AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR SURFACTANTE E
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO LARANJA 8 DE SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO
EM LEITO MÓVEL, COLUNA DE LEITO FIXO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

CARINA PITWAK MAGDALENA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. DENISE ALVES FUNGARO**

**São Paulo
2015**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR SURFACTANTE E
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO LARANJA 8 DE SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO
EM LEITO MÓVEL, COLUNA DE LEITO FIXO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

CARINA PITWAK MAGDALENA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. DENISE ALVES FUNGARO**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família e em especial, aos meus pais Eliana e Marcos, a minha irmã Cláudia, e ao meu marido Ricardo.

AGRADECIMENTOS

À Deus, obrigada pela vida maravilhosa que me destes, pela família e amigos adoráveis que me cercam, por este trabalho que me faz aprender e crescer a cada dia. Obrigada por sentir tua presença tanto nos momentos de desânimo quanto nos de imensa alegria, sempre me guiando e protegendo.

Obrigada à minha família pelo incentivo, apoio, paciência e compreensão: meu falecido pai, Marcos, que estaria presente neste dia com muita alegria e orgulho, quantas saudades; minha mãe Eliana, por ter lutado comigo, pela parceria e apoio nesta etapa tão especial; minha irmã Cláudia, por me ensinar a ser forte e determinada; ao meu marido Ricardo, pela paciência e pelo apoio todos estes anos de luta, tolerar minhas ansiedades, nervosismos e TPMs, obrigada por estar ao meu lado, pelo seu amor e carinho; a minha avó Tirza, madrinha Vânia, prima Natália e ao avô Lenildo (in memoriam), obrigada pela força e orações.

À família da minha mãe que mora longe, mas esteve sempre incentivando e em especial aos meus avós, Ranusia e Estanislau.

À família do meu marido Ricardo: Gilson, Nice, Paula Gigek, Paula Salazar, Rogério, Rodrigo, Janete, Gianna, Felipe, Edna, vô Dito (in memoriam), vó Rosa, Noa e Cael obrigada pelo carinho, incentivo e compreensão nos momentos em que precisei estar ausente.

Não poderia deixar de mencionar minha anjinha de 4 patas, a Léca, que faz parte da minha vida há quase 11 anos, acompanhou esta jornada escutando minhas apresentações!!! Minha fiel companheira.

À Doutora Denise Alves Fungaro que me orientou durante o mestrado e agora durante esta tese de doutorado com muita dedicação, amizade, carinho e paciência. Além dos ensinamentos que me fizeram amadurecer muito nesta etapa de minha vida. Sentirei saudades desta fase. Obrigada por mais esta oportunidade!

À banca examinadora composta pela Dra. Erika Reyes, Dra. Juliana Izidoro, Dr. Igor Bresolin, Dr. Camilo Dias Seabra, professor, amigo, a quem admiro muito como ser humano e pelos ensinamentos desde a faculdade e pelas oportunidades. As contribuições de todos para este trabalho foram muito importantes.

Aos amigos Marcos e a Dra Mitiko por emprestar a bomba peristáltica para a realização deste trabalho.

Ao amigo Renato Reipert que realizou o desenho esquemático da coluna dando apoio ao trabalho.

Ao amigo Rafael Oliveira Rondon Muniz pela paciência em avaliar nossos resultados não lineares.

Aos Doutores Carlos Fernando, Nilce Ortiz, Thaís Vitória e Sueli Borrelly, obrigada pela ajuda sempre.

As minhas amigas e amigos do CQMA: Renata Rodrigues, Camila Lange, Juliana Cristina, Flávia, Caroline, Terezinha, Martinha, Elias, Douglas, Sabine, Maurício, Gabriel, Rodrigo Alves, Lucas Grosche pelos momentos de distrações necessárias e o ótimo convívio. Em especial gostaria de agradecer a Raquel Alcântara, Tharcila Bertolini, Patrícia Cunico e Juliana Ikebe pela amizade, companheirismo, cumplicidade e pelo constante apoio.

Aos amigos do laboratório de ecotoxicologia do CQMA: Dymis, Gisela, Vanessa e Ricardo.

Aos amigos da Universidade Santa Cecília, do laboratório de Ecotoxicologia Aquática: Fernando Cortez, Augusto César e ao professor Aldo, por permitirem a realização dos meus experimentos e me apoiarem. As estagiárias Juliana, Mariana, Marina, Laura e em especial a Beatriz por ter me ajudado a montar os testes ecotoxicológicos.

Ao amigo Fábio Pusceddu pela paciência, amizade e grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho na parte de ecotoxicologia dando dicas e sugestões que foram muito importantes.

Aos amigos Roger, Freitas, Gladston, Nonozinho, Ricardo Penzo e Marcos (Migalha) pela amizade e momentos de risadas.

As amigas Alexandra, Bruna, Renata, Agnes, Joyce Mendes, Letícia Mesquita, Ana Carolina, Vivian Juns, Viviane Machado, Síbila, Roberta Penzo, Aline Marconato, Andréia Fernandes, Gisele Firmino, e ao amigo Felipe Ebling pela força que muitas vezes foi importante.

À querida amiga Marília Cavarzam pela forte amizade, companheirismo, risadas, cumplicidade e pela enorme força sempre!

À Dra. Sônia, mais que uma psicóloga, uma grande amiga que me deu forças nesta jornada e me fez acreditar ainda mais que eu sou capaz de tudo.

Ao IPEN pelo incentivo financeiro por meio da bolsa de estudos e pela infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho.

À Carbonífera do Cambuí por ter nos fornecido as amostras de cinzas de carvão.

À Liana Nakamura, pelo auxílio na realização das análises de difração de raios X.

Ao responsável técnico Felipe Ferrufino pela realização das análises de massa específica.

À bacharel em Química Sandra Maria Cunha por realizar as análises de espectrometria de infravermelho e de área superficial.

À Flávia por realizar as análises de microscopia de varredura.

À todos que não foram citados aqui, mas que de uma forma ou de outra foram importantes durante a realização deste trabalho.

Obrigada de coração.

"Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los."

Dalai Lama

SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR SURFACTANTE E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDO LARANJA 8 DE SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO EM LEITO MÓVEL, COLUNA DE LEITO FIXO E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

Carina Pitwak Magdalena

RESUMO

No presente estudo, material zeolítico sintetizado a partir de cinzas de carvão e modificado por surfactante catiônico foi utilizado na remoção do corante ácido laranja 8 (AL8) por processo de adsorção utilizando leito móvel e coluna de leito fixo.

As matérias primas e os adsorventes foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como: difração de raios-x, fluorescência de raios-X, entre outras.

A adsorção do AL8 foi realizada por leito móvel com o objetivo de otimizar os resultados quando lançados em leito fixo.

Os efeitos na adsorção do AL8 sobre zeólita foram comparados: (1) efeito dos contra-íons Br^- e Cl^- do surfactante usado na modificação da zeólita; (2) efeito do tipo de cinzas de carvão usada como matéria prima na síntese das zeólitas (leve e pesada).

Os seguintes adsorventes foram utilizados no estudo: zeólita leve e pesada modificada por surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (ZLMS-Br e ZPMS-Br) e zeólita leve modificada por surfactante cloreto de hexadeciltrimetilamônio (ZLMS-Cl).

A cinética de pseudo-segunda-ordem descreveu a adsorção do corante sobre todos os adsorventes. O tempo de equilíbrio alcançado foi 40, 60 e 120 min para ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção foi analisado pelas equações dos modelos das isotermas lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (DR) e o critério de melhor ajuste foi avaliado usando as funções erros. O modelo DR ajustou-se melhor aos dados experimentais para o sistema AL8/ZLMS-Br, o modelo de Freundlich para AL8/ZLMS-Cl e Langmuir para AL8/ZPMS. Segundo Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi 4,67, 1,48 e 1,38 mg g^{-1} para ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br, nesta ordem.

Nos estudos empregando-se colunas de leito fixo, os efeitos da concentração de entrada (20 - 30 mg L^{-1}), vazão de alimentação (4,0 - 5,3 mL min^{-1}) e a altura do leito (5,5 - 6,5 cm) sobre as características da curva de ruptura no sistema de adsorção foram determinados.

Os modelos Bohart-Adams, Thomas, Yoon-Nelson foram aplicados aos dados experimentais para a previsão das curvas de ruptura e para a determinação dos parâmetros que caracterizam a coluna. Os modelos matemáticos de Thomas e Yoon-Nelson se ajustaram satisfatoriamente aos dados das curvas de ruptura.

A maior capacidade total de remoção do AL8 pela coluna de leito fixo apresentou o valor de 5,30 mg g^{-1} obtida com a concentração do corante de 30 mg L^{-1} , altura do leito de 5,5 cm e uma vazão de alimentação de 5,3 mL min^{-1} .

Os ensaios de ecotoxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis* com o efluente bruto (AL8) e após tratamento com zeólita leve modificada com surfactante foram realizados com o propósito de avaliar evidências de uma possível contaminação quando lançados no corpo hídrico receptor. Os resultados

obtidos neste estudo mostraram que as amostras do corante AL8 em solução aquosa não apresentou efeito tóxico e as amostras tratadas com ZLMS-Br apresentaram toxicidade.

SYNTHESIS OF ZEOLITES COAL ASH IN SURFACTANT MODIFIED IN APPLICATION AND REMOVAL OF ORANGE 8 ACID SOLUTION: STUDY IN BATCH, FIXED BED COLUMN AND EVALUATION ECOTOXICOLOGICAL

Carina Pitwak Magdalena

ABSTRACT

In this study, synthesized zeolitic material from coal ash and modified cationic surfactant was used for removing the acid dye Orange 8 (AL8) by adsorption process using moving bed and fixed-bed column.

The raw material and adsorbents were characterized by different techniques, such as X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, among others.

The adsorption of AL8 was performed by moving bed in order to optimize the results when they are launched in a fixed bed.

The effects of adsorption on zeolite AL8 were compared: (1) Effect of counterions Br^- and Cl^- surfactant used in the modification of the zeolite; (2) effect of type of coal ash used as raw material in the synthesis of zeolites (fly and bottom).

The following adsorbents were used in the study: fly and bottom zeolite modified by surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (ZLMS-Br-Br and ZPMS-Br) and fly zeolite modified by surfactant hexadecyltrimethylammonium chloride (ZLMS-Cl).

The pseudo-second-order kinetic described the adsorption of the dye on all adsorbents. The equilibrium time was reached 40, 60 and 120 min for ZLMS-Br, ZLMS-Cl and ZPMS-Br, respectively.

The adsorption equilibrium was analyzed by the equations of the models of linear and nonlinear isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (DR) and the criterion of best fit was evaluated using the error functions. The DR model was adjusted better to the experimental data for the system AL8 / ZLMS-Br, the Freundlich model for AL8 / ZLMS-Cl and Langmuir for AL8 / ZPMS. According to the Langmuir maximum adsorption capacity was 4.67, 1.48 and 1.38 mg g^{-1} for ZLMS-Br, ZLMS-Cl and ZPMS-Br, in order.

In studies employing fixed bed columns, the effects of inlet concentration (20-30 mg L^{-1}), flow rate (4.0 -5.3 mL min^{-1}) and the bed height (5, 5 - 6.5 cm) above the breakthrough curves characteristics in the adsorption system were determined.

The Adams-Bohart, Thomas, Yoon-Nelson models were applied to experimental data to predict the breakthrough curves and to determine the parameters that characterize the column. The mathematical models of Thomas and Yoon-Nelson adjusted well to the data of breakthrough curves.

The highest bed capacity of 5.3 mg g^{-1} was obtained using 30 mg L^{-1} inlet Acid Orange 8 concentration, 5.5 cm bed height and 5.3 mL min^{-1} flow rate.

Acute ecotoxicity tests using *Daphnia similis* microcrustacean with wastewater (AL8) and after treatment with surfactant modified zeolite were carried out with the purpose of evaluating evidence of possible contamination when launched on the receiving water body. The results of this study showed that samples AL8 dye in aqueous solution does not show any toxic effect, and the treated samples showed toxicity with ZLMS-Br.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	06
3 REVISÃO DA LITERATURA	07
3.1 Corantes têxteis	07
3.1.1 Ácido Laranja 8	09
3.1.2 Toxicologia dos corantes	13
3.2 Efluentes têxteis	14
3.2.1 Métodos de tratamento de efluentes têxteis	16
3.3 Processo de adsorção	17
3.4 Cinzas de carvão	19
3.5 Zeólitas	25
3.5.1 Zeólitas modificadas por surfactantes	28
3.6 Toxicologia do surfactante	34
3.7 Leito móvel	35
3.7.1 Modelagem cinética	35
3.8 Isotermas de adsorção ou equilíbrio de adsorção	38
3.9 Coeficiente de correlação de Pearson (R)	43
3.10 Estimativas de desvio	44
3.11 Caracterização do leito fixo	44
3.12 Leito fixo	46
3.12.1 Modelos matemáticos aplicados à Curva de Ruptura	49
3.12.1.1 Modelo de Adam's - Bohart	49
3.12.1.2 Modelo de Thomas	49
3.12.1.3 Modelo de Yoon-Nelson	50
3.13 Análise de dados de coluna de leito fixo	50

3.14 Estimativa de desvio dos modelos matemáticos	51
3.15 Adsorção em batelada vs adsorção em leito fixo	51
3.16 Ecotoxicologia	52
3.16.1 Ensaios ecotoxicológicos	53
3.16.2 Organismos-teste	54
3.16.3 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> (Cladócera, Crustacea)	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1 Área de amostragem	57
4.2 Amostras de cinzas de carvão leve e pesada	57
4.3 Materiais	58
4.4 Preparação da zeólita de cinzas leve e pesada de carvão	58
4.5 Preparação da zeólita modificada por surfactante	59
4.6 Caracterização dos adsorventes	60
4.6.1 Determinação do pH e condutividade	60
4.6.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	60
4.6.3 Capacidade de troca catiônica (CTC) e troca catiônica externa (CTCE)	61
4.6.4 Grau de hidrofobicidade	61
4.6.5 Massa específica	62
4.6.6 Área superficial específica	62
4.6.7 Composição química	63
4.6.8 Composição mineralógica	63
4.6.9 Identificação dos grupos funcionais	63
4.6.10 Composição morfológica	64
4.6.11 Distribuição granulométrica a laser	64
4.7 Estudos de adsorção em leito móvel	64
4.7.1 Zeólita leve não modificada (ZLNM)	64

4.7.2 Zeólitas leve modificadas por surfactante (ZLMS)	65
4.7.3 Zeólitas pesada modificadas por surfactante (ZPMS)	65
4.8 Isotermas de adsorção	65
4.9 Estudos em coluna de leito fixo	66
4.9.1 Caracterização do leito fixo	67
4.10 Preparação do efluente têxtil simulado	68
4.11 Ensaio de toxicidade	69
4.11.1 Cultivo e manutenção da <i>Daphnia similis</i>	69
4.11.2 Alimento	70
4.11.3 Teste de sensibilidade	70
4.11.4 Preparo das amostras	70
4.11.5 Ensaio de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 Testes preliminares	75
5.2 Caracterização dos adsorventes	76
5.2.1 Propriedades físico-químicas	76
5.2.2 Composição química	82
5.2.3 Composição mineralógica	84
5.2.4 Identificação dos grupos funcionais	88
5.2.5 Composição morfológica	92
5.2.6 Distribuição granulométrica	93
5.3 Estudos com zeólitas de cinza leve	94
5.3.1 Adsorção do AL8 sobre zeólita não modificada (ZLNM) e zeólitas modificadas com surfactantes (ZLMS)	97
5.3.2 Efeito do contra-íon do surfactante	98
5.3.2.1 Estudos cinéticos da adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br- e ZLMS-Cl	98
5.3.2.2 Influência do tempo de agitação	98

5.3.3 Modelagem cinética	100
5.4 Isotermas de adsorção	104
5.5 Influência do contra-íon na capacidade de adsorção	109
5.6 Mecanismos de adsorção	110
5.7 Estudos com zeólitas de cinzas pesada	111
5.7.1 Adsorção do AL8 sobre zeólitas de cinzas pesada modificada com surfactante (ZPMS)	111
5.7.2 Estudos cinéticos da adsorção do AL8 sobre ZPMS	111
5.7.2.1 Influência do tempo de agitação	111
5.7.2.2 Modelagem cinética	112
5.8 Isotermas de adsorção	115
5.9 Comparação dos adsorventes com os dados da literatura	117
5.10 Energia livre de adsorção	119
5.11 Ensaio de adsorção em leito fixo utilizando ZLMS	119
5.11.1 Efeito da concentração inicial do Ácido Laranja 8	120
5.11.1.2 Efeito da vazão	122
5.11.1.3 Efeito da altura do leito de ZLMS-Br	124
5.11.2 Avaliação da capacidade total de remoção do AL8 na coluna de leito fixo	126
5.12. Dinâmica dos modelos de adsorção	127
5.12.1 Modelo de Adam's-Bohart	127
5.12.2 Modelo de Thomas	129
5.12.3 Modelo de Yoon-Nelson	131
5.12.4 Comparação entre os modelos empregados para prever os dados experimentais	131
5.13 Leito fixo utilizando zeólita pesada modificada (ZPMS)	134
5.14 Estudos com o efluente simulado utilizando ZLMS em coluna de leito fixo	134

5.15 Avaliação da toxicidade aguda com o microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	137
5.15.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante bruto e após tratamento com zeólita leve modificada (ZLMS-Br)	137
6 CONCLUSÕES	141
APÊNDICES	145
ANEXOS	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Características gerais do AL8	09
TABELA 2 - Estimativas de desvio	45
TABELA 3 - Propriedades da coluna de leito fixo usando ZLMS-Br	46
TABELA 4 - Testes preliminares de adsorção de AL8 25 mg L ⁻¹ sobre zeólitas	75
TABELA 5 - Propriedades físico-químicas das cinzas leve de carvão, da zeólita leve não modificada e das zeólitas modificadas	77
TABELA 6 - Propriedades físico-químicas das cinzas pesada de carvão, da zeólita pesada não modificada e da zeólita pesada modificada	77
TABELA 7 - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas leve de carvão e suas respectivas zeólitas	82
TABELA 8 - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas pesadas de carvão e suas respectivas zeólitas	83
TABELA 9 - Atribuições das bandas do espectro IV da zeólita leve não modificada, modificada por surfactante brometo e modificada saturada com corante	89
TABELA 10 - Atribuições das bandas do espectro IV da zeólita leve não modificada e modificadas por surfactante cloreto e modificada saturada com corante	90
TABELA 11 - Atribuições das bandas do espectro IV da zeólita pesada não modificada e modificadas por surfactante brometo e modificada saturada com corante	90
TABELA 12 - Atribuições das bandas do espectro IV do AL8	91
TABELA 13 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as cinzas de carvão e as zeólitas modificadas	96

TABELA 14 - Remoção do AL8 utilizando ZLNM, ZLMS-Br e ZLMS-CI	97
TABELA 15 - Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 pela ZLMS-Br	102
TABELA 16 - Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 pela ZLMS-CI	102
TABELA 17 - Parâmetros cinéticos para o sistema zeólita/AL8 pela difusão externa	104
TABELA 18 - Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R do AL8 nos adsorventes ZLMS-Br e ZLMS-CI	107
TABELA 19- Estimativa de desvio dos modelos de isoterma para AL8 sobre ZLMS-Br	107
TABELA 20 - Estimativa de desvio dos modelos de isoterma para AL8 sobre ZLMS-CI	108
TABELA 21 - Remoção do AL8 sobre ZPMS e ZPNM	111
TABELA 22 - Parâmetros cinéticos para remoção do AL8 sobre ZPMS	113
TABELA 23 - Parâmetros cinéticos para o sistema AL8/ZPMS-Br pela difusão externa	114
TABELA 24 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para AL8 sobre ZPMS nos ajustes linear e não linear	116
TABELA 25 - Estimativa de desvio dos modelos de isoterma de adsorção do AL8 sobre ZPMS	117
TABELA 26 - Comparação da capacidade de adsorção máxima do AL8 em vários adsorventes	118
TABELA 27 – Energia livre de Gibbs para os sistemas corante/adsorvente	120

TABELA 28 - Condições utilizadas para avaliar o efeito da concentração inicial do ácido laranja 8	121
TABELA 29 - Condições utilizadas para avaliar o efeito da vazão	123
TABELA 30 - Condições utilizadas para avaliar o efeito da altura do leito	125
TABELA 31 - Parâmetros da coluna obtidos com diferentes concentrações de entrada do AL8, altura do leito e vazão	126
TABELA 32 - Parâmetros determinados pelo modelo de Adam's-Bohart	127
TABELA 33 - Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas	129
TABELA 34 - Parâmetros determinados pelo modelo de Yoon-Nelson	131
TABELA 35 - Condições operacionais do processo de adsorção em coluna de leito fixo com ZLMS	134
TABELA 36 - Resultados encontrados nos experimentos de adsorção em coluna de leito fixo com ZLMS	135
TABELA 37 - Ensaio de toxicidade aguda com amostra do corante bruto e após tratamento com a zeólita modificada	138

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura molecular tridimensional (3D) do AL8 (cinza = átomos de carbono; branco = átomos de hidrogênio; vermelho = átomos de oxigênio; azul = átomos de nitrogênio; amarelo = átomos de enxofre e verde = átomos de sódio	10
FIGURA 2 - Equilíbrio entre os tautômeros azo-hidrazona em solução aquosa de AL8	11
FIGURA 3 - Descarte de corante em rio	16
FIGURA 4 - Disposição inadequada das cinzas de carvão	25
FIGURA 5 - Estrutura da zeólita	26
FIGURA 6 - Estrutura do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS): “cauda” hidrofóbica e “cabeça” hidrofílica	29
FIGURA 7 - Ilustração do processo de micelização do surfactante em solução aquosa. Na CMC, os monômeros livres estão em equilíbrio com o surfactante micelizado	29
FIGURA 8 - Estrutura química do brometo hexadeciltrimetilamônio (esquerda) e cloreto hexadeciltrimetilamônio (direita)	30
FIGURA 9 - Adsorção de surfactante na superfície da zeólita como: (a) monocamada; (b) bicamada incompleta; (c) bicamada onde os anions monovalentes contrabalanceiam a carga positiva dos grupos “cabeça” que apontam para fora	31
FIGURA 10 – Isotermas de adsorção	39
FIGURA 11 - Classificação de isotermas de adsorção (Giles et al.,1960)	40
FIGURA 12- Curva de ruptura (Ramalho, 1983)	47
FIGURA 13 - Conceituação da ecotoxicologia	51

FIGURA 14 - <i>Daphnia similis</i>	54
FIGURA 15 - Vista aérea da Usina Termelétrica de Figueira	56
FIGURA 16 - Filtro de mangas (à esquerda) e cinzas pesadas na correia transportadora (à direita - fonte: Denise Fungaro)	57
FIGURA 17 - Esquema da síntese das zeólitas de cinzas de carvão modificadas	58
FIGURA 18 - a) ZLMS-Br e b) ZPMS	59
FIGURA 19 - Desenho esquemático do sistema de leito fixo	65
FIGURA 20 - Instalação experimental real - Adsorção em leito fixo	66
FIGURA 21 - Cultivos de <i>Daphnia similis</i> mantidos em câmara de germinação	68
FIGURA 22 - Testes de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	70
FIGURA 23 - Diluição da amostra bruta e da amostra tratada durante o ensaio de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	71
FIGURA 24 – Relação concentração – resposta	72
FIGURA 25 - Difratoograma de Raios X da CL e CP (Q= Quartzo, Mu= Mulita)	83
FIGURA 26 - Difratoograma de Raios X da ZLNM e ZPNM (Q= Quartzo, Mu=Mulita, HS= Hidroxissodalita)	83
FIGURA 27- Cadeia beta (esquerda) e estrutura tridimensional da sodalita (direita)	84
FIGURA 28 - Difratoograma de Raios X da ZLNM, ZLMS-Br, ZLMS-Br saturada com AL8, ZLNM, ZLMS-Cl e ZLMS-Cl saturada com Al8 e ZPNM, ZPMS-Br e ZPMS-Sat (Q=Quartzo, Mu=Mulita, HS= Hidroxissodalita)	85

FIGURA 29 - Espectros de infravermelho dos adsorventes ZLNM, ZLMS-Br, ZLMS-Br saturada com AL8, ZLMS-Cl saturada com AL8 e ZPNM, ZPMS-Br e ZPMS-Sat	87
FIGURA 30 - Micrografias das CL e CP	90
FIGURA 31 - Micrografias das zeólitas ZLNM e ZPNM	91
FIGURA 32 - Micrografias das zeólitas modificadas: a) ZLMS-Br , b)ZLMS-Cl e c) ZPMS-Br	92
FIGURA 33 - Curvas de distribuição granulométrica das CL (esquerda) e CP (direita)	93
FIGURA 34 - Curvas de distribuição granulométrica das ZLMS e ZPMS	94
FIGURA 35 - Efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br (T= 25 °C; pH = 5)	96
FIGURA 36 - Efeito do tempo de agitação na adsorção do AL8 sobre ZLMS-Cl (T= 25 °C; pH = 5)	97
FIGURA 37 - Solução do AL8 antes e após adsorção sobre ZLMS-Br em t=0 e t de equilíbrio	98
FIGURA 38 - Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem do AL8 sobre ZLMS-Br e na ZLMS-Cl	99
FIGURA 39 - Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem do AL8 sobre ZLMS-Br e na ZLMS-Cl	99
FIGURA 40 - Curvas para a sorção dos corantes AL8 sobre a ZLMS-Br e ZLMS-Cl, nesta ordem de acordo com o modelo da difusão externa	101
FIGURA 41 - Isoterma de adsorção do AL8 na ZLMS-Br (pH=5; T=25°C±2°C)	103

FIGURA 42 - Isoterma de adsorção do AL8 sobre ZLMS-Cl (pH=5; 103
T=25°C±2°C)

FIGURA 43 - Isoterma experimental de adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e 104
ZLMS-Cl (pH=5; T=25°C±2°C)

FIGURA 44 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do AL8 sobre a 110
capacidade de adsorção da ZPMS (T= 25 °C; pH = 5)

FIGURA 45 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda- 111
ordem do AL8 sobre ZPMS

FIGURA 46 - Curvas para a adsorção dos corantes AL8 sobre a ZPMS-Br de 112
acordo com o modelo da difusão externa.

FIGURA 47 - Isoterma de adsorção do AL8 sobre ZPMS (T = 25 °C; t agitação 113
= 120 min)

FIGURA 48 - Isoterma experimental de adsorção do AL8 sobre ZPMS-Br 113
(pH=5; T=25°C±2°C)

FIGURA 49 - Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br em 119
diferentes concentrações de entrada. Condições do Sistema: $C_0 = 20-30 \text{ mg L}^{-1}$;
pH inicial 5,0; altura do leito 5,5 cm; temperatura de 25°C (± 2°C); vazão 5,3
 mL min^{-1}

FIGURA 50 - Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZLMS em 121
diferentes vazões. Condições do Sistema: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial 5,0; altura
do leito 5,5 cm; temperatura de 25°C (± 2°C); 4-5,3 mL min^{-1}

FIGURA 51 - Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZLMS em 123
diferentes alturas do leito. Condições do Sistema: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial
5,0; altura do leito 5,5 - 7,5 cm; temperatura de 25°C (± 2°C); 5,3 mL min^{-1}

FIGURA 52 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos das curvas de ruptura para adsorção do AL8 pela ZLMS em leito fixo utilizando o modelo de Adam's-Bohart. (a) Efeito da concentração, (b) Efeito da vazão e (c) Efeito da altura	126
FIGURA 53 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos das curvas de ruptura para adsorção do AL8 pela ZLMS em leito fixo utilizando o modelo de Thomas. (a) Efeito da concentração, (b) Efeito da vazão e (c) Efeito da altura	128
FIGURA 54 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos das curvas de ruptura para adsorção do AL8 pela ZLMS em leito fixo utilizando o modelo de Yoon-Nelson. (a) Efeito da concentração, (b) Efeito da vazão e (c) Efeito da altura	130
FIGURA 55 - Gráficos das curvas de ruptura: (a) efluente simulado e (b) efluente simulado com o pH ajustado	133
FIGURA 56 - Efluente simulado	134
FIGURA 57 - Alíquotas do efluente simulado coletadas após a adsorção em leito fixo	134

1 INTRODUÇÃO

Na atualidade podemos notar que a palavra água se destaca no cenário nacional e mundial.

A demanda por água só tenderá a aumentar com o crescimento da população mundial, dos avanços industriais e tecnológicos e, se não a consumirmos de forma consciente, ela será um recurso cada vez mais escasso ocasionando conflitos pelo seu acesso.

Assim, precisamos cuidar desse nosso bem precioso, para que ele não nos falte no futuro e continue propiciando o funcionamento dos ecossistemas. Afinal, a água é um recurso finito e indispensável à vida.

De maneira não desejada, o ser humano ainda desperdiça de diversos modos. Um dos principais é pelo descarte de contaminantes nos corpos aquosos, sem qualquer tipo de tratamento, um exemplo de contaminante são os corantes.

A arte da aplicação das cores é conhecida pelo homem desde os tempos imemoriais. Essa prática é utilizada cada vez mais no mundo para diversas finalidades, uma delas é a utilização na indústria têxtil.

A cor é a atração principal de qualquer tecido. Não importa o quão excelente seja a sua constituição, mas se inadequadamente colorido, será um fracasso como um tecido comercial. Atualmente, fabricar e usar corantes sintéticos para o tingimento de tecidos tem se tornado uma sólida prática industrial.

Corantes sintéticos apresentam uma ampla variação de cores estáveis e tonalidades de cores brilhantes. Contudo, muitos desses compostos apresentam toxicidade, sendo então motivo de grave preocupação para ambientalistas.

O uso de corantes sintéticos causa um efeito adverso sobre todas as formas de vida. Uma vez que, a presença de enxofre, naftol, nitratos, ácidos acéticos, sabões, metais como cobre, arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, níquel

e cobalto, e certas substâncias químicas auxiliares fazem com que o efluente têxtil seja altamente tóxico.

Dentre vários tipos de corantes, os azóicos são considerados a classe química mais significativa para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais (Oliveira, 2005; Nigam et al., 1996). Esses corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos.

O corante ácido laranja 8 (AL8) é um importante corante têxtil comercial. Ele pertence à família dos azo corantes, a qual representa cerca de 50% da produção mundial de um milhão de toneladas de corantes (Gregory, 2007).

O processo industrial têxtil gera um grande volume de efluentes contaminados por corante, e foi estimado que entre 5 a 11% dos corantes ácidos são perdidos nos esgotos devido a má fixação do corante à fibra (Barreto, 2006).

Pelos problemas ambientais causados pelos corantes, pesquisadores têm buscado métodos para a degradação ou a imobilização destes compostos presentes em efluentes têxteis.

Métodos de tratamento tradicionais tais como troca iônica, precipitação química, e de separação por membrana são muitas vezes ineficazes e de alto custo quando utilizados para a remoção de corantes (Balci *et al.*, 2011).

