AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA USANDO
ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO**

JULIANA DE CARVALHO IZIDORO

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

**Orientadora:
Dra. Denise Alves Fungaro**

SÃO PAULO

2008

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA USANDO
ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO**

JULIANA DE CARVALHO IZIDORO

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

**Orientadora:
Dra. Denise Alves Fungaro**

SÃO PAULO

2008

AGRADECIMENTOS

À Dra. Denise Alves Fungaro por ter me orientado ao longo deste trabalho.

À banca examinadora composta pela Dra. Mitiko Yamaura e pelo Dr. Roque Piveli.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infra-estrutura oferecida. Aos funcionários do IPEN.

À Companhia Carbonífera do Cambuí Ltda. e à Usina Termelétrica de Figueira (PR), pelas amostras de cinzas de carvão.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Às Faculdades Oswaldo Cruz e aos professores Victor Nehmi, Antônio del Priore Filho, Edson Tavolaro, Ronaldo Inocêncio e Reinaldo Cardoso.

Aos Drs. Jorge Moreira Vaz e Afonso Aquino pelos esclarecimentos, auxílio e amizade.

Às Dras. Marlene Flues, Nilce Ortiz e Iara Camargo pelo companheirismo, incentivo e amizade.

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

À responsável técnica Sandra Cunha pela realização das análises de área superficial.

À Dra. Ivone Mulako Sato e ao Dr. Marcos Scapin pela realização das análises de fluorescência de raios X.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima e ao responsável técnico Rene Ramos de Oliveira pela realização das análises de difração de raios X.

Ao responsável técnico Celso Vieira de Moraes pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos Evelyn Godoi, Lílian Polakiewicz, Tatiana Reis, Amanda Paccini, Terezinha Carvalho, Camila Justo, Patrícia Colozza, Gerson Fett, Lídia Mattos, Débora Fernandes, Juliana Tetti, Ana Carolina Darde, Kátia Oliveira e Rodrigo Toledo pelo companheirismo e amizade.

Aos amigos Angélica, Vanessa, Fabio, Gustavo, Fernando Moracci, Elias, Ajíbola, Maria Nogueira, Martinha, Mariza, Mauro, Newton, Roberto Willian, Teo e Henri.

In memoriam de minha grande amiga Nilce de Moura Cabral, pelo auxílio, amizade e pelo seu exemplo de vida.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a execução desse trabalho.

Ao Renato Reipert e sua família.

A minha mãe Irene, meu pai Olider, minha irmã Carolina e minha família.

E a Deus.

Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse caridade, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse caridade, nada seria. (II Coríntios, Cap. 13, vers. 1 e 2).

ESTUDOS SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA USANDO ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

Juliana de Carvalho Izidoro

RESUMO

As cinzas de carvão podem ser convertidas em produtos zeolíticos por tratamento hidrotérmico alcalino.

No presente estudo, a capacidade de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão brasileiras (6 amostras da cinza volante do filtro de mangas e 6 amostras da cinza leve do filtro ciclone) na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} de soluções aquosas foi investigada. O tempo de equilíbrio alcançado pela maioria das zeólitas foi de 24 horas. Os dados de equilíbrio obtidos se ajustaram à isoterma de adsorção de Langmuir. As capacidades de troca catiônica máximas estavam entre 25,9 e 39,5 mg g^{-1} para o Zn^{2+} e entre 49,5 e 72,3 mg g^{-1} para o Cd^{2+} . A zeólita sintética (ZM1) apresentou área superficial no valor de 66,38 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, baixa relação Si/Al (1,65) e a formação de zeólitas sodalita e faujasita, que contribuíram para seu melhor desempenho. Estudos de adsorção de íons metálicos com a ZM1 indicaram a seguinte seqüência de seletividade: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Para a ZM1, a maior porcentagem de remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} foi obtida em pH 5 e a recuperação de metais foi efetivamente realizada com solução de NaCl 2 mol L^{-1} .

Comparou-se o desempenho das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão com as zeólitas sintéticas comerciais, bem como o custo de ambas. As zeólitas sintetizadas com cinza de carvão apresentaram melhor eficiência de retenção do zinco e do cádmio do que as zeólitas comerciais.

STUDIES ON REMOVAL OF METAL IONS IN WATER USING ZEOLITES SYNTHESIZED FROM COAL ASHES

Juliana de Carvalho Izidoro

ABSTRACT

Coal ashes may be converted into zeolitic products by alkaline hydrothermal treatment.

In the present study, the capacity of synthesized zeolites from Brazilian coal ashes (6 samples of baghouse filter fly ash and 6 samples of cyclone filter fly ash) for the removal of Zn^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions has been investigated. The equilibrium time achieved by most of zeolites was 24 hours. The equilibrium data obtained fit the Langmuir adsorption isotherm. The maximum cation exchange capacities were between 25.9 and 39.5 mg g^{-1} for Zn^{2+} and between 49.5 and 72.3 mg g^{-1} for Cd^{2+} . The synthetic zeolite (ZM1) presented a surface area of 66.38 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, a low Si/Al ratio (1.65) and the formation of sodalite and faujasite zeolites, which contributed to its better performance. Adsorption studies of metal ions by ZM1 indicated the following sequence of selectivity: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. For ZM1, the highest removal percentage of Zn^{2+} and Cd^{2+} was obtained in pH 5 and recovery of metal was effectively carried out with $\text{NaCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$ solution.

The performance of zeolites synthesized from coal ashes with commercial synthetic zeolites was compared, as well as the cost of both. The zeolites synthesized with coal ash had better presented efficiency of retention of zinc and the cadmium than the commercial zeolites.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Cinzas de carvão	20
3.2 Zeólitas	22
3.3 Tratamento hidrotérmico	26
3.4 Caracterização de zeólitas de cinzas de carvão	30
3.4.1 Massa específica	30
3.4.2 Área específica	31
3.4.3 Composição química	31
3.4.4 Composição mineralógica	32
3.4.5 Morfologia	33
3.5 Metais tóxicos	34
3.6 Adsorção	37
3.7 Isotermas de adsorção	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Área de estudo	43
4.2 Amostras de cinzas de carvão	44
4.3 Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão	46
4.4 Caracterização físico-química das zeólitas	47
4.4.1 Massa específica	47
4.4.2 Área específica	48
4.4.3 Composição química	48
4.4.4 Composição mineralógica	49
4.4.5 Morfologia	49
4.5 Reagentes e soluções	49
4.6 Estudos sobre a remoção de íons metálicos	50

4.7	Zeólitas comerciais	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Efeito do tempo de contato	52
5.2	Estudos de equilíbrio de adsorção	53
5.3	Estudos com a zeólita ZM1	58
5.3.1	Caracterização físico-química	59
5.3.1.1	Massa específica	59
5.3.1.2	Área específica	59
5.3.1.3	Composição química	61
5.3.1.4	Composição mineralógica	62
5.3.1.5	Morfologia	65
5.3.2	Influência dos íons metálicos	66
5.3.3	Influência do pH inicial	70
5.3.4	Estudos de dessorção	71
5.4	Comparação entre zeólitas comerciais e sintéticas	73
5.4.1	Retenção de íons metálicos	73
5.4.2	Custos das zeólitas sintética e comercial	74
5.5	Sugestões para a disposição da zeólita saturada e uso da solução remanescente da síntese	79
6	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Matriz de Energia Elétrica no Brasil.....	13
TABELA 2 – Centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil.....	14
TABELA 3 – Características gerais das zeólitas.....	23
TABELA 4 – Zeólitas formadas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão com NaOH.....	25
TABELA 5 – Características das zeólitas sintéticas comerciais.....	49
TABELA 6 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Zn^{2+} e as zeólitas ZM de diferentes lotes.....	54
TABELA 7 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Zn^{2+} e as zeólitas ZC de diferentes lotes.....	54
TABELA 8 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Cd^{2+} e as zeólitas ZM de diferentes lotes.....	55
TABELA 9 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Cd^{2+} e as zeólitas ZC de diferentes lotes.....	55
TABELA 10 – Valores de área específica para zeólitas de cinzas de carvão sob diferentes condições de síntese hidrotérmica.....	58
TABELA 11 – Composição química da ZM1.....	59
TABELA 12 – Fases cristalinas identificadas na ZM1.....	61
TABELA 13 – Zeólitas produzidas por tratamento hidrotérmico a partir da cinza do filtro de mangas da Usina Termelétrica de Figueira (ZM1).....	62
TABELA 14 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para ZM (Lote1) e os diferentes íons metálicos.....	66

