de NaCl (FIG. 32) e Na₂SO₄ (FIG. 33), as quais foram utilizadas nas respectivas equações linearizadas. Os parâmetros estão listados na TAB.13.

FIGURA 30 - Isoterma de adsorção do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se NaCl (T= 25 °C; pH =5)

FIGURA 31 - Isotherma de adsorção do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se Na_2SO_4 ($T = 25$ °C; $\text{pH} = 5$)

FIGURA 32– Langmuir (a) e Freundlich (b) do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se NaCl ($T = 25$ °C; $\text{pH} = 5$)

FIGURA 33 – Langmuir (a) e Freundlich (b) do RP5 sobre a ZC6 acrescentando-se Na_2SO_4 ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas e estão listados na TAB.13.

De acordo com as FIG. 35 e 36, quando foi adicionado NaCl ou Na_2SO_4 em diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m:m) na solução aquosa contendo o corante, verificou-se um aumento na capacidade adsorptiva do adsorvente. A capacidade de adsorção aumentou com o crescimento da concentração para ambos os sais, sendo que a maior capacidade de adsorção foi observada na concentração de 10% m:m quando comparada com a solução aquosa do corante sem sal.

TABELA 13 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para o RP5 sobre a ZC6 adicionando-se NaCl e Na₂SO₄

NaCl (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q _o (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K _f [*]	n	R
0	0,651	1,848	0,991	0,400	3,492	0,645
1	0,888	5,722	0,990	0,850	-490,1	0,012
5	1,087	2,703	0,995	0,845	10,08	0,674
10	1,535	2,518	0,989	1,003	9,828	0,993

Na ₂ SO ₄ (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q _o (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K _f [*]	n	R
0	0,651	1,848	0,991	0,400	3,492	0,649
1	0,850	2,917	0,996	0,695	12,51	0,348
5	1,093	2,655	0,994	0,841	9,334	0,643
10	1,550	1,577	0,990	0,937	10,68	0,980

(*)[(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}]

Para o processo de adsorção na presença de ambos NaCl e Na₂SO₄, um comportamento favorável ao modelo de Langmuir foi indicado pelos valores dos coeficientes de correlação mais próximos de 1 do que o modelo de Freundlich (TAB 13), o que indica a formação de uma monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente. A capacidade máxima de adsorção, segundo Langmuir (Q_o em mg g⁻¹),

aumentou à medida que a concentração dos sais em solução aumentou confirmando a observação do comportamento do processo de adsorção nos gráficos FIG. 30 e 31.

A literatura reporta que os sais dissolvidos em meio aquoso podem ter influência na capacidade de adsorção de muitos orgânicos em carvão ativado. Os sais dissolvidos em meio aquoso podem influenciar a capacidade de adsorção de muitas substâncias orgânicas sobre carvão ativado. Uma revisão da literatura mostra que, em geral, quando aumenta a concentração de sal em solução, aumenta a capacidade de adsorção de um adsorvente (Arafat et al., 1999).

Diferentes explicações são propostas em literatura para interpretar o efeito da presença de sal no mecanismo de adsorção de um ânion por adsorvente com carga superficial negativa. Assim, foi sugerido que os cátions do sal neutralizam as cargas negativas da superfície do adsorvente permitindo que este material adsorva mais moléculas aniônicas do adsorbato. Outra explicação relata que os cátions do sal agem diretamente sobre os íons negativos do adsorbato. Isso poderia ocorrer de duas formas: (1) os cátions do sal poderiam emparelhar com o ânion e reduzir a repulsão iônica das moléculas a serem adsorvidas sobre a superfície do adsorvente ou (2) os cátions do sal poderiam agir como um campo de força (devido a sua carga positiva) entre moléculas adjacentes negativas do adsorbato (Ip et al., 2009).

Batizias e Sidiras (2007), estudaram a adsorção do corante azul de metileno na presença de sais (CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , NaCl) e concluíram que a eficiência do processo de adsorção é realçada na presença dos mesmos, sendo a maior eficiência obtida utilizando-se cloreto de sódio.

O estudo de adsorção do corante direto Laranja 39 em carvão ativado mostra este mesmo comportamento. Este corante, embora seja classificado como direto, em solução torna-se aniônico e este fato ocasiona uma repulsão entre os ânions do corante e dos grupamentos da superfície do carbono. A adição de sulfato de sódio confere à solução uma alta concentração de íons sódio que neutraliza os ânions da superfície do carvão, ocasionando uma compressão da dupla camada elétrica. Isso faz com que os ânions do corante se aproximem mais intensamente da superfície do adsorvente possibilitando um aumento na quantidade de corante

adsorvida (McKay, 1982).

No estudo com carvão ativo a partir de bambu Ip et al. (2009), a superfície do carvão ativado e a superfície do corante são negativamente carregadas e ainda assim são adsorvidas. Isso sugere que o efeito da força de Wan der Walls não devem ser negligenciadas e essas forças parecem ser dominantes e controlar a adsorção.

No presente estudo, a zeólita ZC6 possui carga superficial negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura cristalina. O corante RP5 é um ânion em solução aquosa e por isso, não há interação eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície da zeólita. As mesmas explicações dadas em literatura sobre o efeito da adição do sal no mecanismo de adsorção de substâncias orgânicas sobre o carvão ativado (McKay 1982; Araft et al., 1999) podem ser consideradas para o presente estudo do sistema RP5/ZC6.

5.6 Estudos de dessorção

É necessário regenerar o adsorvente e o adsorbato para que o processo de adsorção seja mais econômico. Ciclos de adsorção-dessorção (ciclo de reuso ou regeneração) de um material adsorvente com uma solução regenerante tornam o processo de adsorção para remoção de cor mais ecologicamente e economicamente viável. Por outro lado, o estudo do processo de dessorção pode auxiliar o pesquisador na elucidação do mecanismo do processo de adsorção.

Na TAB.14 são mostrados os resultados obtidos na dessorção do corante RP5 sobre ZC6 saturada. As seguintes soluções regenerantes foram avaliadas no estudo: água, substância orgânica (etanol), misturas de água e etanol, solução aquosa ácida e solução aquosa alcalina.