Por outro lado, o processo de adsorção é uma das técnicas que tem sido bastante utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes. Esta técnica envolve a transferência de massa de uma fase líquida para uma superfície sólida. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo.

Oportuno registrar que o carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em países em desenvolvimento. É necessário, portanto, a busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente (Soares, 1998).

Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como estes adsorventes e, para este fim,

diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido avaliados (Ahmaruzzaman, 2011; Gupta e Suas, 2009).

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 por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio (Henmi, 1987; Querol et al., 1997; Poole et al., 2000; Rayalu et al., 2000; Kolay et al., 2001; Murayama et al., 2002). O conteúdo de zeólita varia entre 20 - 99% dependendo das condições do processo.

Zeólitas possuem carga estrutural negativa e propriedades hidrofílicas apresentando pouca afinidade para ânions e substâncias orgânicas. Esse material pode ser modificado por surfactantes catiônicos, como o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Uma bicamada do surfactante carregada positivamente é criada e as propriedades superficiais da zeólita passam de hidrofílica para organofílica, e como consequência, há um aumento da afinidade por ânions e compostos orgânicos (Bowman, 2003).

Assim, material zeolítico preparado com as cinzas de carvão e modificado com surfactante poderá ser aplicado com eficiência como adsorvente na remoção de corantes de efluentes aquosos utilizando o processo de adsorção.

No processo de adsorção, experimentos em batelada ou leito móvel são realizados para avaliar a eficiência de remoção de adsorbatos em água, bem como para determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (Chern e Chien, 2002).

Já o estudo em sistema de leito fixo permite determinar parâmetros importantes, tais como as dimensões do sistema, tempo de ruptura e fluxo. Além disso, a adsorção em coluna de leito fixo é mais adequada a partir do ponto de vista industrial. É simples de operar e a escala pode ser aumentada a partir de um processo de laboratório (Chern e Chien, 2002; Canteli, 2013).

As indústrias estão cada vez mais adequando seus efluentes aos padrões de lançamento permitidos, pois além de normas aplicadas por órgãos ambientais do país estarem mais rígidas, há um aumento da conscientização ambiental que possui a intenção de reduzir os impactos ambientais.

No Brasil as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº357 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e nº430, que dispõem sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Nesta situação, efluentes a serem lançados em ambiente aquático não devem causar ou possuir potenciais efeitos tóxicos para os seus organismos.

Essa resolução estabelece os limites de lançamento para garantir que, após a diluição do efluente no rio, esse não sofra declínio na qualidade da água. No âmbito federal, o Conselho Nacional do Meio Ambiente passou a incluir a obrigatoriedade do Controle Ecotoxicológico para Efluentes, direcionando a exigência para o Órgão Ambiental Estadual

A ecotoxicologia aquática estuda os efeitos de substâncias químicas manufaturadas e de outros materiais, antropogênicos ou naturais, em organismos aquáticos (Nascimento et al., 2002).

A avaliação dos efeitos biológicos de poluentes químicos se baseia nos ensaios de toxicidade aguda e crônica. A letalidade e a imobilização em organismos jovens são os parâmetros mais usados nos ensaios de toxicidade aguda. Os ensaios de toxicidade crônica permitem avaliar efeitos adversos após exposições prolongadas a concentrações subletais dos contaminantes aquáticos.

Entre os ensaios padronizados para avaliação da toxicidade de agentes químicos, os testes de toxicidade aguda com espécies do microcrustáceo *Daphnia* (cladóceros) são os mais universalmente utilizados (Borrely, 2001).

O objetivo desse trabalho foi estudar a eficiência de remoção do azocorante AL8 de solução aquosa sobre zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão mineral e modificada por surfactante utilizando leito móvel e coluna de leito fixo.

O ineditismo deste trabalho está na avaliação da remoção do AL8 de solução aquosa por processo de adsorção usando adsorvente de baixo custo. Este corante é fabricado e comercializado pela empresa Sigma-Aldrich e, embora seja extensivamente usado na indústria têxtil, há muito poucos estudos relatados em literatura, até o momento, sobre a sua remoção de efluente aquoso. Não há na literatura estudos sobre o tratamento usando adsorvente baseado em zeólita modificada em leito móvel ou fixo.

Além disso, no trabalho também foi avaliado o uso de zeólita de cinzas pesadas modificada como material adsorvente. Sabe-se que as cinzas pesadas, ao contrário das cinzas leves, não tem nenhum tipo de aplicação comercial.

Para complementar estes estudos, dentro da Ecotoxicologia, testes de toxicidade com o efluente bruto (ácido laranja 8) e após tratamento com zeólita modificada com surfactante foram realizados com o propósito de avaliar evidências de uma possível contaminação quando lançados no corpo hídrico receptor.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do material zeolítico modificado com surfactante e sintetizado a partir de cinzas de carvão mineral na remoção de corante usado na indústria têxtil por processo de adsorção utilizando leito móvel e coluna de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

Para a consolidação do objetivo geral, fez-se necessária a execução das etapas pertinentes ao trabalho.

- Caracterizar os materiais adsorventes;
- Preparar a zeólita modificada por surfactante;
- Estudar o processo de adsorção em leito móvel utilizando o azocorante Ácido Laranja 8 sobre zeólita de cinza de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio;
- Estudar processo de adsorção em coluna de leito fixo para o azocorante Ácido Laranja 8 obtendo as curvas de ruptura para diferentes condições experimentais: modelagem matemática;
- Avaliar o processo de remoção de cor de efluente simulado usando zeólita modificada em coluna de leito fixo;
- Avaliar a ecotoxicidade de solução aquosa contendo azocorantes antes e após a adsorção sobre zeólita modificada utilizando os organismos vivos *Daphnia similis*.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Corantes têxteis

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que possuem a capacidade de conferir uma determinada cor a uma fibra (substrato), sob condições de processo preestabelecidas. São substâncias que impregnam as fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento (Abiquim, 2010).

Os corantes são divididos em um grupo cromóforo que confere cor aos compostos e um grupo responsável pela fixação do corante à fibra. Podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, diazo etc.) ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, dispersivos, corantes à cuba, corantes de enxofre e corantes pré-metalizados). As definições dos corantes classificados segundo o modo de fixação são as seguintes, conforme Zanoni e Carneiro (2001):

a) Corantes dispersos: são aqueles desenvolvidos para tingir acetato de celulose e outras fibras sintéticas. Podem ser divididos em dois grupos compreendendo os azos simples insolúveis e os de aminoantraquinona insolúveis. Os corantes destes grupos geralmente apresentam o grupo etanolamina ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ou um radical semelhante que contribui para torná-los mais dispersáveis em água, sendo facilmente absorvidos;

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

c) Corantes ácidos – o termo corante ácido corresponde a 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;

d) Corantes à cuba – é a classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são praticamente 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, peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra;

e) 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;

f) Corantes pré-metalizados – esses corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carbonila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos;

g) 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 ultravioleta;

h) Corantes básicos - são corantes de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais), e apresentam uma ampla cartela de cores.

De acordo com Vieira (2008), o “Colour Index” (catálogo da “Society of Dyers and Colourists”) possui registros de mais de oito mil tipos de corantes provenientes das indústrias têxteis. A demanda mundial de corantes é de 750.000 a 800.000 toneladas por ano.

A produção mundial de corantes e pigmentos é estimada entre 750.000 e 800.000 t/ano. O Brasil segue a tendência mundial no crescimento dos usos de corantes, consumindo cerca de 26.500 toneladas por ano (Catanho *et al.*, 2006). Este ramo industrial é responsável por aproximadamente 5.000 empregos no país.

3.1.1 Ácido Laranja 8

O corante aniônico ácido Laranja 8 grau 65% (AL8) foi selecionado como composto modelo do presente estudo e foi adquirido da empresa Aldrich (grau de pureza ~ 65%).

As suas características gerais encontram-se na TAB.1 e a sua estrutura molecular na FIG.1.

TABELA 1 - Características gerais do AL8

Nome genérico	CI 15575
Cromóforo	-N=N-
Absorbância máxima no comprimento de onda λ_{max} , nm	λ_{max} , nm 490
Massa Molecular	364,35 g mol ⁻¹
Fórmula Química	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ NaO ₄ S
Classe	Ácido
Tipo	Aniônico
Sistema Reativo	Sulfona

FIGURA 1 - Estrutura molecular tridimensional (3D) do AL8 (cinza = átomos de carbono; branco = átomos de hidrogênio; vermelho = átomos de oxigênio; azul = átomos de nitrogênio; amarelo = átomos de enxofre e verde = átomos de sódio)
(Fonte: Konicki et al., 2013)

O corante ácido laranja 8 (AL8) é um importante corante têxtil comercial. É um eletrólito forte estando completamente dissociado nas condições ácidas utilizadas no processo de tingimento. A sua principal aplicação é no tingimento de couro e coloração do papel, e a segunda aplicação principal é no tingimento de lã. O seu descarte é um problema econômico regional importante (Elizalde-González e García-Díaz, 2010).

O AL8 não possui excelentes propriedades colorísticas entre os corantes ácidos monoazos, mas distingue-se pelo brilho de seu tom e particularmente baixo custo de produção. Corantes aniônicos monoazo são também usados em grande quantidade em artigos baratos e, conseqüentemente, são abundantes em águas residuais (Hunger, 2003).

O AL8 existe como uma mistura nas formas tautoméricas azo e hidrazona em solução aquosa, ou seja, é o caso particular de isomeria funcional em que os dois isômeros ficam em equilíbrio químico dinâmico (FIG.2). O equilíbrio favorece a última forma, devido à boa estabilidade (Ball e Nicholls, 1982; Leiw et al., 2013). Na forma azo o corante é denominado como 3-metil-4-(2-hidroxi-1-naftilazo) ácido benzeno sulfônico de sódio e na forma hidrazona como 3-metil-4-[N'-(2-oxo-2H-naftaleno-1-ilideno)-hidrazino] - ácido benzeno sulfônico de sódio (Elizalde-González e García-Díaz, 2010).

FIGURA 2 - Equilíbrio entre os tautômeros azo-hidrazona em solução aquosa de AL8 (Fonte: Elizalde-González e García-Díaz, 2010).

O AL8 pertence à família dos azo corantes, a qual representa cerca de 50% da produção mundial de um milhão de toneladas de corantes (Gregory, 2007).

Existem poucos estudos na literatura sobre a remoção do AL8 em meios aquosos.

A adsorção do corante ácido laranja 8 sobre zeólitas de cinzas leves de carvão modificadas por surfactante foi estudada por Bertolini (2013). As cinzas de carvão utilizadas na síntese da zeólita por tratamento hidrotérmico alcalino foram coletadas nas Usinas Termelétricas Jorge Lacerda. A modificação da zeólita foi realizada pela mistura de zeólitas de cinzas de carvão com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio. O equilíbrio de adsorção do corante foi atingido após 90 min. Os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. O equilíbrio de adsorção foi descrito em termos das isotermas de Langmuir e Freundlich e o modelo de Freundlich foi o mais compatível com os dados experimentais. A capacidade de adsorção máxima foi $5,29 \text{ mg g}^{-1}$ para o AL8/zeólita.

Leiw et al., (2013) estudaram a remoção do corante ácido laranja 8 em solução aquosa. Os autores investigaram a degradação do poluente orgânico utilizando o óxido de metal estrôncio ferrita por meio do método de oxidação avançada em ambiente escuro sem qualquer estimulante externo. As partículas de óxido foram sintetizadas a partir de uma reação convencional a alta temperatura e alta energia e processo de moagem. O material foi caracterizado usando difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial específica e potencial zeta. Observou-se uma rápida descoloração do ácido laranja 8 (60 min) e desarranjo completo. Análises cromatográficas confirmaram a degradação do corante em ácidos carboxílicos alifáticos simples.

O processo de adsorção para remoção do corante ácido laranja 8 de solução aquosa foi avaliado por Konicki et al., (2013) . Neste estudo, o adsorvente foi preparado a partir de núcleo de concha mesoporosa estruturada em esfera de sílica. O adsorvente obtido foi denominado nanoesferas ocas de carbono mesoporoso. O adsorvente foi caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourie , área superficial específica e potencial zeta. Os efeitos da concentração inicial do corante, temperatura e pH sobre a capacidade máxima de adsorção foram estudados. Observou-se um tempo de

equilíbrio de 90 minutos. Os dados experimentais foram analisados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais. Os dados do estudo cinético foram analisados utilizando-se os modelos de pseudo- primeira ordem pseudo- segunda ordem e do modelo de difusão intrapartícula. O processo seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros termodinâmicos (energia livre, entalpia e entropia) foram calculados e indicaram que o processo de adsorção foi espontâneo e de natureza exotérmica.

Dávila-Jiménez et al., (2009) estudaram a remoção do corante ácido laranja 8 utilizando o processo de adsorção. Dois adsorventes carbonáceos utilizados foram preparados a partir da casca da semente de manga. A eficiência de adsorção foi determinada não só pelas características químicas e texturais dos adsorventes, mas também pelas propriedades do corante: tamanho, espécies iônicas e polaridade. O carbono com maior superfície específica foi o mais eficiente na adsorção do corante em concentração baixa.

A adsorção do Ácido Laranja 8 sobre clinoptilolita modificada por surfactante foi estudada em sistema de batelada por Karadag (2007). O brometo de hexadeciltrimetilamônio foi usado para modificação da superfície da clinoptilolita. Os efeitos do pH, concentração inicial e tempo de contato sobre a adsorção foram avaliados. O tempo de equilíbrio foi atingido aos 20 min. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados pelas equações das isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, Koble-Corrigan usando análise por regressão não linear. As análises mostraram que os dados se ajustaram melhor ao modelo de Koble-Corrigan. A adsorção foi analisada com a utilização de modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem e o modelo de pseudo-segunda-ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais. O processo de adsorção foi controlado pela transferência de massa externa e por difusão intrapartícula.

Aleboyeh et al., (2003) investigaram a descoloração fotoquímica oxidativa do corante ácido laranja 8 por meio de processo UV/ peróxido de hidrogênio. A descoloração foi completa em tempo relativamente curto e o processo seguiu uma

cinética de pseudo-primeira-ordem. Verificou-se que a taxa de descoloração aumenta com o aumento do volume inicial de H_2O_2 até um valor crítico.

3.1.2 Toxicologia dos corantes

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, por exemplo, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias. A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido por meio de 50% da dose letal (LD50), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda ($LD50 < 5g/Kg$) e são encontrados particularmente nos corantes bis-azo e catiônicos (Anliker, 1977 apud Guaratini e Zanoni, 2000).

Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de que corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a redução por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (Vasques, 2008).

Nesta classe de corantes, o grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos.

Entretanto, de um modo geral, o risco à população parece ser pequeno quando comparado à ingestão oral destes compostos. A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de

asma e rinites alérgicas. Diversos exemplos de sensibilidade deste tipo tem sido resultado da exposição a corantes do tipo reativo (Guaratini e Zanoni, 2000).

A ETAD (do inglês *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*), órgão internacional criado em 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente, vem tentando fiscalizar a fabricação e o uso de corantes sintéticos. Também avalia os riscos toxicológicos e ecológicos causados por corantes específicos e seus intermediários.

Assim, a única forma de verificar os efeitos que os efluentes causam aos organismos aquáticos é submetê-los aos testes de toxicidade desenvolvidos com organismos representativos das comunidades biológicas dos corpos receptores. Esses testes podem traduzir o resultado das ações das substâncias biodisponíveis sobre os organismos, sejam elas ações aditivas, antagônicas e sinérgicas (Rand, 1995).

Nos últimos anos, regulamentações rigorosas têm sido estabelecidas em muitos países referentes ao descarte de efluentes coloridos. A legislação governamental está se tornando cada vez mais rigorosa, especialmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, no que diz respeito à remoção de cor dos efluentes industriais.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 357 e nº 430 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.

3.2 Efluentes têxteis

O setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu grande parque industrial instalado gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental (Kunz et al., 2002). O esgoto da indústria têxtil tem sido considerado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes.

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, estima-se que em média 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido às perdas ocorridas durante o processo de fixação às fibras. A remoção desses compostos dos rejeitos industriais, considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, englobando diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, por sua vez, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação. Não é possível, remover adequadamente qualquer corante, adotando apenas um procedimento, e também o uso rotineiro de vários aditivos químicos, anti-espumantes, dispersantes, ajustadores de pH, adicionados durante o banho de tintura, dificulta o processo de remoção (Del Monego, 2007).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além deste fato, estudos tem mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos podendo afetar a saúde da população humana que utiliza a água do corpo receptor, tanto para recreação como para consumo. (Kunz et al., 2002; Umbuzeiro et al., 2004). A FIG.3 mostra o descarte de corante em corpo d'água.

FIGURA 3 - Descarte de corante em rio

Fonte: <http://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2012/07/empresa-textil-de-joinville-e-multada-por-crime-ambiental-e-poluicao-de-rio.html> (acessado em: 25/08/2012).

3.2.1 Métodos de tratamento de efluentes têxteis

No presente momento não há nenhum processo geral capaz de realizar um tratamento adequado, principalmente devido à natureza complexa dos efluentes. Na prática, uma combinação de diferentes métodos é geralmente utilizada para alcançar a qualidade desejada da água de uma maneira mais econômica.

Os corantes que são insolúveis geralmente apresentam facilidade de remoção por métodos clássicos como coagulação/floculação. No entanto, os corantes solúveis em água são muito difíceis de serem eliminados dos efluentes (Ferreira, 2001).

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação-floculação combinados com flotação, filtração, eletroflotação, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), precipitação, incineração, irradiação ou processos eletroquímicos.

O processo oxidativo é um dos mais comumente usados para descoloração. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio, que precisa ser ativado por algum meio, por exemplo, luz ultravioleta. Há outros métodos oxidativos que utilizam reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II)}$), hipoclorito de sódio, ozonização, fotoquímico ou destruição eletroquímica (Sauer, 2002).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se deficientes (Kunz et al., 2002).

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos. Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são freqüentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em

projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico presente, que é medido por testes de DQO (demanda química de oxigênio), pode ser convertido em biosólido (Crini, 2006).

Processos físicos de tratamento estão baseados em processos de separação de fases (sedimentação ou decantação, filtração, centrifugação, e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fases (extração por solventes e adsorção) e processos de separação molecular, ou seja, processos baseados na utilização de membranas seletivas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise). De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo (Freire et al., 2000).

3.3 Processo de adsorção

A adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens (Chaves, 2009).

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a concentração de substâncias na interface das duas fases, como por exemplo, uma superfície sólida num ambiente líquido ou gasoso. O material sobre o qual a adsorção ocorre é conhecido como adsorvente, e a espécie química que é adsorvida é denominada adsorbato (Khatti e Singh, 2009). A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorbato) sobre a

superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção (Chaves, 2009).

Os fenômenos de adsorção são classificados quanto às forças responsáveis em dois tipos: adsorção física e adsorção química, embora não exista uma divisão clara entre esses dois processos (Izidoro, 2008). A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas ou em diversas camadas (Ciola, 1981).

A adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsorptiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial, o que implica em uma estrutura altamente porosa (Izidoro, 2008).

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.

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

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 (Immich, 2006).

Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente

sua utilização torna-se onerosa. Além disso, segundo Kunz et al. (2002), 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 da sua superfície ser positiva.

Assim, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes em substituição ao carvão ativado. Gupta e Suhas (2009) revisaram a aplicação de adsorventes de baixo custo na remoção de corantes têxteis, os quais foram classificados de duas formas:

(1) em função da sua disponibilidade: (a) materiais naturais (madeira, turfa, carvão, lignina, etc); (b) resíduos industriais, agrícolas, domésticos ou subprodutos (escória, lodo, cinzas leves, lama vermelha, etc); (c) produtos de síntese;

(2) em função da sua natureza: (a) inorgânicos; (b) orgânicos.

3.4 Cinzas de carvão

No Brasil, as grandes reservas de carvão mineral se encontram na região sul, nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, por isso, são os grandes geradores de cinzas derivadas da combustão de carvão fóssil.

Na geração de eletricidade pela combustão de carvão, as usinas termelétricas do Brasil produzem cerca de 4 milhões de toneladas de cinzas por ano, dos quais 65-85% são cinzas leves e 15-35% são cinzas de fundo (Rocha et al., 2012; Levandowski e Kalkreuth, 2009; Fungaro et al., 2009). Apenas 30% das cinzas pesadas é depositada em aterros (*landfills*) e/ou lagunas de decantação, enquanto a maioria das cinzas volantes é usada na produção do cimento pozzolânico (Aneel, 2003).

A combustão do carvão pulverizado ocorre em altas temperaturas, entre 1200 e 1600°C, num ambiente gasoso oxidante, para a fusão total ou parcial da matéria mineral. Da queima do carvão em termelétricas, são gerados três resíduos principais (Kreuz, 2002).

- cinza leve (ou cinza volante, ou cinza seca) – constituída por partículas extremamente finas (100% com dimensão inferior a 0,15mm), transportada pelo fluxo dos gases da combustão, filtro de mangas, coletada nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos ou, ainda, lançada na atmosfera;
- cinza pesada (ou cinza úmida) – mais pesada e de granulometria mais grossa que a cinza leve, exposta no fundo das fornalhas e gaseificadores, sendo freqüentemente retirada por um fluxo de água;
- escória (ou cinza grossa) – a cinza originada na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis. É retirada do fundo da fornalha após ser resfriada com água. Apresenta freqüentemente granulometria grosseira e blocos sintetizados e possui teores de carbono não queimado entre 10 e 20%.

Os elementos predominantes das cinzas em geral são Al, Si, O, Fe, Ca, K e Na. Elementos traços como As, B, Ca, Mo, S e Se podem ser encontrados nas partículas menores. O pH das cinzas varia de 4,5 a 12 dependendo das características geoquímicas do carvão precursor (Ferret, 2004).

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, Ti, 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.

As cinzas leves e as cinzas pesadas de carvão são constituídas por uma parte orgânica e uma inorgânica. A parte inorgânica é constituída principalmente por materiais amorfos, tais como partículas vítreas e esféricas, angulares e irregulares, e por materiais cristalinos. A fração orgânica contém carvão não queimado (Quispe et al., 2012).

Lewandowski e Kalkreuth (2009) estudaram as características químicas e petrográficas do carvão e as características químicas das cinzas leves e das cinzas pesadas da Usina Termelétrica de Figueira, PR. É fundamental conhecer essas propriedades dos carvões e das cinzas, de modo a avaliar o potencial risco de contaminação das usinas sobre o meio ambiente e a saúde humana, e também na decisão de utilização industrial.

Castro (2013) estudou a avaliação ecotoxicológica de percolados das colunas de cinza de carvão e de solos com cinzas provenientes da Usina Termelétrica de Figueira utilizando organismos teste como *Daphnia similis*. Os resultados para as cinzas de carvão apresentaram toxicidade aguda aos organismos teste. A concentração de As, Cd e fluoreto contribuíram para a toxicidade destes percolados. Os percolados das colunas de solo com cinza de carvão não apresentaram potencial para causar efeitos adversos como a mobilidade e/ou mortalidade organismos teste *Daphnia similis*. Isso indicou que possivelmente as substâncias tóxicas lixiviadas da cinza de carvão foram retidas nos solos.

Nesta mesma linha de pesquisa, Magdalena (2010) estudou a adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando cinzas de carvão e avaliou a toxicidade aguda com *Daphnia similis*. Os resultados da toxicidade aguda mostraram que o efluente obtido após o tratamento para remoção do corante com a cinza foi extremamente tóxico, causando uma mortalidade de 100% dos organismos.

Um estudo de nanominerais e nanopartículas na produção de carvão e de cinzas pesada foi realizado para avaliar as implicações dos efeitos destes materiais na saúde humana (Silva e Boit, 2010). Notou-se que a toxicidade causada nos pulmões estava relacionada com o tamanho das partículas em suspensão e a presença de metais de transição, como por exemplo, o ferro. O ferro é o metal mais abundante no meio ambiente especialmente em torno da usina de Santa Catarina. Apesar de estudos sugerirem a ecotoxicidade, a toxicidade detalhada das nanopartículas das cinzas pesada e seus efeitos sobre a saúde humana, bem como o seu impacto ambiental, impacto na água e no solo, ainda são em grande parte, desconhecidos. Tem sido relatado que os diferentes

tipos de nanopartículas podem causar citotoxicidade e atravessar camadas celulares ou podem acumular-se em tecido. Em suma, os dados mostraram claramente que a população que vive em pelo menos, uma área de estudo (Santa Catarina, Brasil) foi exposta a um maior risco ambiental devido a usina movida a carvão. Assim, monitoramento a longo prazo é necessário em torno destas usinas para melhor quantificar as emissões destes poluentes individuais no mundo.

Flues et al., (2008) estudaram as concentrações de metais e As no solo, devido à deposição de cinzas na usina de carvão em Figueira (PR), avaliando os macroelementos (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, V) e microelementos (As, Cd, Co, Cr, Cu). A atividade da termoeletrica a carvão de Figueira, sem filtros durante 35 anos, causou um incremento pequeno na concentração parcial para a maioria dos elementos químicos no solo próximo à usina. Este incremento ficou restrito a uma distância aproximada de 1 km da termoeletrica e preferencialmente na direção predominante dos ventos (NW) e na fração superficial do solo. Os elementos químicos considerados contaminantes do solo foram As, Cd, Mo, Pb e Zn. O As foi considerado o elemento mais crítico, pois apresentou uma concentração parcial em 10 pontos amostrados na direção NW acima do valor de intervenção estabelecido pela CETESB. A alta concentração de As no solo poderá contribuir a longo prazo em risco ao ecossistema e à saúde humana.

Flues et al., (2006) investigaram a radioatividade de carvão e cinzas da Usina de Figueira (PR-BRASIL) a carvão. O carvão desta usina apresenta alta concentração de urânio quando comparado com outros carvões no Brasil. A avaliação radioativa do carvão e cinzas mostrou concentrações acima da média mundial de urânio série, principalmente para ^{210}Pb . Os mesmos fatores de enriquecimento foram observados para ^{238}U , ^{226}Ra e ^{232}Th . O Pb estável e ^{210}Pb não apresentaram nenhum fator de enriquecimento na primeira etapa carvão/cinzas e um fator muito alto de enriquecimento para o último estágio do filtro de carvão/saco de cinzas leves. De acordo com a Diretriz Brasileira CNEN-NN 4.01 a usina de Figueira é classificada na categoria III devido aos níveis de radioatividade presente nas cinzas (10700 Bq.kg^{-1}). Assim, é aconselhável para avaliar o impacto ambiental da instalação. A usina atualmente opera em 10 MWe e planeja aumentar sua capacidade energética de produção de 140 MWe nos

próximos anos. Outro ponto a ser considerado é a aplicação de as cinzas residuais para uso comercial, como tijolos, estrada pavimento, agricultura, etc. Neste caso, o cuidado deve-se considerar o cálculo de dosimetria relevante para esta aplicação.

Na literatura encontra-se a caracterização das cinzas das usinas termelétricas Presidente Médici (Ferret, 2004; Pires e Querol, 2004; Izidoro, 2013), Charqueadas (Ferret, 2004; Izidoro 2013), São Jerônimo e Jorge Lacerda (Rohde et al.,2006, Izidoro, 2013).

As cinzas têm sido utilizadas para diversos processos e aplicações, tais como: aditivos nos cimento e produtos de concreto, estrutura de preenchimento e material de recobrimento, utilização em rodovias e pavimentações, materiais para construção como um agregado leve, barreiras de infiltração, enchimento de subsolo vazio (Ahmaruzzaman, 2009a); remoção de poluentes orgânicos, como compostos fenólicos, corantes, pesticidas, entre outros (Ahmaruzzaman, 2009b); fabricação de blocos e tijolos (Calarge et al., 2000; Chies et al., 2003)

Silva (2011) avaliou a viabilidade da incorporação do lodo e das cinzas, que são resíduos industriais, em uma massa utilizada na fabricação de tijolos ecológicos. As amostras de cinzas leve do filtro ciclone da usina termelétrica localizada no Município de Figueira, Estado do Paraná, Brasil e o lodo de estação de tratamento de água localizada no município de Terra Preta, Estado de São Paulo, Brasil, foram utilizadas no estudo. Tijolos de cinzas leve-lodo e cinzas leve-lodo-solo-cimento foram moldados e testados de acordo com padrões brasileiros. Os materiais foram caracterizados por análises físico-químicas, difração de raios X, análise térmica, análise morfológica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e análise granulométrica. O tijolo de construção maciça, com a composição de 60% de solo, 12% de cimento, 8% de cinzas leves de carvão e 20% de tratamento de água de lodos mostraram os resultados mais satisfatórios em relação às exigências mecânicas e físicas (resistência à compressão e absorção de água) estipulados pela padrões brasileiros. Este estudo mostrou que o tratamento de água de lodo e cinzas leves de carvão pode ser utilizado como material de tijolos para a sustentabilidade econômica e

ambiental. A incorporação destes resíduos para a produção de tijolos é uma alternativa adequada para caminhos atuais de disposição.

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.

As cinzas de carvão se forem dispostas de maneira inadequada a céu aberto (FIG.4) podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas subterrâneas e superficiais devido à lixiviação de elementos tóxicos (Depoi, 2008) 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.

FIGURA 4 - Disposição inadequada das cinzas de carvão

Como uma alternativa, as cinzas de carvão podem ser vistas como um recurso inexplorado com grande potencial. Há, portanto, interesse na expansão de outras vias para a exploração comercial de cinzas de carvão, particularmente como um substituto de outros recursos.

Jha et al. (2008) fizeram uma revisão sobre o uso de cinzas de carvão em produtos de valor agregado tais como vidro, cerâmica, filtros, zeólitas e

geopolímeros. Eles apontaram que ainda existe pouca informação sobre os potenciais impactos ambientais das impurezas presentes no produto final associado com as cinzas. Até que estas questões ambientais sejam abordadas, muitas ideias promissoras não podem ser totalmente implementadas devido às restrições regulatórias.

O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente é dirigido no sentido de ampliar as potencialidades de utilização, em particular, com a transformação das cinzas de carvão em um produto de alto valor agregado.

3.5 Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedade particular o intercâmbio de íons e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas: *zeo*-que ferve, e *lithos*-pedra, ou seja, pedra que ferve (Giannetto, 1990).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Essa estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande em comparação com sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos; no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Giannetto, 1990).

Em geral, zeólitas são um grupo de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio) com poros de diâmetro uniforme, cavidades internas regulares e canais de dimensões e formas reduzidas (Singh e Kolay, 2002).

As zeólitas são constituídas por tetraedros de alumina e sílica principalmente, ligados tridimensionalmente pelos 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).

FIGURA 5 - Estrutura da zeólita
(Fonte: Ahmaruzzaman, 2010)

Devido às suas propriedades zeólitas possuem uma ampla gama de aplicações industriais, entre elas: são usadas em substituição aos polifosfatos (causadores de eutrofização) nos detergentes (Benn e McAuliffe, 1981); na separação e purificação de radioisótopos (Shermam, 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 pesados tóxicos e/ou radioativos de solos (Umaña, 2002).