TABELA 15 – Capacidade de adsorção máxima segundo modelo de Langmuir para diferentes adsorventes.....	67
TABELA 16 – Raio e energia de hidratação de diferentes íons metálicos....	68
TABELA 17 – Recuperação de íons metálicos da ZM1 saturada.....	71
TABELA 18 – Remoção e recuperação de Zn^{2+} de efluente sintético por processo descontínuo.....	72
TABELA 19 – Estimativa de custo de materiais utilizados.....	74
TABELA 20 – Dados da utilização da estufa.....	74
TABELA 21 – Estudo comparativo de custo e eficiência de cada tipo de zeólita.....	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Unidade formadora das zeólitas: Tetraedro de sílica ou alumina.....	21
FIGURA 2 – Exemplos de estrutura de zeólitas (Zeólita A e Faujasita, respectivamente).....	22
FIGURA 3 – Mecanismo da reação para a conversão hidrotérmica de cinza para zeólita.....	26
FIGURA 4 – Isotermas de Adsorção.....	37
FIGURA 5 – Classificação de isotermas de adsorção.....	38
FIGURA 6 – Vista Geral da Usina Termelétrica de Figueira-PR.....	41
FIGURA 7 – Camada de carvão mineral (material mais escuro) e silito (material mais claro) na Mina 07.....	42
FIGURA 8 – Disposição das cinzas da Usina Termelétrica de Figueira (PR).....	43
FIGURA 9 – (a) Filtro Ciclone, (b) Filtro de Mangas.....	44
FIGURA 10 – Fluxograma de síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão.....	45
FIGURA 11 – Efeito do tempo de agitação sobre a capacidade de adsorção do Zn^{2+} e Cd^{2+} sobre as zeólitas ZM1 e ZC1 ($C_0 = 327 \text{ mg L}^{-1}$ para o Zn^{2+} e 562 mg L^{-1} para o Cd^{2+} ; massa zeólita = 1 g; $T = 25^\circ\text{C}$).....	50
FIGURA 12 – Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza volante do filtro de mangas para o zinco.....	51
FIGURA 13 – Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza leve do filtro ciclone para o zinco.....	52

FIGURA 14 – Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza volante do filtro de mangas para o cádmio.....	52
FIGURA 15 – Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza leve do filtro ciclone para o cádmio.....	53
FIGURA 16 – Difratoograma da zeólita ZM1 usando agente de ativação NaOH 3,5 mol L ⁻¹ e tempo de síntese de 24 horas. (Q = quartzo, M = mulita, H = Hematita, F = Faujasita e S1 e S2 = sodalita).....	61
FIGURA 17 – Morfologia da ZM1 obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	63
FIGURA 18 – Isotermas de adsorção da ZM1 para (a) Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ e Ni ²⁺ e (b) Pb ²⁺	65
FIGURA 19 – Isotermas de adsorção da ZM1 segundo modelo de Langmuir para (a) Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ e Cd ²⁺ e (b) Pb ²⁺	65
FIGURA 20 – Efeito do pH inicial na remoção do Zn ²⁺ e do Cd ²⁺ sobre ZM1 (C ₀ = 327 mg L ⁻¹ para o Zn ²⁺ e 562 mg L ⁻¹ para o Cd ²⁺ ; massa zeólita = 1 g; T = 25 °C; t de agitação = 2 h)	70
FIGURA 21 – Porcentagem de retenção do Zn ²⁺ e Cd ²⁺ para diferentes tipos de zeólitas.....	73

1 INTRODUÇÃO

A energia promove o desenvolvimento humano em todos os campos, seja ele econômico, industrial, tecnológico ou social. Preocupações mundiais giram em torno do seu abastecimento futuro. Sendo assim, o homem procura diversas formas de produzir energia, utilizando para isso a observação da natureza e o desenvolvimento tecnológico.

Com o progresso da humanidade e seus novos desafios, passou-se a discutir os diversos tipos de produção de energia aliados à preservação ambiental como ferramenta para o desenvolvimento sustentável.

Atualmente, buscam-se cada vez mais novos processos utilizando fontes de energia renováveis, porém as fontes de energia não-renováveis ocupam grande parcela no amplo mercado de produção.

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2007) ¹, órgão regulador e fiscalizador da geração, transmissão, distribuição e comercialização da energia elétrica no Brasil, o parque gerador brasileiro possui 1656 empreendimentos em operação com capacidade total de geração de 108.171.096 kW de potência, como mostra a TAB. 1.

Conforme a TAB. 1, a produção de energia no Brasil por meio da hidroeletricidade se sobressai às demais com 70,96% em relação ao total produzido, seguido pelo gás com 10,44%, petróleo 4,04%, biomassa 3,62%, nuclear 1,86%, carvão mineral 1,31%, eólica 0,22%, sendo importados 7,55% do Paraguai, Argentina, Venezuela e Uruguai.

Embora o uso do carvão mineral represente uma pequena parcela na geração de energia elétrica, sua utilização é de extrema importância por se tratar do recurso energético não renovável mais abundante do globo terrestre, cujas

¹ <http://www.aneel.gov.br>

reservas brasileiras são suficientes para mais 500 anos (BP Statistical Review of World Energy, 2007)¹.

TABELA 1 - Matriz de Energia Elétrica no Brasil

Empreendimentos em Operação						
Tipo	Capacidade Instalada			Total		
	Nº de Usinas	(kW)	%	Nº de Usinas	(kW)	%
Hidro	657	76.761.350	70,96	657	76.761.350	70,96
Gás	Natural	77	10.139.968	9,37	107	11.290.946
	Processo	30	1.150.978	1,06		
Petróleo	Óleo Diesel	569	2.904.381	2,68	591	4.374.275
	Óleo Residual	22	1.469.894	1,36		
Biomassa	Bagaço de Cana	233	2.857.701	2,64	277	3.915.675
	Licor Negro	13	794.817	0,73		
	Madeira	26	224.207	0,21		
	Biogás	2	20.030	0,02		
	Casca de Arroz	3	18.920	0,02		
Nuclear		2	2.007.000	1,86	2	2.007.000
Carvão	Carvão	7	1.415.000	1,31	7	1.415.000
Mineral	Mineral					
Eólica		15	236.850	0,22	15	236.850
Importação	Paraguai		5.650.000	5,46		8.170.000
	Argentina		2.250.000	2,17		
	Venezuela		200.000	0,19		
	Uruguai		70.000	0,07		
Total	1.656	108.171.096	100	1.656	108.171.096	100

Fonte - ANEEL, 2007.

¹ <http://www.bp.com/worldenergy>

Segundo Bermann (citado por Campaner, 2005), as reservas de carvão mineral são previsíveis e pode complementar outros tipos de fontes de energia imprevisíveis, como por exemplo, a hidroeletricidade cuja geração é dependente do ciclo hidrológico. No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão situadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, somando aproximadamente 10 bilhões de toneladas (BP Statistical Review of World Energy, 2007). Sendo assim, as sete centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil, se localizam estrategicamente na região Sul do País, totalizando 1.415.000 kW de potência instalada, conforme TAB. 2.

TABELA 2 - Centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil

Usina	Potência (kW)	Destino da Energia	Proprietário	Município - UF
Charqueadas	72.000	PIE ^{A)}	Tractebel Energia S/A	Charqueadas - RS
Figueira	20.000	SP ^{B)}	Copel Geração S/A	Figueira – PR
Jorge Lacerda I e II	232.000	PIE	Tractebel Energia S/A	Capivari de Baixo – SC
Jorge Lacerda III	262.000	PIE	Tractebel Energia S/A	Capivari de Baixo – SC
Jorge Lacerda IV	363.000	PIE	Tractebel Energia S/A	Capivari de Baixo – SC
Presidente Médici A/B	446.000	SP	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica	Candiota – RS
São Jerônimo	20.000	SP	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica	São Jerônimo - RS

Fonte - ANEEL, 2007. A) – Produção Independente de Energia; B) – Serviço Público.

Segundo a ANEEL (2007):

“A abundância das reservas e o desenvolvimento de tecnologias de limpeza e combustão eficiente, conjugados à necessidade de expansão dos sistemas elétricos e restrições ao uso de outras fontes, indicam que o carvão mineral continuará sendo por muitas décadas, uma das principais fontes de geração de energia elétrica no Brasil.”

Além disso, seis novas usinas termelétricas que usam como fonte o carvão mineral foram outorgadas no Brasil.

Os atuais processos de utilização do carvão mineral com fins energéticos necessitam de melhorias, desde a sua extração até a sua utilização. A melhoria da eficiência de sua conversão (o carvão mineral brasileiro possui alto índice de cinzas e enxofre, o que dificulta seu aproveitamento) e a redução de impactos ambientais são essenciais.

Os principais problemas ambientais ligados à utilização de carvão mineral na geração de energia elétrica são: alteração da vegetação e da geomorfologia das atividades de mineração, formação de águas ácidas no manuseio do carvão devido à presença de pirita, grande quantidade de rejeitos no processo de beneficiamento, emissões gasosas após a combustão e a geração de resíduos sólidos potencialmente tóxicos, as cinzas de carvão, geradas após a queima do carvão nas usinas termelétricas.