TABELA 14 - Dessorção do corante RP5 sobre adsorvente saturado

Solução Reagente	C adsorvido (mg/L)	C dessorvido (mg/L)	Dessorção (%)
Água	1,757	0,409	23,27
Etanol 100%	1,822	0,539	29,58
Etanol 50%	1,826	1,735	95,01
Etanol 20%	2,001	0,358	17,89
Etanol 10%	1,985	0,214	10,78
NaOH/pH 10	1,896	0,389	20,51
HNO ₃ /pH 3	1,972	0,168	8,51

Como observado na TAB. 14, a adsorção do corante RP5 sobre a ZC6 foi mais efetiva com a mistura de etanol: água (50:50). Observou-se que à medida que a concentração do etanol na mistura aumentou, a eficiência de dessorção do corante também aumentou.

Segundo estudos sobre a dessorção de corantes ácidos sobre carbono ativado granular, as moléculas de etanol competem com os corantes pelos sítios ativos do adsorvente (Chern e Wu, 2001).

Porém, a regeneração não foi efetiva com a água e com o etanol puros indicando que a interação intermolecular água-etanol por meio de ponte de hidrogênio é importante no mecanismo de dessorção. Na mistura água: etanol, a força de interação intermolecular resultante é maior, há um aumento de entropia quando comparado com as substâncias puras e há liberação de energia (processo exotérmico).

Uma baixa eficiência de dessorção do corante que não se alterou com a mudança de pH indicou que forças físicas como ligação de hidrogênio e força de van de Waals apresentam um papel predominante na remoção do corante RP5 pelo

adsorvente (ZC6). A mudança no pH afeta a carga da superfície do adsorvente e portanto, a interação eletrostática não deve estar envolvida nos processos de adsorção/dessorção do RV sobre zeólita. (Chatterjee et al., 2007).

5.7 Estudos de adsorção com as cinzas de carvão

5.7.1 Estudos cinéticos - efeito do tempo de agitação

O efeito do tempo de agitação na adsorção do RP5 pela CC6 foi investigado (FIG.34). O tempo de equilíbrio foi de 420 min, o mesmo tempo de equilíbrio encontrado no processo de adsorção do RP5 sobre a ZC6 sintetizada usando a mesma cinza como matéria-prima, e a eficiência de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RP5 na superfície da CC6 (Fungaro e Isidoro, 2006).

FIGURA 34 - Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RP5 sobre a CC6 ($[\text{RP5}] = 8,22 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^{\circ} \text{ C}$; $\text{pH} = 5$)

Há vários modelos cinéticos para testar os dados experimentais com a finalidade de orientar a escolha de mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa, controle de difusão e reação química (Dogăn e Alkan, 2003).

Para este estudo do processo de adsorção do RP5 sobre a CC6, os modelos utilizados foram os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, pseudo segunda-ordem de Ho e Mckay (1998b) e modelo da difusão intrapartícula. Os resultados são mostrados na FIG. 35 e TAB. 15.

FIGURA 35 - Comparação dos modelos cinéticos de RP5 sobre a CC6

TABELA 15 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RP5 sobre a CC6

Pseudo-primeira-ordem			
K_1 (min ⁻¹)	R_1 ⁽¹⁾		
5,48 x10 ⁻³	0,991		
Pseudo-segunda-ordem			
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R_2 ⁽²⁾
13,6 x 10 ⁻³	7,79 x10 ⁻³	0,756	0,998
Difusão Intrapartícula			
K_i (mg g min ^{0,5})	C (mg g ⁻¹)	R_i ⁽³⁾	
10,48 x10 ⁻³	0,349	0,965	

(1) R_1 = Fator de correlação do modelo de pseudo-primeira-ordem; (2) R_2 = Fator de correlação do modelo de pseudo-segunda-ordem; (3) R_i = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula

Pela avaliação dos coeficientes de correlação, o valor de R_2 foi maior do que os encontrados em R_1 e R_i , o que mostra que o processo de adsorção do RP5 sobre a CC6 se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem. As mesmas conclusões relatadas sobre o mecanismo de adsorção do RP5 sobre a zeólita sintética são válidas para a cinza que serviu de matéria-prima.

A constante de velocidade de adsorção é maior, assim como a velocidade de inicial de adsorção se comparada com a ZC6.

5.7.2 Isotermas de adsorção

A FIG. 36 mostra os dados experimentais e calculados da isoterma de adsorção do RP5 sobre as cinzas de carvão obtida após 420 min de agitação, o mesmo tempo usado nos ensaios com a zeólita. A isoterma de equilíbrio da cinza de carvão apresentou curva com comportamento corresponde á isoterma Tipo L2 segundo Giles et al, (1960). O mesmo comportamento foi observado com a zeólita.

FIGURA 36 - Isotherma de adsorção do RP5 sobre a CC6 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$; $t_{\text{agit}}=420\text{min}$)

Na FIG. 37 são mostradas as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas. As respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e estão listadas na TAB. 16, onde estão apresentados os resultados obtidos com a zeólita para comparação.

Figura 37– Linearização das isotermas de adsorção do RP 5 sobre a CC6

TABELA 16: Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para RP5 sobre a cinzas de carvão

Adsorvente	Langmuir		
	Q_o (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²
ZC6	0,685	1,23	0,995
CC6	0,577	4,07	0,999
	Freundlich		
	K_f^*	n	R ²
ZC6	0,127	0,876	0,990
CC6	0,391	3,80	0,890

(*) (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}

A comparação dos coeficientes de correlação (R^2) dos gráficos lineares mostrou que o modelo de Langmuir foi o mais compatível com os dados do sistema RP5/CC6 apresentando capacidade de adsorção máxima de 0,577 mg g⁻¹. Portanto, o valor da capacidade de adsorção máxima do RP5 sobre a cinza de carvão é 16% menor do que o valor da capacidade de adsorção da zeólita. A eficiência de adsorção estava entre 44 a 90 % no tempo de equilíbrio.

O problema da utilização da cinza de carvão como material adsorvente é que estudos recentes demonstraram que as cinzas de carvão provenientes da Usina termelétrica de Figueira continham altos teores dos elementos As, U, Mo, Hg, Pb e Cd que foram facilmente lixiviados pela água (Depoi et al, 2008). Assim estes elementos irão contaminar o efluente que contém corante inviabilizando o seu tratamento. Já no processo de síntese da zeólita, as substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento e/ou re-aproveitamento posterior.

5.8 Teste não linear do Qui - quadrado

A TAB.17 mostra a estatística obtida pelo método Qui-quadrado (X^2) e os resultados dos coeficientes de correlação (R) dos sistemas RP5/ZC6 e RP5/CC6.