Nas últimas décadas, muitos artigos científicos, livros, patentes e notas técnicas, discutem a utilização da zeólita com diferentes aspectos nos processos de tratamento de água, e numerosas pesquisas de laboratório e plantas piloto estão em andamento. (Shoumkova, 2011).

A similaridade de composição das cinzas leve com alguns materiais vulcânicos precursores das zeólitas naturais foi a principal razão para o experimento realizado por Höller e Wirsching (1985) que sintetizaram zeólita a partir desse subproduto da combustão do carvão por tratamento hidrotérmico.

O termo hidrotérmico é de origem puramente geológica, o qual descreve como pela ação da água a elevadas temperaturas e pressões a crosta terrestre sofreu mudanças que levaram a formação de várias rochas e minerais. Para

entender estas transformações minerais, a tecnologia hidrotermal foi desenvolvida.

Segundo Murayama et al. (2002), o mecanismo de reação hidrotérmica envolve 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) 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.

De acordo com Ferret (2004), muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão, entre eles: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas; uso de promotores (sementes, direcionadores).

A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira (PR) e a utilização como material adsorvente têm sido avaliadas. O material zeolítico mostrou-se eficiente nos seguintes casos: remoção de íons metálicos em água e em efluentes de galvanoplastia (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro e Izidoro, 2004; Fungaro, 2004); remediação de solo contaminado com íon metálico (Fungaro et al., 2004), remoção de íons metálicos e azul de metileno em solução aquosa (Fungaro et al., 2005; Fungaro et al., 2009); tratamento de drenagem ácida de mina (Fungaro e Izidoro, 2006a; Fungaro, 2006); remoção de íons metálicos em solução aquosa (Fungaro e Izidoro, 2006b; Izidoro e Fungaro, 2007; Fungaro e Izidoro, 2008; Izidoro, 2008); remoção de azul de metileno de solução aquosa (Bruno, 2008; Fungaro e Bruno, 2009a , 2009b);

remoção de zinco em solução aquosa usando compósito de zeólita: óxido de ferro (Fungaro e Graciano, 2007); remoção de vermelho do congo em solução aquosa (Fungaro et al., 2009b); remoção de metais (Izidoro, 2008) e remoção de corantes (Bruno, 2008; Carvalho, 2010; Carvalho et al., 2011; Magdalena, 2010; Ferreira, 2011; Bertolini, 2013).

3.5.1 Zeólitas modificadas por surfactantes

Os surfactantes (do inglês *surface active*) são compostos que, como o nome indica, possuem atividade na superfície da interface entre duas fases, tais como a água, óleo-água, e na superfície de sólidos. Também são conhecidos como *agentes tenso-ativos*. Tais compostos caracterizam-se por possuir duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar (hidrofílica) e outra região não-polar (hidrofóbica).

O Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), cuja estrutura química está ilustrada abaixo na FIG. 6, é um bom exemplo desta natureza ambígua dos compostos tenso-ativos. Este apresenta uma longa cadeia alquílica, praticamente insolúvel em água, ligada covalentemente a um grupo iônico, o sulfato de sódio. Esta particularidade na estrutura química dos surfactantes é responsável pelos fenômenos de atividade na tensão superficial de interfaces, pela micelização e solubilização.

FIGURA 6 - Estrutura do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS): “cauda” hidrofóbica e “cabeça” hidrofílica (Fonte: wikipedia, acessado em: 01/02/2015)

Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas. A concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de *concentração*

crítica micelar, cmc, que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante (FIG. 7).

FIGURA 7 - Ilustração do processo de micelização do surfactante em solução aquosa. Na CMC, os monômeros livres estão em equilíbrio com o surfactante micelizado (Manisso, 2001).

As zeólitas possuem carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions na estrutura cristalina e, portanto, tem pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas. A propriedade de troca catiônica tem sido usada para modificar as propriedades superficiais de zeólitas naturais e sintéticas (Haggerly e Bowman, 1994; Li e Bowman, 1997; Bowman, 2003; Ghiaci et al., 2004).

As aminas quaternárias, como o hexadeciltrimetilamônio (FIG.8), são surfactantes catiônicos de cadeia longa que possuem carga permanente positiva e, quando em contato com as zeólitas podem ser trocadas quantitativamente com os cátions da superfície externa formando uma estrutura de bi-camada com propriedades de troca aniônica. As aminas quaternárias são longas para entrar na estrutura de poros interna da zeólita e, os sítios zeolíticos de troca internos permanecem disponíveis para adsorver íons catiônicos.

FIGURA 8 - Estrutura química do brometo hexadeciltrimetilamônio (esquerda) e cloreto hexadeciltrimetilamônio (direita)

Quando a zeólita é misturada com a solução do surfactante em concentração menor do que a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas catiônicas do surfactante formam uma monocamada na superfície externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica. Quando a concentração do surfactante aumenta excedendo a CMC, forma-se uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante devido às forças coercivas fracas de Van der Waals. Frequentemente observa-se a formação de monocamadas e/ou bicamadas incompletas antes da formação da bicamada completa (Sullivan et al. 1997; Rozic et al., 2009). A FIG. 9 apresenta a adsorção de surfactante na superfície da zeólita (Li e Bowman, 1997).

FIGURA 9 - Adsorção de surfactante na superfície da zeólita como: (a) monocamada; (b) bicamada incompleta; (c) bicamada onde os ânions monovalentes contrabalanceiam a carga positiva dos grupos “cabeça” que apontam para fora (Li e Bowman, 1997).

A bicamada do surfactante aumenta o conteúdo de carbono orgânico total da zeólita em ~ 5% em massa tornando-se um meio similar a um solvente onde compostos orgânicos tendem a dissolver. Sendo assim, a zeólita modificada por surfactante é capaz de adsorver as três principais classes de contaminantes em água: ânions, cátions e moléculas orgânicas não-polar, simultaneamente, melhorando o custo-efetividade do produto.

Diversos estudos com zeólitas modificadas estão sendo investigados, entre os contaminantes alvos incluem: metais (Chutia et al., 2009; Li e Hong, 2009; Matijasevic et al., 2006), poluentes orgânicos (Sprynskyy et al., 2009; Zhang et al., 2007), corantes orgânicos em águas residuais e soluções aquosas (Ozdemir et al., 2009; Jin et al., 2008; Bertolini, 2013; Fungaro e Magdalena, 2012) e organismos patogênicos (Schulze-Makuch et al., 2003).

Fungaro et al., (2014) utilizararam zeólita sintetizada a partir de cinzas ciclone não modificada (ZCA) e modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (SMZCA) para a remoção da cor de efluentes reais coletados em indústrias. Os ensaios foram realizados em batelada. A ZCA não se mostrou adequada para o tratamento. A SMZCA apresentou eficiência de remoção da cor na faixa de 10-60% para efluentes têxteis e ~ 39% para efluente de indústria de fabricação de corantes. Os valores de pH dos efluentes tratados estavam de acordo com a legislação Brasileira para descarte em corpos d'água.

As capacidades de adsorção de zeólita modificada por surfactante para remover Laranja Reativo 16 de solução aquosa foi avaliada. A zeólita foi sintetizada a partir de cinzas leves de carvão e em seguida foi modificada com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio. Uma série de experimentos foi realizada para examinar os efeitos do tempo de contato, do pH da solução, e da massa do adsorvente na remoção de corante . Os resultados indicaram que a zeólita modificada foi mais eficiente na adsorção do corante em relação à zeólita não modificada (Fungaro et al., 2013).

Guan et al., (2010) investigou a adsorção de um surfactante catiônico (hexadeciltrimetilamônio) sobre quatro amostras de zeólita natural clinoptilolita (SMZ). Os materiais adsorventes foram utilizados para avaliar a remoção de nitrato e houve uma variação no desempenho de remoção. Os resultados mostraram que a SMZ preparada pelos EUA foram selecionadas e as zeólitas croatas foram mais eficientes na remoção de nitrato do que as duas zeólitas obtidas comercialmente da Austrália e China.

Cordoves, et al. (2008) estudaram a afinidade de sítio de ligação de uma clinoptilolita modificada por surfactante (SMZ). Os resultados mostraram a SMZ como um material heterogêneo com diferentes lugares de afinidade de ligação para Cr(VI). O equilíbrio de sorção sobre o Cr (VI) ocorreu em menos de 10 min em uma ampla faixa de pH (2-10), e o material mostrou alta capacidade de troca aniônica de 7,79 mg g⁻¹ de Cr (VI). O Cr (III) não foi adsorvido pela zeólita modificada devido a sua superfície positivamente carregada e foi demonstrado que a melhor condição para a separação das espécies de cromo pode ser obtida

quando a zeólita foi modificada com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio.

Kamble et al. (2008) estudaram a adsorção do fenol e o-clorofenol sobre peneiras moleculares constituídas de cinzas leves com superfície modificadas. A comparação da adsorção do fenol e o-clorofenol em zeólita-Y comercial, zeólita baseadas em cinzas leves (FAZ-Y) e zeólita a superfície modificada (SMZ-Y) foram estudadas. Observou-se que a adsorção de fenol sobre SMZ-Y foi de 4,05 e 3,24 vezes mais alta do que a FAZ-Y e zeólita-Y comercial, respectivamente. Para o o-clorofenol, a eficiência foi mais alta pelo fator de 2,29 e 1,8 para FAZ-Y e zeólita-Y comercial, respectivamente. A taxa de adsorção do fenol e o-clorofenol foi máxima em pH neutro. Os dados de equilíbrio de adsorção para o fenol e o-clorofenol foram analisados usando o modelo de isothermas de adsorção de Freundlich.

Kumar et al. (2007) estudaram zeólita-A modificada com os surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) e o brometo de tetrametilamônio (TBA-Br) para adsorver ânions de arsênio e cromo. A porcentagem de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial de As, e para o cromo houve uma estabilidade na porcentagem com o aumento da concentração. A eficiência de remoção estava entre 75-77% para o As e de aproximadamente 75% para o Cr. A concentração inicial de As reduziu de 1,15 - 0,203 mg L⁻¹, indicando que as zeólitas modificadas podem ser um material promissor para a remoção desse ânion abaixo de 5 ppb. A zeólita modificada com HDTMA-Br foi mais seletiva para o cromo do que para o arsênio e o mecanismo de remoção proposto foi de troca iônica.

Trabalhos descritos na literatura relatam o uso de zeólitas modificadas por surfactante no tratamento de efluentes contaminados em escala piloto.

Kartz et al. (2003) investigaram a utilização de zeólita natural modificada por surfactante (ZNMS) para remover BTEX (Benzeno, Tolueno, m-Xileno, o-Xileno, p-Xileno e Etilbenzeno) e outros contaminantes orgânicos de água produzida. Testes em batelada e em coluna de leito fixo foram realizados em escala de laboratório e em escala piloto. A ZNMS mostrou-se eficiente na remoção de BTEX em ambas as escalas e pode ser rapidamente regenerada. O

sistema usando ZNMS foi considerado competitivo com outros tratamentos quanto aos custos e à parte operacional.

Vidal et al. (2009) realizaram um estudo específico para o desenvolvimento, adaptação e implementação de tecnologias inovadoras para o tratamento de efluentes de mineração contendo metais e sulfato, incorporando o conceito de aproveitamento de resíduos e reutilização de água. A tecnologia foi chamada de ZEOTREAT™ e envolvia a modificação química de zeólitas naturais chilenas por surfactantes para obter um material multi-adsorvente para a remoção de contaminantes específicos. Estudos de remoção de oxiânions e íons metálicos de água foram realizados em batelada, em coluna de leito fixo em escala de laboratório e em escala piloto. Os resultados obtidos em escala de laboratório mostraram uma reprodutibilidade de 94% quando foram realizados em escala piloto. Os autores apontaram várias vantagens no uso da tecnologia ZEOTREAT.

3.6 Toxicologia do surfactante

Surfactantes são produtos químicos orgânicos sintéticos utilizados em detergentes, produtos de limpeza, nas indústrias de alimentos, mineração, petróleo e têxtil. Surfactantes são onipresentes e em efluentes não tratados, certas classes de agentes tensoativos podem estar presentes em concentrações suficiente para constituir problemas de toxicidade para os organismos aquáticos (Ankley e Burkhard, 1992). Os efeitos dos surfactantes aniônicos tem sido frequentemente estudados para espécies aquáticas no passado do que aqueles surfactantes não iônicos e catiônicos (Lewis e Suprenant, 1983). Surfactantes aniônicos são amplamente mais utilizados, mas a importância e o uso de surfactantes não iônicos e catiônicos tem aumentado (Dorn et al., 1993; Lewis e Suprenant, 1983). Avaliações de segurança para a maioria dos surfactantes de água doce, e até mesmo em ambientes de água salgada devem ser consideradas limitadas e de caráter preliminar. Existe, portanto, uma óbvia necessidade de mais dados de toxicidade para os diferentes surfactantes (Lewis, 1991).

Efeitos deletérios causados pelos surfactantes foram reportados em guelras de peixes por vários estudos (Abel, 1976; Misra et al., 1985; Partearroyo et al., 1991). As guelras são o alvo principal para os surfactantes e muitas outras

substâncias tóxicas presentes na água, devido a sua grande área de superfície e epitélio fino. Células epiteliais branquiais são importantes como modelos *in vitro* em toxicologia aquática.

3. 7 Leito móvel

O processo de leito móvel é também conhecido como processo em batelada ou processo descontínuo. A descrição do processo é a seguinte: uma alíquota da solução aquosa do adsorbato com concentração conhecida é colocada com determinada massa do adsorvente. A suspensão é agitada por tempos variáveis visando a determinação do tempo de equilíbrio do sistema.

3.7.1 Modelagem Cinética

O conhecimento da cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação.

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

- Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos (difusão externa);
- Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido (difusão intrapartícula);
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

No entanto, os parâmetros cinéticos calculados podem ser de grande valor prático e tecnológico no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido nos experimentos (Lazaridis et al., 2003). Além disso, é necessário conhecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade de um adsorvente (Azizian, 2004).

Segundo Ho e Mckay (1999) é compreensível que calcular e entender os parâmetros cinéticos seja importante em processos de adsorção, pois além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido, permite ainda calcular a velocidade de adsorção.

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo-primeira-ordem dada por Langergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (Langergren, 1898).

A equação geral é expressa como:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (01)$$

onde q_e e q são as quantidades de corante adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). As constantes k_1 e q_e podem ser calculadas a partir da inclinação e intersecção da reta do gráfico $\log_{10} (q_e - q)$ versus t , respectivamente.

Os dados cinéticos podem também ser analisados usando as cinéticas de pseudo-segunda-ordem desenvolvida 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:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (02)$$

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 e q_e podem ser calculados.

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:

$$h = k_2 q_s^2 \quad (03)$$

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão externa pode ser empregado.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem consideram as etapas de adsorção, mas não fornecem um mecanismo definitivo. Entretanto, é possível investigar qual etapa – transferência de massa externa, difusão externa, difusão intrapartícula - é mais importante para a cinética do processo de adsorção utilizando outros modelos propostos baseados em difusão das espécies (Oliveira, 2007).

Após a transferência externa de massa inicial dá-se o transporte das moléculas do adsorbato na camada limite que circunda o adsorvente – *difusão externa* - e essa etapa dos processos de adsorção tem sido investigada segundo um modelo de Lee et al. (1999). Se a difusão externa é a etapa limitante da velocidade, tem sido demonstrado que a equação (04) pode ser aplicada com sucesso aos dados experimentais (Oliveira, 2007). O coeficiente de difusão externa β (m s^{-1}) pode ser determinado a partir da inclinação da curva descrita pela equação (05) para $t=0$:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -\beta S t \quad (04)$$

$$S = \frac{m A}{V} \quad (05)$$

Nessa equação, C_0 e C_t são as concentrações do soluto inicial (mg L^{-1}) e no tempo t e S é a área de superfície externa do material adsorvente ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$). Os valores de S podem ser estimados pela equação (4), onde A é a área de

superfície ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), m é a quantidade do adsorvente (g) e V o volume total de solução (m^3).

3.8 Isotermas de adsorção ou equilíbrio de adsorção

Os estudos de equilíbrio demonstram a capacidade do adsorvente e descrevem a isoterma de adsorção por constantes, cujos valores expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente (Ho *et al.*, 2005).

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).

McCabe *et al.* (1993) classificam as isotermas de acordo com as formas de suas curvas (FIG. 10). Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de adsorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

FIGURA 10 – Isothermas de adsorção (Fonte: McCabe *et al.*, 1993)

Pela forma da curva da isoterma, pode-se também determinar o mecanismo de adsorção e indicar o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e o adsorbato (Giles *et al.*, 1960).

De modo geral, isothermas 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.

Giles *et al.* (1960) dividiram as isothermas 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 isothermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”) e estão apresentadas na FIG.11.

FIGURA 11 - 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.

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir (Langmuir, 1916) Freundlich (Freundlich, 1906), Temkin (Temkin, 1941) e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Dubinin e Radushkevich, 1947).

A expressão linear e não linear de Langmuir estão representadas abaixo pelas equações 6 e 7, nesta ordem:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (06)$$

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (07)$$

onde C_e é a concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_0 (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 vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 b$.

A expressão linear e não linear de Freundlich estão representadas abaixo pelas equações 8 e 9, nesta ordem:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (08)$$

$$q_e = k_F (C_e)^{1/n} \quad (09)$$

onde K_f [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] 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 $\log q_e$ vs $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável (Helby, 1952).

A expressão linear e não linear de Temkin estão representadas abaixo pelas equações 10 e 11, respectivamente:

$$q_e = Bt (\ln K_t + Bt (\ln C_e)) \quad (10)$$

$$q_e = B_T \ln (K_T C_e) \quad (11)$$

onde B_t é a constante que relaciona o calor de adsorção com o número de sítios; K_t é a constante da isoterma de Temkin ($L g^{-1}$), sendo a constante de ligação do equilíbrio que corresponde à energia máxima de ligação.

A expressão linear e não linear de Dubinin-Radushkevich (D-R) estão representadas abaixo pelas equações 12 e 13, respectivamente:

$$\ln q_e = K_{dr} - \beta \epsilon \quad (12)$$

$$q_e = K_{DR} \exp^{(-\beta \epsilon^2)} \quad (13)$$

onde q_e é a concentração do adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ($mol L^{-1} g^{-1}$), K_{DR} é a constante de D-R relativa à massa máxima adsorvida do adsorbato por grama de adsorvente ($mol g^{-1}$), β é a constante energética relativa à energia de transferência do adsorbato para o adsorvente ($mol^2 J^{-2}$) e ϵ é o potencial Polanyi.

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

Além do valor de R , analisou-se 6 estimativas de desvio, sendo que os menores valores serão usados para validar ainda mais a aplicabilidade das isotermas testadas.

3.9 Coeficiente de correlação de Pearson (R)

O método dos mínimos quadrados linear é uma abordagem tradicional transformado linearmente e amplamente adotado para determinar os parâmetros da isoterma e a obtenção do valor de R próximo de 1. A vantagem da linearização está na simplicidade matemática das equações e sua aplicação em uma variedade de dados de adsorção.

De acordo com a revisão da literatura estudada por Foo e Hameed (2010) mostra que autores criticam a metodologia de usar o valor de R na avaliação da isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais por alguns motivos.

A distribuição dos erros não seguir uma distribuição Gaussiana simétrica por não haver uma dispersão homogênea entre os erros experimentais que podem ocorrer na determinação da concentração de equilíbrio (C_e). A análise linear assume que a distribuição é Gaussiana, porém esse comportamento seria praticamente impossível de ser obtido nas relações de equilíbrio já que como a distribuição de erro tende a ser alterada depois de transformada em uma ordem linearizada.

Quando o cálculo do R é realizado para as isotermas, os valores ficam muito próximos, assim não é possível fazer uma estimativa exata e comprovar que uma isoterma se ajustou melhor quando comparada com a outra.

E por fim, segundo Osmari (2012) existem diferentes equações linearizadas para o mesmo modelo de isotermas, portanto, podem afetar significativamente o valor de R influenciando a sua consistência e exatidão.

Uma série de pesquisas têm sido defendidas para investigar a aplicabilidade de modelos lineares ou não lineares das isotermas na descrição da adsorção de corantes, metais e os poluentes orgânicos em carvões ativados, zeólitas, quitosanas, bentonitas, montmorilonitas, caulinitas e uma lista de adsorventes de baixo custo.

Pelo contrário, os modelos isotérmicos não-lineares são conduzidos na mesma abscissa e ordenada, evitando assim tais inconvenientes da linearização.

Sob tais condições, seria mais lógico e confiável interpretar os dados de adsorção pelo processo de regressão linear e não-linear. Independentemente da sua técnica tanto o linear ou o método não linear, a disponibilidade e utilidade dos

dados de equilíbrio devem ser suficiente o bastante para efetivamente representarem um adequado modelo de isoterma.

Apesar da óbvia tendência do modelo, a linearização continua a ser uma opção confiante na literatura, aplicada em mais de 95% dos sistemas de adsorção de fase líquida. Assim, o seguinte desafio real no campo de adsorção é o de identificação de ambos os modelos de isotermas de adsorção em diferentes sistemas.

3.10 Estimativas de desvio

Dentro das últimas décadas, a regressão linear tem sido uma das ferramentas mais viáveis que define a relação de melhor ajuste quantificando a distribuição de adsorbatos, analisando matematicamente sistemas de adsorção e verificando a consistência e as hipóteses teóricas de um modelo de isoterma (Foo e Hammed, 2010).

Além do valor de do coeficiente de correlação (R), as estimativas de desvio comparam o q_e experimental e o q_e calculado usando várias equações, onde os menores valores apresentados podem ser utilizados para validar ainda mais a aplicabilidade das isotermas testadas.

Como não existe uma equação matemática perfeita, pois todas são baseadas em suposições, de acordo com Ncibi (2008) várias equações podem ser aplicadas nas estimativas de desvio, cinco ou mais, assim é feita uma comparação e uma obtenção de um resultado mais exato. Se houver uma discordância entre o R e os valores das estimativas de desvio, o resultado da estimativa é considerado o mais exato.

Para a estimativa do melhor ajuste de isoterma, as equações usadas estão descritas na literatura apresentadas na TAB. 2. (Ncibi, 2008; Foo e Hammed, 2010).

TABELA 2 - Estimativas de desvio

Função de erro	Equações
Erro médio relativo (ARED)	$ARED = \frac{1}{N} \sum \left \frac{q_{scal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right \times 100$
Desvio padrão percentual de Marquardt (MPSED)	$MPSED = \sqrt{\sum \frac{[(q_{exp} - q_{cal})/q_{exp}]^2}{N - P}} \times 100$
Função híbrida fracionária (HYBRID)	$HYBRID = \frac{1}{N - P} \sum \left \frac{q_{exp} - q_{scal}}{q_{exp}} \right \times 100$
Soma dos quadrados dos erros (SSE)	$SSE = \sum (q_{scal} - q_{exp})^2$
Soma dos erros absolutos (SAE)	$SAE = \sum q_{scal} - q_{exp} $
Qui-quadrado (X^2)	$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{scal})^2}{q_{scal}}$

3.11 Caracterização do leito fixo

O leito fixo foi caracterizado pela determinação da granulometria, densidade e porosidade.

As propriedades da coluna encontram-se na TAB.3.

TABELA 3 - Propriedades da coluna de leito fixo usando ZLMS-Br

Parâmetros	Coluna
Diâmetro da coluna (cm)	1,0
Comprimento do leito adsorativo da coluna (cm)	5,5; 6,5 e 7,5
Área do cilindro (cm ²)	0,785
Volume do cilindro (cm ³)	7,85
Massa de adsorvente na coluna (g)	2; 2,25 e 2,5
Densidade aparente (g cm ⁻³)	2,35
Densidade de empacotamento do leito (g cm ⁻³)	0,25; 0,28 e 0,31
Volume de partículas (mL)	0,85; 0,95 e 1,06
Porosidade do leito,	0,894; 0,881 e 0,869

3.12 Leito fixo

O processo de adsorção em coluna de leito fixo apresenta as seguintes vantagens: pequeno espaço requerido, simplicidade operacional, possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma mais rápida, realizar a partir dos dados do laboratório um aumento de escala do processo a ser realizado em uma indústria (Chern e Chien, 2002). Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleo vegetal e mineral e purificação de proteínas, e mais recentemente, nos processo de adsorção pela sua vantagem no mecanismo de transferência de massa (Silva, 2005).

Além disso, os dados experimentais obtidos no processo de adsorção em leito móvel são geralmente difíceis de serem aplicados diretamente no processo de adsorção em coluna de leito fixo, porque as isotermas são incapazes de fornecer parâmetros exatos para um aumento de escala já que um fluxo em coluna não está em equilíbrio.

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um influente (Weber e Liu, 1980).

Quando um efluente aquoso colorido percola pela coluna contendo um leito fixo adsorvente, os corantes são gradualmente removidos purificando progressivamente o efluente à medida que este passa pela coluna. Não existe uma clara demarcação dos valores de concentração do resíduo alimentado e

purificado no interior da coluna, ao invés disso uma zona de transição é formada a qual se desloca com o tempo, cuja concentração de adsorbato inicial é a concentração de alimentação e a concentração final é praticamente zero.

O movimento da zona de adsorção pode ser graficado e é denominado “Curva de Breakthrough” ou “Curva de Ruptura” conforme mostra a FIG.12. A ordenada da curva é a concentração, e a abscissa é o tempo de fluxo pela coluna, freqüentemente expresso em termos de volume de leito (Ramalho, 1983). A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada no desenvolvimento da curva de ruptura que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (Hines e Maddox, 1985 apud Borba, 2006).

FIGURA 12- Curva de ruptura (Ramalho, 1983)

Em um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução passa por uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido contaminado que ingressa, adsorve o contaminante rápida e efetivamente, e aos poucos o contaminante que fica no líquido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito. Neste instante de tempo, o efluente na camada de saída é praticamente livre de contaminante (ponto C1). A

parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de adsorção na qual rapidamente muda a concentração. Conforme o líquido continua o fluxo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo, similar a uma onda, em uma taxa usualmente menor que a velocidade linear do líquido pelo leito. Em algum instante de tempo, a metade do leito é saturada com contaminante, porém a concentração do efluente C2 na saída é praticamente zero (Peruzzo, 2003).

Finalmente em C3, a parte baixa da zona de adsorção tem alcançado o fundo do leito e a concentração de contaminante tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o contaminante tem atingido o “Breakpoint” (ponto de quebra). A concentração de contaminante no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa pelo fundo da coluna e em C4 praticamente atinge o valor inicial C_0 . No ponto C4 a coluna está praticamente saturada com contaminante. A porção da curva entre C3 e C4 é denominada de curva de ruptura (Peruzzo, 2003).

O tempo no qual a curva de ruptura aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do leito fixo. A curva usualmente tem forma de S, porém ela pode também ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de contaminante, o comprimento e o diâmetro das partículas do adsorvente têm influência na forma da curva de um sistema em particular (Peruzzo, 2003).

O “Breakpoint” é muito definido em alguns casos, porém em outros não. O tempo para atingir o “Breakpoint” geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, um aumento do tamanho de partícula do adsorvente, um aumento da vazão pela camada e um aumento da concentração inicial de contaminante (Peruzzo, 2003).

3.12.1 Modelos matemáticos aplicados à Curva de ruptura

3.12.1.1 Modelo de Adam's-Bohart

O modelo de Adam's Bohart (Bohart e Adams, 1920) estabelece as equações fundamentais que descrevem a relação entre C_t/C_0 e t em um sistema contínuo. O modelo de Adam's Bohart é utilizado para descrição da parte inicial da curva de ruptura.

A expressão é a seguinte:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{Z}{F} \quad (14)$$

onde C_0 e C_t (mg L^{-1}) são as concentrações de entrada e as concentrações de corantes de efluentes. K_{AB} ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante cinética, F (cm min^{-1}) é a velocidade linear calculada dividindo-se a vazão pela área da secção da coluna, Z (cm) é a profundidade do leito da coluna e N_0 (mg L^{-1}) é a capacidade de adsorção do adsorvente. O gráfico linear de $\ln (C_t / C_0)$ em função do tempo (t) determina os valores de K_{AB} e N_0 a partir da intercepção e da inclinação do gráfico.

3.12.1.2 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (Thomas, 1944) tem a vantagem de fornecer informação relativa à capacidade do adsorvente. Este modelo, embora originalmente tenha sido desenvolvido para representar a permuta iônica em zeólitas é aplicado de forma generalizada, sendo também conhecido por modelo de reação, uma vez que descreve bem sistemas cuja cinética de adsorção seja de 2ª ordem. A forma linear do modelo de Thomas pode ser expressa como :

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = \frac{K_{th} q_{th} W}{Q} - K_{th} C_0 t \quad (15)$$

onde k_{th} ($\text{mg mL}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante Thomas; q_{th} (mg g^{-1}) é a quantidade do adsorbato removido no equilíbrio por grama do adsorvente; C_0 (mg L^{-1}) é a concentração de entrada do adsorbato; C_t (mg L^{-1}) é a concentração de saída no

tempo t ; W (g) a massa de adsorvente, Q (mL min^{-1}) é a vazão e t_{total} (min) representa o tempo de fluxo. O valor de C_t/C_o é a razão da saída e entrada de concentrações do adsorbato. O gráfico linear de $[\ln (C_o/C_t)^{-1}]$ vs o tempo (t) é empregado para determinar os valores de k_{th} e q_o pela intersecção e inclinação do gráfico.

3.12.1.3 Modelo de Yoon-Nelson

Yoon e Nelson (Yoon e Nelson, 1984) desenvolveram um modelo baseado na suposição que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção da molécula do adsorbato é proporcional à probabilidade de adsorção do adsorbato e à concentração do adsorbato no tempo de ruptura. O modelo linearizado Yoon-Nelson para um sistema de componente único é expresso pela equação 16:

$$\ln \frac{C_t}{C_o - C_t} = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (16)$$

onde K_{YN} (min^{-1}) é constante da taxa de velocidade, τ (min) é o tempo necessário para reduzir a concentração inicial do adsorbato a 50%. C_o (mg L^{-1}) é a concentração de entrada do adsorbato; C_t (mg L^{-1}) é a concentração de saída.

O gráfico linear de $\ln [C_t/(C_t/C_o)]$ vs o tempo dos ensaios (t) determina os valores de K_{YN} e τ pela intersecção e inclinação do gráfico.

3.13 Análise de dados de coluna de leito fixo

O tempo de ruptura e a forma da curva são características muito importantes para a determinação da operação e da resposta dinâmica de uma adsorção em coluna de leito fixo (Gaspar, 2003). A capacidade total de remoção (Q_T) do AL8 na coluna é dada pela seguinte equação:

$$Q_T = \frac{C_o V}{1000 m} \int_0^t (1 - C_t/C_o) dt \quad (17)$$

onde, C_t concentração do corante na saída da coluna no tempo t (mg L^{-1}); C_o concentração de alimentação do corante na coluna (mg L^{-1}); V vazão volumétrica da solução (mL min^{-1}); m massa seca do adsorvente (g); t tempo de ensaio (min).