As cinzas de carvão são um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume. Somente pequena porcentagem é reaproveitada na indústria da construção civil e como material fertilizante, o restante é disposto de maneira inadequada, acarretando sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente devido à lixiviação de íons metálicos tóxicos presentes em sua composição química. O principal esforço no sentido de minimizar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente deve ser dirigido no sentido de ampliar suas potencialidades de utilização.

O estudo da formação e da composição química e mineralógica de zeólitas naturais resultou na síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, uma vez que tanto os materiais precursores de zeólitas naturais como as cinzas de carvão são muito similares (Höller & Wirsching, 1985). Atualmente diversas

aplicações de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão são estudadas (Querol et al., 2002b).

Dentre estas, a adsorção de íons metálicos utilizando-se zeólitas preparadas a partir de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo é uma alternativa efetiva para a remoção de íons metálicos em amostras ambientais.

A aplicação das cinzas de carvão contribui de forma significativa com a redução dos impactos ambientais provocados por usinas termelétricas a carvão, as quais têm grande importância no quadro de geração de energia elétrica no Brasil, cuja demanda aumenta cada vez mais.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral realizar o estudo da transformação de resíduos sólidos potencialmente tóxicos, as cinzas de carvão, gerados na produção de energia elétrica em uma das sete centrais termelétricas a carvão mineral do parque gerador brasileiro, a Usina Termelétrica de Figueira (PR), em material zeolítico, produto de maior valor agregado e com maior número de aplicações, contribuindo dessa forma com a gestão ambiental de usinas termelétricas a carvão.

Objetivos específicos

1. Sintetizar zeólitas a partir de diferentes tipos de cinzas de carvão geradas na Usina Termelétrica de Figueira.
2. Estudar o processo de adsorção de íons metálicos sobre as zeólitas de cinzas de carvão.
3. Caracterizar físico-quimicamente um tipo de zeólita sintética.
4. Verificar se as zeólitas de cinzas de carvão podem ser reutilizadas por meio do estudo dos processos de dessorção de íons metálicos com diferentes soluções regenerantes.
5. Comparar a eficiência e o custo das zeólitas de cinzas de carvão com dois tipos de zeólitas disponíveis comercialmente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cinzas de carvão

Cinzas de carvão são resíduos sólidos inorgânicos gerados após a queima de carvão mineral nos processos de geração de energia em usinas termelétricas do mundo todo, em países como China, E.U.A, Índia, Austrália, África do Sul, Rússia, Indonésia, Polônia, Espanha, Brasil, entre outros.

A formação das cinzas se dá pela combustão direta do carvão fóssil, que é uma matéria-prima sólida, constituída por duas frações intimamente misturadas, uma orgânica (matéria volátil mais carbono fixo) e uma fração mineral (argilas, quartzo, piritas, carbonatos, etc.). Pela ação do calor, a fração orgânica gera voláteis e coque, enquanto a fração mineral se transforma em cinza com uma mineralogia modificada, tendo em vista, a perda de água das argilas, decomposição dos carbonatos, oxidação dos sulfetos, etc. (Rohde et al., 2006).

As características físicas e químicas das cinzas de carvão variam de acordo com as características do mineral natural que as originou (carvão mineral), com o tipo de queima do carvão, projeto e operação da caldeira, grau de beneficiamento e moagem do carvão, sistema de extração e manuseio (Adriano et al., 1980). Portanto, é difícil ter uma previsão precisa de suas características.

As cinzas brasileiras não possuem legislação específica, sendo classificadas, em sua maioria como “resíduo Classe II – A – não inerte”, devendo ser encaminhadas para aterro sanitário quando a alternativa de reciclagem tenha sido descartada (Rohde et al., 2006).

De modo geral, cinzas de carvão são minerais aluminosilicatos constituídos pelas fases amorfa e cristalina. Constituem-se de um pó de grãos finos com propriedades pozolânicas, composto principalmente por partículas vítreas e esféricas (Querol et al., 2002a).

Os elementos predominantes das cinzas 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).

Durante os processos de queima, diferentes tipos de cinzas são geradas, sendo elas as cinzas volantes, leves, pesadas e escórias, que diferem entre si pelo método de coleta, granulometria e umidade, principalmente.

Estimou-se que 349 Mt de cinzas volantes foram produzidas em todo o mundo no ano 2000 (World Coal Institute, 2000)¹.

No Brasil, estima-se a produção de aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas ao ano, sendo a produção de cinzas volantes entre 65 e 85 % e entre 15 e 35 % para as cinzas pesadas (UFSC, 2008a)².

As cinzas volantes, geradas em maior quantidade, possuem a menor granulometria entre as cinzas, variando entre 0,01 e 100 µm (Ferret, 2004). Suas finas partículas são arrastadas pelos gases de combustão após a queima do carvão mineral, sendo retidas por sistemas de filtros de mangas, ou precipitadores eletrostáticos.

Do ponto de vista de geração de energia elétrica, as cinzas de carvão são consideradas resíduos, porém, ao avaliar suas características e possibilidades de uso, estas podem ser consideradas como um recurso que pode ser amplamente utilizado e explorado (Wang & Wu, 2006).

O armazenamento das cinzas de carvão a seco tem como vantagem principal que suas propriedades físico-químicas das cinzas permanecem inalteradas, o que constitui uma reserva para sua futura utilização (Umanã, 2002).

Diversas aplicações potenciais das cinzas de carvão têm sido desenvolvidas ou estão em processo de desenvolvimento em centros de pesquisa de todo o mundo. Essas aplicações são voltadas principalmente para a estabilização de resíduos tóxicos e nas indústrias de materiais de construção em geral.

¹ <http://www.wci-coal.com>

² <http://www.agecom.ufsc.br>

Exemplos dessas aplicações são: Adsorção de gases como SO_x (Al-Shawabkeh, et al., 1995; Davini, 1995), NO_x (Lu & Do, 1991), Hg (Malerius & Werther, 2003), tolueno (Peloso et al., 1983) e hidrocarbonetos aromáticos (Rotenberg et al., 1991); remoção de íons metálicos tóxicos como Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Cr, Hg, As, Cs e Sr (Grover & Narayanaswamy, 1982; Panday et al., 1985; Sen & De, 1987a; Kapoor & Viraragavan, 1992; Papachristou et al., 1985; Ayala et al., 1998; Banerjee et al., 2003; Banerjee et al., 2004; Bayat, 2002; Rio et al., 2002; Yadava et al., 1989; Viraragavan & Rao, 1991; Viraragavan & Dronanraju, 1993; Sen & De, 1987b; Apak et al., 1996); remoção de fosfato de águas residuárias (Agyei et al., 2000); adsorção de fluoretos de águas residuárias (Chaturvedi et al., 1990); adsorção de boro de soluções aquosas (Ozturk & Kavak, 2005); adsorção de corantes em soluções aquosas (Gupta et al., 1988; Mohan et al., 2002); remoção de fenol em água (Khanna & Malhotra, 1977); estabilização de solos (Jarvis & Brooks, 1996); síntese de materiais para remediação de solos (Reynolds, 1999); extração de metais valiosos (Pickes et al., 1990; Font et al., 2001); extração de carbono não queimado (Hamley, 2001); desenvolvimento de tijolos maciços (Calarge et al., 2000), desenvolvimento de blocos e tijolos (Chies et al., 2003); preenchimento de minas de carvão exploradas (Hall & Livingston, 2002).

A síntese de zeólitas utilizando como matéria-prima as cinzas de carvão tem sido feita por diversos pesquisadores (Höller & Wirching, 1985; Henmi, 1987; Okada, 1991; Shiguemoto, 1992; Bang-Sup et al., 1995; Amrhein, 1996; Kikuchi, 1999; Querol et al., 1997a, 1997b, 2001).

3.2 Zeólitas

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

A origem do nome “zeólita” deriva das palavras gregas: zeo – que ferve, e lithos – pedra, ou seja, pedra que ferve. Esse nome tem relação com uma de suas propriedades, que é a dessorção reversível de água (Giannetto, 1990).

Zeólitas são constituídas por unidades de tetraedros de sílica e alumina principalmente, ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio (FIG. 1) (Kerr, 1989).

FIGURA 1 – Unidade formadora das zeólitas: Tetraedro de sílica ou alumina

Estruturas feitas exclusivamente de silício e oxigênio seriam neutras, pois cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Entretanto, as zeólitas apresentam substituição parcial do Si^{4+} por Al^{3+} . O átomo de alumínio está acomodando quatro elétrons dos quatro átomos de oxigênio, com isso, apresenta uma carga negativa. A carga negativa na estrutura é balanceada por cargas positivas de cátions nos canais. O que dá a variedade de zeólitas existentes é a maneira como os tetraedros se unem (FIG. 2), associado à possível substituição de silício por vários outros elementos, e ao tipo de íon presente nos poros (Ferreira, 1998).