TABELA 17 - Comparação entre o teste do Qui-quadrado (χ^2) e o coeficiente de correlação (R) dos sistemas RP5/ZC6 e RP5/CC6

Adsorvente	Langmuir		Freundlich	
	R	χ^2	R	χ^2
ZC6	0,995	0,018	0,990	1,980
CC6	0,999	0,024	0,895	0,061

Um melhor ajuste à isoterma de Langmuir foi estatisticamente confirmado pelo valor mais baixo de χ^2 para ambos os sistemas corante/adsorvente. Esta conclusão foi também corroborada pelo valor mais próximo da unidade do coeficiente de correlação (R) de Langmuir em relação ao valor de Freundlich.

5.9 Avaliação da toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*

A fim de avaliar a toxicidade do corante RP5 quando lançado nos corpos d'água receptores, a avaliação da toxicidade aguda foi empregada neste trabalho.

Os testes descritos abaixo foram realizados de acordo o procedimento descrito no item 4.9.4, no capítulo 4.

5.9.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante

Na TAB. 18 é mostrado os resultados obtidos para a solução aquosa bruta do corante RP5 diluído a partir da concentração inicial de 20,47 mg L⁻¹, sem ajuste de pH (~7,6). Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos pela leitura dos números de organismos imóveis e o cálculo foi feito pela CE₅₀ (concentração efetiva mediana que induz efeito em 50% dos organismos expostos).

TABELA 18: Toxicidade aguda com *Daphnia similis* utilizando amostra bruta diluída sem ajuste de pH.

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Com a amostra bruta diluída sem ajuste de pH 7,03							
Conc. (mg L ⁻¹)	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,27	0	0	1	1	2/20	7,27	7,6
2,54	0	1	1	0	2/20	7,30	7,6
5,11	1	0	1	2	4/20	7,34	7,5
10,23	1	1	2	2	6/20	7,40	7,5
20,47	5	4	3	4	16/20	7,60	7,5
Controle	0	0	1	0	1/20	7,24	7,5
CE₅₀ 12,89 mg L⁻¹ (9,76 – 17,03)							

Pelo resultado obtido verificou-se que houve uma toxicidade aguda mesmo com o pH estando dentro da faixa de tolerância dos organismos. Podemos concluir com isso que o corante por si só causa uma toxicidade aos organismos.

No apêndice C é mostrada os valores da CE₅₀ do teste realizado para cada amostra e os valores dos parâmetros físico-químicos (pH e OD).

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes, e outras substâncias, além da cor propriamente dita (Sottoriva, 2002)

5.9.2 Avaliação da toxicidade aguda após tratamento com zeólita

Na TAB. 19 é apresentado os resultados da toxicidade aguda das amostras do corante após tratamento com a ZC6, com ajuste de pH (~7,11) e sem ajuste de pH (10,4).

Os resultados mostraram que após o tratamento com zeólita e ajuste de pH não houve efeito tóxico, contudo para as amostras tratada com zeólita e sem ajuste de pH foi observado um efeito tóxico (CE_{50} 8,51 mg L⁻¹).

Podemos atribuir uma maior toxicidade aguda a amostra sem o ajuste de pH, pois o pH não é adequado aos organismos. De acordo com a norma ABNT 12713:2004, o pH deve estar compreendido entre 7 a 7,6.

A eficiência de remoção do corante RP5 pela ZC6 foi de 45%, o que comprova que o tratamento com adsorção utilizando-se zeólita de cinza de carvão remove a cor dos efluentes e eliminou a toxicidade do efluente com corante. Cabe lembrar que segundo a resolução CONAMA N°357/2005, o descarte permitido para pH é de 5 à 9.

Segundo a literatura consultada, poucos relatos sobre a toxicidade do corante RP5 foram encontradas. Malachová et al. (2006), concluíram que o corante RP5 tem forte potencial mutagênico, pela produção de pares de substituições e mutações presentes no gene S9. Segundo Gottlieb et al. (2003), a toxicidade do RP5 determinado pela bactéria *Vibrio fischeri* foi de 27,5 mg L⁻¹ (CE_{50}).

Higa (2008), avaliou a toxicidade aguda de efluentes industriais brutos com o microcústáceo *Daphnia similis* e observou que a CE_{50} estava entre 14,29 e 74,04 mg L⁻¹. Foi possível observar uma redução na da toxicidade após tratamento por adsorção com zeólita ZC6, a eficiência de redução da toxicidade ficou entre 74 e 85%.

Magdalena (2010), estudou a redução da toxicidade do corante Remazol Vermelho RB através do microcrustáceo *Daphnia similis* de efluente bruto (21 mg L⁻¹) e após tratamento por adsorção com zeólita e cinza de carvão, com e sem ajuste de pH. Os resultados obtidos foram: 13,56 mg L⁻¹ para efluente bruto, não tóxica com ajuste de pH utilizando zeólita, 3,88 mg L⁻¹ com zeólita sem ajuste de pH e morte de 100% dos organismos após tratamento com cinza. Pode-se concluir que o processo de adsorção com zeólita de cinza de carvão é eficiente para remoção de cor e detoxificação.

Podemos atribuir esse resultado ao alto teor de substâncias tóxicas que são encontradas na cinza, que, durante o processo de adsorção são lixiviados para o efluente aquoso. O mesmo não acontece com a zeólita, pois em virtude do processo da síntese hidrotérmica alcalina, é esperado que a maior parte dos elementos tóxicos sejam lixiviados para a solução base.

No apêndice B é mostrada os valores da CE_{50} do teste realizado para cada amostra e os valores dos parâmetros físico-químicos (pH e OD).

6 CONCLUSÕES

Após a realização do trabalho e análise dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- As cinzas leves de carvão da Usina Termelétrica de Figueira mostraram-se adequadas para a obtenção de zeólitas sintética após tratamento hidrotérmico.
- As cinzas leves de carvão e a zeólita sintetizada a partir das cinzas mostraram-se ser uma alternativa viável de materiais adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.
- Estudos cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção do RP5 sobre a zeólita ZC6 e para a cinza CC6 foi de 420 min. A eficiência de adsorção apresentou um crescimento com o aumento da concentração do corante e com o tempo de agitação. .
- O processo de adsorção do RP5 pela zeólita se ajustou modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.
- A isoterma de equilíbrio do RP5 apresentou uma curva com comportamento concordante com o Tipo L2 indicando que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação.
- Os dados experimentais da isoterma de adsorção do RP5 sobre a zeólita se ajustaram ao modelo de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de $0,685 \text{ mg g}^{-1}$.
- Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção permaneceu praticamente inalterada entre pH 2 a 10.