A quantidade disponível de corante em determinado tempo (Q_{disp}) e a remoção em porcentagem (%R) foram calculadas pelas seguintes equações (Melo,2007):

$$Q_{disp} = \frac{C_o \times V \times t}{1000 \times m} \quad (18)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{Q_T}{Q_{disp}} \times 100 \quad (19)$$

onde, C_o é a concentração de alimentação da solução (mg L^{-1}), V é a vazão volumétrica (mL min^{-1}), t é o tempo do ensaio (min) e m é a massa de adsorvente (g).

3.14 Estimativa de desvio dos modelos matemáticos

Na avaliação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais usaram-se os coeficientes de correlação de Pearson (R^2) obtidos usando-se os gráficos lineares. O valor de R^2 varia entre 0 e 1 e quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , menor será o erro associado à modelação. Além do valor de R^2 , usou o teste não-linear do Chi-quadrado (X^2) cuja equação abaixo:

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[Ct/Co_{exp} - Ct/Co_{calc}]^2}{Ct/Co_{calc}} \quad (20)$$

Quanto mais baixo é o valor de X^2 , mais o modelo se ajusta aos dados experimentais obtidos.

Para confirmar qual modelo se ajusta melhor ao sistema de adsorção em coluna foram analisados os valores de R^2 em conjunto com os valores de X^2 .

3.15 Adsorção em batelada vs adsorção em leito fixo

O processo de adsorção em batelada é frequentemente utilizado quando se deseja tratar pequenos volumes de águas residuais. A partir deste processo é

feita a escolha do adsorvente e quantidade adequada para remover um determinado soluto e estabelecer o equilíbrio de adsorção.

Todavia, os sistemas em leito batelada não são aplicados para tratamentos de efluentes industriais, devido aos custos causados por este método e por sua implementação no setor industrial ser complexa. Por isso, surge a necessidade de realizar estudos em coluna de leito fixo. Este sistema é mais econômico e como pode ser dimensionado a partir de um processo laboratorial, torna-se mais simples implementá-lo na indústria (Oliveira, 2009).

3.16 Ecotoxicologia

A Ecotoxicologia é uma ciência que estuda os efeitos dos poluentes aos organismos e como esses interagem com o seu habitat (FIG.13) (Blaise, 1984 apud Zagatto, 2006).

FIGURA 13 - Conceituação da ecotoxicologia (Blaise, 1984 apud Zagatto, 2006)

Segundo Cesar et al., (2002) dentro da Ecotoxicologia, os testes de toxicidade vêm se consagrando como uma importante ferramenta de controle ambiental, que proporciona uma evidência direta das conseqüências da contaminação, podendo ser utilizada para estimar a toxicidade de misturas

complexas de contaminantes tanto em fase líquida, como na fase sólida do sedimento.

Assim, a ecotoxicologia aquática fornece avaliações da qualidade da água, principalmente em ambientes que estão sujeitos ao lançamento de contaminantes de difícil identificação.

Os efeitos adversos dos poluentes sobre os organismos vivos podem ser quantificados por uma variedade de critérios, como: número de organismos mortos ou vivos, taxa de reprodução, comprimento e massa corpórea, número de anomalias ou incidência de tumores, alterações fisiológicas e, mesmo, a densidade e diversidade de espécies numa determinada comunidade biológica, dentre outros (Zagatto e Bertoletti, 2006).

Ademais, o uso de métodos ecotoxicológicos possui uma série de vantagens, como o baixo custo, a rapidez, a simplicidade da maior parte dos métodos, e a fácil interpretação dos resultados (Abessa, 2002).

Rand et al. (1995) conclui que esta ciência pode ser considerada um dos novos e dinâmicos campos da ciência, preocupada em estudar como os ecossistemas metabolizam, transformam, degradam, eliminam, acumulam e sofrem ação da toxicidade dos produtos químicos que neles penetram.

3.16.1 Ensaios ecotoxicológicos

Os ensaios ecotoxicológicos são baseados em expor aquáticos a várias concentrações de um contaminante em um determinado período do seu ciclo de vida.

A avaliação dos efeitos ecotoxicológicos de poluentes químicos se baseia nos ensaios de toxicidade aguda e crônica. A letalidade e a imobilização em organismos jovens são os parâmetros mais usados nos ensaios de toxicidade aguda, enquanto que ensaios de toxicidade crônica permitem avaliar efeitos adversos após exposições prolongadas a concentrações subletais dos contaminantes aquáticos que provavelmente irão afetar a reprodução dos organismos de um determinado ambiente (Zagatto e Bertoletti, 2006).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas, com apoio de especialistas em ecotoxicologia aplicada, vem padronizando metodologias de ensaio para a

avaliação da toxicidade de agentes químicos há quase uma década, resultando em maior informação sobre efeito de contaminantes determinados no território nacional e muitas vezes com espécies nativas.

3.16.2 Organismos-teste

Várias espécies de organismos vêm sendo empregadas em testes de toxicidade, gerando subsídios importantíssimos 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 as bactérias, microalgas, microcrustáceos, equinóides e peixes.

A escolha de um organismo-teste é um fator essencial para o desenvolvimento de testes de toxicidade. Para a escolha do organismo-teste geralmente usam-se os seguintes critérios de seleção: cosmopolização da espécie, significativa representatividade ecológica, além de possuírem características como fácil amostragem, baixa variabilidade genética, mobilidade limitada, fácil cultivo em laboratório com custos relativamente baixos, sensíveis a vários contaminantes no meio entre outros.

O gênero *Daphnia* compreende microcrustáceos amplamente utilizados para avaliar a toxicidade aguda e crônica de agentes químicos e efluentes, devido a sua grande sensibilidade a um grande número de contaminantes aquáticos, sua importância nas cadeias alimentares de água doce, a sua cooperação para culturas de laboratório e à sua reprodução partenogenética, que permitir a realização de organismos testes com sensibilidade constante (Buratini et al., 2004).

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.14). 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 14 - *Daphnia similis* (www.rc.unesp.br) Acessado em: 04/08/2014

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

O teste agudo é caracterizado por abranger um curto período do ciclo de vida dos organismos-teste.

O teste de toxicidade aguda consiste em expor indivíduos da espécie *Daphnia similis* em diversas concentrações de amostra, num período de 48 horas numa câmara de germinação a 20°C de acordo com as normas da ABNT NBR 12713. Após esse período de exposição, a mobilidade e mortalidade dos organismos são analisadas. O resultado é expresso pela concentração letal mediana (CL₅₀), 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.

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.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de amostragem

A área de amostragem é a Usina Termelétrica de Figueira (UTF) (FIG.15) localizada na região denominada vale Rio do Peixe, onde se localiza a principal bacia carbonífera do Paraná, no município de Figueira, no nordeste do Estado.

A UTF é a única termelétrica a base de carvão do Estado do Paraná, com 20 MW de potência. Está em operação desde 1963 e pertence à Companhia Paranaense de Energia (COPEL). Atualmente é operada pela Companhia Carbonífera do Cambuí, possuindo um terreno de 42.600m², sendo 8.000 m² de área construída.

FIGURA 15 - Vista aérea da Usina Termelétrica de Figueira
(fonte: Acervo da Usina)

4.2 Amostras de cinzas de carvão leve e pesada

As cinzas leves foram coletadas no filtro do tipo mangas e as cinzas pesadas do fundo das caldeiras (FIG.16).

Neste estudo, as cinzas leves foram denominadas CL e as cinzas pesadas CP, e ambas foram utilizadas como matéria prima para síntese das zeólitas.

FIGURA 16 - Filtro de mangas (à esquerda) e cinzas pesadas na correia transportadora (à direita - fonte: Denise Fungaro)

4.3 Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. O corante aniônico ácido Laranja 8 grau 65% (AL8) foi selecionado como composto modelo do presente estudo e foi adquirido da empresa Aldrich (grau de pureza ~ 65%). A solução do corante foi preparada a partir da diluição de solução estoque com água ultra pura do sistema Millipore Milli-Q. As características gerais do AL8 encontram-se no item 3.1.1. O espectro de varredura e a estabilidade do corante encontram-se nos ANEXOS A e B, respectivamente. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) e o cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Cl) ambos da empresa Merk foram utilizados na modificação das zeólitas.

4.4 Preparação da zeólita de cinzas leve e pesada de carvão

O procedimento de Henmi (1987) foi utilizado como orientação para preparar a zeólita sintética. A zeólita foi preparada a partir da mistura de 20 g de cinzas leve ou pesada com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ que foi aquecida em estufa a 100 °C por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido lavado repetidamente com água deionizada para remover o excesso de NaOH até obtermos o pH ~10 (papel indicador *Merck*). O sólido foi seco em estufa a 50°C por 12 h.

A solução de NaOH pode, após ser utilizada na síntese, conter substâncias tóxicas provenientes da cinza (Izidoro, 2008; Jha *et al.*, 2008; Fungaro e Izidoro, 2006). Essa solução foi estocada e encaminhada para tratamento ou reutilização.

Os materiais obtidos foram denominados ZLNM e ZPNM para as zeólitas preparadas com as cinzas leve e pesada, respectivamente.

4.5 Preparação da zeólita modificada por surfactante

A zeólita modificada com surfactante foi preparada pela mistura de 20g de zeólitas de cinza de carvão com 400 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ou 400 mL de cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Cl) na concentração de $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$. A mistura foi agitada em agitador mecânico por 7h a 120 rpm. Após esse período, o sólido foi filtrado e levado à estufa para secagem por 12h a 50°C (FIG.17) (Fungaro e Borrely, 2012). Os sólidos preparados a partir de HDTMA-Br e HDTMA-Cl foram denominados ZLMS-Br e ZLMS-Cl, respectivamente. Este mesmo procedimento foi utilizado para a preparação da zeólita da cinza pesada modificada por surfactante (ZPMS) usando HDTMA-Br $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ e o material obtido foi denominado ZPMS. A FIG. 18 mostra a ZLMS-Br e a ZPMS, nesta ordem.

FIGURA 17 - Esquema da síntese das zeólitas de cinzas de carvão modificadas

FIGURA 18 - a) ZLMS-Br e b) ZPMS

4.6 Caracterização dos adsorventes

Os materiais adsorventes sintetizados neste trabalho foram caracterizados físico-quimicamente. As técnicas utilizadas, tais como fluorescência de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, estão descritas com detalhe na literatura (Izidoro, 2008) e a técnica de espectroscopia na região do infravermelho está apresentada no trabalho de Carvalho (2010).

4.6.1 Determinação do pH e condutividade

Para os ensaios de pH e condutividade, 0,25 g das amostras de zeólita foram colocadas em contato com 25 mL de água bidestilada. As misturas foram agitadas por 24 h em agitador mecânico (Ética – Mod. 430) a 120 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas e o pH (MS TecnoPON – Mod. MPA 210) e a condutividade (BEL Engineering – Mod. W12D) foram determinados.

4.6.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A metodologia de batelada foi empregada neste estudo para a determinação do PCZ. O procedimento consistiu em misturar 0,1 g do adsorvente com 50 mL de solução aquosa de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob diferentes condições de pH inicial (2,0; 4,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0) e determinar o pH final após 24 h de

agitação no agitador mecânico à 120 rpm e temperatura ambiente. Os valores de pH inicial foram ajustados pela adição de HNO_3 0,1 e 1 mol L^{-1} ou NaOH 3 e 5 mol L^{-1} . Os valores da diferença entre o pH inicial e final (ΔpH) foram colocados em gráfico em função do pH inicial. O ponto x onde a curva intercepta o eixo $y = 0$ é o valor do pH do PCZ.

4.6.3 Capacidade de troca catiônica e capacidade de troca catiônica externa

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada por processo de duas etapas.

Na primeira etapa, a amostra contendo 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L^{-1} e 1 g de zeólita ou cinza foi agitada por 24 h. A suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com água destilada, recolhido e seco em estufa a 80 °C. Na segunda etapa, o sólido seco foi pesado e submetido à saturação com de acetato de amônio 1 mol L^{-1} , por agitação durante 24 h. A suspensão foi filtrada e no filtrado foi determinada a quantidade de sódio por absorção atômica (AA).

Na determinação da Capacidade de Troca Catiônica Externa (CTCE), o mesmo procedimento da CTC foi usado, porém na segunda etapa foi usada solução de HDTMA-Br 0,9 mmol L^{-1} ou solução de HDTMA-Cl 0,65 mmol L^{-1} no lugar de acetato de amônio 1 mol L^{-1} .

4.6.4 Grau de hidrofobicidade

O procedimento consistiu em misturar 1 g do adsorvente com 100 mL de água em um funil de separação. A mistura foi agitada manualmente por 3 min. Adicionou-se 100 mL de hexano no funil e agitou-se manualmente por 3 min. Após 5 min de repouso em suporte, a fase aquosa foi recolhida em um béquer e filtrada. O sólido retido no papel de filtro foi seco ao ar e pesado.

Calculou-se a massa do sólido transferido para a fase orgânica (m_{org}) usando-se a equação:

$$m_{\text{org}} = m_0 - m_{\text{aquo}} \quad (21)$$

onde m_o (g) é a massa inicial do adsorvente e m_{aquo} (g) é a massa do sólido que ficou retido no papel de filtro.

O grau de hidrofobicidade (% em massa) foi calculado usando-se a equação:

$$\text{Grau de Hidrofobicidade} = \frac{m_{org}}{m_o} \quad (22)$$

4.6.5 Massa específica

A massa específica das zeólitas, ou densidade real, foi determinada em picnômetro de hélio. Foi utilizado cilindro de gás hélio 4.5 (99,995% de pureza). O equipamento utilizado era da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Accupyc 1330, de acordo com as seguintes condições de análise: número de purgas: 30; pressão de purga: 19,5 psig; número de repetições (corridas): 30; pressão de preenchimento: 19,5 psig; taxa de equilíbrio: 0,005 psig/min; porcentagem de variação: 0,05%; temperatura de análise: 26,0 °C. Essa análise foi realizada no Centro do Combustível Nuclear (CCN) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.6 Área específica superficial

A área específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Area Analyser, versão 3.11, Quanta-Chrome Corporation, Nova 1200. Primeiramente, a amostra foi desgaseificada por 12 horas no banho de areia a 150°C para retirada de voláteis e gases interferentes, em seguida, houve adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte, finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de 0,1mm Hg. Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.7 Fluorescência de Raios-X

A composição química das zeólitas foi determinada por fluorescência de raios X (FR-X). O procedimento de preparação de amostra de zeólita utilizado para determinação dos elementos inorgânicos foi o de pastilha prensada de dupla camada, utilizando-se como aglutinante 8 gotas de uma solução de álcool polivinílico (PVA) 5 % m/v (Scapin, 2003). A amostra foi submetida em espectrômetro de fluorescência de raios X modelo RIX 3000, da marca Rigaku Company com sistema de dispersão de comprimento de onda (WDXRF). O método utilizado para determinação quantitativa foi de parâmetros fundamentais (FP) (Lanchance e Claisse, 1995; Buhrke et al., 1998; Scapin, 2003). Essa análise foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.8 Difração de Raios-X

A composição mineralógica foi obtida por Difração de Raios-X. A amostra compactada de zeólita em pó colocada em um porta amostra de aço inoxidável foi analisada em difratômetro de raios X Rigaku modelo Multiflex com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 40 kV e 20mA. A velocidade de varredura era de 0,5°/min e variou de 5 a 80° 2 θ . A identificação das fases cristalinas se fez com auxílio dos padrões disponíveis no sistema International Centre for Diffraction Data / Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ICDD/JCPDS). Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.9 Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para examinar as características estruturais principais das zeólitas antes e após a adsorção do corante e também a modificação por surfactante. Os espectros em KBr foram feitos no espectrofotômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet usando a técnica de disco prensado.

4.6.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para verificação da morfologia, a zeólita foi colocada em suporte metálico e pulverizada com uma fina camada de Au para torná-la condutora e gerar uma imagem de melhor resolução. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30, marca PHILIPS, com aumentos de 100, 500, 1000, 2000, 5000 e 10000 vezes a 10 kV. Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.6.11 Distribuição granulométrica a laser

A análise granulométrica a laser foi realizada por analisador de partículas Malvern MSS Mastersizer 2000 Ver. 5.54 (0,02-2000 μm) em meio dispersante de álcool isopropílico e velocidade da bomba de 2500 rpm.

4.7 Estudos de adsorção em leito móvel

4.7.1 Zeólita leve não modificada (ZLNM)

Os estudos para remoção da cor pela zeólitas leve não modificadas foram realizados em processos em batelada. Alíquota de 10 mL de solução do AL8 25 mg L^{-1} foi colocada em um béquer com 0,2 g de ZLNM. A suspensão foi agitada à 120 rpm por 280 min. Ao final de cada período de tempo, 8 mL foi retirado e a solução de corante foi separada do adsorvente por centrifugação (centrífuga Solumix) a 2000 rpm por 30 min. Uma porção do sobrenadante foi analisada por espectroscopia UV-Visível ($\lambda = 491 \text{ nm}$), após ajuste para pH 5 (pH da solução aquosa do corante) com HNO_3 0,05 mol L^{-1} . Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

A capacidade de adsorção do corante sobre o adsorvente (q em mg g^{-1}) foi calculada conforme a equação:

$$q = \frac{V (C_0 - C_f)}{M} \quad (23)$$

onde q é a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e em mg g^{-1}), V (L) é o volume da solução de corante, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução de corante, C_f (mg L^{-1}) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

A eficiência de adsorção (ou remoção) foi calculada usando a seguinte equação:

$$R = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (24)$$

onde R é a eficiência de adsorção (%); C_o é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}); C_f é a concentração final de corante no tempo t (mg L^{-1}).

4.7.2 Zeólitas leve modificadas com surfactante (ZLMS)

O procedimento utilizado para a realização dos estudos para remoção da cor pelas zeólitas modificadas com surfactante foi similar ao estudo do item 4.7.1. Contudo, alíquotas de 10 mL de solução do AL8 25, 50 e 85 mg L^{-1} foram colocadas em béqueres com 0,2 g de ZLMS-Br e de solução do AL8 10, 20 e 25 mg L^{-1} com 0,2 g de ZLMS-Cl. As suspensões foram agitadas à 120 rpm em intervalos de tempo de 5 a 150 min (ZLMS-Br) e 5 a 120 min (ZLMS-Cl).

4.7.3. Zeólitas pesada modificadas com surfactante (ZPMS)

Os estudos para remoção da cor pela zeólita pesada foram realizados similarmente as ZLMS. Porém, alíquotas de 10 mL de solução do AL8 10, 25 e 50 mg L^{-1} foram colocadas em béqueres com 0,2 g de ZPMS. As suspensões foram agitadas à 120 rpm em intervalos de tempo de 30 a 300 min.

4.8 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,2 g de adsorvente em 10 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 25-283 mg L^{-1} para ZLMS-Br, 10 - 97 mg L^{-1} para ZLMS-Cl e 11-117 mg L^{-1} para ZPMS-Br. As amostras foram agitadas nos correspondentes tempos de equilíbrio de cada corante.

4.9 Estudos em coluna de leito fixo

O sistema de leito fixo foi constituído de uma coluna de vidro (Sigma-Aldrich) com dimensões de 10 cm de altura e 1cm de diâmetro acoplada a uma bomba peristáltica.

Na coluna foi colocada lã de vidro (0,5 cm) para dar suporte ao adsorvente e uma quantidade conhecida de ZLMS-Br. Em seguida, a coluna foi preenchida com a solução aquosa do AL8 e essa solução foi bombeada em fluxo descendente pela bomba peristáltica. As soluções do AL8 foram coletadas em intervalos regulares de tempo (1 em 1 min, 2 em 2 min, 5 em 5 min, 10 em 10 min) e as concentrações, após ajuste para pH 5 foram obtidas no comprimento de onda de absorbância máxima de 491nm. Os experimentos foram realizados com altura do leito de 5,5, 6,5 e 7,5 cm; concentração inicial do AL8 de 20, 25, 30 mg L⁻¹; e vazão de alimentação de 4,0, 5,2 e 5,3 mL min⁻¹ (vazões médias). A temperatura dos ensaios foi de 25 ± 1 ° C.

Ensaio em triplicata mostram um desvio padrão relativo de 13% no valor do tempo de ruptura e 17% no valor de Q_T.

A FIG. 19 mostra um desenho esquemático do sistema, enquanto a FIG.20 mostra o sistema real.

FIGURA 19 - Desenho esquemático do sistema de leito fixo

FIGURA 20 - Instalação experimental real - Adsorção em leito fixo

4.9.1 Caracterização do leito fixo

O leito fixo foi caracterizado pela determinação da granulometria, densidade e porosidade (Barbosa, 2011). Os dois últimos parâmetros foram calculados de acordo com Milhone (2006), na seguinte ordem:

a) Cálculo da área e do volume da coluna vazia - Utilizando como referência a geometria analítica do cilindro cujas fórmulas são $A = \pi R^2$, onde A é a área do cilindro e R é o raio da circunferência; $V_L = Axh$, onde V_L é o volume do cilindro e h é a altura do cilindro.

(b) Obtenção da densidade aparente – No qual uma proveta graduada de 100 ml foi completada com o material adsorvente, e este volume conhecido foi então pesado. Os valores obtidos foram usados na fórmula $pA = m / v$, onde pA é a densidade aparente.

(c) Cálculo do volume aparente – É o volume de partículas ($V_{ap} = ML / pA$), calculado a partir da densidade aparente e da massa de material adsorvente utilizada na coluna (ML).

(d) Determinação da densidade de empacotamento do leito - $pE = ML / VL$, onde ML é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e VL é o volume total (interno) da coluna vazia.

(e) Cálculo da porosidade do leito - A porosidade do leito (ϵ) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente e é obtida pela fórmula $\epsilon = 1 - (pE / pA)$.

4.10 Preparação do efluente têxtil simulado

O efluente têxtil simulado foi preparado usando-se uma composição sugerida por Elizalde-González e Diaz (2010). Os vários constituintes do efluente foram misturados em água e a composição foi a seguinte: NaCl 70 g L⁻¹, Na₂CO₃ 5 g L⁻¹, NaOH 4 g L⁻¹; AL8 10 g L⁻¹, Carmina 15 g L⁻¹ (CI 75470, Sigma-Aldrich) e Cristal Violeta 7 g L⁻¹ (CI 42555, Proton-Research).

Os estudos de remoção de cor em coluna de leito fixo foram realizados com uma amostra sem modificação do pH inicial (pH 13) e com uma amostra onde o pH inicial foi modificado para o valor de 5 com HNO₃ concentrado. Os efluentes apresentaram pico de absorção em 483 nm para a amostra sem modificação do pH inicial e em 471 nm para a amostra com ajuste de pH. As absorbâncias máximas das alíquotas coletadas em intervalos regulares de tempo de operação da coluna foram determinadas.

A porcentagem de remoção de cor foi calculada usando-se a seguinte equação:

$$\%R = 100 \times \frac{\text{Absorbância}_{\text{antes}} - \text{Absorbância}_{\text{depois}}}{\text{Absorbância}_{\text{antes}}} \quad (25)$$

onde Absorbância_{antes} é a absorbância máxima do efluente antes do tratamento; Absorbância_{depois} é absorbância máxima da alíquota coletada no tempo de ruptura.

O gráfico C_e/C_i vs o tempo (t) foi empregado para descrever a curva de ruptura dos efluentes simulados. Onde C_e é o valor da absorbância máxima de cada alíquota da amostra tratada que sai da coluna; e C_i é o valor da absorbância máxima do influente (amostra bruta).

4.11 Ensaio de toxicidade

4.11.1 Cultivo e manutenção da *Daphnia similis*

Os organismos utilizados para a realização dos ensaios foram obtidos a partir de cultivos mantidos no Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni da Universidade Santa Cecília – Santos/SP.

Os cultivos foram mantidos utilizando-se cristalizadores com 1,5 L de água reconstituída, sendo que cada recipiente continha 40 organismos de *Daphnia similis*, como mostrado na FIG.21.

FIGURA 21 - Cultivo de *Daphnia similis* mantido em câmara de germinação

As manutenções consistem na troca de água uma vez por semana e na filtração da água das culturas com uma malha (tamanho 60 μm) duas vezes por semana. Após isso, a água reconstituída foi colocada em um cristalizador limpo, onde organismos adultos foram transferidos dos cristalizadores antigos para um novo com a ajuda de uma pipeta de pausteur com a menor manipulação possível, para não causar estresse aos organismos. Cada indivíduo adulto transferido para o novo cristalizador foi contado e descrito em sua respectiva ficha de controle, onde são registrados a data, lote do alimento e volume do alimento fornecido conforme a quantidade de organismos por cristalizador. As neonatas geradas no cultivo foram guardadas para testes, para criação de uma nova cultura ou descartadas.

As culturas foram mantidas em câmara de germinação (mod. 347 CDG - FANEM) com luminosidade difusa com fotoperíodo de 16 horas de luz e temperatura de 18 à 20°C.

4.11.2 Alimento

O alimento utilizado para a manutenção das daphnias foi a alga *Pseudokirchineriella subcapitata* ($2,77 \times 10^4$ células por organismos, aproximadamente) complementado com 1,0 mL de ração a base de peixe.

4.11.3 Teste de sensibilidade

O teste de sensibilidade foi realizado mensalmente pelo Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni da Universidade Santa Cecília – Santos/SP para um maior controle da qualidade dos organismos de acordo com a norma ABNT NBR 12713 (2004). A substância de referência utilizada foi o cloreto de potássio 2 g L^{-1} (KCl). O valor obtido em cada ensaio de sensibilidade deve estar compreendido num intervalo de ± 2 desvios-padrão em relação aos valores médios anteriormente obtidos para a mesma espécie (ANEXO C). Um grupo de 20 ensaios com a substância de referência irá compor a carta-controle. Após isso, calcula-se o valor médio ($\bar{X}$), o desvio padrão (σ) e o coeficiente de variação (CV). O ensaio de sensibilidade deve ser realizado conforme as condições do ensaio definitivo.

Todos os procedimentos relacionados ao ensaio devem ser reavaliados, quando: dois resultados consecutivos estiverem além dos limites definidos na carta controle, ou, sete resultados consecutivos estiverem de um mesmo lado da linha de tendência central.

4.11.4 Preparo das amostras

A solução aquosa do corante AL8 com água deionizada foi preparada com uma concentração de 30 mg L^{-1} , pois de acordo com ensaios realizados na coluna de leito fixo, essa foi a concentração que apresentou maior capacidade de adsorção.

Para a realização do processo de adsorção foi utilizada uma coluna de leito fixo empacotada com uma altura do leito de adsorvente de 5,5 cm, uma vazão de 5,3 mL min e uma concentração de entrada do AL8 30 mg L⁻¹.

As soluções da amostra do AL8 (amostra bruta) e após a adsorção na coluna (amostra tratada) foram mantidas em geladeira e em frascos âmbar até o momento da realização dos ensaios de toxicidade aguda.

4.11.5 Ensaio de toxicidade com *Daphnia similis*

Os ensaios de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis* como organismo-teste foram realizados pelo Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni da Universidade Santa Cecília – Santos/SP.

Os ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis* foram realizados com metodologia padronizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 12713:2004).

Os indivíduos jovens de *Daphnia similis* (Cladocera) de 6 a 24 horas foram expostos as várias concentrações das amostras brutas (30,0 15,0; 7,5; 3,75; 1,87 e 0,935 mg L⁻¹) que consiste em corante em água, amostras tratadas com zeólita modificada com surfactante (100; 50; 25; 12,5; 6,25, 3,125; 1,56%) 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.22).

FIGURA 22 - Testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

A diluição das amostras foi feita com água natural coletada no Parque Estadual da Serra do Mar. A dureza foi ajustada entre 40 - 48 mg L de CaCO_3 e pH entre 7,0 a 7,6.

As amostras brutas tiveram o pH ajustado para aproximadamente 7,5 e foram diluídas a partir de 30 mg L⁻¹ (15,0; 7,5; 3,75; 1,87 e 0,935 mg L⁻¹). Após isso, ensaios foram realizados com as amostras tratadas com ZLMS-Br, onde a concentração final depois do processo de adsorção foi zero, já que a zeólita modificada removeu 100% da cor. Assim, os ensaios de toxicidade aguda para as amostras tratadas foram diluídas a partir de 100% (50; 25; 12,5; 6,25; 3,125; 1,56%) e também tiveram o pH ajustado para aproximadamente 7,5. Para todos os testes utilizou-se o fator de diluição 2.

Para o ajuste do pH usou-se as soluções NaOH e HCl e o 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 24,5 °C à 25,5 °C.

Em todos os ensaios de toxicidade aguda foram feitas análises de pH e oxigênio dissolvido (OD) e estes ensaios foram realizados três vezes com diferentes lotes de organismos para maior confiabilidade dos resultados.

A FIG.23 ilustra a diluição da amostra contendo a amostra bruta (AL8), e a amostra tratada após o processo de adsorção com a zeólita sendo submetidas ao ensaio agudo com *Daphnia similis*.

FIGURA 23 - Diluição da amostra bruta e da amostra tratada durante o ensaio de toxicidade com *Daphnia similis*

A partir do número de organismos imóveis por concentração da amostra foram calculadas as concentrações que causaram imobilidade a 50% dos organismos [CE(I)50]. Para os cálculos dos valores de CE(I)50 utilizou-se o método estatístico Trimmed Spearman Karber (Hamilton et al., 1977). 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 ou logística. Estes modelos geralmente descrevem a relação entre a mortalidade média e a concentração de substância tóxica.

Os resultados dos ensaios de toxicidade podem ser colocados em gráficos, em que as porcentagens de organismos que exibem respostas específicas são representadas no eixo y (variável dependente) e as concentrações de exposição, no eixo X (variável independente). Em geral, respostas mais severas (efeitos agudos) ocorrem em concentrações mais elevadas do agente tóxico (FIG.24).

FIGURA 24 – Relação concentração – resposta (Buratini e Bertoletti, 2006 apud Usepa, 2000)

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

A primeira parte deste estudo consistiu em fazer os testes preliminares que auxiliou a pesquisa na importância em modificar a superfície da zeólita com o surfactante.

5.1 Testes preliminares

Testes preliminares foram realizados para avaliar a capacidade de remoção do corante ácido laranja 8 (AL8) sobre zeólitas de cinzas leves e pesadas modificadas com HDTMA-Br $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZLMS-Br e ZPMS-Br, respectivamente), zeólita de cinzas leves modificada HDTMA-Cl $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZLMS-Cl) e sobre zeólitas de cinzas leves e pesadas não modificadas (ZLNM e ZPNM, respectivamente). As porcentagens de remoção são mostradas na TAB.4.