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está relacionada com sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion, como citado anteriormente. A preferência de dada zeólita por um determinado cátion é própria de sua capacidade como peneira molecular ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa, para os cátions presentes (Ferret, 2004).

FIGURA 2 – Exemplos de estrutura de zeólitas (Zeólita A e Faujasita, respectivamente)

Fonte - Aguiar et al., 2002

Cada zeólita é caracterizada por uma rígida estrutura cristalina aniônica, a qual gera um campo elétrico particular. Vários cátions interagem diferentemente com várias estruturas zeolíticas e seus campos elétricos associados. Esta consideração explica porque zeólitas mostram diferentes afinidades por cátions (Zambon, 2003).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares onde se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos ou sais. Esses eventuais cátions de compensação, que geralmente são metais alcalinos ou alcalino-terrosos, têm a possibilidade de locomoção dentro das cavidades da zeólita. Esse tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa. A fórmula química da cela unitária que representa a zeólita é a seguinte:

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O \quad (1)$$

Onde M é o cátion de valência n, m o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por cela unitária. (Giannetto, 1990).

A TAB. 3 resume as características gerais das zeólitas.

Zeólitas apresentam alta seletividade, grande estabilidade e alta capacidade de troca que, juntamente com as propriedades de adsorção e catálise, proporcionam sua aplicação tecnológica em diversos setores (Ferreira, 1998).

TABELA 3 - Características gerais das zeólitas

Diâmetro de poro: 2 a 12 Å

Diâmetro de cavidade: 6 a 12 Å

Superfície interna: centenas de m²/g

Capacidade de troca catiônica: 0 a 650 meq/100g

Capacidade de adsorção: < 0,35 cm³/g

Estabilidade térmica: de 200° até mais de 1000°C

Fonte - Giannetto, 1990.

Zeólitas podem ser utilizadas em substituição aos polifosfatos (causadores de eutrofização) nos detergentes (Benn & McAuliffe, 1981); na remoção de metais pesados de efluentes líquidos industriais (Kesraoul-Ouki et al., 1994); na separação e purificação de radioisótopos (Shermam, 1984); em catálise química, principalmente craqueamento e hidrocraqueamento na indústria de petróleo (Chen & Degnan, 1988); no tratamento de solos (Rodrigues e Souza Santos, 1986); na indústria de alimentos, são usadas em fase aquosa para separar frutose, da mistura frutose-dextrose-polissacarídeos (Flanigem, 1984); na regeneração de soluções usadas em hemodiálise, em fertilizantes, como suporte de fungicidas e pesticidas, na produção de papel, como composto para melhorar as propriedades dos cimentos, como agente de polimento em pasta de dente, trocadores de calor, na aquacultura como removedor de NH₄⁺ (Dyer, 1984); na área da saúde, como agente hemostático, para controlar hemorragia (Alam, 2004).

3.3 Tratamento hidrotérmico

As zeólitas de ocorrência natural possuem normalmente um teor elevado de impurezas, e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso, por isso, zeólitas começaram a ser sintetizadas (Ferret, 1999). Zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos sob condições experimentais rigorosas (Barrer, 1982).

As cinzas volantes são fontes de alumínio e silício, os quais são os principais elementos na composição das zeólitas, devido à isso, ao alto conteúdo de fases reativas das cinzas e a granulometria fina das mesmas, são consideradas matéria-prima excelente para a síntese de zeólitas (Querol et al., 2002a).

Assim sendo, é possível sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão por tratamento hidrotérmico, ou seja, em solução aquosa, sob temperatura ou sob pressão e temperatura (Ferret, 1999).

Diversos artigos têm proposto diferentes métodos para a ativação hidrotérmica de cinzas de carvão na síntese de zeólitas, utilizando para isso a variação de diversos parâmetros que envolvem essa síntese (Höller e Wirsching, 1985; Hemni, 1987; Mondragón et al., 1990; Shigemoto et al., 1992, 1993, 1995; Kolousek et al., 1993; Bang-Sup et al., 1995; Lin & Hsi, 1995; Park e Choi, 1995; Chang & Shih, 1998; Singer & Bergaut, 1996; Amrhein, 1996; Shih & Chang, 1996; Moreno et al., 2001a; Lee et al., 2001; Wang et al., 2001; Querol et al., 1997a, 1997b, 2001, 2002a).

A TAB. 4 mostra os tipos de zeólitas que já foram obtidas por tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão com hidróxido de sódio (NaOH). Todas as metodologias desenvolvidas estão baseadas na dissolução das fases de cinza leve sustentadas por Si e Al com soluções alcalinas e a subsequente precipitação do material zeolítico (Querol et al., 2002a).

TABELA 4 - Zeólitas formadas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão com NaOH

analcima	HÖLLER & WIRSCHING, 1985; LIN et al., 1998; QUEROL et al., 1995.
zeólita A, Linde tipo A	CATALFAMO et al., 1994; HOLLMAN et al., 1999; QUEROL et al., 2001; BERGK et al., 1985, 1986, 1987; OKADA, 1991; INOUE et al., 1995.
zeólita P, gismondina	PARK & CHOI, 1995; HÖLLER & WIRSCHING, 1985; LA ROSA et al., 1992, QUEROL et al., 1995; HÜLLER & HANTSCHER, 1989; KOVANDA et al., 1994.
zeólita X e Y, faujzita	MONDRAGÓN et al., 1990; SHIGEMOTO et al., 1993; FERRET et al., 1999; FERNANDES et al., 1999; SHIH & CHANG, 1995; QUEROL et al., 2001; ACHENBACK, 1976.
sodalita	QUEROL et al., 1997a; HÖLLER & WIRSCHING, 1985; SHIGEMOTO et al., 1992; SINGER E BERKGAUT, 1996; HENMI, 1987a, 1987b.
chabazita	FERRET et al., 1999; HÖLLER & WIRSCHING, 1985; QUEROL et al., 2001.
gmelinita	QUEROL et al., 1997a.
cancrinita	FERRET et al., 1999; QUEROL et al., 2001.

Fonte - Ferret, 1999 (modificada).

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. O mecanismo da reação para a conversão hidrotérmica de cinza em zeólita é mostrado na FIG. 3.

A zeolitização a partir da cinza de carvão representa, portanto, um equilíbrio de reação entre a solução alcalina e a fase sólida. Pela elevação da temperatura, a solubilidade dos íons de sílica e alumina aumenta, e reações de condensação pelas neoformações de núcleos de cristais são iniciadas. O crescimento de cristais leva a uma completa dissolução de material original amorfo pela formação de diferentes fases de zeólita (Murayama et al., 2002).

FIGURA 3 - Mecanismo da reação para a conversão hidrotérmica de cinza em zeólita

Dependendo das condições experimentais e da composição química da cinza utilizada, obtêm-se diferentes tipos de zeólitas. Os parâmetros mais importantes nos processos de zeolitização por processo hidrotérmico são a composição química da cinza, concentração e tipo do agente de ativação, a relação líquido/sólido, temperatura, tempo de reação e intensidade de agitação (Umanã, 2002).

Cada material zeolítico obtido possui aplicação de acordo com as suas características e propriedades. Pelo menos 15 tipos diferentes de zeólitas poderão ser produzidas a partir de uma cinza pela variação dos parâmetros de ativação. As condições de ativação poderão ser otimizadas para maximizar a capacidade de adsorção dos produtos zeolíticos obtidos, tendo em vista também aspectos econômicos (Querol et al., 2002a).

O exame dos dados apresentados por diferentes autores revela que uma das principais aplicações potenciais das zeólitas de cinzas de carvão obtidas por tratamento hidrotérmico é a assimilação de íons metálicos tóxicos de águas residuárias poluídas (Querol et al., 2002a). Diversos trabalhos descrevem o estudo da remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas e de efluentes líquidos industriais (Singer & Bergaut, 1996; Srinivasan & Grutzeck, 1999; Kolousek et al., 1993; Endres, 2001; Gobbi et al., 2004; Querol et al., 2001; Fungaro & Izidoro, 2004b, 2006a; Izidoro & Fungaro, 2007).

A maioria dos estudos sobre o uso de zeólitas derivadas de cinza leve no campo da purificação de água tem sido realizados usando-se soluções sintéticas de poluentes sob condições laboratoriais (Querol et al., 2002a).

Outras aplicações para as zeólitas de cinzas de carvão foram testadas para o tratamento de solos e melhoria no crescimento de plantas (Ferret, 2004); na inativação de íons metálicos tóxicos ou radioativos de solos (Lin et al., 1998; Moreno et al., 2001a; Umanã, 2002; Fungaro et al., 2004a); no tratamento de drenagem ácida de mina (Moreno et al., 2001b; Fungaro & Izidoro, 2006b); como agente imobilizador de resíduo metalúrgico (Fernández-Pereira et al., 2002); no descoramento de óleo vegetal (Fungaro & Izidoro, 2006c); como peneiras moleculares para purificação de gás (Querol et al., 2001), adsorventes em filtros de água e ar (García, 2001), entre outras.