- A capacidade de adsorção tendeu a um valor aproximadamente constante entre 0,19-0,20 mg g⁻¹ para uma dose do adsorvente ≥ 10 g L⁻¹.
- Os estudos termodinâmicos indicaram que os valores de energia livre de Gibbs (ΔG^0) no processo de adsorção do corante sobre a zeólita é de natureza espontânea. Os valores de entalpia (ΔH^0) indicaram que o processo de adsorção do RP5 na ZC6 é de natureza exotérmica. Os valores de entropia (ΔS^0) mostraram uma diminuição da desordem na interface sólido/solução durante o processo de adsorção em todo o sistema.
- Nos estudos de adsorção na presença de sais o tempo de equilíbrio de adsorção foi alcançado em um tempo menor na presença de concentrações crescentes dos sais NaCl e Na₂SO₄ em solução e houve um aumento na capacidade de adsorção do RP5 sobre a ZC6.
- Os resultados mostraram que o tanto o modelo de pseudo-primeira-ordem quanto o de pseudo-segunda-ordem são aplicáveis ao processo de adsorção do RP5 pela ZC6 na presença de NaCl e Na₂SO₄ em todas as concentrações.
- Para o processo de adsorção na presença de ambos os sais NaCl e Na₂SO₄, foi observado um comportamento favorável ao modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 1,535 para NaCl e 1,550 para Na₂SO₄.
- Para os estudos de dessorção, foi observado que a adsorção do corante RP5 sobre a ZC6 foi mais efetiva com a mistura de etanol:água (50:50), chegando a 95% de dessorção. Observou-se que à medida que a concentração do etanol na mistura aumentou, a eficiência de dessorção do corante também aumentou.

- Em relação a cinza CC6, pela avaliação dos coeficientes de correlação, o valor de R_2 foi maior do que os encontrados em R_1 e R_i , o que mostra que o processo de adsorção do RP5 sobre a CC6 se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem. As mesmas conclusões relatadas sobre o mecanismo de adsorção do RP5 sobre a zeólita sintética são válidas para a cinza que serviu de matéria-prima.
- A constante de velocidade de adsorção é maior, assim como a velocidade de inicial de adsorção se comparada com a ZC6.
- Os dados experimentais da isoterma de adsorção do RP5 sobre a CC6 se ajustaram ao modelo de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de $0,577 \text{ mg g}^{-1}$. Portanto, o valor da capacidade de adsorção máxima do RP5 sobre a sobre a cinza de carvão é 16% menor do que o valor da capacidade de adsorção da zeólita. A eficiência de adsorção estava entre 44 a 90 % no tempo de equilíbrio.
- A isoterma de equilíbrio do RP5 sobre a CC6 apresentou uma curva com comportamento concordante com o Tipo L2. O mesmo comportamento foi observado com a zeólita ZC6.
- Os resultados do Qui-quadrado mostraram que um melhor ajuste à isoterma de Langmuir foi estatisticamente confirmado pelo valor mais baixo de X^2 para ambos os sistemas corante/adsorvente. Esta conclusão foi também corroborada pelo valor mais próximo da unidade do coeficiente de correlação (R) de Langmuir em relação ao valor de Freundlich.
- O corante RP5 se mostrou tóxico para o organismo *Daphnia similis*, apresentando $CE_{50} 12,89 \text{ mg L}^{-1}$.

- A avaliação da toxicidade aguda e da eficiência de remoção do corante RP5 em solução aquosa após tratamento com zeólita e ajuste de pH se mostrou muito favorável. Observou-se uma eliminação total da toxicidade e simultaneamente ocorreu a redução da cor do efluente.
- A solução aquosa do RP5 após tratamento para remoção da cor usando cinzas de carvão mostrou-se extremamente tóxica, por meio dos estudos ecotoxicológicos, apresentando uma CE_{50} 4,18 mg L⁻¹.

ANEXOS

ANEXO A -Propriedades físico-químicas da cinza de carvão (CC6) e sua respectiva zeólita (ZC6)

	CC6	ZC6
pH 1% de suspensão em água	8,18	9,23
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	201	-
$\text{pH}_{\text{pcz}}^{(1)}$	8,34	9,04
Área Superficial Específica (m^2/g)	-	38,99
Massa específica (g/cm^3)	-	2,65
Densidade aparente (g/mL)	0,746	-
CTC ($\text{meq}/100 \text{ g}$)		137,6

(1) pH_{pcz} = Ponto de Carga Zero

ANEXO B – Composição química dos elementos principais presentes na cinza de carvão (CC6) e sua respectiva zeólita (ZC6) determinada por Fluorescência de Raios-X

Óxidos	(% em massa)	
	CC6	ZC6
SiO ₂	40,4	39,46
Al ₂ O ₃	15,2	25,01
Fe ₂ O ₃	10,6	16,60
Na ₂ O	0,988	11,78
CaO	1,65	2,68
K ₂ O	2,23	0,48
TiO ₂	0,781	1,17
SO ₃	0,914	1,05
MgO	0,348	1,04
ZnO	0,101	0,12
ZrO ₂	0,0851	0,16
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	2,66	1,58

ANEXO C - Caracterização morfológica da cinza de carvão (CC6) e zeólita de cinzas de carvão (ZC6) determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura

CC6

ZC6

ANEXO D - Composição mineralógica da cinza de carvão (CC6) e sua respectiva zeólita (ZC6) determinada por Difração de Raios-X: (a) difratogramas, Q=quartzo; M=mulita; H=Hidroxisodalita; (b) Padrão de difração JCPDS

(a)

(b) Fases cristalinas identificadas e seus respectivos padrões de difração

Fases cristalinas	Padrão de difração	Fórmula química
Quartzo	001-0649	SiO_2
Mulita	002-0430	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Hidroxisodalita	011-0401	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

ANEXO E - Espectros na região do infravermelho da cinza de carvão CC6 e da zeólita ZC6

ANEXO F - Espectros na região do infravermelho da zeólita ZC6, do corante RP5 e da zeólita saturada com corante

ANEXO G - Atribuições das bandas do espectro Infravermelho para a cinza CC6, zeólita ZC6 e corante RP5 para os materiais

	Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Cinza CC6		
O-H	estiramento simétrico e assimétrico	3460
→OTO→	estiramento assimétrico das ligações	1080
←OTO→	estiramento simétrico	775
T-O	deformação angular da sílica amorfa	449
Zeólita ZC6		
O-H	Presença de hidroxila na cavidade da sodalita	3465
H ₂ O	Modo de vibração de flexão	1645
C-O	Estiramento assimétrico da calcita	1479
→OTO→	estiramento assimétrico das ligações da estrutura da zeólita hidroxisodalita	985
T-O	estiramento simétrico das ligações da estrutura da zeólita hidroxisodalita	694
T-O	deformação angular da zeólita hidroxisodalita	459
Corante RP-5		
O-H	estiramento simétrico e assimétrico	3456
grupos SO_3^- e $-\text{N}=\text{N}-$	estiramento $\text{S}=\text{O}$ e $-\text{N}=\text{N}-$ e vibração do esqueleto aromático	623 a 1614
	Atribuição	Número de onda (cm^{-1})

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia aquática - toxicidade aguda - método de ensaio com *Daphnia spp* (Cladocera, Crustacea)**.2004. NBR 12713.

ADRIANO, D.C., PAGE, A.L., ELSEEWI, A.A.,CHANG A.C., STRAUGHAN, I., Utilization and disposal of fly ash other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **J. Environm. Qual.**, v. 9, n. 3, p. 333-334, 1980

ACEMIOGLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, **J. Colloid Interf. Sci.**, n.74, p. 371–379, 2004.

ALAM, H.B.; CHEN, Z.; JASKILLE, A.; QUEROL, R. I. L. C.; KOUSTOVA, E.; INOCENCIO, R.; CONRAN, R.; SEUFERT, A.; ARIABAN, N.; TORUNO, K.; RHEE, P. Application of a Zeolite Hemostatic Agent Achieves 100% Survival in a Lethal Model of Complex Groin Injury in Swine. **The Journal of Trauma**, v. 56, p. 974-983, 2004.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Res.**, v. 34, n. 3, p. 927–935, 2000.

ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environ. Pollut.**, v.56, p. 39-50, 1989.

AMRHEIN, C.; HAGHNIA, G. H.; KIM, T. S.; MOSHER, P. A.; GAGAJENA, R. C.; AMANIOS, T.; LA TORRE, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p.735-742, 1996.

AMMADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **J. of Hazardous Mat.**, v. 152, p. 337 – 346, 2007.

ARAFAT, H. A.; FRANZ, M.; NEVILLE G.P.Effect of Salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. **Langmuir**, v.15, p. 5997-6003, 1999.

ARAMI, M.;LIMAE, N.Y.; MAHMOODI, N.M.; TABRIZI, N.S. Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 371-376, 2005.

BALDISSARELI, V.Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: Caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química - Universidade Regional de Blumenau, SC.

BANAT, M.I.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresour. Technol.**, n. 58, p. 217 – 227, 1996.

BANG-SUP, S.; SUNG-OH, L.; NAM-PYO, K. Preparation of zeolitic adsorbent from waste coal fly ash. **J. Chem. Eng.**, v.12, p. 352-356, 1995.

BARRER, R.M. **Hydrothermal chemistry of zeolites**. London: Academic Press, p. 260, 1982.

BERTOLETTI, E.; **Toxicidade e concentrações de agentes tóxicos em efluentes industriais**. São Paulo BR: SBPC. 1990, 277p.

BENN, F.R.; McAULIFFE, C.A. **Química e Poluição**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A.K. Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water. **Indian J. Chem. Technol.**, v.13, p. 203-217, 2006.

BHATTACHARYYA, K.G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta Indica*). **Dyes Pigm.** V, 65, p. 51-59, 2005.

BRANCO, S. M.; **A água, meio ambiente e saúde**. São Paulo BR: Escrituras. 1999, 274p.

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

BROW, D.; ANLIKER, R. Dyetuffs and the environment – A risk assessment. Risk assessment of chemical in the environment. **The Royal Soc. of Chem.** p. 398 – 413, 1988.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água.** 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

BORRELY, S.I. **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixes de elétrons, avaliada com as espécies *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* e *Poecilia reticulata*.** 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

BURATINI, S.V.; BERTOLETTI, E. Análise estatística. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações.** São Carlos BR: Rima. 2006. p.478.

CALARGE, L.M.; SILVA, N.I.W.; CHIES, F.; ZWOSNOK, O. Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada. I- Caracterização da cinza pesada. In: FRANKENBERG, C.L.C., RAYA-RODRIGUES, M.T., CANTELLI, M. (Org.). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Certificação Ambiental.** Porto Alegre, EDIPUCRS, v. 1, p. 130-139, Porto Alegre, 2000.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética **Quim. Nova**, v. 33, p. 358-363, 2010.

CARTWRIGHT, R.A. Historical and modern epidemiological studies on population exposed to N-substituted aryl compounds. **Environ. Health. Persp.** v.49, p. 13 – 19, 1983.

CESAR, A. et al.; **Teste de toxicidade aquática no controle da poluição.** Santos. BR: 1997, 37p.

CHANG, H. L.; SHIH, W. H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. **Ind.Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 71-78, 1995.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGRUOTA, S.; BASU, J.K. Adsorption study for the removal of a basic dye experimental and modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresour. Technol.**, n. 98, p. 2897–2904, 2007.

CLARKE, E.A.; ANLIKER, R. and R. **Organic dyes and pigments**. Handbook of Environ. Chem. Springer. Berlin, 1980.

CHIES, F., SILVA, N.I.W., ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL. In: ROCHA, J.C., JONH, U.M. (Eds). **Utilização de resíduos na construção habitacional**. (Coleção HABITARE, v.4). Porto Alegre, p. 218-239, 2003.

CHOO, K.H., CHOI, S.J.; SWANG, E.D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. **Desalinizatio**, v. 70, p. 202 – 262, 2007.

COELHO, R. dos S.; **Avaliação da toxicidade de fluídos de usinagem através da ecotoxicologia aquática**. 2006. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo.

CONAMA- **Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução nº357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providência.

COMPANIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. Cursos e Treinamentos. **Controle ecotoxicológico de efluentes líquidos**. CETESB. 2007.

CRANK, J. The mathematics of diffusion. Clarendon. **Oxford**, 1956.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, **Quím. Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M.M.; ELIZALDE-GONZALÉZ, M.P.; PELÁES-CID, A.A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. **Colloids and Surfaces**, v. 254, p. 107 – 114, 2005.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSMAN, J. Minerais constituintes das rochas: uma introdução, Fundação Calousie Gulbekian: Lisboa, 1966.