TABELA 4 - Testes preliminares de adsorção de AL8 25 mg L^{-1} sobre zeólitas

Amostras	Massa do adsorvente (g)	Tempo de agitação (h)	%R
ZLNM	0,1	4	6,17
ZLNM	0,2	4	13,9
ZPNM	0,2	2	22,9
ZLMS-Br	0,1	4	85,0
ZLMS-Br	0,2	4	98,1
ZLMS-Cl	0,2	2	65,5
ZPMS-Br	0,2	2	71,7

Observou-se que não houve eficiência de remoção significativa do corante usando-se as zeólitas de cinzas leves e pesadas não modificadas. Esse comportamento era esperado já que esse material é hidrofílico e apresenta carga superficial negativa e, portanto tem pouca ou nenhuma afinidade pelo corante orgânico e aniônico. Por outro lado, as zeólitas modificadas com HDTMA-Br e

HDTMA-Cl apresentaram eficiência de remoção de no mínimo 65%. Sendo assim, foi confirmada a necessidade da realização da modificação da superfície da zeólita para a otimização do processo de adsorção do corante AL8 usando esse material. Portanto, os materiais zeolíticos ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br foram selecionados para caracterizações e uso como adsorventes para os estudos posteriores da remoção do AL8 em água.

5.2 Caracterização dos adsorventes

As técnicas utilizadas para as caracterizações das zeólitas não modificadas e modificadas quanto para a sua cinza que serviu de matéria prima foram: caracterizações físico-químicas, composição química, composição mineralógica e morfológica, análise por infra-vermelho e distribuição granulométrica

As caracterizações para a zeólita pesada modificada foram feitas utilizando apenas o surfactante brometo $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de acordo com as explicações posteriores no item 5.5 que tratam sobre o efeito do contra-íon.

5.2.1 Propriedades Físico-Químicas

A TAB. 5 apresenta algumas propriedades físico-químicas das cinzas leve de carvão (CL), sua respectiva zeólita leve não modificada (ZLNM) e modificadas com a concentração do HDTMA-Br e HDTMA-Cl de $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZLMS-Br e ZLMS-Cl, respectivamente). As mesmas propriedades para as cinzas de carvão pesada (CP), sua respectiva zeólita pesada não modificada (ZPNM) e modificada com a concentração do HDTMA-Br de $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZPMS-Br) encontram-se na TAB.6.

TABELA 5 - Propriedades físico-químicas das cinzas leve de carvão, da zeólita leve não modificada e das zeólitas modificadas

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	ADSORVENTES			
	CL	ZLNM	ZLMS-Br	ZLMS-Cl
Área superficial específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	8,71	72,6	63,2	65,1
Massa específica (g cm^{-3})	2,38	2,51	2,47	2,44
pH em água	8,2	9,2	9,1	9,4
$\text{pH}_{\text{PCZ}}^{\text{a}}$	-	8,0	7,0	7,0
Grau de hidrofobicidade (%)	-	zero	91,3	83,2
CTC (meq g^{-1}) ^b	0,0384	2,00	2,06	1,84
CTCE (meq g^{-1}) ^c	-	0,472	-	-
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	431	689	556	414

a) ponto de carga zero; (b) capacidade de troca catiônica; (c) capacidade de troca catiônica externa.

TABELA 6 - Propriedades físico-químicas das cinzas pesada de carvão, da zeólita pesada não modificada e da zeólita pesada modificada

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	ADSORVENTES		
	CP	ZPNM	ZPMS-Br
Área superficial específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	5,25	39,9	36,0
Massa específica (g cm^{-3})	1,32	1,76	1,68
pH em água	8,2	9,2	9,1
$\text{pH}_{\text{PCZ}}^{\text{a}}$	-	6,0	7,0
Grau de hidrofobicidade (%)	-	zero	91,1
CTC (meq g^{-1}) ^b	0,108	1,2	1,00
CTCE (meq g^{-1}) ^c	-	0,243	-
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	190	585	612

a) ponto de carga zero; (b) capacidade de troca catiônica; (c) capacidade de troca catiônica externa.

Observou-se que houve um aumento na área superficial específica após o tratamento hidrotérmico alcalino das cinzas devido à cristalização da fase zeolítica sobre as partículas esféricas lisas das cinzas.

O valor encontrado para área superficial para as cinzas, observados na TAB. 5 têm concordância com os valores alcançados para a amostra de cinza leves de carvão caracterizada por Izidoro (2013).

A área superficial obtida por Fungaro e Bruno (2009) para zeólitas de cinzas leves de carvão coletadas na mesma usina termelétrica do presente estudo variou entre 53,4 e 90,7 m² g⁻¹ e, portanto, o material deste trabalho está condizente com o esperado para este parâmetro. Resultados similares também foram encontrados por Izidoro (2013).

Corroborando com os resultados das pesquisas com cinzas brasileiras, Fungaro e Borrely (2012) estudaram zeólitas leves não modificadas e modificadas. Obteve-se um resultado similar com este trabalho, pois também apresentou uma área superficial específica menor para as zeólitas modificadas indicando a cobertura da superfície pelas moléculas do HDTMA.

Já a área superficial específica para as zeólitas pesadas, como esperado apresentou um valor menor com relação as zeólitas leves (TAB.6). Neste caso, quando o tamanho de partícula de um material decresceu houve um aumento na área superficial.

Em geral, uma grande área de superfície vai resultar em uma maior reatividade com os agentes de ativação durante a síntese de zeólitas (Izidoro et al.; 2012).

Os valores encontrados de massa específica foram aproximadamente 2,5 g cm⁻³ para os materiais de cinzas leves. Esses valores estão em concordância com a literatura, que estabelece que a presença de fases cristalinas como mulita e quartzo, partículas com fase vítrea de aluminossilicatos cálcicos e partículas com a presença abundante de óxidos desligados da fase vítrea (tais como CaO e óxidos de Ferro) apresentam massa específica na faixa de 2 a 2,6 g cm⁻³ (Hemmings e Berry, 1985), identificados posteriormente na difratometria de raios-X.

Para as cinzas pesadas, o valor observado da massa específica foi de $1,32 \text{ g cm}^{-3}$.

Nas TAB.5 e 6 são apresentados também os resultados da capacidade de troca catiônica (CTC) e da capacidade de troca catiônica externa (CTCE). Com relação às cinzas leves e pesadas apresentaram valores baixos de CTC, e são semelhantes aos valores relatados na literatura (Paprocki, 2009; Bertolini, 2013). Estes baixos valores de CTC encontrados para as cinzas em estudo evidenciam a necessidade e importância da conversão deste resíduo em materiais com uma maior capacidade de adsorção, sendo a conversão zeolítica deste material muito apropriada para esta finalidade.

Os valores de CTC obtidos para as zeólitas leve e pesadas não modificadas e modificadas variaram entre $1,84$ e $2,06 \text{ meq g}^{-1}$ e entre $1,00$ e $1,2 \text{ meq g}^{-1}$, respectivamente. Este resultado mostrou que as zeólitas leve apresentaram um potencial de troca catiônica melhor do que quando comparadas com as zeólitas pesada.

Para a ZLNM e ZPNM os valores da capacidade de troca catiônica externa (CTCE) corresponderam 24% e 20% dos valores da CTC, respectivamente. A adsorção do HDTMA sobre a zeólita envolve somente a CTCE deixando a CTC interna inalterada. As dimensões do cátion do HDTMA são muito grandes e, portanto, este não consegue penetrar nos canais das estruturas das zeólitas. Assim, os sítios internos da zeólita estão ainda acessíveis a pequenos íons. A capacidade de troca catiônica total da zeólita não modificada é a soma de CTCE e CTC (Fungaro e Borrelly, 2012).

Para entender o mecanismos de adsorção é necessário determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de um adsorvente. O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra.

O pH_{PCZ} de adsorventes depende de vários fatores como natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons H^+ e OH^- , etc. e, portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente.

A adsorção de cátions é favorecida em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, enquanto a adsorção de ânions em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$. A adsorção de várias espécies aniônicas e catiônicas sobre

os adsorventes pode ser explicada pela competitividade da adsorção de íons H^+ e OH^- com os adsorbatos. Esta é uma comum observação em que a superfície adsorve favoravelmente ânions em pH baixo devido a presença de íons H^+ , ao passo que a superfície é ativada para a adsorção de cátions em pH alto devido a deposição de íons OH^- (Srivastava et al., 2006).

O PCZ foi determinado para os materiais avaliados nesse estudo com o intuito de verificar qual a carga superficial que os mesmos apresentavam em água e a configuração das moléculas dos surfactantes sobre as zeólitas.

Como era esperado, a superfície das zeólitas não modificadas apresentaram carga negativa em solução aquosa, pois o valor do pH estava acima do ponto de carga zero ($pH > pH_{pcz}$). É de conhecimento que a substituição do Si, que possui valência 4^+ , por Al com valência 3^+ , gera na estrutura das zeólitas uma carga negativa para cada átomo de Si substituído.

As zeólitas modificadas ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br apresentaram carga negativa em água. Este fato indicou a formação de uma bicamada incompleta do surfactante na superfície dos materiais zeolíticos, os quais exibirão também sítios ativos carregados negativamente disponíveis para troca. Essa mesma conformação do surfactante sobre zeólita de cinzas de carvão foi observado em estudos anteriores (Fungaro e Borrelly, 2012),

A avaliação do grau de hidrofobicidade foi realizada uma vez que as interações existentes entre o corante, água e o adsorvente são determinantes nas taxas de adsorção. Contudo, vale a pena ressaltar que o teste de hidrofobicidade é um teste rápido e prático para verificar a mudança de polaridade dos materiais, e não tem por objetivo a quantificação do grau de modificação. O grau de hidrofobicidade da zeólita antes e após a modificação foi estimado de acordo com sua partição entre uma fase polar (água) e uma fase orgânica (hexano).

De acordo com as TAB. 5 e 6 como esperado as zeólitas não modificadas com surfactante não apresentaram grau de hidrofobicidade, pois além de apresentar a carga negativa pela substituição isomórfica de cátions Si^{+4} pelo Al^{+3} , elas são hidrofílicas, ou seja, interagem com a água e apresentam baixa afinidade com compostos orgânicos.

As zeólitas modificadas com surfactante apresentaram um alto grau de hidrofobicidade (entre 80-90%) corroborando que o surfactante faz parte da composição do material. Este fenômeno foi semelhante ao relatado por Bertolini (2013) para zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão coletadas na Usina de Jorge Lacerda, onde as zeólitas não modificadas não apresentaram hidrofobicidade, ou seja, após o término do teste, 100% da massa utilizada de zeólita encontrava-se na fase aquosa. Por outro lado, foi possível verificar o alto grau de hidrofobicidade para as zeólitas modificadas.

A porcentagem de hidrofobicidade da zeólita modificada por HDTMA-Cl foi mais baixa do que com HDTMA-Br, fato relacionado ao efeito do contra-íon que será estudado com mais detalhes adiante.

Tafarrel e Rubio (2010) mostraram que o grau de hidrofobicidade da zeólita modificada estava relacionado com a concentração do surfactante usada na modificação, o qual está relacionado também com a capacidade de troca catiônica externa.

Os valores de condutividade se relacionam com elementos presentes nas cinzas que sofrem dissolução. Os valores encontrados para as cinzas leves e pesadas foram $431 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $190 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente.

Depoi (2007) constatou que as cinzas leve e pesadas provenientes da Usina de Figueira possuem maior condutividade quando comparada com cinzas de com outras usinas termelétricas do Brasil. Isso se deve, provavelmente, ao menor teor de cinzas no carvão de Figueira, o que possibilita a solubilização de um número maior de compostos e consequentemente, mais íons estão presentes na solução.

No que se refere as zeólitas sintetizadas neste estudo apresentaram valores de condutividade próximos ou maiores que os valores encontrados para as cinzas precursoras. Segundo Izidoro (2013) isto pode ser explicado pela presença de cátions trocáveis nas estruturas dos adsorventes sintetizados por tratamento hidrotérmico alcalino.

5.2.2 Composição química

Nas TAB. 7 e 8 estão apresentadas as composições químicas obtidas por fluorescência de raios X (em % em massa), das cinzas leves (CL) e pesadas (CP) de carvão e suas respectivas zeólitas (ZLNM e ZPNM), e das zeólitas modificadas por surfactante (ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br).

TABELA 7 - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas leve de carvão e suas respectivas zeólitas

Óxidos	CL	ZLNM	ZLMS-Br	ZLMS-Cl
SiO ₂	31	22	23	23
Al ₂ O ₃	15	16	17	17
Fe ₂ O ₃	6,8	7,6	7,7	7,6
CaO	3,2	3,2	3,4	3,5
K ₂ O	3,0	0,6	0,6	0,5
SO ₃	1,2	1,0	1,0	1,2
TiO ₂	1,0	1,2	1,2	1,2
MgO	1,0	1,2	1,2	1,2
Na ₂ O	0,6	6,3	6,1	7,3
As ₂ O ₃	0,25	<0,02	<0,02	<0,02
ZnO	0,23	0,21	0,22	0,20
MnO	0,12	0,08	0,13	0,09
P ₂ O ₅	0,09	<0,02	0,02	0,02
V ₂ O ₅	0,08	<0,02	<0,02	<0,02
PbO	0,07	0,07	0,06	0,06
Y ₂ O ₃	<0,02	<0,02	<0,02	0,08
Br	-	-	0,04	-
Cl	-	-	-	<0,02
Cr ₂ O ₃	0,04	0,02	0,03	0,03
ZrO ₂	0,03	0,03	0,03	0,03
U ₃ O ₈	0,03	0,03	0,03	0,03
GeO ₂	0,03	<0,02	<0,02	<0,02
NiO	0,02	0,02	0,02	0,02
SrO	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
CuO	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Rb ₂ O	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	2,06	1,37	1,35	1,35

TABELA 8 - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas pesadas de carvão e suas respectivas zeólitas

Óxidos	CP	ZPNM	ZPMS-Br
SiO ₂	41	31	31
Al ₂ O ₃	21	23	23
Fe ₂ O ₃	12	11	12
Na ₂ O	0,8	14	11
SO ₃	6,1	10	10
CaO	5,6	5,6	6,2
TiO ₂	2,3	0,9	2,4
MgO	1,6	2,6	2,3
K ₂ O	6,1	1,1	1,1
ZnO	0,15	0,07	0,08
U ₃ O ₈	0,06	0,08	0,08
PbO	0,06	0,1	0,13
SrO	0,03	0,02	0,03
ZrO ₂	0,05	0,06	0,07
MnO	0,10	0,09	0,02
P ₂ O ₅	<0,02	<0,02	0,06
As ₂ O ₃	0,07	<0,02	<0,02
Cr ₂ O ₃	0,05	0,06	0,07
NiO	0,03	0,04	0,04
Y ₂ O ₃	0,02	0,18	0,02
CuO	0,02	0,03	0,03
Br	-	<0,02	0,1
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1,95	1,34	1,34

A composição química das cinzas varia de acordo com o tipo de carvão. Os principais elementos observados para CL e CP foram a sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), e óxido férrico (Fe₂O₃) e estes compostos também foram encontrados por Levandowski e Kalkreuth (2009) e Depoi (2007) que estudaram o carvão e as respectivas cinzas geradas na usina termelétrica de Figueira.

Quantidades inferiores a 6,1 wt.% de K₂O, CaO, TiO₂, SO₃ e MgO também foram observados. A relação SiO₂/Al₂O₃ foi de 2,06 e 1,95 para CL e CP, respectivamente, indicando uma boa fonte para sintetizar zeólitas (Shigemoto et al., 1993).

Os óxidos de ferro e cálcio são considerados interferentes, pois se encontram na superfície das cinzas, impedindo a cristalização das zeólitas sobre

a superfície das mesmas e, competindo com o alumínio na estrutura tetraédrica das zeólitas (Boer, 2013).

O tipo e quantidade de zeólitas que é sintetizada dependem de condições experimentais, nas quais as mais importantes são: composição da cinza, razão líquido/sólido, temperatura, tempo de reação e concentração e tipo de agente de ativação (Andrade, 2009).

A composição química encontrada para os materiais zeolíticos também foi principalmente sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido férrico (Fe_2O_3). Encontraram-se os óxidos de cálcio, titânio, enxofre e outros compostos em quantidades $\leq 4,0$ %. Uma quantidade significativa do elemento Na foi encontrada devido ao tratamento hidrotérmico com solução de NaOH.

A presença de brometo e cloreto nas zeólitas modificadas foi detectada, já que a carga positiva do cátion HDTMA adsorvido na superfície das zeólitas é contrabalanceada pelos ânions Br^- e Cl^- .

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está relacionada com a capacidade de troca catiônica do material e os valores obtidos com as zeólitas sintéticas modificadas foram menores do que aquele das cinzas que serviu de matéria-prima. Quanto menor a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior a capacidade de troca catiônica do adsorvente (Fungaro e Borrelly, 2012).

De acordo com as TAB. 7 e 8, os valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para ZLNM, ZLMS-Br, ZLMS-Cl, ZPNM e ZPMS-Br são inferiores àqueles encontrados para as cinzas de origem, indicando que o tratamento hidrotérmico alcalino contribuiu para o aumento do potencial de utilização dos materiais zeolíticos como trocadores iônicos.

5.2.3 Composição mineralógica

A análise de difração de raios-X é uma técnica poderosa para analisar a natureza cristalina e não cristalina ou amorfo do material. O material cristalino apresenta picos bem definidos enquanto o não cristalino possui picos mais largos ao invés de picos pontiagudos (Kaur et al., 2013).

As FIG. 25 e 26 mostram os difratogramas da cinzas leve e pesada de carvão (CL e CP) e das suas respectivas zeólitas não modificadas (ZLNM e ZPNM).

Os compostos cristalinos predominantes identificados na cinza foram quartzo (ICDD 001-0649) e mulita (ICDD 002-0430). O produto zeolítico formado foi identificado como hidroxissodalita (ICDD 011-0401). Observou-se na zeólita a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico.

FIGURA 25 - Difratoograma de Raios X da CL e CP (Q= Quartzo, Mu= Mulita)

FIGURA 26 - Difratoograma de Raios X da ZLNM e ZPNM (Q= Quartzo, Mu=Mulita, HS= Hidroxissodalita)

Quartzo e mulita são consideradas fases resistentes de aluminossilicato e sua identificação no material zeolítico se deve à baixa degradabilidade das fases sustentadas por Al-Si nas cinzas (Izidoro, 2008).

Segundo Ferret (2004), a formação de mulita está relacionada com a combustão do carvão mineral a temperaturas acima de 1050°C. A combustão do carvão mineral na Usina Termelétrica de Figueira é realizada a 1400°C, fato que explica a formação da mulita, composto considerado como de grande dificuldade de dissolução na síntese hidrotérmica.

O mineral zeólita tipo sodalita pode ser descrito pela fórmula geral $M_8[ABO_4]_6X_2$, onde M é um cátion monovalente, como Na^+ , Li^+ e Ag^+ (Weller, 2000). A e B são espécies capazes de formar tetraedros (Al e Si) e X pode ser uma variedade de ânions mono e divalentes. A estrutura está baseada em uma cadeia octaédrica truncada formada pela união de átomos de Si e Al ligado tridimensionalmente (Khajavi et al., 2007) (FIG. 27).

FIGURA 27- Cadeia beta (esquerda) e estrutura tridimensional da sodalita (direita)

Com a intenção de verificar se ocorria uma modificação da estrutura cristalina e da identidade dos materiais após a modificação com surfactante e a adsorção dos corantes as análises de DRX foram realizadas.

A FIG.28 mostra os difratogramas das zeólitas modificadas por surfactante (ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br) com sobreposição do difratograma da zeólita

não modificada (ZLNM e ZPMS) e zeólita leve e pesada modificada saturada com corante (ZLMS-Br Sat , ZLMS-Cl Sat e ZPMS-Br Sat).

FIGURA 28 - Difratoograma de Raios X da ZLNM, ZLMS-Br, ZLMS-Br saturada com AL8, ZLNM, ZLMS-Cl e ZLMS-Cl saturada com Al8 e ZPNM, ZPMS-Br e ZPMS-Sat (Q=Quartzo, Mu=Mulita, HS= Hidroxissodalita)

Os padrões de difração de raios-X do adsorvente antes e após a adsorção do corante foram estudados. O processo de adsorção pode levar a mudanças na estrutura cristalina do adsorvente, portanto, a compreensão destas estruturas e

das alterações resultantes podem fornecer informações valiosas sobre a adsorção.

De acordo com a FIG 28., podemos observar que para ZLNM formou-se hidroxissodalita. Observou-se também a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico.

As análises das zeólitas modificadas foram realizadas para confirmar a sua estrutura cristalina e a sua identidade. Os parâmetros estruturais das zeólitas modificadas por surfactante eram muito próximos daqueles da correspondente zeólita não modificada, indicando que a natureza cristalina da zeólita permaneceu intacta após a adsorção das moléculas do HDTMA-Br e o aquecimento para secagem do material adsorvente.

A zeólita modificada saturada com o AL8 apresentou um perfil semelhante ao da zeólita modificada por surfactante, ou seja, não ocorreu mudança na estrutura cristalina.

5.2.4 Identificação dos grupos funcionais

As amostras das zeólitas modificadas e das zeólitas saturadas com o AL8 foram submetidas à análise por espectroscopia de infravermelho (IV) para que fossem verificadas se ocorria mudanças estruturais entre os materiais após a modificação com surfactante e a adsorção dos corantes (FIG. 29).

FIGURA 29 - Espectros de infravermelho dos adsorventes ZLNM, ZLMS-Br, ZLMS-Br saturada com AL8, ZLMS-Cl saturada com AL8 e ZPNM, ZPMS-Br e ZPMS-Sat

As TAB. 9, 10 e 11 apresentam as atribuições das bandas do espectro de IV dos adsorventes sintetizados neste estudo.

TABELA 9 - Atribuições das bandas do espectro IV da zeólita leve não modificada, modificada por surfactante brometo e modificada saturada com corante

NÚMERO DE ONDAS (cm ⁻¹)			
ATRIBUIÇÃO	ZLNM	ZLMS-Br	ZLMS-sat
ν (O-H) _{sim e assim}	3490	3500	3460
estiramento CH ₂ assimétrico do HDTMA-Br	-	2929	2929
estiramento CH ₂ simétrico do HDTMA-Br	-	2856	2843
H ₂ O	1652	1652	1652
Estiramento assimétrico da HS	992	974	994
Quartzo	790	770	784
Sílica amorfa	459	451	459
deformação angular T-O			

TABELA 10 - Atribuições das bandas do espectro IV da zeólita leve não modificada e modificadas por surfactante cloreto e modificada saturada com corante

NÚMERO DE ONDAS (cm ⁻¹)			
ATRIBUIÇÃO	ZLNM	ZLMS-Cl	ZLMS-sat
ν (O-H) _{sim e assim}	3490	3460	3470
estiramento CH ₂ assimétrico do HDTMA-Cl	-	2931	2931
estiramento CH ₂ simétrico do HDTMA-Cl	-	2839	2839
H ₂ O	1652	1642	1642
Estiramento assimétrico da HS	992	984	974
Quartzo	790	789	789
Sílica amorfa deformação angular T-O	459	461	461

TABELA 11 - Atribuições das bandas do espectro IV da zeólita pesada não modificada e modificadas por surfactante brometo e modificada saturada com corante

NÚMERO DE ONDAS (cm ⁻¹)			
ATRIBUIÇÃO	ZPNM	ZPMS-Br	ZPMS-sat
ν (O-H) _{sim e assim}	3480	3509	3441
estiramento CH ₂ assimétrico do HDTMA-Br	-	2919	2919
estiramento CH ₂ simétrico do HDTMA-Br	-	2848	2848
H ₂ O	1593	1623	1593
Estiramento assimétrico da HS	984	984	984
Quartzo	781	781	781
Sílica amorfa deformação angular T-O	453	453	453

As bandas dos espectros das zeólitas não modificadas entre 982 a 424 cm^{-1} correspondem à formação da zeólita hidroxissodalita (Covarrubias et al., 2006).

A identificação de bandas em 2823 e 2916 cm^{-1} e em 2845 e 2902 cm^{-1} nos espectros para as zeólitas modificada leves e pesadas, respectivamente, correspondem aos modos de vibração do estiramento C-H, dos grupos metileno, assimétrico ($\nu_{\text{assim}} \text{CH}_2$) e simétrico ($\nu_{\text{sim}} \text{CH}_2$), respectivamente, devido às moléculas do surfactante (Covarrubias et al., 2006). O aparecimento destas bandas principais do HDTMA-Br e a similaridade dos espectros da zeólitas não modificadas e das modificadas evidenciam que ocorreu a adsorção do surfactante na superfície dos adsorventes sem comprometer a estabilidade estrutural dos mesmos.

Os espectros de infravermelho do corante AL8 encontram-se no ANEXO D e as respectivas atribuições das bandas encontradas na literatura estão apresentadas na TAB. 12 (Bertolini, 2013).

TABELA 12 - Atribuições das bandas do espectro IV do AL8

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})
Estiramento -N=N-	1509
Grupo -N-H (forma hidrazona)	1500
Vibração do esqueleto aromático	1623
Flexão O-H	1420
Estiramento simétrico do grupo SO_3^-	1124
Estiramento assimétrico do grupo SO_3^-	1212
Vibração -N-N-	1216

As bandas correspondentes à estrutura cristalina da zeólita podem ser observadas nos espectros de todos os sistemas corante/adsorvente. No caso das

zeólitas modificadas, as bandas do HDTMA-Br e do HDTMA-Cl podem ser identificadas.

As bandas entre 1124 a 1509 cm^{-1} características dos grupos SO_3^- e $-\text{N}=\text{N}-$ (TAB. 12), não são identificadas nos espectros dos adsorventes saturados dos corantes. Toda esta análise sugere que os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes estejam envolvidos no processo de adsorção dos corantes.

5.2.5 Composição morfológica

Para avaliar a morfologia das partículas presentes nas amostras de cinzas e das zeólitas sintetizadas foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As micrografias das cinzas leves (CL) e pesadas (CP) utilizadas neste estudo como matéria prima para a síntese das zeólitas são mostradas na FIG.30, respectivamente.

FIGURA 30 - Micrografias das CL e CP

Observou-se que as partículas da CL e da CP são esféricas de superfícies lisas com diâmetros diferentes. Além das partículas esféricas, há também partículas de tamanhos irregulares que são características de carvão não queimado e de partículas amorfas que sofreram difusão em intercontato com outras partículas ou rápido resfriamento (Silva, 2011).

A FIG. 31 mostra a morfologia das zeólitas não modificadas (ZLNM e ZPNM) e na FIG.32 mostra os produtos modificados por surfactante (ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br) que foram também examinados.

FIGURA 31 - Micrografias das zeólitas ZLNM e ZPNM

FIGURA 32 - Micrografias das zeólitas modificadas: a) ZLMS-Br , b)ZLMS-Cl e c) ZPMS-Br

As micrografias das zeólitas não modificadas mostram uma mudança na morfologia da superfície das partículas das cinzas após o tratamento hidrotérmico alcalino. Isto ocorre devido à dissolução da fase amorfa aluminosilicato das cinzas e posterior cristalização sobre a superfície das partículas de cinzas. Os cristais zeolíticos que precipitam durante a síntese aparecem normalmente como cristalitos de hastes orientados aleatoriamente, formando aglomerados de partículas esféricas rugosas e irregulares com forma esponjosa e de tamanhos variados (Shoumkova e Stoyanova, 2013).

As morfologias das zeólitas modificadas não diferem muito daquela das zeólitas não modificadas exceto que os aglomerados são menos irregulares. Depois da modificação com o surfactante, a superfície das zeólitas foi coberta com uma camada orgânica. Isto ocorre porque o surfactante está adsorvido na superfície externa dos cristais da zeólita e os poros são mais densamente empacotados (Fungaro e Borrely, 2012).

5.2.6 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica é um estudo sobre os diversos tamanhos de grãos em porcentagem presentes em um material, ou seja, é a determinação das dimensões das partículas de um agregado e de suas respectivas porcentagens de

ocorrência. É representada por uma curva, a qual possibilita a determinação das características físicas de um material.

A distribuição discreta do diâmetro das partículas e a distribuição acumulada das cinzas leve e pesadas e das zeólitas leve e pesadas modificadas estão apresentadas nas FIG.33. e FIG.34, respectivamente. Os diâmetros que correspondem à distribuição acumulada nos teores de 10%, 50% e 90% ($d_{0,1}$, $d_{0,5}$, $d_{0,9}$, respectivamente) estão listados na TAB. 13.

FIGURA 33 - Curvas de distribuição granulométrica das CL (esquerda) e CP (direita)

FIGURA 34 - Curvas de distribuição granulométrica das ZLMS e ZPMS

TABELA 13 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as cinzas de carvão e as zeólitas modificadas

	AMOSTRAS			
	CL	CP	ZLMS	ZPMS
d_{0,1} (µm)	3,768	54,006	4,851	28,184
d_{0,5}(µm)	13,184	133,200	20,539	174,870
d_{0,9} (µm)	49,272	360,879	94,339	500,393

A distribuição granulométrica das cinzas é de grande importância durante o processo de síntese de zeólitas, pois alguns estudos mostram que tal característica aumenta a reatividade destas partículas e conseqüentemente aceleram o seu processo de zeolitização devido a sua maior área de contato (Papocri 2008; Junior et al.; 2012)

A distribuição específica que a maioria das partículas (90%) apresenta mostra que as cinzas leves são ~ 10 vezes menores do que as cinzas pesadas. É um resultado já esperado, pois as finas partículas das cinzas leves são arrastadas pelos gases de combustão após a queima do carvão mineral, sendo retidas por sistemas de filtros de mangas ou precipitadores eletrostáticos. Geralmente, a sua granulometria varia entre 0,01 e 100 µm e o tamanho das partículas é dependente do tipo de sistemas de filtros utilizados na usina (Ferret, 2004; Polic et al., 2005).

Já as cinzas pesadas ou de fundo são aquelas retiradas do fundo das fornalhas. A variação da granulometria é grande, entretanto, na maioria dos

casos, os grãos são pertencentes à fração areia e silte e apresentam baixos teores de argila (Rohde et al., 2006).

No caso das zeólitas modificadas, a zeólita de cinza leve modificada tem tamanho de partículas menor do que a zeólita de cinza pesada modificada devido às respectivas cinzas que serviram de matéria prima na síntese. A maioria das partículas das zeólitas modificadas tem tamanho maior do que a das respectivas cinzas, pois os cristais zeolíticos precipitam sobre as partículas das cinzas no processo de zeolitização formando agregados. Estudos mostraram que o tamanho da partícula de argila modificada é uma função da quantidade e do tamanho molecular do surfactante adicionado (Valandro et al., 2013).

5.3 Estudos com zeólitas de cinza leve

5.3.1 Adsorção do AL8 sobre zeólita não modificada (ZLNM) e zeólitas modificadas com surfactantes (ZLMS)

Testes preliminares foram realizados para comparar a capacidade de remoção do corante ácido laranja 8 (AL8) de solução aquosa usando as zeólitas leves modificadas com surfactantes com concentração de HDTMA-Br e HDTMA-Cl $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZLMS-Br e ZLMS-Cl) e a zeólita leve não modificada (ZLNM). Os resultados estão mostrados na TAB.14.