3.4 Caracterização de zeólitas de cinzas de carvão

Técnicas modernas de caracterização têm auxiliado na descrição e previsão de propriedades de diversos materiais, entre eles, as zeólitas de cinzas de carvão.

Esse tópico trata de maneira geral e resumida das principais técnicas utilizadas para a caracterização de cinzas de carvão e de zeólitas de cinzas de carvão: massa específica, área específica, composição química, composição mineralógica e morfologia. Tais técnicas complementam umas às outras para um melhor entendimento das características desses materiais.

3.4.1 Massa específica

O volume e a massa específica de materiais sólidos particulados são normalmente determinados pelo picnômetro de deslocamento de gás hélio.

O gás hélio é utilizado, porque, além de ser inerte, penetra facilmente nos poros da amostra devido ao pequeno tamanho de seus átomos, permitindo assim, determinar o volume do sólido com mais rigor (Moura & Figueiredo, 2002).

A massa da amostra é introduzida no equipamento como dado de entrada e, ao ser colocada no equipamento, sofre primeiramente um processo de degaseificação que consiste em repetidas purgas com hélio para remoção de impurezas e umidade.

O picnômetro possui dois compartimentos de gás: uma câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão do gás, cujas entradas e saídas de hélio são controladas através de válvulas, que podem ser operadas automaticamente ou manualmente.

O volume verdadeiro da amostra, mesmo que porosa, é determinado por variação da pressão nas duas câmaras (de volumes conhecidos), controladas pela válvula de expansão (Moura & Figueiredo, 2002).

Por meio da relação massa da amostra e o volume calculado pela variação de pressão nas câmaras, a massa específica é calculada automaticamente pelo aparelho.

3.4.2 Área específica

A área específica é definida como a área da superfície externa das partículas por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido (Aguiar et al., 2002).

No caso dos aluminossilicatos (zeólitas), a área específica é avaliada normalmente por meio das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção à temperatura do nitrogênio líquido (Aguiar et al., 2002).

Para zeólitas de cinzas de carvão, o modelo mais utilizado para o cálculo de área específica é o BET (Brunauer, Emmett e Teller).

Nesse modelo, a quantidade de gás adsorvido é normalmente determinada e calculada medindo-se diferenças de pressão à temperatura constante (método estático) ou medindo-se variações de concentração, utilizando-se um detector de condutividade térmica (método dinâmico) no aparelho calibrado (Palik, 1977).

3.4.3 Composição química

A análise qualitativa e quantitativa de materiais é um passo fundamental para compreensão das suas propriedades e suas aplicações.

A técnica de fluorescência de raios X é uma importante ferramenta para a identificação e quantificação de elementos químicos em diversos materiais, e por ser uma técnica não destrutiva é amplamente utilizada.

As amostras sólidas, líquidas e gasosas podem ser analisadas pela técnica de fluorescência de raios X, mas sua grande aplicação consiste na análise de matrizes sólidas. O material pode ser simplesmente moído e prensado, como

também pode ser misturado com materiais fundentes. A análise do pó prensado tem a grande vantagem de ser rápida e não diluir as amostras, possibilitando a dosagem de elementos químicos de baixos teores (Ferreira, 1998).

Quando uma amostra é irradiada com raios X primários, o elétron das camadas mais internas do átomo é ejetado, ocasionando um vácuo. O átomo excitado, no processo de desexcitação, volta para o estado fundamental. Esse processo de transição eletrônica emite raios X fluorescentes característicos. Tal fenômeno é conhecido como fluorescência de raios-X (UFSC, 2008b)³.

Portanto, cada elemento emite raios X característicos (de energia definida) que são detectados e quantificados, sendo utilizados para análises qualitativas e quantitativas.

Uma desvantagem da fluorescência para análise de zeólitas é que os átomos detectados podem ou não fazer parte da rede cristalina, por isso a relação Si/Al apresentada bem como os cátions trocáveis são da amostra e não necessariamente da rede cristalina (Ferreira, 1998).

A determinação da composição química é de extrema importância para determinação posterior da composição mineralógica, determinada por difração de raios X.

3.4.4 Composição Mineralógica

O método mais frequentemente utilizado para identificar zeólitas é a difração de raios X. A razão disso é a simplicidade da técnica e o fato de as zeólitas ocorrerem principalmente como cristais (Ferreira, 1998).

A difração de raios X possibilita o estudo de detalhes do reticulado cristalino de vários materiais, o qual tem dimensões da ordem de Ângstroms (Padilha & Filho, 1985).

A técnica baseia-se na difração dos raios X pelos átomos (elétrons) nos cristais constituintes de uma amostra, fornecendo informações sobre a estrutura

³ <http://www.materials.ufsc.br>

da mesma. A amostra, normalmente na forma de pó, difrata os raios X e forma picos de difração, que são detectados e medidos.

Por meio de comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas-padrão (que são únicos para cada composto) do programa Joint Committee on Powder Diffraction Standards, obtém-se a composição mineralógica de uma dada amostra.

3.4.5 Morfologia

A análise morfológica de materiais é realizada em grande parte por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

O microscópio eletrônico de varredura se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, só possível de ser observado por essa técnica (UFSC, 2008b)⁴.

Esse tipo de microscopia permite análise de superfícies irregulares, por apresentar excelente profundidade de foco (Padilha & Filho, 1985).

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que muito contribuem para seu amplo uso (UFSC, 2008b)⁴.

A morfologia de amostras de cinzas de carvão e de zeólitas de cinzas de carvão determinada por MEV é relatada em diversos trabalhos (Höller & Wirching, 1985; Shiguemoto et al., 1993; Lin & Hsi, 1995; Chang & Shih, 1998; Wang et al., 2001; Umaña, 2002; Ferret, 2004).

Nessa técnica, elétrons são acelerados e colimados para atingir a superfície de uma amostra sólida. O feixe de elétrons varre a superfície da amostra e interage com a mesma. Uma série de radiações então é emitida pelo

⁴ <http://www.materials.ufsc.br>

material (elétrons secundários, fótons, raios X, etc.), tais radiações são coletadas e a corrente resultante é amplificada, produzindo imagens com grandes resoluções (Padilha & Filho, 1985).

3.5 Metais tóxicos

Dependendo de suas concentrações nas águas, metais como zinco, cádmio, cobre, chumbo, níquel, entre outros, podem ser considerados tóxicos, principalmente devido aos seus potenciais mutagênicos e carcinogênicos e à sua não-degradabilidade no ambiente.

Em geral, metais tóxicos estão presentes em quantidades diminutas no meio aquático por ação de fenômenos naturais, mas podem ser despejados em quantidades significativas por atividades industriais, agrícolas e de mineração (Braga et al., 2002).

Segundo a Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente – FEEMA - (citado por Aguiar et al., 2002), os metais tóxicos podem ocorrer no meio aquático sob diversas formas, sendo elas: na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos, formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas, ficando retidos no sedimento, ou incorporados à biota. Essas formas de ocorrência irão depender do pH, da força iônica, temperatura, presença de ligantes disponíveis, velocidade de correnteza e atividade biológica.

Quando em concentrações elevadas nos corpos d'água, os metais tóxicos, podem ser ingeridos e bioacumulados por organismos aquáticos, podendo entrar na cadeia alimentar e chegar ao homem, trazendo efeitos adversos à sua saúde.

Devido aos prejuízos que, na qualidade de tóxicos, podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou de sistemas de tratamento biológico de esgotos, são também padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto na do Estado de São Paulo. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações

de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito caros (Piveli & Kato, 2006).

Os padrões de concentração de metais considerados tóxicos para classificação de águas naturais bem como para o lançamento de efluentes são estabelecidos pela legislação ambiental vigente no país de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução nº. 357 (BRASIL, 2005) e em sua resolução nº. 397 (BRASIL, 2008). O Ministério da Saúde (MS), por sua vez, na Portaria nº. 518 de 2004 (BRASIL, 2004), também estabelece valores máximos permitidos de metais para água de consumo humano e seu padrão de potabilidade.

São apresentadas a seguir, características gerais dos metais utilizados no presente estudo. Todos possuem limites de concentração estabelecidos pela legislação ambiental citada.

O zinco é um elemento essencial para o metabolismo humano, porém em concentrações elevadas se torna prejudicial à saúde. Pode entrar no meio ambiente através de processos naturais e antropogênicos, entre os quais se destacam indústrias de galvanoplastia, produção de ferro e aço, efluentes domésticos, entre outros. Altas concentrações de zinco nas águas causam efeitos tóxicos aos organismos aquáticos, que, se consumidos pelo homem, pode se acumular nos tecidos, trazendo danos.