DEPOI, F.S. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D.; BURGUER, T.S. Caracterização do carvão e suas cinzas provenientes da região sul do Brasil. In. 30ª. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Mai. 31- Jun. 3, 2007, Águas de Lindóia, SP. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2007. 1 CD-ROM

DIRK, E. de V.; WECKHUHUYSEN, B. M.; BEIN, T.; ERS Fine structures of manganese ions in zeólita a detects strong variations of the coordination environment, **J. Am. Chimisty Society**, v. 118, p. 9615-9622, 1996.

DIZGE, N.C.; AYDINER, E.; DEMIRBAS, M.; KOBYA, S.; KARA. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. **J. Hazard. Mater.**, v.150, p. 737 – 746, 2007.

DOGÄN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, p. 517–528, 2003.

DONNAPERNA, L.; LAURENT, D.; ROGER, G. Adsorption of Remazol Black B dye on activated carbon felt. **Sci. Tech.**, v. 1/2, p. 66 – 72, 2008.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; GEYER, W.; GUEVARA-VILLA, R.G.; MATTUSCH, J.; PELÁEZ-CID, A.A.; WENNRICH, R. Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption oh tree classes of textile dyes. **Colloids and Surfaces**, v. 278, p. 89 – 97, 2006.

EL-MOGAZI, D.; LISK, D.J.; WEINSTEIN, L. H. A review of physical chemical and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystem. **The Sci. Total Environ.**, v. 74, p. 1 – 37, 1998.

EREN, Z.; ACAR, F. N. Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash. **J. of Hazardous Mat.**, v. 143, p. 226 – 232, 2007.

EREN, Z.; ACAR, F.N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, v. 194, p. 1 – 10, 2005.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; TAHMASEBI, E.; SALEH, A.; NOURMOHAMMADIAN, F. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies' wastewaters. **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 7, p. 130-144, 2010.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, p. 2043–2052, 2004.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption process for water treatment**, Butterworths, London, Wellington, p.16-18, 1987.

FLANIGEN, E.M. Molecular sieve zeólita technology: the first twenty-five years. **Zeolite Sci. and Thecnology** – Nato – Advanced Science Institute Series. p. 3-19, 1984..

FERREIRA, K.D. **Uso de zeólitasna redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos**, 1998. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

FERRET, L.S.; FERNANDES, I.D.; KHAHL, C. A.; ENDRES, J.C.T.; MAEGAWA, A. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota

coal. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, p. 247-252, 1999.

FLANIGEN, E.M. Molecular sieve zeolite technology: the first twenty-five years. **Zeolites Science and Tech.** - Nato - Advanced Science Institutes Series. p. 3-19, 1984.

FU, Y.; VIRARAGHEVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewater: A review. **Bioresource Tech.** v. 79, p. 251-262, 2001.

FUNGARO, D.A.; SILVA, M.G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Quím. Nova.**, v. 25, p. 1081 - 1085, 2002.

FUNGARO, D. A. Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas. **Revista Meio Filtrante**, n.9, 2004.

FUNGARO, D. A. Tratamento de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Revista Meio Filtrante**, n.18, 2006a.

FUNGARO, D.A.; FLUES, M.S.M.; CELEBRONI, A.P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Quím. Nova.**, v. 27, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D.A; IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Quím. Nova.**, v.29, p. 735-740, 2006b.

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 Quím.**, v.30, p. 31- 35, 2005.

FUNGARO, D.A; IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Quím. Nova.**, v.29, p. 735-740, 2006a.

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***, v.30, 31-35, 2005b.

FURLAN F.R. ***Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis***. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina

GIANNETTO, G. ***Zeolitas - características, propiedades y aplicaciones industriales***. Caracas: EDIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHUA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption, 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. ***J Chem. Soc. London.***, p. 3973-3993, 1960.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V. Corantes têxteis. ***Quím. Nova.***, v. 23, p. 71-78, São Paulo, 2000.

GOMES, A.J.P. ***Carvão do Brasil, Turfa Agrícola/Geologia, Meio Ambiente e Participação Estratégica na produção de eletricidade no Sul do Brasil***, 2002. Dissertação (Mestrado) – Porto Alegre, RS.

GOLDSTEIN, E.G.; Teste de toxicidade em efluentes industriais, ***Rev. Ambiente***, v. 2, p. 33 – 38, 1988.

GULNAZ, O.; KAYA, A.; DINCER, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. ***J. of Hazardous Materials***, B134, p. 190–196, 2006

HALL, M., LIVINGSTON, W.R. Fly ash quality, past, present and future, and the effect of ash on the development of novel products. ***J. Chem. Technol. Biotechnol.***, v.77, p. 234-239, 2002.

HART, E. Reciclagem da água, um programa economicamente viável e tecnicamente inativo. ***Quim. Têxtil***, v. p. 7 – 10, 1994.

HAMPLEY, P., LESTER, E., THOMPSON, A., CLOKE, M., POLIAKOFF, M. The removal of carbon from fly ash using supercritical water oxidation. In: International ash utilization symposium, 4., 2001., Lexington, Kentucky, USA.
Proceedings...Lexington University of Kentucky, p. 192-199, 2001.

HELBY, W.A. Adsorption isotherm studies. **Chem. Eng.**, v. 59, p. 153-158, 1952.

HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite ("zeolite") from waste coal ash. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v. 33, p. 517-521, 1987.

HO, Y.S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v.42, p.2115-2116, 2004.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 76, p. 827, 1998a.

HO, Y.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998b.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo second-order model for sorption process. **Process Biochemical**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environ. Technol.**, v.17, p.71-77, 1996.

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

IMMICH, A.P.S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ISMADJI, S.; SURDAYANTO, T.; SETIWAN, L.E.K; AYUCITRA, A. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1364-1369, 2005.

IZIDORO, J.C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

JANSEN, J. C. The preparation of molecular sieves. A-Synthesis of Zeolites. In: H. van BEKKUM, E. M., FLANIGEM, J. C., JANSEN, (Eds): **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, p. 77-136, 1991.

JUANG, R-S.; WU, F-C.; TSENG, R-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces**, v. 201, p. 191-199, 2002.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Curcubituril of water treatment. Part I: solubility of curcubituril and sorption of reactive dyes. **Pergamon**, v. 35, p. 3309 – 3316, 2001.