TABELA 14 - Remoção do AL8 utilizando ZLNM, ZLMS-Br e ZLMS-Cl

Amostra	Surfactante	Conc (mmol L^{-1})	Remoção (%)
ZLMS-Br	HDTMA-Br	1,8 (2xCMC)	95
ZLMS-Cl	HDTMA-Cl	1,8(1,4xCMC)	65
ZLNM			6,17

A eficiência de remoção do AL8 sobre a zeólita leve não modificada (ZLNM) não foi alcançada obtendo o valor de 6,17%. A zeólita modificada com HDTMA-Br $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZLMS-Br) e a zeólita modificada com HDTMA-Cl $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (ZLMS-Cl) foram selecionadas para os estudos posteriores por apresentarem uma maior eficiência de remoção.

5.3.2 Efeito do contra-íon do surfactante

Este estudo foi realizado com o intuito de avaliar o efeito dos contra-íons dos surfactantes na adsorção do AL8 utilizando zeólita modificada.

5.3.2.1 Estudos cinéticos da adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl

5.3.2.2 Influência do tempo de agitação

O estudo cinético está relacionado com a dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação de um sistema corante/adsorvente. O efeito do tempo de agitação na adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl foi investigado (FIG.35 e FIG.36). Para as zeólitas modificadas também foi avaliada a influencia da concentração inicial do corante. O tempo de equilíbrio obtido foi de 40 e 60 min para HDTMA-Br e HDTMA-Cl, respectivamente. A eficiência de adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl aumentou com o aumento da concentração inicial do corante.

FIGURA 35 - Efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br (T= 25 °C; pH = 5)

FIGURA 36 - Efeito do tempo de agitação na adsorção do AL8 sobre ZLMS-Cl (T= 25 °C; pH = 5)

O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de AL8 pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

A velocidade de remoção foi maior no início da agitação nos primeiros 5 min para ZLMS-Br e 10 min para ZLMS-Cl, devido ao grande número de sítios de adsorção disponíveis no adsorvente. Posteriormente, para maiores tempos de contato, os sítios vão sendo gradualmente ocupados pelo corante e os sítios que permanecem vagos são mais difíceis de serem preenchidos devido às forças repulsivas entre as moléculas do soluto na superfície do sólido e aquelas que estão no seio da fase líquida. O processo de adsorção torna-se mais lento e a cinética torna-se mais dependente da etapa de transferência externa de massa.

O tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente é um dado importante para o tratamento de efluentes aquosos por adsorção. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que o adsorvente é eficiente (Mall et al., 2006).

A remoção da cor da solução do AL8 por meio do processo de adsorção está ilustrada na FIG.37. Para esta ilustração foi selecionado o sistema AL8/ZLMS-Br.

FIGURA 37 - Solução do AL8 antes e após adsorção sobre ZLMS-Br em $t=0$ e t de equilíbrio

5.3.3 Modelagem cinética

O estudo cinético descreve a velocidade de remoção das espécies de interesse, a qual determina o tempo de residência dessas espécies na interface sólido-líquido. Tendo como objetivo a utilização de um processo de adsorção na descontaminação de efluentes industriais, é importante avaliar a velocidade com que os contaminantes são removidos da solução para dimensionar adequadamente os sistemas de tratamento dos efluentes (Oliveira, 2007).

Segundo Dogan e Alkan (2003) 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. Neste estudo, utilizaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e o modelo de difusão externa.

As FIG. 38 e 39 mostram os ajustes dos resultados do processo de adsorção do AL8 sobre a ZLMS-Br e ZLMS-Cl aos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

FIGURA 38 - Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem do AL8 sobre ZLMS-Br e na ZLMS-Cl

FIGURA 39 - Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem do AL8 sobre ZLMS-Br e na ZLMS-Cl

Nas TAB. 15 e 16 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas ajustadas para os sistemas de adsorção do corante AL8 pela ZLMS-Br e ZLMS-Cl.

TABELA 15 - Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 pela ZLMS-Br

[AL8] mg L ⁻¹	Pseudo-primeira-ordem				
	K ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₁	
25	3,77x10 ⁻³	0,306	1,13	0,896	
50	7,96x10 ⁻³	0,224	2,04	0,466	
85	17,8x10 ⁻³	0,465	3,12	0,263	

Pseudo-segunda-ordem					
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₂
25	28,2x10 ⁻²	3,91x10 ⁻¹	1,18	1,13	0,999
50	22,4x10 ⁻²	9,58x10 ⁻¹	2,07	2,04	0,998
85	6,37x10 ⁻²	6,94x10 ⁻¹	3,30	3,12	0,997

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

TABELA 16 - Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 pela ZLMS-CI

[AL8] mg L ⁻¹	Pseudo-primeira-ordem				
	K ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₁	
10	2,22x10 ⁻²	0,100	0,472	0,838	
20	25,3x10 ⁻²	1,35	0,649	0,966	
25	7,08x10 ⁻²	0,0933	0,753	0,798	

Pseudo-segunda-ordem					
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₂
10	53,4x10 ⁻²	13,1x10 ⁻²	0,495	0,472	0,997
20	223 x10 ⁻²	105 x10 ⁻²	0,689	0,649	0,997
25	450 x10 ⁻²	282 x10 ⁻²	0,793	0,753	0,999

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

Nas TAB. 15 e 16 verificou-se que os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante AL8 nos adsorventes ZLMS-Br e ZLMS-CI seguiram o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. Os coeficientes de correlação (R) estavam próximos da unidade de 1 no processo de adsorção do AL8 pelas zeólitas modificadas, e q_eexp e q_ecalc confirmam que os processos se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem. Esse modelo sugere que a

adsorção depende do adsorbato, bem como do adsorvente (Leyva-Ramos et al., 2008).

A difusão externa em processos de adsorção tem sido estudada segundo o modelo proposto por Lee et al. (1999). Essa etapa é associada à velocidade inicial da adsorção e é caracterizada pelo coeficiente de difusão externa (β). Na FIG. 40 são apresentadas as curvas de $\ln C_t/C_0$ (sendo C_t e C_0 as concentrações no tempo t e inicial do corante) em função do tempo; as quais permitem determinar o valor dos parâmetros cinéticos para a difusão externa.

FIGURA 40 - Curvas para a adsorção dos corantes AL8 sobre a ZLMS-Br e ZLMS-Cl, nesta ordem de acordo com o modelo da difusão externa.

Na TAB.17 estão apresentados os valores determinados para os sistemas AL8/ ZLMS-Br e AL8/ZLMS-Cl para a constante β . O modelo de difusão externa pode ser importante no mecanismo de adsorção dos corantes pela zeólita modificada. O coeficiente de transferência externa de massa (β) fornece a velocidade de difusão do corante pelo filme que envolve a partícula da zeólita, passo associado à velocidade inicial do processo de adsorção.

TABELA 17 - Parâmetros cinéticos para o sistema zeólita/AL8 pela difusão externa

DIFUSÃO EXTERNA ZLMS-Br	
AL8 (mg L ⁻¹)	β (m s ⁻¹)
25	0,162 x10 ⁻⁹
50	4,49 x10 ⁻⁹
85	4,72x10 ⁻⁹
DIFUSÃO EXTERNA ZLMS-CI	
AL8 (mg L ⁻¹)	β (m s ⁻¹)
10	4,46 x10 ⁻⁹
20	2,46 x10 ⁻⁹
25	0,877 x10 ⁻⁹

Com relação ao sistema ZLMS-CI/AL8 houve uma tendência dos valores de β decrescerem com o aumento da concentração do soluto, e isso pode ser relacionado à maior competição pela superfície da zeólita e, também, pelas interações entre as moléculas do soluto. A concentração inicial do soluto é importante uma vez que uma determinada massa de adsorvente pode reter apenas uma quantidade limitada de soluto. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Al-Degs et al., 2006; Oliveira, 2007). Observou-se que no sistema AL8/ZLMS-Br não seguiu esta tendência, os valores de β aumentaram com o aumento da concentração inicial do corante.

5.4 Isotermas de adsorção

Como mencionado anteriormente, uma isoterma de adsorção típica apresenta a relação de equilíbrio existente entre o adsorbato na solução e retido no adsorvente, a uma determinada temperatura. Essa relação é melhor visualizada traçando-se a curva q_e vs C_e .

As FIG. 41 e 42 mostram as isotermas de adsorção do corante AL8 nos adsorventes ZLMS-Br e ZLMS-CI, nas quais são apresentados os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. A isoterma experimental de adsorção do AL8 sobre as zeólitas modificadas é apresentada também para comparação (FIG.43).

FIGURA 41 - Isotherma de adsorção do AL8 na ZLMS-Br (pH=5; T=25°C±2°C)

FIGURA 42- Isotherma de adsorção do AL8 sobre ZLMS-Cl (pH=5; T=25°C±2°C)

FIGURA 43 - Isotherma experimental de adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl (pH=5; T=25°C±2°C)

De acordo com os modelos de isoterma propostos por Giles et al. (1960), as isotermas podem ser classificadas como de Tipo H4 que indica forte interação entre o adsorbato e o adsorvente. As formas mais complexas de isotermas estão relacionadas com a não uniformidade nos tamanhos dos poros do material zeolítico. O formato da curva de isoterma de adsorção evidencia que esses materiais apresentaram comportamento favorável ao processo de adsorção, de acordo com McCabe et al. (1993).

Entre os 4 modelos isotérmicos estudados o melhor ajuste é determinado com base na utilização de seis funções bem conhecidas para calcular o desvio de erro entre os dados experimentais e de equilíbrio de adsorção previstos, tanto para análise linear e não-linear.

Os parâmetros das isotermas foram determinados para os sistemas corante/adsorventes usando-se as equações linearizadas e não-linearizadas das isotermas. As curvas linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R das ZLMS-Br e ZLMS-Cl encontram-se na APÊNDICE A. Os respectivos parâmetros obtidos por regressão linear e não-linearizadas são apresentados na TAB.18.

TABELA 18 - Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R do AL8 nos adsorventes ZLMS-Br e ZLMS-Cl

	LINEAR	NÃO LINEAR	LINEAR	NÃO LINEAR
	ZLMS-Br	ZLMS-Br	ZLMS-Cl	ZLMS-Cl
Langmuir				
Q_0 (mg g ⁻¹)	4,67	4,12	1,48	1,31
b (L mg ⁻¹)	0,115	0,341	0,114	0,193
R	0,984	-	0,974	-
Freundlich				
K_f [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,56	1,66	0,425	0,400
n	4,67	5,02	3,72	3,45
R	0,966	-	0,959	-
Temkin				
K_t (L g ⁻¹)	13,8	13,8	3,75	3,75
B_t	0,570	0,570	0,231	0,231
bt (kJ mol ⁻¹)	4,34	4,35	10,7	10,7
R	0,947	-	0,926	-
D-R				
β (mol ² J ⁻²)	1,68x10 ⁻⁹	1,64x10 ⁻⁹	2,08x10 ⁻⁹	2,32 x10 ⁻⁹
K_{dr} (mol g ⁻¹)	2,30x10 ⁻⁵	2,25x10 ⁻⁵	0,905x10 ⁻⁵	1,05x10 ⁻⁵
E (kJ mol ⁻¹)	17,2	17,4	15,5	14,7
R	0,972	-	0,953	-

As TAB. 19 e 20 mostram uma comparação entre os valores das estimativas de desvio para as análises lineares e não-lineares e os coeficientes de correlação para cada modelo de isoterma dos sistemas AL8/ZLMS-Br e AL8/ZLMS-Cl, nessa ordem.

TABELA 19- Estimativa de desvio dos modelos de isoterma para AL8 sobre ZLMS-Br

Regressão	Modelos	ARED	SSE	MPSED	HYBRID	SAE	X ²	R ²
Linear	Langmuir	24,6	5,00	35,9	29,5	7,15	6,28	0,984
	Freundlich	9,48	1,53	11,2	11,4	3,63	0,437	0,966
	Temkin	8,59	1,50	10,4	10,3	3,40	0,400	0,947
	D-R	8,44	1,45	10,1	10,1	3,40	0,392	0,972
Não linear	Langmuir	13,6	2,95	20,9	16,3	4,73	1,37	-
	Freundlich	9,68	1,48	12,0	11,6	3,48	0,431	-
	Temkin	8,59	1,50	10,4	10,3	3,43	0,400	-
	D-R	8,68	1,45	10,3	10,4	3,39	0,391	-

TABELA 20 - Estimativa de desvio dos modelos de isoterma para AL8 sobre ZLMS-CI

Regressão	Modelos	ARED	SSE	MPSED	HYBRID	SAE	X ²	R ²
Linear	Langmuir	40,4	1,30	52,9	50,6	3,17	1,05	0,974
	Freundlich	7,09	0,089	11,1	8,87	0,682	0,087	0,959
	Temkin	11,0	0,128	14,9	13,8	0,957	0,134	0,926
	D-R	8,10	0,104	11,9	10,1	0,778	0,100	0,953
Não linear	Langmuir	16,0	0,224	22,3	20,0	1,30	0,312	-
	Freundlich	7,90	0,085	11,5	9,87	0,703	0,087	-
	Temkin	11,0	0,128	14,9	13,8	0,957	0,134	-
	D-R	9,01	0,096	12,7	11,3	0,781	0,100	-

As TAB. 19 e 20 mostram os valores das estimativas de desvio e os coeficientes de correlação para cada isoterma dos sistemas AL8/ZLMS-Br e AL8/ZLMS-CI obtidos pela regressão linear e não linear.

Uma forma mais comum para validar as isotermas é pela avaliação da qualidade do ajuste usando-se coeficientes de correlação linear (R). O R na faixa de 0,9 a 1 indica que as isotermas são adequadas para o sistema de adsorção em que o valor próximo de 1 é altamente desejável (Din e Hammed, 2010).

Quando estes dois modelos são comparados observa-se o maior valor do coeficiente de correlação (R²) e os valores mais baixos para ARED, SSE, MPSED, HYBRID, SAE e X² para a regressão linear. Com relação a regressão não-linear a comparação é feita pelos menores valores de cada estimativa de desvio. Estas tendências foram comprovadas por outros autores (Ncibi, 2008; Alcântara et al., 2014).

Os valores apresentados pela regressão linear mostraram altos valores de correlação (R² ≥ 0,97) para as isotermas no sistema AL8/ZLMS-Br, sendo o valor de Langmuir maior quando comparado com os outros modelos. Todavia, os valores mais baixos das funções de erro foram observados no modelo de equilíbrio de D-R tanto no ajuste linear como no ajuste não-linear.

Para o sistema AL8/ZLMS-CI o mesmo comportamento foi esperado, porém se ajustou ao modelo de equilíbrio de Freundlich tanto no ajuste linear como no ajuste não-linear.

Vale a pena ressaltar que todos os modelos de isoterma possuem dois parâmetros, assim os resultados obtidos nas funções de erro MSPED e HYBRID, levam em conta números iguais, o que torna esta comparação mais significativa.

5.5 Influência do contra-íon na capacidade de adsorção

Analizando os resultados da TAB. 18 observou-se que a capacidade de adsorção da ZLMS-Cl foi aproximadamente 3 vezes menor quando comparada com a ZLMS-Br.

Os contra-íons em solução aquosa estabilizam as micelas dos surfactantes iônicos pela ligação com a sua superfície e pela diminuição da repulsão eletrônica entre os grupos cabeça catiônicos. Assim, a afinidade de ligação influencia a auto-organização da micela no seio da solução (Velegol *et al.*, 2000).

O íon Cl^- hidratado é maior que o íon Br^- e, com isso, ele é menos hábil em penetrar profundamente na camada de Stern e efetivamente neutralizar o grupo cabeça catiônico da micela. Assim, Cl^- deve se ligar mais fracamente à micela do HDTMA do que Br^- . Isso resulta em um grupo cabeça altamente carregado aumentando a separação entre eles para minimizar a repulsão eletrostática, e assim, resultando em menor agregação micelar (Li e Bowman, 1997).

Os estudos prévios de adsorção, apresentados na TAB.13, mostraram que com a concentração dos surfactantes de $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$, a eficiência de remoção do AL8 sobre ZLMS-Br foi 95%, ao passo que a remoção usando ZLMS-Cl foi de 65%. Este fato mostrou a influencia do contra-íon do surfactante na adsorção do corante para essa dada concentração dos surfactantes. A adsorção foi 32% maior com o Br^- do que com o Cl^- .

Para Li e Bowman (1997), o processo foi diferente do que ocorreu para a adsorção de ânions inorgânicos sobre zeólita modificada por surfactante, onde a adsorção foi muito maior com o Cl^- do que com o Br^- , porque o mecanismo de adsorção foi a troca aniônica.

No presente caso, a adsorção do corante AL8 deve ocorrer principalmente por interação hidrofóbica envolvendo a partição das suas moléculas dentro do grupo “cauda” do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita modificada. A

agregação das micelas quando HDTMA-Br é adsorvido sobre uma superfície sólida é maior do que com HDTMA-Cl resultando em maior cobertura por bicamada e conseqüentemente, maior capacidade de adsorção do adsorbato pelo mecanismo de partição.

5.6 Mecanismo de adsorção

Os principais mecanismos envolvidos na adsorção de compostos orgânicos sobre superfícies minerais são: troca de ligante, troca entre ânion e cátion, troca catiônica, ligação de hidrogênio, interações de van der Waals e efeitos hidrofóbicos (Gu et al, 1994; Arnarson e Keil, 2000).

Os adsorventes deste estudo são formados predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa.

É proposto que múltiplos mecanismos estão envolvidos na adsorção de corantes sobre a zeólita modificada devido à grande variedade de grupos funcionais que a molécula dos corantes possui e às propriedades superficiais da zeólita.

Um grande número de ligações de hidrogênio entre o C ou N do HTDMA e os grupos aromáticos e sulfônicos do corante deve garantir a adsorção efetiva (Stefov et al., 2003). Isto ocorre porque os grupos aromáticos e sulfônicos que possuem forma planar e ligações π deslocalizadas interagem fortemente com o íon amônio da molécula do HTDMA.

O ambiente hidrofóbico existe sobre a superfície da zeólita mesmo quando há uma cobertura incompleta do HTDMA (Li e Bowman, 1997). Efeitos hidrofóbicos envolvem as porções apolares da matéria orgânica que interagem desfavoravelmente com a água e são expelidas da solução para a superfície do sólido, a qual relaxa a estrutura da água imposta ao redor dessas porções resultando em um favorável ganho na entropia do sistema (Tipping, 1990). Ocorre a partição das moléculas do corante dentro do grupo “cauda” hidrofóbico da molécula do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita modificada, seja na forma monocamada ou bicamada.

5.7 Estudos com zeólitas de cinzas pesada

5.7.1 Adsorção do AL8 sobre zeólitas de cinzas pesada modificada com surfactante (ZPMS)

Ensaio prévios com zeólita de cinzas pesada modificada com surfactante HDTMA-Br $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ (2 vezes > CMC) foram realizados para avaliar a remoção do ácido laranja 8 de solução aquosa.

Na TAB.21 mostra duas concentrações distintas do AL8, sendo 10 e 25 mg L^{-1} sobre a zeólita pesada modificada com surfactante e sobre a zeólita pesada não modificada (ZPNM) . Uma eficiência de remoção de ~ 72% foi obtida para a ZPMS e a remoção não foi efetiva (< 28%) para a ZPNM.

TABELA 21 - Remoção do AL8 sobre ZPMS e ZPNM

	Concentração (mg L^{-1})	% Remoção
ZPNM	10	27,48
	25	22,94
ZPMS	10	72,24
	25	71,75

5.7.2 Estudos cinéticos da adsorção do AL8 sobre ZPMS

5.7.2.1 Influência do tempo de agitação

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do AL8 pela ZPMS foi investigado (FIG.44). O tempo de equilíbrio foi de 120 min. O mesmo comportamento da cinética do processo de adsorção do AL8 sobre ZMSL-Br (descrito no item 5.3.2.2) foi observado usando-se ZPMS como material adsorvente.

FIGURA 44 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do AL8 sobre a capacidade de adsorção da ZPMS ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

5.7.2.2 Modelagem cinética

Neste estudo, utilizaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e de difusão externa.

A FIG. 45 mostra os ajustes dos resultados do processo de adsorção do AL8 sobre a ZPMS aos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

FIGURA 45 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem do AL8 sobre ZPMS

Na TAB.22 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas ajustadas para os sistemas de adsorção do corante AL8 pela ZPMS.

TABELA 22 - Parâmetros cinéticos para remoção do AL8 sobre ZPMS

[AL8] mg L ⁻¹	pseudo-primeira-ordem				
	K ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₁	
10	7,99x10 ⁻³	0,0346	0,325	0,607	
25	868x10 ⁻³	0,137	0,762	0,377	
50	16,3x10 ⁻³	0,288	1,04	0,839	
	pseudo-segunda-ordem				
	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₂
10	1,99	2,29x10 ⁻¹	0,334	0,325	0,999
25	2,89x10 ⁻¹	2,00x10 ⁻¹	0,833	0,762	0,997
50	2,28x10 ⁻¹	2,52x10 ⁻¹	1,05	1,04	0,999

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

A avaliação quantitativa entre os modelos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R). Os valores de R₂ foram maiores que aqueles de R₁ confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-

ordem para o sistema AL8/ZPMS. O melhor ajuste ao mecanismo foi também confirmado pela comparação dos valores de q_e determinados experimentalmente ($q_{e \text{ exp}}$) com os valores de q_e calculados ($q_{e \text{ calc}}$) pelos modelos (TAB.22).

Na FIG. 46 são apresentadas as curvas de $\ln C_t/C_o$ (sendo C_t e C_o as concentrações no tempo t e inicial do corante) em função do tempo; as quais permitem determinar o valor dos parâmetros cinéticos para a difusão externa.

FIGURA 46 - Curvas para a adsorção dos corantes AL8 sobre a ZPMS-Br de acordo com o modelo da difusão externa.

Na TAB.23 estão apresentados os valores determinados para os sistemas AL8/ ZPMS-Br para a constante β .

TABELA 23 - Parâmetros cinéticos para o sistema AL8/ZPMS-Br pela difusão externa

DIFUSÃO EXTERNA ZPMS-Br	
AL8 (mg L ⁻¹)	β (m s ⁻¹)
10	$1,81 \times 10^{-9}$
25	$1,20 \times 10^{-9}$
50	$1,47 \times 10^{-9}$

O mesmo comportamento para difusão externa discutido para o sistema AL8/ZLMS-Cl (item 5.3.3) foi observado para o sistema AL8/ZPMS-Br.

5.8 Isotermas de adsorção

A FIG.47 mostra as isotermas de adsorção do corante AL8 no adsorvente ZPMS, nas quais são apresentados os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. A isoterma experimental de adsorção do AL8 sobre as zeólitas modificadas é apresentada também para comparação (FIG.48).

FIGURA 47 - Isotherma de adsorção do AL8 sobre ZPMS ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; t agitação = 120 min)

FIGURA 48 - Isotherma experimental de adsorção do AL8 sobre ZPMS-Br ($\text{pH}=5$; $T=25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$)

De acordo com os modelos de isoterma propostos por Giles et al. (1974), a isoterma pode ser classificada como de Tipo L2, indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação do adsorvente.

Os parâmetros das isotermas foram determinados para os sistemas AL8/ZPMS usando-se as equações linearizadas e não linearizadas das isotermas. As curvas linearizadas de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R da ZPMS-Br encontram-se no APÊNDICE B e os respectivos parâmetros obtidos por regressão linear e não linear são apresentados na TAB.24.

TABELA 24 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para AL8 sobre ZPMS nos ajustes linear e não linear

Langmuir	LINEAR	NÃO LINEAR
Q_0 (mg g ⁻¹)	1,15	1,26
b (L mg ⁻¹)	0,306	0,189
R	0,990	-
Freundlich		
K_f [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	0,362	0,470
n	3,40	4,58
R	0,842	-
Temkin		
K_t (L g ⁻¹)	3,56	3,56
B_t	0,218	0,218
b_t (kJ mol ⁻¹)	11,4	11,4
R	0,863	-
D-R		
β (mol ² J ⁻²)	$2,45 \times 10^{-9}$	$1,86 \times 10^{-9}$
K_{dr} (mol g ⁻¹)	$1,04 \times 10^{-5}$	$0,755 \times 10^{-5}$
E (kJ mol ⁻¹)	14,3	16,4
R	0,861	-

A capacidade máxima de adsorção, segundo Langmuir, do corante AL8 sobre a zeólita de cinzas leve ZLMS-Br foi maior do que sobre a zeólita de cinzas pesada ZPMS-Br (TAB. 18 e TAB. 23). Esse fato pode ser atribuído ao tamanho das partículas dos adsorventes conforme explicação no item 5.2.6.

Fungaro e Silva (2002) utilizaram zeólitas sintetizadas com o mesmo tipo de cinzas de carvão, mas com tamanhos da partícula diferentes, na adsorção de

metais pesados em água. As zeólitas de cinzas com partículas mais finas ($\leq 0,15$ mm) adsorveram mais do que aquelas com partículas mais grossas, devido ao aumento da área superficial externa. O comportamento fora desse padrão foi atribuído à heterogeneidade do material que ainda é observado na zeólita mesmo após tratamento químico.

Para este adsorvente também foram analisadas as 6 estimativas de desvio dos parâmetros dos modelos de isoterma comparando os ajustes lineares e não lineares. A TAB.25 mostra os valores das estimativas de desvio e os coeficientes de correlação para cada isoterma do sistema AL8/ZPMS.

TABELA 25 - Estimativa de desvio dos modelos de isoterma de adsorção do AL8 sobre ZPMS

Regressão	Modelos	ARED	SSE	MPSED	HYBRID	SAE	X ²	R ²
Linear	Langmuir	17,1	0,143	28,1	22,8	0,898	0,188	0,994
	Freundlich	18,7	0,264	35,1	25,0	1,22	0,302	0,842
	Temkin	17,4	0,169	24,2	23,2	1,04	0,208	0,863
	D-R	17,2	0,235	23,2	22,9	1,13	0,272	0,861
Não linear	Langmuir	12,7	0,106	19,4	16,9	0,745	0,136	-
	Freundlich	21,7	0,218	31,0	28,9	1,23	0,271	-
	Temkin	17,4	0,169	24,2	23,2	1,04	0,208	-
	D-R	20,1	0,198	27,5	26,9	1,19	0,250	-

Os valores apresentados pela regressão linear mostraram altos valores de correlação ($R^2 \geq 0,84$) para as isotermas no sistema AL8/ZPMS-Br, sendo o valor de Langmuir maior quando comparado com os outros modelos. E os valores mais baixos das funções de erro também foram observados para este modelo tanto no ajuste linear quanto no ajuste não-linear.

5.9 Comparação dos adsorventes com os dados da literatura

A TAB. 26 compara as capacidades máximas de adsorção do AL8 sobre vários adsorventes encontradas na literatura com os adsorventes sintetizados neste estudo.

TABELA 26 - Comparação da capacidade de adsorção máxima do AL8 em vários adsorventes

ADSORVENTE	CONDIÇÕES	Q_0 (mg g ⁻¹)	REFERÊNCIA
Clinoptilolita modificada	25 - 200 mg L ⁻¹ Tagit = 20 min (30 °C)	44,0	Karadag, 2007
Carvão da casca de sementes de manga	50 - 2000 mg L ⁻¹ Tagit = 24 h (25 °C)	15,2	Dávila-Jiménez et al., 2009
Carvão ativado de sementes de goiaba	50 - 3000 mg L ⁻¹ Tagit = 24 h (20 °C)	1,00	Elizalde-González e García-Díaz, 2010
Nanoesferas ocas de carvão mesoporo	7 - 40 mg L ⁻¹ Tagit = 90 min (30 °C)	456,6	Konicki et al., 2013
Zeólitas leves de cinza de carvão	1 a 4 mg L ⁻¹ Tagit = 360 min (25 °C)	0,20	Bertolini, 2013
Zeólitas leves de cinza de carvão modificadas com brometo	11 a 253 mg L ⁻¹ Tagit = 90 min (25 °C)	5,29	Bertolini, 2013
Zeólitas pesadas modificadas de cinza de carvão	1 a 9 mg L ⁻¹ Tagit = 240 min (25 °C)	0,52	Bertolini, 2013
ZPMS-Br	10 a 117 mg L ⁻¹ Tagit = 120 min (25 °C)	1,15	Este estudo
ZLMS-Br	25 a 282 mg L ⁻¹ Tagit = 40 min (25 °C)	4,67	Este estudo
ZLMS-CI	10 a 96 mg L ⁻¹ Tagit = 60 min (25 °C)	1,48	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.

Os valores apresentados (TAB. 26) expressam que os presentes adsorventes (ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br) possuem valores máximos de adsorção comparáveis com os valores reportados em alguns casos. Contudo, o presente estudo é conduzido para encontrar a aplicabilidade técnica dos adsorventes de baixo custo para o tratamento do AL8.

O valor mais alto de Q_0 (456,6 mg g⁻¹) pode ser explicado devido às características do material adsorvente, tais como, o volume maior dos poros e à sua elevada área superficial específica.

Comparando estes estudos com os da literatura Bertolini (2013), podemos observar que a capacidade máxima de adsorção das zeólitas leves oriunda da Usina de Jorge Lacerda modificadas com o surfactante brometo foi 1,13 vezes maior quando comparada com a zeólita leve modificada (ZLMS-Br) proveniente da Usina Termelétrica de Figueira.

Os valores apresentados na TAB.26 revelam que a capacidade máxima de adsorção da zeólita pesada modificada com o surfactante brometo (ZPMS-Br) foi 2 vezes maior quando comparada com a ZMSP oriunda da Usina de Jorge Lacerda. Além disso, a ZPMS-Br apresentou remoção em concentrações mais altas do AL8 em um tempo de equilíbrio menor, assim a ZPMS-Br se mostrou um adsorvente mais eficiente.

Com base na capacidade de troca catiônica externa (CTCE) observou-se que na TAB 6 (item 5.2.1) que a zeólita pesada não modificada obteve um valor de 0,243 (meq g⁻¹) em comparação com a ZMSP(Jorge Lacerda) que apresentou um valor 0,137 (meq g⁻¹). Este resultado pode explicar a maior remoção do AL8 pela zeólita com a cinza de Figueiras.

5.10 Energia Livre de Adsorção

A isoterma de adsorção é uma ferramenta útil para a avaliação e interpretação da energia livre de adsorção, ΔG°_{ads} , também conhecida como energia livre de Gibbs (kJ mol⁻¹). A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo, e um valor negativo maior deste parâmetro reflete uma adsorção mais energeticamente favorável.

Na TAB. 27 são apresentados os valores de ΔG° calculados para os sistemas de adsorção corante/adsorvente.

TABELA 27 – Energia livre de Gibbs para os sistemas corante/adsorvente

CORANTE	ADSORVENTES	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
AL8	ZLMS-Br	- 26,4 kJ mol ⁻¹
	ZLMS-Cl	- 26,3 kJ mol ⁻¹
	ZPMS-Br	- 28,7 kJ mol ⁻¹

De acordo com a TAB. 27 os valores calculados de ΔG° foram negativos, indicando que a natureza do processo de adsorção para todos os sistemas é espontânea.