O cádmio não é um elemento essencial para os seres vivos. Pode ser liberado para o ambiente por meio da queima de combustíveis fósseis e devido a descargas de efluentes industriais como, por exemplo, na fabricação de pigmentos, baterias, soldas, equipamentos eletrônicos, etc. Apresenta toxicidade aguda, sendo que sua dose letal é de aproximadamente um grama (Baird, 2002). Sua exposição crônica causa danos principalmente aos rins e ao fígado.

Efluentes de indústrias de mineração, fundição e refinação são os principais meios de liberação de cobre no meio ambiente. Assim como o zinco, concentrações adequadas são benéficas à saúde humana, porém, a ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e danos ao sistema nervoso central.

As principais fontes de chumbo no ambiente são na fabricação de plásticos, tintas, baterias e tubulações, nos efluentes de metalurgia, galvanoplastia, entre outros. Possui propriedades cumulativas e quando dissolvido em águas superficiais naturais, causa sérios danos à comunidade aquática e pode causar danos irreversíveis ao sistema nervoso central do homem.

O níquel foi um dos primeiros metais depositados galvanicamente. Suas principais contribuições para o ambiente são na mineração, queima de combustíveis fósseis e despejos de galvanoplastia. Assim como os outros metais tóxicos citados, altas concentrações desse metal prejudicam seriamente os organismos aquáticos.

Devido aos diversos efeitos causados às formas de vida pelos metais tóxicos expostos bem como a determinação de padrões definidos pela legislação ambiental e legislação da saúde, diversos processos de remoção de metais são utilizados atualmente pelas indústrias para adequar seus efluentes. Podemos citar como exemplo de tratamentos: a eletrodeposição química, extração por solvente, osmose reversa, troca iônica, precipitação química, adsorção, entre outros.

Vantagens e desvantagens devido às condições operacionais, custo e eficiência são relatados em diversos trabalhos para todos os tipos de tratamentos de metais (Ferreira, 1998; Ortiz, 2000; Zambon, 2003).

A utilização de materiais adsorventes não convencionais de baixo custo poderia vir a viabilizar o uso de sistemas de adsorção para o tratamento de descargas líquidas ricas em metais tóxicos (Ortiz, 2000).

Uma importante limitação para a aplicação de material zeolítico na assimilação de cátion de águas residuárias é a possível ocorrência de elementos lixiviados potencialmente perigosos (tais como Mo, As, Cr e V) presentes nas partículas residuais de cinza leve não convertida. Entretanto, na maioria dos experimentos relatados na literatura, o conteúdo desses elementos lixiviados nas soluções tratadas foram baixos o suficiente para não inviabilizar a utilização do material zeolítico na remoção de cátions (Querol et al., 2002a).

3.6 Adsorção

Adsorção é definida como um processo de separação no qual ocorre a retenção superficial de um composto, e dessorção denota o processo contrário (Zambon, 2003). O material adsorvido é chamado adsorbato e o material onde se faz a retenção superficial é chamado adsorvente.

O processo de adsorção depende de vários fatores, como a natureza e a concentração do adsorbato, as características do adsorvente (como por exemplo, área superficial, distribuição do tamanho dos poros e densidade), as condições de adsorção (como temperatura, pH, velocidade de agitação, relação sólido-líquido), etc.

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.

Na adsorção física ou fisissorção, ocorrem interações fracas, do tipo van der Waals, caracterizando-se um processo reversível. Ocorre também, um decréscimo na energia livre e entropia em conjunto com a liberação de energia (processo exotérmico), (Zambon, 2003). Observa-se nesse tipo de adsorção a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (formação de multicamadas) e as energias liberadas são relativamente baixas, atingindo rapidamente o equilíbrio.

Este tipo de adsorção apresenta calor de adsorção de 1 a 5 kJ mol⁻¹. Por não apresentar nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas, a adsorção física tem caráter não-específico, e pode ocorrer para diferentes adsorbatos (Ortiz, 2000).

Na adsorção química, ou quimissorção, as espécies envolvidas sofrem alterações químicas, pois ocorre a efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de uma monocamada sobre a superfície sólida. Esse processo é irreversível e exotérmico, onde uma grande quantidade de energia é liberada (da ordem de uma reação química). Por esse motivo esse tipo de adsorção é favorecido pela diminuição de temperatura (Bruno, 2000; Ortiz, 2000; Costa, 2005).

Segundo Ortega et al. (1997), a adsorção química deve apresentar calor de adsorção e energia livre de Gibbs igual ou superior a 20 kJ mol^{-1} e é específica, não ocorrendo para todas as espécies de adsorbato, apenas para elementos específicos (citado por Ortiz, 2000).

A quimissorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação por outras camadas por fisissorção (Costa, 2005).

Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como uma troca iônica. As formas de adsorção normalmente encontradas em estudos ambientais são a adsorção física, a adsorção química e a troca iônica (Bruno, 2000).

Nos processos de adsorção por troca iônica, normalmente estão envolvidas uma fase sólida e uma fase líquida, as quais competem mutuamente, trocando íons. A transferência de íons de uma das fases para a outra busca a eletroneutralidade e é regulada pela concentração de íons por ambas as fases e pela seletividade, que é a medida da preferência que o trocador exibe por um íon comparado com outro (Zambon, 2003).

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 (Ortiz, 2000).

Sendo a adsorção 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.

O material zeolítico sintético é um adsorvente formado pela síntese hidrotérmica das cinzas de carvão, constituindo-se de um material heterogêneo, composto de zeólitas formadas mais as cinzas de carvão não convertidas. A troca de átomos de Si por átomos de Al na estrutura das zeólitas formadas, resulta em uma rígida estrutura aniônica, que é compensada por íons sódio do agente de ativação (hidróxido de sódio) utilizado na síntese, neutralizando as cargas do material adsorvente. Os íons sódio podem ser trocados por outros íons metálicos em solução aquosa.

Isotermas de adsorção são a principal forma de estudar a capacidade de remoção de metais tóxicos por diferentes sólidos adsorventes (Zambon, 2003).

3.7 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são o primeiro passo para avaliação quantitativa dos processos de adsorção. Os dados obtidos pelas isotermas podem ser utilizados para projetar e definir condições de operação de equipamentos industriais que se baseiam no princípio de adsorção.

As isotermas relacionam a concentração de adsorbato na fase fluida e na fase sólida em uma determinada temperatura e são representadas na forma de gráficos, apresentando-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção. As formas mais comuns de isotermas são representadas na FIG. 4.

FIGURA 4 – Isotermas de Adsorção

Fonte - McCabe et al., 1993.

De modo geral, isotermas convexas são favoráveis e representam geralmente a adsorção por sólidos microporosos. As formas mais complexas

podem estar associadas com adsorção multicamada e/ou com variações nos tamanhos dos poros do material adsorvente.

Giles et al. (1960) classificam de forma qualitativa as isotermas dos sistemas líquido/sólido de acordo com as formas que adquirem (FIG. 5).

FIGURA 5 – Classificação de isotermas de adsorção

Fonte - Giles et al., 1960.

Dessa forma, as isotermas foram divididas em quatro classes principais que, por conveniência, usam o termo S (“Spherical” - esférica), L (Langmuir), H (“High affinity” - alta afinidade) e C (“Constant partition” - partição constante). As classes são divididas nos subgrupos 1, 2, 3, 4 ou max, de acordo com a presença de patamares, aclives, pontos de inflexão, pontos de máximo ou mínimo.

As isotermas podem ser linearizadas e aplicadas a modelos matemáticos para nos fornecer informações sobre os processos de adsorção.

Podemos citar como exemplos, as isotermas de Henry, Langmuir, Freundlich, BET e Radke-Prausnitz (Peruzzo, 2003). As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para demonstrar o equilíbrio de remoção de íons metálicos por um adsorvedor, e são os modelos mais utilizados para descrever os mecanismos de adsorção por zeólitas.

O modelo de Langmuir considera que a adsorção é feita em monocamada, além de considerar que todas as moléculas são adsorvidas em

sítios definidos da superfície do adsorvente, sendo que cada sítio é ocupado somente por uma única molécula. Nesse modelo, os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para o outro, sendo que a energia de adsorção é igual em todos os sítios.

A monocamada pode apresentar cargas residuais que podem dar origem à ligação de caráter fraco, semelhantes a interações de van der Waals, dando origem a multicamadas adsorvidas.

A relação de equilíbrio entre as fases fluida e sólida do adsorbato é descrita segundo Langmuir pela seguinte expressão linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o K_L} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2)$$

sendo C_e a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), Q_o (mg g^{-1}) a constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima da monocamada e K_L (L mg^{-1}), a energia de adsorção, parâmetro de afinidade ou constante de Langmuir.

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 $1/Q_o$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_o K_L$.