KERR, G.T. Synthetic Zeolites. **Sci. Am.**,v.261, p. 82-87,1989.

KIMURA, I.Y.; FÁVERE, V.T.; LARANJEIRA, M.C.M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1161-1166, 2000.

KNIE, J.L.W.; LOPES, E.W.B. **Testes ecotoxicológicos: Métodos Técnicas e Aplicações**. Florianópolis: FATMA, 2004. 289p.

KOLOUSEK, D.; SEIDL, V.; PROCHASKOVA, E.; OBSASNIKOVA, J., KUBLKOVA, L.; SVETLIK, I. Ecological utilization, application. **Acta Univ. Carol. Geol.**, v. 41, p. 1651 – 1657, 1996.

KNACKMUSS, H.J. Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. **J. of Biotechnology**. v.51, p. 287-295, 1966.

KUSVURAN, E. *et al.* Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. **J. of Hazardous Materials**, B119, p. 109–116, 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**,v.25, p. 78-82, 2002.

LAGERGREN, S. Zur theorie dersogenannten adsorption geloster stoffe. Kungl. Svenska Vetenskapsakad. **Handl.**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **J. of the American Chem. Soc.** v. 40. p. 2212 – 2295, 1916.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, p. 3023-3033, 2003.

LEE, M-G.; YI, G.; AHN, B-J.; RODDICK, F. Conversion of coal fly ash into zeolite and heavy metal removal characteristics of the products. **Korean Z. Chem. Eng.**, v. 17, n. 3, p. 325-331, 2000.

LEE, J-W.; CHOI, S-P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W-G.; MOON, K. evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 196-203, 2006.

LIN, C-F., HIS, H-C., Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like material, **Envirom. I Scien. & Tech.**, 29, 4, 1109, 1995.

LUZ, A.B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro, CETEM – Série Tecnologia Mineral, 1994. Disponível em:

<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em: out. 2009

MAGDALENA, C.P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. 2010. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP. São Paulo. SP.

MCKAY, G. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 32, p. 759-772, 1982.

MCKAY, G.; RAMPRASAD, G.; MOWLI, P. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. **Water Res.**, v. 21, n. 3, p. 375–377, 1987.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. Editora McGraw Hill, 5a. ed., p. 810-821, 1993.

MIER, M.V.; CALLEJAS, R.L.; GEHR, R.; CISNEROS, B.E.J.; ALVAREZ, P.J.J. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. **Water Res.**, v. 35, p.373- 378, 2001.

MONDRAGÓN. F.; RINCON, F.; SIERRA, L.; ESCOBAR, J.; RAMIREZ, J.; FERNANDEZ, J. New perspectives for coal ash utilization: system of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, p. 263-266, 1990.

MORAES , S.G.; REIRE, R.S.; DURAN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation process. **Chemosphere**, v. 40, p. 396 – 373, 2000.

MORENO, N.; QUEROL, X.; AYORA, C.; PEREIRA, C.F.; JURKOVICOVA, M.J. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 3526-3534, 2001.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **Int. J. Miner. Process.**, v. 64, p. 1-17, 2002.

NAM, S., RENGANATHAN, V. R.T. Utilizing biogas residual slurry for dye adsorption. **Am. Dyestuff Rep**, v. 83, p. 22-28, 2000.

NAMASIVAYAM C., ARASHI, D.J.E.E., A review on the utilization of fly ash. **Chemosphere**, v. 34, p. 401-417, 1997.

NASCIMENTO, I. A.; SOUSA, E.C.P.M.; NIPPER, M. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha. Aplicações no Brasil**. São Paulo: Artes Gráficas e Indústria Ltda, 2002.

NASSAR, M.M.; MAGDAY, Y.H. removal of different basic dyes from aqueous solution by adsorption by pal-fruit bunch particles. **J. Chem. Eng.**, v. 66, p. 223 – 226, 2007.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes. **Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 255–261, 2004.

NIGAM, P.; BANAT, I.M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes. **Process Biochem.**, v.31, p.435-442, 1996.

OLIVEIRA, D. P. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso**. 2005. Tese (mestrado)- FCFarmac, USP- Ribeirão Preto.

OLLGAARD, H.; FROST, L.; GALSTER, J.; HANSEN, O.C. Survey of azo- colorants in Denmark: consumption, use, health and environmental aspects. **Danish Environmental Protection Agency**, 1998.

OSTI, S. C.; **Toxicidade aguda, comportamento e análise anatomopatológica em diferentes espécies de peixes expostos à formulação comercial contendo deltametrina**. Tese (Doutorado). 2005 - Universidade de São Paulo, São Paulo.

ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. **Biores. Technol.**, v. 96, p. 791-795, 2003.

ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 276, p. 39–46, 2004.

OZDEMİR, O.; ARMAGAN, B.; TIRAN, M.; ÇELİK, M.S. Comparison of the adsorption characteristics of azo- reactive dyes on mesoporous minerals. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 49-60, 2004.

PAGE, A.L.; ELSEEWI, A.A.; STRAUGHAN, I.R. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. **RES. Rev.**, v. 71, p. 82 – 120, 1979.

PENG, R.Y.; FAN, H.J. Ozonalytic kinetic order of dye coloration in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 67, p. 153 – 159, 2005.

MASSARO, F. C.; **Estudos ecotoxicológicos com *Hydra viridissima* (Cnidaria: Hydrozoa)**. 2006. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Energia 2030**. Rio de Janeiro, Ministério de Minas e Energia, 2006 – 2007. Disponível em: http://epe.gov.br/PNE/20080512_6.pdf. Acessado em: jan. 2011.

PARK, M., CHOL, J. Synthesis of philipsite from fly ash. **Clay Sci.**, v. 9, p. 219-229, 1995.

PANSWAD, T.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4177-4184, 2000.

PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. **Dyes and Pigments**, v.62, p. 291-298, 2004.

PERALBA, M.C. **Caracterização Química em Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasilianos**. 1989. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo. SP.

PERRICH, J.R. **Activated carbon adsorption for waste water treatment**. CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.

PICKLES, C.A., McLEAN, A. ALCOCK, C.B., NIKOLIC, R.N. Plasma recovery of metals value from fly ash. **Can Metal. Quart.**, n. 3, v. 29, p. 193 – 220, 1990.

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.

PFENNINGER, A. **Manufacture and use of zeolites for adsorption processes**. Berlin Switzerland: Springer-Verlag. vol 2, 1999.