Bertolini (2013) avaliou o processo de adsorção do corante ácido laranja 8 sobre zeólita de cinzas de carvão leve e pesada modificadas. A variação da energia livre de Gibbs foi calculada utilizando os valores das constantes de Langmuir e os valores encontrados também foram negativos, semelhante ao que ocorreu com o AL8 nos materiais adsorventes sintetizados neste estudo.

5.11. Ensaios de adsorção em leito fixo utilizando ZLMS

O desempenho de uma coluna de adsorção é descrito por meio das curvas de ruptura ou “breakthrough curve”. As curvas foram avaliadas segundo a influência da concentração inicial do adsorbato, da vazão de alimentação e da altura do leito adsorvente.

5.11.1. Efeito da concentração inicial do Ácido Laranja 8

Para avaliar o efeito da variação da concentração de entrada do AL8 de 20 a 30 mg L⁻¹ utilizou-se uma mesma altura do leito de adsorvente de 5,5 cm e a uma mesma vazão de 5,3 mL min⁻¹ como é mostrado pela curva de ruptura na FIG.49.

FIGURA 49 - Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br em diferentes concentrações de entrada. Condições do Sistema: $C_0 = 20\text{-}30 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial 5,0; altura do leito 5,5 cm; temperatura de $25^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$; vazão $5,3 \text{ mL min}^{-1}$.

Os parâmetros operacionais e a capacidade de adsorção do leito estão apresentados na TAB.28.

TABELA 28 - Condições utilizadas para avaliar o efeito da concentração inicial do ácido laranja 8

C_0 (mg L^{-1})	V (mL min^{-1})	t_R (min)	t_s (min)	V_r (mL)	V_s (mL)	Q_T (mg g^{-1})	%R
20	5,3	70	152	393	806	4,90	60,8
25		52	93	311	521	4,02	65,2
30		56	86	302	458	5,27	77,1

V: vazão de alimentação; t_R : tempo de ruptura (quando $C_t = 5\%$ de C_0); t_s : tempo de saturação do leito, adotado como $C/C_0 = 0,9$; V_r : volume tratado até o ponto de ruptura; V_s : volume tratado até o ponto de saturação; Q_T : capacidade total de adsorção; %R: porcentagem de remoção.

O ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 10% da solução inicial, ou seja, é o tempo para o qual a concentração do efluente é de $0,1 C_0$. O tempo de saturação é o tempo para o qual a concentração do efluente é de $0,9 C_0$ (Kundu e Gupta, 2007).

Como podemos observar na TAB.28, com o aumento da concentração inicial do AL8, o volume de efluente tratado até o tempo de ruptura e de saturação diminuíram. Isso ocorre devido ao fato de que uma alta concentração do adsorbato facilmente satura o leito da coluna, diminuindo assim o tempo de ruptura (Kundu e Gupta, 2007).

Com a menor concentração do AL8, a curva de ruptura ocorreu de forma mais lenta (TAB.28). À medida que a concentração do afluente aumentou, curvas de ruptura mais íngremes foram obtidas (FIG.49). Isto pode ser explicado pelo fato de que um gradiente de concentração mais baixo causou um transporte mais lento, devido a uma diminuição do coeficiente de difusão ou do coeficiente de transferência de massa (Ahmad e Hameed, 2010).

Estes resultados suportam a conclusão de que a concentração inicial da solução afeta a taxa de saturação do adsorvente e o tempo de ruptura. Isto pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da concentração, mais sítios de adsorção são “abordados” pelas moléculas de AL8 e rapidamente ocorre a saturação (Han *et al.*, 2006).

A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração de entrada. Quanto maior a concentração, maior a carga da solução, aumentando assim a transferência de massa (transferência de soluto da fase líquida para a fase sólida) e a força motriz (diferença entre a concentração de soluto na fase sólida e a concentração de soluto na fase líquida) (Goud *et al.*, 2005).

Como se pode verificar pela TAB.28, a solução de maior concentração, 30 mg L⁻¹, apresenta uma maior capacidade de adsorção.

5.11.1.2 Efeito da vazão

Para estudar o efeito da vazão na adsorção do AL8, mantiveram-se constantes a concentração da solução do AL8 25 mg L⁻¹ e a altura do leito de 5,5 cm. Três ensaios com diferentes vazões 4, 5,2 e 5,3 mL min⁻¹ foram realizados, e os seguintes tempos de ruptura foram alcançados 82, 69, 52 min, respectivamente. As curvas de ruptura experimentais estão apresentadas na FIG. 50 e os parâmetros obtidos estão descritos na TAB.29.

FIGURA 50 - Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZLMS em diferentes vazões. Condições do Sistema: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial 5,0; altura do leito 5,5 cm; temperatura de $25^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$; 4 - $5,3 \text{ mL min}^{-1}$

TABELA 29 - Condições utilizadas para avaliar o efeito da vazão

C_0 (mg L^{-1})	V (mL min^{-1})	t_R (min)	t_s (min)	V_r (mL)	V_s (mL)	Q_T (mg g^{-1})	%R
25	4	82	145	326	573	4,89	67,5
	5,2	69	116	379	606	5,30	70,2
	5,3	52	93	311	521	4,02	65,2

V: vazão de alimentação; t_R : tempo de ruptura (quando $C_t = 10\%$ de C_0); t_s : tempo de saturação do leito, adotado como C/C_0 : 0,9; V_r : volume tratado até o ponto de ruptura; V_s : volume tratado até o ponto de saturação; Q_T : capacidade total de adsorção; %R: porcentagem de remoção; Altura do leito = 5,5 cm.

Observou-se que a curva de ruptura tornou-se mais íngreme conforme aumentou a vazão de alimentação, ocasionando um decréscimo no tempo de ruptura e no tempo de saturação da coluna. O volume de efluente tratado até o tempo de ruptura e até o tempo de saturação também diminuiu com o aumento da vazão. Este comportamento pode ser atribuído ao menor tempo de residência do fluido no leito, o que desfavorece o contato do corante com as partículas do

material zeolítico e aumenta a dispersão axial (Padmesh *et al.*, 2005; Aksu, *et al.*, 2007).

O tempo correspondente à saturação do adsorvente aumenta significativamente com a diminuição da vazão. Pois, quanto menor a vazão, maior o tempo de contato entre o AL8 e a ZLMS (TAB.29).

No presente caso, o desempenho das colunas foi próximo para as três vazões, conforme os valores de Q_T mostrados na TAB.29, isso possivelmente ocorreu porque a zeólita possui um pó muito fino, há uma compactação do leito com o tempo de operação e uma limitação da variação da vazão causada pela bomba peristáltica.

5.11.1.3 Efeito da altura do leito de ZLMS-Br

A FIG.51 mostra a curva de ruptura obtida por adsorção do AL8 pela ZLMS para diferentes alturas de leito de 5,5, 6,5 e 7,5 cm (massa de zeólita de 2, 2,25, e 2,5 g, respectivamente), a uma taxa de fluxo constante de $5,3 \text{ mL min}^{-1}$ e uma concentração de entrada de 25 mg L^{-1} . A TAB. 30 apresenta os dados obtidos pela curva de ruptura.

FIGURA 51 - Curva de ruptura para a adsorção do AL8 sobre ZLMS em diferentes alturas do leito. Condições do Sistema: $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial 5,0; altura do leito 5,5 - 7,5 cm; temperatura de $25^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$; $5,3 \text{ mL min}^{-1}$

TABELA 30 - Condições utilizadas para avaliar o efeito da altura do leito

C_0 (mg L^{-1})	Altura do leito (cm)	t_R (min)	t_s (min)	V_r (mL)	V_s (mL)	Q_T (mg g^{-1})	%R
25	5,5	52	93	311	521	4,02	65,2
	6,5	70	115	376	609	5,00	73,8
	7,5	84	125	462	674	4,87	73,5

V: vazão de alimentação; t_R : tempo de ruptura (quando $C_t = 5\%$ de C_0); t_s : tempo de saturação do leito, adotado como $C/C_0: 0,9$; V_r : volume tratado até o ponto de ruptura; V_s : volume tratado até o ponto de saturação; Q_T : capacidade total de adsorção; %R: porcentagem de remoção.

O tempo de ruptura para as alturas 5,5, 6,5 e 7,5 cm foram 52, 70, 84 min, respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram que o volume de efluente tratado aumentou com o aumento da altura do leito (TAB.30). Além disso, o tempo de ruptura aumentou e a inclinação da curva de ruptura diminuiu (FIG. 51). Este fato ocorreu porque com o acréscimo da massa de adsorvente na coluna, o AL8 tem tempo suficiente para difundir em toda a zeólita modificada.

Com relação ao tempo de saturação e ao valor de Q_T , podemos observar que houve uma tendência em aumentar com o aumento da altura do leito, devido ao maior número de sítios ativos disponíveis proveniente do aumento da massa do adsorvente.

5.11.2 Avaliação da capacidade total de remoção do AL8 na coluna de leito fixo

Os valores da capacidade total de remoção do AL8 obtidos com os diferentes parâmetros de operação da coluna estão apresentados na TAB.31. Pode-se observar que a maior capacidade total de remoção do corante de $\sim 5,3 \text{ mg g}^{-1}$ foi alcançada com as colunas 3 e 8. Porém, nas condições da coluna 3, obteve-se uma porcentagem de remoção do AL8 mais alta (77%) quando comparada a coluna 8, conforme mostra a TAB.31. Portanto, a coluna com maior eficiência de remoção do AL8 de solução aquosa, nas condições do presente estudo, apresentou os seguintes parâmetros de entrada: concentração de corante de 30 mg L^{-1} , altura do leito de 5,5 cm e uma vazão de alimentação de $5,3 \text{ mL min}^{-1}$.

TABELA 31 - Parâmetros da coluna obtidos com diferentes concentrações de entrada do AL8, altura do leito e vazão

Colunas	[AL8] (mg L^{-1})	Altura do leito (cm)	Vazão (mL min^{-1})	Q_T (mg g^{-1})
1	20	5,5	5,3	4,90
2	25	5,5	5,3	4,02
3	30	5,5	5,3	5,27
4	25	5,5	5,3	4,02
5	25	6,5	5,3	5,00
6	25	7,5	5,3	4,87
7	25	5,5	4	4,89
8	25	5,5	5,2	5,30
9	25	5,5	5,3	4,02

5.12 Dinâmica dos modelos de adsorção

5.12.1 Modelo de Adam's-Bohart

Os parâmetros obtidos para a modelo de Adam's-Bohart aplicados às curvas de ruptura experimentais encontram-se resumidos na TAB.32. A constante cinética (K_{AB}), a capacidade de adsorção (N_o) e os coeficientes de correlação (R^2) foram obtidos pela regressão linear utilizando a equação 14.

Como é possível verificar pelas FIG. 52, o modelo de Adam's-Bohart apenas se ajusta a parte inicial das curvas, pois de acordo com a modelagem concebida pelos autores, a equação matemática descreve o sistema de adsorção quando as concentrações relativas do corante são baixas ($C_t/C_o < 0,15$).

TABELA 32 - Parâmetros determinados pelo modelo de Adam's-Bohart

C_o (mg L ⁻¹)	Vazão (mL min ⁻¹)	Altura do leito (cm)	K_{AB} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)x10 ⁻³	N_o (mg L ⁻¹)	R^2	χ^2
20	5,3	5,5	2,19	3229,71	0,842	3,07
25	5,3	5,5	2,92	2590,72	0,809	1,63
30	5,3	5,5	4,96	2980,14	0,919	1,22
25	5,3	5,5	2,92	2590,72	0,809	1,63
25	5,3	6,5	3,30	2703,74	0,890	1,57
25	5,3	7,5	3,19	2593,75	0,796	3,79
25	4	5,5	2,69	2978,50	0,898	3,64
25	5,2	5,5	3,11	3162,79	0,900	2,19
25	5,3	5,5	2,92	2590,72	0,809	1,63

FIGURA 52 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos das curvas de ruptura para adsorção do AL8 pela ZLMS em leito fixo utilizando o modelo de Adam's-Bohart. (a) Efeito da concentração, (b) Efeito da vazão e (c) Efeito da altura

Embora o modelo de Adam-Bohart forneça uma abordagem simples e abrangente para execução e avaliação de testes de adsorção-coluna, a sua validade é limitada ao conjunto de condições utilizadas (Aksu e Gonen, 2004).

Observou-se que a K_{AB} mostrou uma tendência em aumentar com o aumento da vazão, enquanto que a N_0 mostrou uma tendência em diminuir. Pois,

com o aumento da vazão o efluente passa a ter menos tempo de contato com o adsorvente e portanto a velocidade de transferência de massa aumenta (Saadi *et al.*, 2013).

Quanto a altura do leito, com o seu aumento proporcionou um aumento da área superficial, ou seja, um aumento dos sítios de adsorção e portanto a cinética mostrou também uma tendência em aumentar.

Também verificou-se um valor de N_0 anormalmente baixo para o leito de maior altura, o que novamente deve estar relacionado com o fato de também este modelo desprezar efeitos dispersivos e resistências à difusão intraparticular (Silva, 2009).

5.12.2 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos modelos geralmente mais utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção em colunas de leito fixo. O modelo relaciona a concentração adimensional (C_t/C_0) com o volume de solução tratada e o tempo de operação.

Na TAB. 33 estão listados os parâmetros obtidos pelo modelo, sendo a constante de velocidade (K_{TH}) e a capacidade máxima de adsorção (q_{TH}). A FIG. 53 apresenta os dados experimentais e os calculados pelo modelo de Thomas para os efeitos da concentração inicial, efeito da vazão e altura.

TABELA 33 - Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas

C_0 (mg L ⁻¹)	Vazão (mL min ⁻¹)	Altura do leito (cm)	K_{TH} (L min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_{TH} (mg g ⁻¹)	R^2	X^2
20	5,3	5,5	$4,05 \times 10^{-3}$	5,45	0,952	0,533
25	5,3	6,5	$5,75 \times 10^{-3}$	4,51	0,945	0,352
30	5,3	5,5	$7,66 \times 10^{-3}$	5,70	0,979	0,0880
25	5,3	5,5	$5,75 \times 10^{-3}$	4,51	0,945	0,352
25	5,3	6,5	$6,04 \times 10^{-3}$	5,25	0,982	0,185
25	5,3	7,5	$5,66 \times 10^{-3}$	5,32	0,917	0,978
25	4	5,5	$4,58 \times 10^{-3}$	5,40	0,964	0,355
25	5,2	5,5	$5,45 \times 10^{-3}$	5,82	0,972	0,298
25	5,3	5,5	$5,75 \times 10^{-3}$	4,51	0,945	0,352

FIGURA 53 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos das curvas de ruptura para adsorção do AL8 pela ZLMS em leito fixo utilizando o modelo de Thomas. (a) Efeito da concentração, (b) Efeito da vazão e (c) Efeito da altura

Na TAB.33 é mostrado que com um aumento na concentração de entrada os valores de q_{TH} diminuíram, mas os valores da cinética K_{TH} aumentaram. A razão é que a força motriz para adsorção é a diferença de concentração entre o corante sobre o adsorvente e a concentração do corante na solução (Aksu e Gonen, 2004; Ahmad e Hameed, 2010).

À medida que aumentou a quantidade de adsorvente na coluna e consequentemente a sua altura efetiva, a K_{TH} mostrou uma tendência à diminuir e o valor de q_{TH} aumentar. Resultados similares foram encontrados na literatura (Oliveira, 2009; Ahmad e Hameed, 2010).

Quando a vazão aumentou a K_{TH} aumentou, e o valor de q_{TH} diminui, porque o tempo de contato entre o AL8 e a ZLMS é menor, e assim há menos tempo para ocorrer a transferência do soluto para a superfície da ZLMS (Oliveira, 2009).

5.12.3 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo de Yoon e Nelson foi ajustado para determinar a constante de velocidade (K_{YN}) e o tempo para o leito atingir 50% de saturação (τ). Estes coeficientes foram obtidos pela regressão linear utilizando a equação 3 e seus valores estão dispostos na TAB.34.

A FIG. 54 apresenta os dados experimentais e os calculados pelo modelo de Yoon-Nelson para os efeitos da concentração inicial, vazão e altura.

TABELA 34 - Parâmetros determinados pelo modelo de Yoon-Nelson

C_o (mg L ⁻¹)	Vazão (mL min ⁻¹)	Altura do leito (cm)	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	χ^2
20	5,3	5,5	0,0810	102	0,952	0,489
25	5,3	5,5	0,143	68,4	0,945	0,379
30	5,3	5,5	0,230	71,6	0,979	0,0877
25	5,3	5,5	0,143	68,4	0,945	0,379
25	5,3	6,5	0,151	89,2	0,982	0,188
25	5,3	7,5	0,141	100	0,917	0,891
25	4,0	5,5	0,114	107	0,964	0,288
25	5,2	5,5	0,136	89,5	0,972	0,300
25	5,3	5,5	0,143	68,4	0,945	0,379

FIGURA 54 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos das curvas de ruptura para adsorção do AL8 pela ZLMS em leito fixo utilizando o modelo de Yoon-Nelson. (a) Efeito da concentração, (b) Efeito da vazão e (c) Efeito da altura

A expressão do modelo de Yoon e Nelson é matematicamente análoga à equação que representa o modelo de Thomas.

Como pode ser observado na TAB. 34, a constante K_{YN} aumentou e o tempo de τ de ruptura a 50% diminuiu com o aumento tanto da vazão, quanto da

concentração de entrada do AL8. À medida que aumentou altura do leito, os valores de τ aumentaram, enquanto os valores de K_{YN} tenderam a diminuir.

Relativamente ao parâmetro τ , a sua diminuição com o aumento da concentração pode ser atribuída ao aumento da carga da solução, ou seja, existe um maior número de moléculas do corante ácido laranja 8. Como existem mais moléculas, a superfície do adsorvente, isto é, os sítios de adsorção vão ser ocupados e desta forma a saturação ocorre rapidamente, diminuindo o tempo de serviço da coluna.

O aumento da vazão também proporcionou uma diminuição do parâmetro τ , porque com o aumento da vazão o tempo de contato do AL8 com a ZLMS fica reduzido. Pelo contrário, com o aumento da altura do leito, o tempo de contato entre o soluto e o adsorvente aumenta. Assim, a transferência de soluto entre a fase líquida e sólida dá-se lentamente, aumentando o tempo de serviço da coluna e a sua eficiência.

Resultados similares foram encontrados na literatura (Oliveira, 2009; Ahmad e Hameed, 2010).

5.12.4 Comparação entre os modelos empregados para predizer os dados experimentais

Os dados experimentais foram aplicados aos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Adam's-Bohart. Estes diferem nas aproximações utilizadas para desenvolver cada modelo.

Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson mostraram valores de R^2 idênticos o que ocorreu devido às equações destes modelos serem matematicamente análogas. Já para o X^2 , a diferença entre os valores não foi significativa indicando que ambos os modelos se ajustaram aos dados experimentais.

O modelo de Adam's-Bohart apresentou valores altos do R^2 entre 0,8 a 0,9, porém os valores de X^2 também eram altos quando comparados com os outros modelos. Assim, o modelo de Adam's Bohart não conseguiu descrever os dados experimentais com precisão, principalmente a parte superior da curva após o ponto de ruptura.

5.13 Leito fixo utilizando zeólita pesada modificada (ZPMS)

Experimentos em coluna de leito fixo usando ZPMS na remoção do corante AL8 foram realizados nas seguintes condições: (a) concentração de entrada do corante de 30 mg L^{-1} , altura da coluna de 5,5 cm; b) concentração de entrada do corante de 25 mg L^{-1} ; altura da coluna de 7,5 cm.

Observou-se, nas duas condições de ensaio, que o afluente passava muito rapidamente pela coluna e, portanto, não havia tempo hábil para o corante AL8 interagir com a zeólita. Sendo assim, a remoção de cor não ocorreu. Este fato ocorreu possivelmente porque a zeólita pesada apresenta partículas com granulometria maior quando comparada com a zeólita leve, como mostrado no estudo de distribuição granulométrica.

5.14 Estudos com o efluente simulado utilizando ZLMS em coluna de leito fixo

Na TAB.35 estão apresentados as condições operacionais utilizadas no tratamento do efluente simulado (ES) e do efluente simulado com pH ajustado (ES_{pH}) com ZLMS utilizando coluna de leito fixo. A partir das curvas de ruptura (FIG.55) obtiveram-se os parâmetros mostrados na TAB.36.

TABELA 35 - Condições operacionais do processo de adsorção em coluna de leito fixo com ZLMS

Amostras	V (mL min^{-1})	M (g)	H (cm)
ES	5,29	1,0	3,0
ES_{pH}	5,2	1,5	4,4

(*)V:vazão de alimentação média; M = massa de zeólita ; H= altura do leito

FIGURA 55 - Gráficos das curvas de ruptura: (a) efluente simulado e (b) efluente simulado com o pH ajustado

TABELA 36 - Resultados encontrados nos experimentos de adsorção em coluna de leito fixo com ZLMS

Amostras	t_r (min)	t_s (min)	V_r (mL)	V_s (mL)	pH _b	%R
ES	34	124	198	677	13	88,1
ES _{pH}	49	150	256	785	6	92,5

t_r = tempo de ruptura ($C_e/C_i \sim 0,1$); t_s : tempo de saturação do leito; V_r = volume tratado até o ponto de ruptura; V_s = volume tratado até o ponto de saturação; pH_b = pH no ponto de ruptura.

A eficiência de remoção de cor foi determinada usando-se a absorbância máxima da alíquota coletada no tempo de ruptura, porque essa condição corresponde ao ponto a partir do qual as espécies de interesse não são mais retidas no material adsorvente.

Pode ser observado na TAB. 36 que não houve uma diferença significativa na eficiência de remoção de cor para o efluente simulado e o efluente simulado com pH ajustado, apresentando um valor de aproximadamente 90% para ambas amostras. Na FIG.56 e FIG.57 é mostrado o efluente simulado e alíquotas coletadas após a adsorção em coluna de leito fixo.

FIGURA 56 - Efluente simulado

FIGURA 57 - Alíquotas do efluente simulado coletadas após a adsorção em leito fixo

Nos ensaios de adsorção, utilizou-se uma altura de ZLMS de 3 cm para o ES e 4,4 cm para o ES_{pH}. Como era esperado, um acréscimo da altura do leito (maior quantidade de massa de adsorvente) causou um aumento do ponto de ruptura, do tempo de saturação do leito, do volume tratado até o ponto de ruptura e do volume tratado até o ponto de saturação. Isso justifica também a remoção de cor um pouco mais alta obtida para o ES_{pH} devido ao maior tempo de contato do efluente com os sítios disponíveis do adsorvente.

Uma remoção maior que 50% foi observada até o volume de 272 mL para ES e 426 mL para o ES_{pH}.

A legislação ambiental vigente no país de acordo com o CONAMA, em sua Resolução No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 e 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, estabelece que não é permitida a presença em corpos de água das classes

1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas. Por isso, o tratamento utilizando ZLMS foi efetivo removendo 100% da cor até o ponto de ruptura e tornou-o apropriado para o descarte em corpos hídricos.

Ademais, os resultados obtidos mostraram que o volume de efluente tratado até o ponto de ruptura e até a saturação do leito aumentaram com o aumento da altura do leito (TAB. 35 e 36). Este fato ocorreu porque com o acréscimo da massa de adsorvente na coluna, o efluente simulado teve tempo suficiente para difundir em toda a zeólita modificada.

Os pHs dos efluentes obtidos no tempo de ruptura do processo de leito fixo foram determinados (TAB.36). Seguindo ainda esta Resolução que determina que efluentes em condições de lançamentos em corpos de água receptores devem apresentar valores de pH entre 5 e 9. Sendo assim, o efluente original só poderá ser lançado diretamente nos corpos receptores após a devida correção de pH.

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

A avaliação da toxicidade aguda foi empregada neste estudo para simular o efeito do corante AL8 sobre organismos quando lançado ao ambiente aquático pela liberação de efluentes industriais. Desta forma, os organismos foram expostos à amostras com o efluente bruto (ácido laranja 8) e após tratamento com zeólita de cinza de carvão modificada por surfactante, com a finalidade de avaliar o potencial tóxico do efluente em conjunto com a eficiência de remoção da cor causada pelo tratamento.

Os ensaios descritos abaixo foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 4.11.4.

5.15.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante bruto e após tratamento com a zeólita leve modificada (ZLMS-Br)

Os valores de toxicidade aguda determinados para a solução aquosa do corante AL8 e após tratamento com a zeólita modificada estão apresentados na TAB.37. Para a determinação dos resultados dos ensaios de toxicidade foi realizada a leitura do número de organismos imóveis, e o cálculo foi expresso

pela CE_{50} (concentração efetiva mediana que induz efeito em 50% dos organismos expostos).

O pH das amostras foram ajustados (~7,5), pois o pH adequado para *Daphnia similis*, de acordo com a norma ABNT 12713: 2004 está entre 7,0 a 7,6. O pH inicial da amostra bruta e tratada correspondiam aos valores 6 e 8,5, aproximadamente

Nos APÊNDICES C e D estão os valores da CE_{50} de cada ensaio realizado para cada amostra e todos os valores dos parâmetros físico-químicos (pH e OD), sendo que estes estão de acordo com os critérios de aceitabilidade do ensaio para *Daphnia similis*.

TABELA 37 - Ensaio de toxicidade aguda com amostra do corante bruto e após tratamento com a zeólita modificada

AMOSTRA BRUTA: Corante AL8 (30 mg L⁻¹)			
Não tóxica			
AMOSTRA: tratada com zeólita leve modificada com o ajuste do pH			
Ensaio	1	2	3
CE_{50} (%)	79,37 (62,59 - 100,65)	73,84 (67,75 - 80,48)	76,60 (66,69-87,98)
Média (%)	76,60		
Desvio padrão	2,77		
Coeficiente de variação (%)	3,61		

Os resultados demonstraram que as amostras do corante AL8 bruto não apresentaram efeito tóxico para *Daphnia similis* até a concentração de 30 mg L⁻¹.

Não foram encontrados dados na literatura sobre a ecotoxicidade do corante AL8.

Já com a amostra tratada com ZLMS-Br, os resultados mostraram efeito tóxico observado pelo valor da média da CE_{50} igual a 76,6 %. Este efeito tóxico

possivelmente pode ser atribuído em decorrência do uso do surfactante utilizado para a modificação da zeólita.

A literatura relata que o surfactante é desorvido da superfície da zeólita modificada pela água e, quanto maior é concentração do surfactante usada na modificação da zeólita, maior é a concentração desorvida (Diaz-Nava et al., 2008).

Efeitos deletérios causados por surfactantes foram encontrados para *Daphnia magna*. Segundo Sandback et al. (2000), daphnias são particularmente sensíveis à tensoativos catiônicos, como é o caso do brometo de hexadeciltrimetilamônio utilizado neste trabalho. Estes pesquisadores observaram efeito tóxico (CE_{50}) no valor de $0,00016 \text{ mmol L}^{-1}$ para *Daphnia magna*. Outros resultados semelhantes também foram encontrados na literatura (Makr e Solbé, 1998; Garcia et al., 2001).

Com relação ao uso da zeólita não modificada da mesma Termoelétrica (Figueira -PR), os estudos relatam que esta não apresentou efeito tóxico quando expostas aos organismos teste *Daphnia similis* (Magdalena, C.P., 2010).

A eficiência de remoção da solução do corante AL8 na concentração de 30 mg L^{-1} pela ZLMS até o ponto de ruptura foi de 100%. Assim, o tratamento usando a zeólita modificada removeu a cor, que é uma característica física causadora de impacto aos ambientes aquáticos, mas apresentou toxicidade do efluente após tratamento com zeólita modificada com surfactante mesmo com ajuste de pH. É importante ressaltar que o pH permitido para descarte de efluente em corpos d'água está entre 5-9 (Resolução CONAMA Nº357/2005) devendo ser ajustado.

A redução da poluição das águas é de fundamental importância e torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que contribuam no sentido de preservar e mitigar os diversos impactos.

Os ensaios ecotoxicológicos têm sido bastante utilizados no monitoramento da qualidade das águas. Neste sentido, o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos, no Estado de São Paulo, está diretamente relacionado com a capacidade assimilativa do corpo hídrico receptor, isto é, no balanço de massa de vazões (do rio e do efluente) (Bertoletti e Zagatto, 2008).

Como foi observado, o efluente contaminado com corante após o tratamento com ZLMS apresentou CE_{50} de 76,6%, ou seja, pode ser considerado pouco tóxico. Assim, os possíveis destinos do efluente tratado são: ser descartado em corpos d'água Classe IV (segundo CONAMA 357); ser descartado em corpo hídrico receptor onde haja condições de vazão para diluição adequada e, ser usado como água de reuso não potável para fins industriais.

No Brasil, a resolução 54 de 2005 do CNRH (Conselho Nacional de Recursos Hídricos) estabelece modalidades, diretrizes e critérios para a prática de reuso de água para fins não potáveis. Esse reaproveitamento reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade menos nobre. A reutilização de água não potável com fins industriais pode ser aplicada em: processos, atividades e operações industriais, abatimento de poeiras e limpezas no geral.

Os resultados de toxicidade obtidos neste estudo demonstraram a importância dessa avaliação e, sobretudo, a necessidade de empregar estudos posteriores com mais de um organismo aquático para avaliação de efluentes antes e após a aplicação de diferentes tecnologias de tratamento.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram sintetizados e caracterizados materiais zeolíticos e zeolíticos modificados a partir de cinzas leves e cinzas pesadas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira como matéria prima. A aplicação da zeólita leve modificada com o brometo (ZLMS-Br), zeólita leve modificada com o cloreto (ZLMS-Cl) e a zeólita pesada modificada com o brometo (ZPMS-Br) como materiais adsorventes no tratamento de efluente aquoso contendo o corante ácido laranja 8 (AL8) utilizando leito móvel e leito fixo foi avaliada. Além disso, uma avaliação ecotoxicológica da amostra bruta (AL8) e da amostra tratada com ZLMS-Br foi realizada. As principais conclusões a partir dos resultados obtidos foram as seguintes:

- ✓ A análise química das zeólitas e das zeólitas modificadas mostrou a predominância dos compostos sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido férrico (Fe_2O_3) em sua composição. A presença do brometo e cloreto nos adsorventes modificados foi detectada.
- ✓ Após o tratamento hidrotérmico alcalino das cinzas leves e pesadas de carvão formou-se uma fase zeolítica, a hidroxissodalita
- ✓ A formação de uma bicamada incompleta do surfactante sobre a superfície dos materiais modificados provenientes das duas cinzas foi confirmada por meio da propriedade ponto de carga zero.
- ✓ A adsorção do corante AL8 deve ocorrer principalmente por interação hidrofóbica envolvendo a partição das suas moléculas dentro do grupo “cauda” do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita modificada.