O modelo empírico de Freundlich é usado para energias de superfície heterogêneas. Para os sistemas que seguem esse modelo, ocorre a formação de multicamadas. O equilíbrio de adsorção é descrito matematicamente segundo a equação linear:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

onde K_F $[(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$ é a constante relacionada com a capacidade de adsorção, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1} , n reflete a intensidade de adsorção (constante que indica a tendência do soluto em migrar para o sólido) C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio expressa em mg L^{-1} . Os valores de K_F e n podem ser obtidos pelos coeficientes angular e linear da reta obtida no gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$. Segundo Helby (1952), o valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A Usina Termelétrica de Figueira (UTF) está localizada no Município de Figueira, às margens do Rio Laranjinha, nordeste do estado do Paraná. O município, de baixa densidade populacional, possui uma área territorial de aproximadamente 115 km² e faz parte de um dos oito municípios pertencentes à Microrregião Geográfica de Ibaiti.

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 (FIG. 6).

FIGURA 6 - Vista Geral da Usina Termelétrica de Figueira-PR

A matéria-prima utilizada para geração de energia na usina é o carvão mineral, extraído das minas de carvão da Carbonífera do Cambuí, que fica a 5 km

da usina. Atualmente a mina explorada é a chamada Mina 07, que está em atividade desde 2001.

No interior da mina em operação, a camada de carvão mineral é intercalada com camadas de siltito, correspondendo cerca de 1,5 metros de altura no total. Sendo assim, o carvão bruto retirado da mina contém grandes quantidades de siltito (FIG. 7), material que deverá ser separado na etapa posterior de beneficiamento do carvão.

O carvão beneficiado é encaminhado para queima na usina, que é do tipo convencional, onde a combustão do carvão pulverizado ocorre a temperaturas superiores a 1400° C.

FIGURA 7 - Camada de carvão mineral (material mais escuro) e siltito (material mais claro) na Mina 07

A energia gerada pela usina atende aproximadamente 40000 famílias, considerando apenas o consumo residencial de aproximadamente 150 kW por mês por família. A UTF é a única indústria de porte na região num raio de 10 km, sendo a única fonte poluidora industrial (Shuqair, 2000).

4.2 Amostras de cinzas de carvão

Para cada 100 toneladas de carvão mineral queimado na UTF, são produzidas cerca de 20 toneladas de cinzas (20%). As cinzas geradas não são

reaproveitadas, sendo estocadas em locais impróprios a céu aberto próximo à usina (FIG. 8).

Estudos revelaram que as cinzas geradas pela termelétrica de Figueira contêm altos teores de elementos tóxicos como As, Hg, Pb e Cd, estes podem ser lixiviados para o ambiente, devendo-se, portanto ter um rigoroso critério para a sua deposição (Depoi et al., 2007).

FIGURA 8 - Disposição das cinzas da Usina Termelétrica de Figueira (PR)

As cinzas leves retidas no filtro ciclone e no filtro de mangas (FIG. 9) retidas após a combustão do carvão na usina, foram escolhidas para a realização de estudos de síntese e adsorção de zeólitas no presente trabalho.

(a)

(b)

FIGURA 9 - (a) Filtro Ciclone, (b) Filtro de Mangas

As cinzas do filtro ciclone (CC) e do filtro de mangas (CM) originaram as respectivas zeólitas da cinza leve do filtro ciclone (ZC) e zeólitas da cinza volante do filtro de mangas (ZM). Cerca de 1 kg de cinzas de cada tipo foram coletadas em intervalos de dois meses no período de um ano entre os anos de 2001 e 2002, perfazendo um total de seis lotes. Os números de 1 a 6 referem-se às diferentes datas de amostragem dos lotes.

4.3 Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão

As zeólitas de cinzas de carvão foram sintetizadas seguindo a metodologia do tratamento hidrotérmico: 30 g de cinzas de carvão secas foram colocadas com 240 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ (relação cinzas/solução 0,125 g mL⁻¹) e a suspensão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h em sistema aberto. Filtração em papel de filtro quantitativo (diâmetro =150 mm), lavagem com água deionizada até pH ~9 e secagem do material a 40°C foram as etapas posteriores (Henmi, 1987a). A FIG. 10 mostra o fluxograma do processo de síntese.

A solução de hidróxido de sódio usada na síntese pode conter substâncias tóxicas provenientes da cinza. Essa solução pode ser encaminhada para tratamento ou ser reutilizada, como mostra a linha tracejada da FIG. 5, reduzindo o custo de sínteses posteriores.

FIGURA 10 - Fluxograma de síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão

4.4 Caracterização de zeólita de cinzas de carvão

Uma zeólita de cinza de carvão foi escolhida para ser caracterizada físico-quimicamente por meio de sua massa específica, área específica, composição química, composição mineralógica e morfologia.

4.4.1 Massa específica

A massa específica da zeólita, 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).

4.4.2 Área específica

A área específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Area Analyser, versão 3.11, Quanta-Chrome Corporation, Nova 1200. Primeiramente, a amostra foi degaseificada 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 0,1mmHg. Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.4.3 Composição química

A composição química 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 & 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).

4.4.4 Composição mineralógica

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 (composição mineralógica) se fez com auxílio do programa de computador Crystallographica Search-Match e do banco de dados de padrões de difração JCPDS ano de 2003. Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.4.5 Morfologia

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 500, 1000, 2000 e 5000x a 15 kV. Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.5 Reagentes e soluções

Todos os reagentes são de grau analítico. As soluções padrão dos íons metálicos (Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺) foram preparadas a partir dos sais p.a.. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25 $\pm$ 1°C. Para ajuste do pH foram utilizados HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ e NaOH 0,5 mol L⁻¹.

4.6 Estudos sobre a remoção de íons metálicos

Processos descontínuos para os testes de adsorção de íons metálicos foram realizados. Um grama de zeólita foi colocado em contato e sob agitação com uma alíquota de 100 mL de solução de determinado íon metálico com concentração conhecida. Os tempos de contato foram 1, 2, 4, 10, 18 e 24 horas, dependendo do estudo. O sobrenadante foi separado por centrifugação (10 minutos a 2000 rpm) e a concentração do íon metálico nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA. A porcentagem de remoção dos íons metálicos pelos adsorventes foi obtida pela equação (4) e a capacidade de adsorção dos íons metálicos adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (q_f) foi calculada usando-se a equação (5):

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (4)$$

$$q_f = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad (5)$$

onde, C_o é a concentração inicial do íon metálico, C_f é a concentração final do íon metálico, V é o volume da fase aquosa e m é a quantidade de adsorvente usado.

Agitador mecânico com temperatura controlada e velocidade de agitação de 150 rpm, centrífuga e material para titulação foram utilizados.

Os dados das isotermas foram obtidos após um tempo de equilíbrio de 24 h. A concentração dos metais estava na faixa de 235 – 1658 mg L⁻¹, que é a faixa de concentração de íons metálicos normalmente encontrada em águas de lavagem de indústrias de galvanoplastia. Todos os experimentos foram realizados em duplicata com desvio padrão de 3%.

A dessorção foi realizada por agitação de 50 mL da amostra contendo Zn²⁺ com concentração inicial de 327 mg L⁻¹ com 0,5 g de zeólita por 24 h.

A suspensão foi filtrada e o filtrado analisado. O adsorvente saturado foi transferido para outro recipiente e tratado com 50 mL de NaCl 2 mol L⁻¹ por 24 h. O Zn²⁺ desorvido foi analisado no filtrado. O adsorvente foi lavado várias vezes com água destilada para remover o excesso de NaCl e foi tratado novamente com 50 mL de Zn²⁺ e o procedimento acima foi repetido várias vezes.

4.7 Zeólitas comerciais

As zeólitas sintéticas comerciais 4A e 5A que são constituídas de sílica e alumina, ligadas a óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos com partículas em forma de grânulos foram utilizadas no estudo. Os tipos granulados são caracterizados por resistência ao atrito, abrasão mínima e características de perda de carga.

A composição química das zeólitas 4A e 5A são aluminossilicato de sódio, tipo A e aluminossilicato de cálcio, tipo A, respectivamente. Suas características estão listadas na TAB. 5.

TABELA 5 – Características das zeólitas sintéticas comerciais

Tipo de zeólita	Fórmula química	Tamanho dos poros	Diâmetro da partícula
4A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].X \text{ H}_2\text{O}$	0,4 nm	1,4605 mm a 1,9685 mm
5A	$\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].X \text{ H}_2\text{O}$	0,5 nm	2,921 mm a 3,429 mm

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do tempo de contato

O estudo do efeito do tempo de contato envolve a relação da dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação. A concentração do adsorbato que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do poluente da solução. Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está desorvendo. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio, e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob condições de operação particulares. A FIG. 11 mostra o efeito do tempo de agitação na adsorção dos íons metálicos com zeólitas do lote 1 (zeólita da cinza volante do filtro de mangas - ZM1 - e zeólita da cinza leve do filtro ciclone - ZC1) para Zn^{2+} e Cd^{2+} . Os tempos de agitação utilizados foram 1, 2, 4, 10, 18 e 24 horas.