QUERALT, X, QUEROL, X, LÓPEZ-SOLER, PLANA, F., Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station. **Fuel**, v. 76, p. 787-791, 1997.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRES, J. M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. A fast method of recycling fly ash: microwave assisted zeolite synthesis. **Environ. Sci. Technol.**, v.31, p.2527-2532, 1997.

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

QUEROL, X.; UMANA, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J.; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v.80, p. 857-865, 2001.

RAND, G.M.; WELLS, P.G.; MACCARTY, L.S. **Introduction to Aquatic Toxicology**. In: RAND, G.M. *Fundamentals of aquatic toxicology. Effects, environmental fate and risk assessment*. Washington USA: Taylor e Francis, 1995.

RAND, G.M. **Detection bioassay** In: GUTHRIE, F.E. & PERRY, J.J. *Introduction to environmental toxicology*. Elsevier, p. 390 – 401, 1980.

RAYALU, S.S.; BANSIWAL, A.K.; MESHRAM S.U.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environmental conservation. **Catal.Surv.Asia.**, v. 10, p.74 – 88, 2001.

RAYALU, S.; MESHRAM, S. U.; HASAN, M. Z., Highly crystalline faujasitic zeolites from flyash. **J. Hazard. Mater.**, v.77, p. 123-131, 2000.

REYNOLDS, K.A., KRUGER, R.A., RETHMAN, N.F.G. The manufacture and evaluation of an artificial soil (SLASH) prepared from fly ash and sewage sludge, In: **Proceedings**...Lexington: University of Kentucky, p. 378 – 385, 1999.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Biores. Technol.** v. 77, p. 247–255, 2001.

ROOSTAEI, N.; TEZE, F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **J. Environ. Manag.**, v.70, p.157-164, 2004.

RUTHVEN, D. M. ***Principles of Adsorption and Adsorption Processes***. New York: John Wiley and Sons, 1984.

SIQUEIRA, J.M.; BOMM, M.D.; PERREIRA, N.F.G. Estudo fitoquímico de *Unonopsis Lindmanii* – Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre *Arthemisa salina* leach. ***Química Nova***, v. 21, p. 557 – 559, 1998.

SILVA, M. A. C. ***Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado***. 2006. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. ***Waste Manage.***, v. 21, p. 105–110, 2001.

SINGER, A. BERGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. ***Environ. Sci. Technol.***, v. 29, p. 1748-1753, 1996.

SHARMA, A.; BHATTACHARYYA, K.G. Utilization of biosorbent based on *Azadirachta indica* (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. ***Indian J. Chem. Technol.***, v. 12, p.285-295, 2005.

SHERMAN, J.D. Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. ***Zeolites Science and Technology*** - Nato - Advanced Science Institutes Series. p. 583-623, 1984.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYUARA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. ***J. Mater. Sci.***, v. 28, p. 4781-4786, 1993.

SHIGEMOTO, N.; SHIRAKAMI, K.; HIRANO, S.; HAYASHI, H. Preparation and characterization of zeolites from coal ash. ***Nippon Kagaku Kaishi.***, v.5, p. 484-492, 1992.

SHIGEMOTO, N., HAYASHI, N., MIYUARA, K., Selective formation of Na-X zeólita from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. ***J Mater. Sci.***, v. 28, p. 4781 – 4786, 1993.

SHIGEMOTO, N.; SUGIYAMA, S.; HAYASHI, H. Characterization of Na-X, Na-A and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 5777-5783, 1995.

SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, p. 1748-1753, 1996.

SIRINIVASAN, A., GRUTZSCH, M.W, The adsorption of SO₂ by zeólita synthesized from fly ahs. **Environ. Sci. Tecnol.**, v.29, p. 1748 – 1743, 1999.

SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal, Santa Catarina. SC.

SOLMAZ, S.K.; BIRGÜL, A.; TASDEMİR, Y. Treatability studies with chemical precipitation and ion exchange for an organized industrial district (OID) effluent in Bursa, Turkey. **Desalinization**, v. 217, p. 301 – 312, 2007.

STEINHART, M.R.V. Auxiliares têxteis do ponto de vista dos tensoativos. **Quim. Têxtil**, v. 61, p. 76 – 80, 2000.

SUN, G.; XIANGJING, X. U. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. **Ind. Eng. Res.**, v. 36, p. 808-812, 1997.

TANTHAPANICHAKOON, W.; ARIYADJWANICH, P.; JAPTHONG, P.; NAKAGAWA, K.; MUKAI, S.R.; TAMON, H. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporus activated carbon prepared from waste tires. **Water Reserch**, v. 39, p. 1347 – 1353, 2005.

TWARDOKUS, R.G. **Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2000. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade de Santa Catarina. Santa Catarina. SC

UMANÃ-PENÃ, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cinzas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.

VASSILEV, S.V.; MENENDEZ, R.; ALVAREZ D., BORREGO, A.G. Multicomponent utilization of fly ash: dream ou reality. In: International ash utilization symposium, 4, Lexington, Kentucky, USA, 2001, **Proceedings...**University of Kentucky, p. 216 – 234, 2001.

VASQUES, A.R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

YANG, R.T. **Adsorbents – fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2000.

WALEK, T.; SAITO, F.; ZHANG, J. Zeolite synthesis from fly ash: current process and their benefits and drawbacks. **Fuel**, v. 19, p. 86 – 95, 2010.

WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pores size distribution and dye aggregation. **Chem. Eng. J.**, v. 83, p. 201–206, 2001.

WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **J. Sanit. Eng. Div.**, American Society Chemical Engineering, v. 89, p. 31–60, 1963.

YANG, X.; AL-DURI, B. Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 15-23, 2000.

YANG, X.; AL-DURI, B.. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, p. 25-34, 2005.

ZAGATTO, P.A. Ecotoxicologia. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. São Carlos BR: Rima. 2006. p.478.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. 3 ed. Zurich: Wiley, 2001

ZAMBON, G.A. **Remoção de cumbo (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita**. 2003. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

ZAMZOW, M. J.; MURPHY, J. E. Removal of metal cations from water using zeolites, **Sep. Sci. Technol.**, v. 27, p. 1969-1984, 1992.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, p.61-64, Araraquara, 2001.

ZAGATTO, P.A. Ecotoxicologia. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. São Carlos BR: Rima. 2006. p.478.

ZORATO, A.C.; **Avaliação ecotoxicológica de compostos naturais produzidos por *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* no Vale do Rio Doce, Minas Gerais**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Escola de engenharia de São Carlos. São Paulo.