- ✓ Estudos cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção do Ácido Laranja 8 sobre as zeólitas ZLMS-Br, ZLMS-Cl e ZPMS-Br foi de 40, 60 e 120 min, respectivamente.
- ✓ O mecanismo de pseudo-segunda-ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais da cinética do processo de adsorção para todos os adsorventes.
- ✓ Os modelos de isoterma linear e não linear que se ajustaram melhor aos dados experimentais foram: Dubinin-Radushkevich para o sistema AL8/ZLMS-Br, Freundlich para AL8/ZLMS-Cl e Langmuir para AL8/ZPMS.
- ✓ As capacidades máximas de adsorção dos adsorventes foram $4,67 \text{ mg g}^{-1}$ para ZLMS-Br e $1,48 \text{ mg g}^{-1}$ e ZLMS-Cl. A eficiência de remoção do AL8 sobre ZLMS-Br foi 95%, ao passo que a remoção usando ZLMS-Cl foi de 65%. As diferenças na eficiência de adsorção observadas estão relacionadas ao efeito do contra-íon presente no surfactante empregado na modificação da zeólita.
- ✓ A capacidade de adsorção para ZPMS-Br foi de $1,38 \text{ mg g}^{-1}$.
- ✓ Os valores obtidos para a energia de Gibbs foram negativos, evidenciando que a natureza do processo é espontânea para todos os sistemas.
- ✓ A maior capacidade total de remoção do AL8 pela coluna de leito fixo foi de $5,30 \text{ mg g}^{-1}$ obtida com a concentração do corante de 30 mg L^{-1} , altura do leito de 5,5 cm e uma vazão de alimentação de $5,3 \text{ mL min}^{-1}$.
- ✓ Os modelos matemáticos de Thomas e Yoon-Nelson se ajustaram bem aos dados das curvas de ruptura para a coluna de leito fixo.
- ✓ A eficiência de remoção de cor de amostras de efluente simulado, com e sem ajuste de pH, usando ZLMS-Br em processo de leito fixo não mostrou uma

diferença significativa apresentando um valor de aproximadamente 90% para ambas amostras.

✓ Os resultados de toxicidade aguda obtidos neste estudo mostraram que as amostras do corante AL8 em solução aquosa não apresentaram efeito tóxico com o ajuste do pH e as amostras tratadas com ZLMS-Br apresentaram toxicidade.

Pode-se concluir, com base nos resultados apresentados que os materiais baseados em zeólitas modificadas de cinzas de carvão desenvolvidos nesse trabalho mostraram ser adsorventes eficientes para a remoção do corante Ácido Laranja 8 em água. Dessa forma, estes adsorventes de baixo custo poderão ser aplicados em uma etapa terciária no processo de tratamento de efluentes contendo esses corantes. Cabe ressaltar que o efluente contaminado com corante após o tratamento com o material zeolítico por ser considerado pouco tóxico poderá ser descartado em corpos d'água Classe IV; corpo hídrico receptor onde haja condições de vazão para diluição adequada e, ser usado como água de reuso não potável para fins industriais.

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar a remoção do AL8 de solução aquosa em sistema de coluna de leito fixo usando zeólita de cinzas pesadas modificada aplicando um fluxo ascendente do influente;
- Estudar a remoção do AL8 de solução aquosa por zeólita modificada em sistema de coluna de leito fixo usando condições operacionais onde seja possível obter um maior controle da vazão e uma boa diferença entre os diversos valores de entrada selecionados;
- Estudar o processo de adsorção em colunas de leito fixo utilizando o adsorvente na forma de peletes evitando a perda de carga ocasionada devido à baixa granulometria;
- Otimizar a síntese da zeólita modificada visando obter um processo mais rápido e mais econômico;

- Empregar a zeólita modificada na remoção de cor de efluente real;
- Realizar testes com diferentes níveis tróficos para se obter uma maior relevância ecológica de dados em relação à contaminação ambiental pelo corante AL8.

APÊNDICES

APÊNDICE A - CURVAS LINEARIZADAS

FIGURA 1 - Curvas linearizadas do modelos de Langmuir da adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl

FIGURA 2 - Curvas linearizadas do modelos de Freundlich da adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl

FIGURA 3 - Curvas linearizadas do modelos de Temkin da adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl

FIGURA 4 - Curvas linearizadas do modelos de D-R da adsorção do AL8 sobre ZLMS-Br e ZLMS-Cl

APÊNDICE B - Curvas linearizadas da ZPMS-Br

FIGURA 1 - Curvas linearizadas da ZPMS-Br

APÊNDICE C - Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

1-Teste agudo – <i>Daphnia similis</i> – Amostra Bruta AL8 pH 7,5					
Concentrações					Total de mortos/imobilizados
Controle	0	0	0	0	0/20
0,93 mg L ⁻¹	0	0	0	0	0/20
1,87 mg L ⁻¹	0	0	0	0	0/20
3,75 mg L ⁻¹	0	0	0	0	0/20
7,5 mg L ⁻¹	0	0	0	0	1/20
15 mg L ⁻¹	0	0	0	0	0/20
30 mg L ⁻¹	2	0	0	3	5/20
Não apresentou toxicidade					
Parâmetros físico- químicos					
	pH	OD			
Controle	7,47	8,2			
0,93 mg L ⁻¹	7,49	8,3			
1,87 mg L ⁻¹	7,55	7,5			
3,75 mg L ⁻¹	7,63	7,7			
7,5 mg L ⁻¹	7,6	7,5			
15 mg L ⁻¹	7,46	7,4			
30 mg L ⁻¹	7,36	7,3			

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Teste agudo 2 – <i>Daphnia similis</i> – Amostra Bruta AL8 pH 7,3							
Conc. (mg L ⁻¹)	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico-Químicos	
						pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
	Réplicas						
Controle	0	0	0	0	0/20	7,6	8,1
0,93	0	0	0	0	0/20	7,33	7,5
1,87	0	0	0	0	0/20	7,34	7,4
3,75	0	0	0	0	0/20	7,43	7,8
7,5	0	0	0	0	0/20	7,45	8,1
15	0	0	0	0	0/20	7,31	7,31
30	4	3	0	3	10/20	7,4	8,1
Não apresentou toxicidade							

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Teste agudo 3 – <i>Daphnia similis</i> – Amostra Bruta AL8 pH 7,2							
Conc. (mg L ⁻¹)	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico-Químicos	
						pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
	Réplicas						
Controle	0	0	0	0	0/20	7,7	8,4
0,93	0	0	0	0	0/20	7,35	7,7
1,87	0	0	0	0	0/20	7,39	7,2
3,75	0	0	0	0	0/20	7,41	7,7
7,5	0	0	0	0	0/20	7,43	8,5
15	0	0	0	0	0/20	7,30	7,3
30	0	0	0	2	2/20	7,43	8,1
Não apresentou toxicidade							

APÊNDICE D - Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis* após tratamento

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Teste agudo 1 - Amostra tratada pH 7,5							
Concentrações (%)	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico-Químicos	
						pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
	Réplicas						
Controle	0	0	0	0	0/20	7,49	8,4
3,125	0	0	0	0	0/20	7,30	8,1
6,25	0	0	0	0	0/20	7,84	8,4
12,5	0	0	0	0	0/20	7,83	8,3
25	0	0	0	2	2/20	7,80	8,3
50	4	0	0	0	4/20	7,79	8,0
100	5	2	2	4	13/20	7,97	8,0
CE ₅₀ = 79,37 (62,59 - 100,65)							

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Teste agudo 2- Amostra tratada pH 7,5							
Concentrações (%)	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico-Químicos	
						pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
	Réplicas						
Controle	0	0	0	0	0/20	7,41	8,3
3,125	0	0	0	0	0/20	7,30	8,2
6,25	0	0	0	0	0/20	7,71	8,5
12,5	0	0	0	0	0/20	7,85	8,4
25	0	0	0	0	0/20	7,82	8,4
50	0	0	0	1	1/20	7,79	8,1
100	4	5	4	4	17/20	7,96	8,0
CE ₅₀ = 73,84 (67,75 - 80,48)							

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Teste agudo 3 - Amostra tratada pH 7,5							
Concentrações (%)	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico-Químicos	
						pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
	Réplicas						
Controle	0	0	0	0	0/20	7,52	8,2
3,125	0	0	0	0	0/20	7,30	8,1
6,25	0	0	0	0	0/20	7,87	8,4
12,5	0	0	0	0	0/20	7,82	8,3
25	0	0	0	0	0/20	7,84	8,3
50	0	2	0	0	2/20	7,81	8,2
100	5	5	2	3	15/20	7,96	8,1
CE ₅₀ = 76,60 (66,69 - 87,98)							

ANEXOS

ANEXO A - Espectro de varredura do comprimento de onda do AL8

ANEXO B - Estabilidade do corante

ANEXO C - Carta Controle

ANEXO D - Espectros de infravermelho do corante AL8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, P. D. Toxic action of several lethal concentrations of an anionic detergent on the gills of the brown trout (*Salmo trutta* L.). ***Journal of Fish Biology***. v.9,p.441-446, 1976.

ABESSA, D.M.S. **Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil**. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

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

ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. Corantes e pigmentos. Disponível em http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp. Acessado em 22/09/2014.

AHMARUZZAMAN, M. Progress in energy and combustion science: A review on the utilization of fly ash. ***Prog. Energy Combust. Sci.***, p. 1-37, 2009a.

AHMARUZZAMAN, M. Role of fly ash in the removal of organic pollutants from wastewater. ***Energy Fuels.***, v.23, p. 1494-1511, 2009b.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. ***Prog Energy Combust Sci.***, v. 36, p. 327–363, 2010.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. ***Adv. Colloid and Interface Sci.***, v.166, p.36-59, 2011.

AKSU, Z.; ÇAGATAY, S.S.; GONEN, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity, ***J. Hazard. Mater***, v.143, p.362–371, 2007.

AKZU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. ***Process Biochemistry.***, v.39, p. 599-613, 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.

ALCÂNTARA, R.R.; FUNGARO, D.A.; BERTOLINI, T.C.R.; MAGDALENA, C.P. **O uso de material zeolítico de cinzas de carvão organomodificado na remoção de azul direto 71 de soluções aquosas**.In: X Encontro Brasileiro de Adsorção, 27-30 abril, 2014, Guarujá.

AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTH, M.I.; , ISSA, A.A.; KHRAISHEH, M.A. WALKER, G.M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water research**, v.40, p.2645 – 2658, 2006.

ALEBOYEH, A.; ALEBOYEH, H.; MOUSSA, Y. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. **Dyes and Pigments**. v. 57, p. 67-75, 2003.

ANDRADE, L.B.; ROCHA, J.C.; CHERIAF, M. Influence of coal bottom ash as fine aggregate on fresh properties of concrete. **Constr. Build. Mater.**, v. 23, p. 609-614, 2009.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica - <<http://www.aneel.gov.br>>. Acessado em 28/09/2014.

ANKLEY, G. T.; BURKHARD, L. P. Identification of surfactants as toxicants in a primary effluent. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 11, p.1235-1248, 1992.

ARNARSON, T.; KEIL, R.G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. **Marine Chem.**, v. 71, p. 309–320, 2000.

AZZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **J. Colloid Interface Sci.**, v.276, p.47-52, 2004.

BALCI, B.; KESKINKAN, O.; AVCI, M. Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system. **Expert Syst Appl**, v. 38, p. 949–956, 2011.

BALL, P.; NICHOLLS, C. H. Azo-hidrazone tautomerism of hidroxiazo compounds - A review. **Dyes and Pigments**, v. 3, p. 5-26, 1982.

BARBOSA, A.L.S. **Avaliação de um sistema de colunas de leito fixo utilizando xisto retornado e pó da casca do coco para a remoção de arsênio, óleos e graxas de um efluente real**. 2011. Dissertação (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BARRETO, N.S.E. **Descoloração e Detoxificação do Azo Corante Alaranjado II por *Geobacillus stearothermophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *P. fluorescens* Isolados e em Cultura Mista**. 2006. Tese (Doutorado) - UFPE, Recife, PE, Brasil.

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

BERTOLINI, T.C.R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

BÖER, S.C. **ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES INDUSTRIAIS, A PARTIR DA SÍNTESE DA ZEÓLITA Na-P1 DE CINZAS PESADAS DE CARVÃO**. 2013. Dissertação (Mestrado). Centro Universitário La Salle, Canoas.

BOHART, G.S.; ADAMS, E.Q. Behavior of charcoal towards chlorine. **J. Chem. Soc**, v.42, p.523–529, 1920.

BORBA, C.E. **Modelagem na remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil.

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.

BOWMAN, R.S. Review: Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. **Microporous Mesoporous Mater.**; v.61, p.43–56, 2003.

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.

BUHRKE, V.E., JENKINS, R., SMITH, D.K. **Preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis**. London: Wiley-VCH, 1998.

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.

BURATINI, S.V.; BETOLETI, E.; ZAGATTO, P.A. Evaluation of *Daphnia similis* as a Test Species in Ecotoxicological Assays. Bull. **Environ. Contam. Toxicol.**, v.73, p. 878–882, 2004.

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.

CANTELI, A.M.D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. Dissertação (Mestrado) - UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

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.

CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A.; MAGDALENA, C.P.; CUNICO, P. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 289, p. 617-626, 2011.

CASTRO, F.J. **Avaliação ecotoxicológica dos percolados das colunas de cinzas de carvão e de solos com cinzas de carvão utilizando Lactuca sativa e Daphnia similis como organismos teste**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Têxteis. *Química Nova*, 29, p. 983-989, 2006.

CESAR, A.; MARÍN-GUIRAO, L.; VITA, R.; MARÍN, A. Sensibilidad de anfípodos y erizos del Mar Mediterráneo a sustancias tóxicas de referencia. ***Ciencias Marinas***, v.28, p.407-417,2002.

CHAVES, J.A.P. Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa -PB, Brasil.

CHERN, J.M.; CHIEN, Y.W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, ***Water Res.***, v.36, p. 647–655, 2002.

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.

CHUTIA, P.; KATO, S.; KOJIMA, T.; SATOKAWA, S. Adsorption of As(V) on surfactant modified natural zeolites. ***J. Hazard. Mater.***, v. 162, p. 204-211, 2009.

CIOLA, R. ***Fundamentos da Catálise***. São Paulo, SP: Moderna. 1981.

CONAMA Nº 357 de 17/04/2005 E Nº 430 DE 13 DE MAIO DE 2011, 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 da outras providências.

CORDOVES, A.I.P.; VALDÉS, G.V.; FERNANDEZ, J.C.T.; LUIS, G.P.; CALZÓN, J.A.G.; GARCÍA, M.E.D. Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite. ***Microporous Mesoporous Mater.***; v. 109, p. 38–48, 2008.

COVARRUBIAS, C.; GARCÍA, R.; ARRIAGADA, R.; YÁNEZ, J.; GARLAND, M.T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. **Microp. Mesop. Mat.**, v. 88, p. 220–231, 2006.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresour. Technol.**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ MONTOYA, V. Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 6199-6206, 2009.

DEL MONEGO, M.L.C. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Campus Curitiba, Curitiba, 2007.

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.

DIAZ-NAVA, C.; OLGUIN, M. T.; SOLACHE-RIOS, M.; ALARCON-HERRERA, M. T.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A. Effects of preparation and experimental conditions on removal of phenol by surfactante-modified zeolites. **Environ Technol.** v.29, p.1229-1239, 2008.

DIN, A.T.M.; HAMEED, B.H. Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics. **Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation**. v.5, p 161-170, 2010.

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

DORN, P. B.; SALANITRO, J. P.; EVANS, S. H. Assessing the aquatic hazard of some branched and linear nonionic surfactants by biodegradation and toxicity. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.12,p.1751-1762, 1993.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristics curve of activated charcoal. **Chem. Zent.**, v.1, p.875, 1947.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P., GARCÍA-DÍAZ, L.E. Application of a Taguchi L16 orthogonal array for optimizing the removal of Acid Orange 8 using carbon with a low specific surface area. **Chem Eng. J.**, v.163, p.55-61, 2010.

FERREIRA, C.P. **Estudos sobre a adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{+3} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

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

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

FLUES, M., CAMARGO, I.M.C., SILVA, P.S.C., MAZZILLI, B.P. Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 270, n. 3, p. 597-602, 2006.

FOO, K.Y.; HAMEED; B.H. The environmental applications of activated carbon/zeolite composite materials. **Adv. Colloid Interface Sci.**; v. 162, p. 22-28, 2011.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI,R.; KUBOTA,L.T.;DURÁN, N.; ZAMORA, Patricio-Peralta. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quím. Nova**, v.23 , 2000.

FREUNDLICH, H., Adsorption in solution. **Phys. Chemie.**, v. 57, p. 384 – 420, 1906.

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, 2006.

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

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S.I.; CARVALHO, T.E.M. Surfactant Modified Zeolite from Cyclone Ash as Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution. **American Journal of Environmental Protection**, 2013, vol. 1, p. 1-9, 2013.

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S.I.; HIGA, M. Remoção de cor de efluentes industriais por adsorção usando zeólita de cinzas ciclone não modificada e modificada por surfactante. **Tchê Química**, v.1, p.7-14, 2014.

FUNGARO, D.A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital Elec. J. Chem.**, v.1, p.49-63, 2009.

FUNGARO, D. A.; GRACIANO, J. E. A. Adsorption of Zinc Ions from Water Using Zeolite/Iron Oxide Composites. *Adsorpt.* **Sci. Technol.**, v. 10, p. 729 -740, 2007.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; GROSCHE, L .C. Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. **Desalin. Water. Treat.**, v.2, p. 231-239, 2009a.

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

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. Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: **Água – Fonte da Vida/ Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**. Porto Alegre, RS: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, 2004, p. 129-143.

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. Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão. **Tchê Quím.**, v.3, p. 21-30, 2006b.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Modelagem cinética da remoção de Cd^{2+} por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v.25, n. 16, p. 9-13, 2008.

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; MAGDALENA, C.P. Adsorption of reactivated 198 from aqueous solution by organozeolite from fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering Systems.**, v. 3, p.74-83, 2012.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Ecl. Quím.**, v.34, p. 45-50, 2009.

FUNGARO, D. A.; REVA, J.; IZIDORO, J. C. Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isotermas de equilíbrio. **Tchê Quím.**, v.6, p. 25-32, 2009b.

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.

GARCIA, M.T.; RIBOSA, I.; GUINDULAIN, T.; SANCHEZ-LEAL, J.; VIVES-REGO, J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. **Environmental Pollution.**, v. 111, p.169-175, 2001.

GASPAR, A. T. F S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

GHIACI, M.; KIA, R.; ABBASPUR, A.; SEYDEYN-AZAD, F. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. **Sep.Purif.Technol.**; v.40, p.285-295, 2004.

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.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GOUD, V.V., RAO, K.M.S., JAYAKUMAR, N.S. Phenol removal from aqueous solutions by tamarind nutshell activated carbon: batch and column studies. **Chem. Eng. Technol.**, v. 28, p.814-821, 2005.

GREGORY, P. Toxicology of textile dyes, in: R.M. Christie (Ed.), Environmental Aspects of Textile Dyeing, Woodhead Publishing Textiles, p. 44–72, 2007.

GU, B.; SCHMITT, J.; CHEN, Z.; LIANG, L.; MCCARTHY, J.F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p. 38–46, 1994.

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

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

GUPTA, V.K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. Environ. Manage.**, v. 90, p. 1-30, 2009.

HAGGERLY, G.M.; BOWMAN, R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p.452-458, 1994.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environ. Sci. Technol.**, New York, v. 11,p. 714-719, 1977.

HAN, R., WANG, Y., YU, W., ZOU, W., SHI, J., LIU, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. **J. Hazard. Mater.**, v.141, p.713-718,2006.

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.; McKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, 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.

HO, Y.S.; CHIANG, T.H.; HSUEH, Y.M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as biosorbent. **Process Biochem.**, v. 40, p. 119-124, 2005.

HÖLLER, H.; WIRSCHING, G.U. Zeolite formation from fly ash. **Fortschr. Mineral.**, v.63, p. 21-43, 1985. HUNGER, K. Industrial dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, Germany, 2003.

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

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.

IZIDORO, J.C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em água. **Rev. Bras. Pesq. Des.**, v.9, p. 101-106, 2007.

IZIDORO, J.C.; FUNGARO, D.A.; SANTOS, F.S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Process. Technol.**, v. 97, p. 38-44, 2012.

JHA K. V.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Resource recovery from coal fly ash waste: an overview study. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v.116, p. 167-175, 2008.

JIN, X.; JIANG, M.; SHAN, X.; PEI, Z.; CHEN, Z. Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **J. Colloid Interface Sci.**, V. 328, p. 243-247, 2008.

JUNIOR, C.A.F.; SANTOS, S.C.A.; G.C.A.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**. v. 58, p.43-52, 2012.

KAMBLE, S.P.; MALGRULKAR, P.A.; BANSIWAL, A.K.; RAYALU, S. Adsorption of phenol and o-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. **Chem.Eng. J.**; v. 138, p. 73-83, 2008.

KARADAG, D. Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis. **Dyes Pigm.**, v. 74, p. 659-664, 2007.

KATZ, L.E.; BOWMAN, R.S.; SULLIVAN, E.J. Treatment of Produced Oil and Gas Waters with Surfactant-Modified Zeolite. Final Technical Report, 2003.

KAUR, S.; RANI, S.; MAHAJAN, R.K. Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye congo red by biowaste materials as adsorbents. **Journal of Chemistry**, p.1-12, 2013.

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

KHAJAVI, S.; KAPTEIJN, F.; JANSEN, J.C. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: new candidate for activated water permeation. **J. Membr. Sci.**, v. 299, p. 63-72, 2007.

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

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

KONICKI, W.; CENDROWSKI, K.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Application of hollow mesoporous carbon nanospheres as an high effective adsorbent for the fast removal of acid dyes from aqueous solutions. **Chem. Eng. J.**, v. 228, p. 824-833, 2013.

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

KUMAR, K.; KUMAR, S.; MEHROTRA, P. Review: Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. **Resour. Conserv. Recycl.** v. 52, p. 157-179, 2007.

KUNDU, D.; GUPTA, R.D. Generalized exponential distribution: Existing results and some recent developments. **J. Statist. Plann. Inference.**, v.137, p. 3537–3547, 2007.

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.

LANCHANCE, G. R., CLAISSE, F. **Quantitative X-ray fluorescence analysis - Theory and Application**. London: Wiley, 1995.

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

LANGMUIR, I., Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.

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 Res.**, v.37, p. 3023–3033, 2003.

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

LEE, C.K., LOW, K.S., CHEW, S.L. Removal of anionic dyes by water hyacinth roots. **Adv. Environ. Res.**, v.3, p.343–351, 1999.

LEI, W., M.Y.; GUAI, G.H.; WANG, X.; TSE, M.S.; NG, C.M.; TAN, O.K. Dark ambient degradation of Bisphenol A and Acid Orange 8 as organic pollutants by perovskite SrFeO₃- δ metal oxide. **J. Hazard. Mater.**, v. 260, p. 1-8, 2013.

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

LEYVA-RAMOS R., JACOBO-AZURA A., DIAZ-FLORES P. E., GUERRERO-CORONADO R. M., MENDOZA-BARRON J. AND BEBER-MENDOZA M. S., "Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite", **J. Colloids Surf. A.**, 330 (1), 35 (2008).

LEWIS, M. A. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. **Water Res.**, v. 25, p. 101-113, 1991.

LEWIS, M. A.; SUPRENANT, D. Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 7, p.313-322, 1983.

LI, Z.; BOWMAN, R.S. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. **Environ.Sci.Technol**, v.31, p.2407-2412, 1997.

LI, Z.; HONG, H.L. Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite. **J. Hazard. Mater.**, v. 162, p. 1487-1493, 2009.

MAGDALENA, C.P. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis***. 2010. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MANISSAO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Quím. Nova**, v.24, 2001.

MARK, U.; SOLBÉ, J. Analysis of the ecetoc aquatic toxicity (EAT) database V — The relevance of *Daphnia magna* as a representative test species. **Chemosphere.**, v.36, p. 155-166, 1998.

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

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

MALARVIZHI, R.; HO, Y-S. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. **Desalin.**, v. 264, p. 97-101, 2010.

MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

MILHOME, M.A.L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo.** 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) - UFC, Fortaleza, CE, 2006.

MISRA, V.; LAL, H.; CHAWLA, G.; VISWANATHAN, P. N. Pathomorphological changes in the gills of fish fingerlings (*Chirrhina mrigala*) by linear alkyl benzene sulfonate. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v.10, p .302-308, 1985.

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.

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.

NCIBI, M.C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **J. Hazard. Mater** , v.153, p. 207–212,2008.

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. Dissertação (mestrado)- Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

OLIVEIRA, E.A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis.**2007.Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.

OLIVEIRA, P.S.A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada.**2009. Dissertação (Mestrado). Universidade do Porto.

- OSMARI, T.A.; GALLON, R.; SCHWAABI, M.; COUTINHO, E.B.; SEVERO JR, J.B. **Comparação de regressão linear e não linear na estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir**. Encontro Brasileiro de Adsorção, 2012.
- OZDEMIR, O.; ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M.S. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. **Dyes Pigm.**, v. 62, p. 49 -60, 2004.
- PADMESH, T.V.N.; VIJAYARAGHAVAN, K.; SEKARAN, G.; VELAN, M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, **J. Hazard. Mater**, v.125, p. 121–129, 2005.
- PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- PARTEARROYO, M. A.; PILLING, S. J.; JONES, M. N. The lysis of isolated fish (*Oncorhynchus mykiss*) gill epithelial cells by surfactants. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 100, p.381-388, 1991.
- PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- PIRES, M., QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **Int J Coal Geol.**, v.60, p.57-72, 2004.
- POLIC, P.S.; ILIC, M.R.; POPOVIC, A.R. **Environmental impact assessment of lignite fly ash and its utilization products as recycled hazardous wastes on surface and ground water quality**. Berlin, 2005, n. 5, pt. F, v. 2: Springer-Verlag. The handbook of environmental chemistry.
- POOLE, C.; PRIJATAMA, H.; RICE, N. M. Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes - a comparative study. **Miner. Eng.**, v.13, p.831-842, 2000.
- 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.

QUISPE, D.; PEREZ-LOPEZ, R.; SILVA, L.F.; NIETO, J.M. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**, v. 94, p. 495-503, 2012.

RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes**. 2.ed. San Diego: Academic Press, 1983.

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.

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

ROCHA JUNIOR, C.A.F.; SANTOS, S.C.A.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; Neves, R.F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

ROHDE, G.M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N.I.W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC. v.1 (202 p), 2006.

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

ROZIC, M.; SIPUSIC,D. I.; SEKOVANIC, L.; MILJANIC, S.; CURKOVIC, L.; HRENOVIC, J. Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations. **Colloid Interface Sci.**, v.331, p. 295-301, 2009.

SAADI,Z.; SAADI,R.;FAZAELI,R. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina. **Journal of Nanostructure in Chemistry.**, v.3, 2013.

SANDBACKA, M.; CHRISTIANSON, I.; ISOMAA, B. The Acute Toxicity of Surfactants on Fish Cells, *Daphnia magna* and Fish- A Comparative Study. **Toxicology in Vitro.**, v. 14,p. 61-68, 2000.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SCHULZE-MAKUCH, D.; BOWMAN, R.S.; PILLAI, S.D.; GUAN, H. Field evaluation of the effectiveness of surfactant modified zeolite and iron-oxide-coated sand for removing viruses and bacteria from ground water, **Ground Water Monit. Rem.**, v. 23, p. 68–74, 2003.

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.

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.

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

SHOUMKOVA, A.; STOYANOVA, V. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station “Maritsa 3”, Bulgaria. **Fuel**, v.103, p. 533-541, 2011.

SILVA, J.A.A.A. **Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada**. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade do Porto.

SILVA, G.L. **Redução de corante em efluente de processo de tingimento de lavanderias industriais por adsorção em argila**. 2005. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, M.V. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SILVA, L.F.O.; BOIT, K.M. Nanominerais e nanopartículas na produção de carvão e de fundo cinza: implicações para os efeitos na saúde humana. **Environ Monit Assess**, 2010.

SINGH, D.N.; KOLAY, P.K. Simulacion of ash – water interaction and its influence on ash characteristics. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v. 28, p.267-299, 2002.

SPRYNSKYY, M.; LIGOR, T.; LEBEDYNETS, M.; BUSZEWSKI, B. Kinetic and equilibrium studies of phenol adsorption by natural and modified forms of the clinoptilolite, **J. Hazard. Mater.**, v. 169, p. 847-854, 2009.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **J. Hazard. Mater.**, v.134, p. 257–267, 2006.

STEF OV, V.; PEJOV, L.; SOPTRAJANOV, B. Experimental and quantum chemical study of pyrrole self-association through N–H··· π hydrogen bonding. **J. Molecular Str.**, v. 649, p. 231–243, 2003.

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

TAFFAREL, S.R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Miner. Eng.**, v. 23, p. 771-779, 2010.

TEMKIN, M.I. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, **Zh. Fiz. Chim.**, v. 15, p. 296 – 332, 1941.

TIPPING, E. **Interactions of organic acids with inorganic and organic surfaces**. In: Perdue, E. M., Gjessing, E. T. (Eds.), Organic acids in aquatic ecosystem. Wiley: New York, p. 209–221, 1990.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system, **J. Am. Chem. Soc.**, v.66, p.1466–1664, 1944.

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

UMBUZEIRO, G.A.; ROUBICEK, D.A.; RECH, C.M.; SATO, M.I.Z.; CLAXTON, L.D. Investigating the sources of the mutagenic activity found in a river using the Salmonella assay and different water extraction procedures. **Chemosphere**, v. 54, p.1589-1597, 2004.

VALANDRO, S.R.; LOMBARDO, P.C.; LIMA, A.; SAKOTA, C.E.; SCHMITT, C.C.C.; Effect of Hydrocarbon Chain Length Surfactants on Particle Size of SWy-1 Montmorillonite Suspensions. **International Journal of Basic & Applied Sciences**, v.13, p.1-6, 2013.

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.

VELEGOL, S.B.; FLEMING, B.D.; BIGGS, S.; WANLESS, E.J.; TILTON, R.D. Counterion Effects on Hexadecyltrimethylammonium Surfactant Adsorption and Self-Assembly on Silica. **Langmuir**, v.16, p.2548-2556, 2000.

VIDAL, C.; BROSCHEK, U.; ZUÑIGA, G.; BRAVO, L. Zeotreat: Multifunctional adsorbents for metal and sulphate removal in mining wastewaters from copper industry, chilean case, 2009.

VIEIRA, M. F. L. **Aplicação de Fenton Seguida de Biodegradação no Tratamento de Efluente Contendo Corante Têxtil**. Dissertação em mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

WEBER Jr, W.J.; LIU, K.T. Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers. **Chem.Eng.Commun.**, v.6, p. 49-60 1980.

YOON, Y.H.; NELSON, J.H. Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time, **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, v.45, p. 509–516, 1984.

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

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

ZHANG, P.F.; AVUDZEGA, D.M.; BOWMAN, R.S. Removal of perchlorate from contaminated waters using surfactant-modified zeolite, **J. Environ. Qual.**, v. 36, p. 1069-1075, 2007.