FIGURA 11 - Efeito do tempo de agitação sobre a adsorção do Zn^{2+} e Cd^{2+} nas zeólitas ZM1 e ZC1 ($C_0 = 327 \text{ mg L}^{-1}$ para o Zn^{2+} e 562 mg L^{-1} para o Cd^{2+} ; massa zeólita = 1 g; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH}_{\text{in}} = 5$)

O tempo de equilíbrio foi de 24 horas para todos os adsorventes e a eficiência de remoção estava entre 82,0 a 98,1%. O desempenho da adsorção dos íons metálicos sobre as cinzas de carvão, matérias-primas das zeólitas, também foi estudado para comparação. Observou-se uma faixa de remoção de 0,45 a 14,5% após 24 horas de contato.

O mesmo estudo foi realizado com as zeólitas obtidas a partir das cinzas de carvão dos outros lotes (ZM2 a ZM6 e ZC2 a ZC6). O tempo de equilíbrio alcançado também foi de 24 horas, e este tempo foi utilizado para estudos posteriores.

5.2 Estudos de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema metal-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich, com tempo de equilíbrio de 24 horas e pH inicial igual a 5 para todas as isotermas. As FIG. 12 e 13 mostram as isotermas de adsorção do zinco para as zeólitas da cinza volante do filtro de mangas e para as zeólitas da cinza leve do filtro ciclone dos lotes de 1 a 6, respectivamente.

FIGURA 12 - Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza volante do filtro de mangas para o zinco

FIGURA 13 - Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza leve do filtro ciclone para o zinco

As FIG. 14 e 15 mostram as isotermas de adsorção do cádmio para as zeólitas de ZM1 à ZM6 e de ZC1 à ZC6, respectivamente.

FIGURA 14 - Isotermas de adsorção das zeólitas da cinza volante do filtro de mangas para o cádmio

FIGURA 15 - Isothermas de adsorção das zeólitas da cinza leve do filtro ciclone para o cádmio

De acordo com a classificação qualitativa das isothermas (Giles et al., 1960), as curvas para o Zn^{2+} e Cd^{2+} mostraram um comportamento geral concordante com os Tipos L2 e L3.

As isothermas do tipo L indicam a existência de interações não-específicas entre as moléculas de soluto e a interface do adsorvente. A principal característica do tipo de isoterma L2 é a formação de monocamada, sendo que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação. Para o Tipo L3, a interação adsorbato-adsorbato permite a formação de multicamadas. As formas mais complexas de isothermas estão relacionadas com a não uniformidade nos tamanhos dos poros do material zeolítico.

As isothermas podem ser expressas matematicamente pelas equações linearizadas de Langmuir e Freundlich e as constantes podem ser determinadas por regressão linear. Os parâmetros das isothermas encontrados para o zinco e as zeólitas ZM e ZC de diferentes lotes estão listados nas TAB. 6 e 7, respectivamente.

TABELA 6 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Zn^{2+} e as zeólitas ZM de diferentes lotes

Adsorvente	Freundlich			Langmuir		
	K_F^*	n	R	$Q_0(mg\ g^{-1})$	$K_L(L\ mg^{-1})$	R
ZM1	16,2	5,9	0,9643	39,5	0,10	0,9946
ZM2	16,9	6,4	0,9835	38,0	0,11	0,9994
ZM3	11,6	5,2	0,9949	35,4	0,04	0,9984
ZM4	13,0	5,3	0,9873	37,2	0,06	0,9995
ZM5	17,3	8,4	0,8788	32,8	0,13	0,9960
ZM6	14,5	6,5	0,9344	34,1	0,07	0,9966
Valor Máx.	17,3			39,5		
Valor Mín.	11,6			32,8		
Média	14,9			36,2		
Desv.Padrão	2,3			2,5		

$(^*)(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n}$

TABELA 7 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Zn^{2+} e as zeólitas ZC de diferentes lotes

Adsorvente	Freundlich			Langmuir		
	K_F^*	n	R	$Q_0(mg\ g^{-1})$	$K_L(L\ mg^{-1})$	R
ZC1	16,1	7,2	0,9330	35,1	0,08	0,9976
ZC2	10,5	6,8	0,8889	25,9	0,04	0,9988
ZC3	13,4	6,1	0,9742	34,7	0,05	0,9969
ZC4	14,6	6,3	0,9856	35,3	0,07	0,9987
ZC5	13,2	8,8	0,9844	26,3	0,06	0,9996
ZC6	13,2	7,6	0,9706	28,7	0,06	0,9996
Valor Máx.	16,1			35,3		
Valor Mín.	10,5			25,9		
Média	13,5			31,0		
Desv.Padrão	1,8			4,5		

$(^*)(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n}$

Os coeficientes de correlação das retas (R) e a classificação qualitativa das isothermas citada anteriormente (Tipo L2 e L3, classe Langmuir, subgrupos 2 e 3) mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir.

O valor da constante n ($2 < n < 10$) indicou que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada com todos os adsorventes.

A capacidade de adsorção máxima Q_0 , estava na faixa de 25,9 a 39,5 mg g⁻¹ para o Zn²⁺ e 49,5 a 72,3 mg g⁻¹ para o Cd²⁺, indicando a seguinte seqüência de seletividade: Cd²⁺ > Zn²⁺. A questão da seletividade será discutida adiante.

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas volantes do filtro de mangas apresentaram maiores valores médios de capacidade de adsorção máxima (Q_0) em relação às zeólitas sintetizadas a partir das cinzas leves do filtro ciclone.

A assimilação de metais por zeólita ocorre nos sítios da superfície exterior das partículas assim como nos sítios dentro das partículas. Entretanto, somente uma fração dos sítios internos é acessível para os íons metálicos devido à resistência de difusão de poro. Assim, reduzindo-se o tamanho da partícula, aumenta-se a área superficial externa, de modo que aumenta a probabilidade de ter maior número de sítios disponíveis (Ali & El-Bishtawi, 1997). Esse fator explica o melhor desempenho das zeólitas da cinza volante do filtro de mangas que apresentam partículas com tamanhos menores do que as partículas das zeólitas da cinza leve do filtro ciclone.

O pH das soluções sobrenadantes após 24 h de contato adsorvente/ íon metálico foram determinados, apresentando valor médio de 7,0. Esse valor está dentro da faixa de pH estabelecida pela legislação ambiental vigente no país de acordo com o CONAMA em sua Resolução nº. 357 que determina as condições de lançamentos de efluentes com valores de pH entre 5 e 9 (BRASIL, 2005).

5.3 Estudos com a zeólita ZM1

A zeólita ZM1 apresentou a maior capacidade de adsorção máxima (Q_0) entre todas as zeólitas alcançando o valor de $72,3 \text{ mg g}^{-1}$ para o íon cádmio, de maior afinidade. Esta zeólita foi selecionada para ser caracterizada e como material adsorvente na avaliação dos demais parâmetros que influenciam a eficiência de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa.

5.3.1 Caracterização físico-química

5.3.1.1 Massa específica

A determinação da massa específica do material zeolítico tem relação direta com a presença de determinados compostos presentes na amostra.

O valor encontrado de massa específica para a ZM1 foi de $2,54 \text{ g cm}^{-3}$.

Esse valor está concordante 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 $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ (Hemmings & Berry, 1985). A presença dessas fases será confirmada posteriormente nos itens seguintes que tratam da composição química e mineralógica da ZM1.

Umaña (2002) caracterizou cinzas de carvão espanholas por meio da massa específica, o valor médio encontrado foi de $2,4 \text{ g cm}^{-3}$, concordante com o valor encontrado no presente trabalho para a zeólita de cinza de carvão.

5.3.1.2 Área específica

A TAB. 10 mostra os valores de área específica encontrados para a ZM1 no presente estudo e os valores encontrados por outros autores para zeólitas de cinzas de carvão sob diferentes condições de síntese hidrotérmica.

TABELA 10 – Valores de área específica para zeólitas de cinzas de carvão sob diferentes condições de síntese hidrotérmica

Concentração de NaOH (mol L ⁻¹)	Tempo de reação hidrotérmica (h)	Área superficial (m ² g ⁻¹)
3,5	24	66,38 *
3,5	24	94,00 **
4,0	48	44,03 ***
4,0	72	63,56 ***
4,0	96	63,85 ***
5,0	48	40,29 ***
5,0	72	44,38 ***
5,0	96	37,81 ***

* (Presente estudo)

** (Lin & Hsi, 1995)

*** (Scott et al., 2001)

O valor encontrado para área superficial da ZM1 foi de 66,38 m² g⁻¹. Esse valor está de acordo com os valores encontrados pelos outros autores. A formação de zeólitas na síntese hidrotérmica das cinzas ocorreu em todas as condições relatadas na tabela acima, esse fator colabora significativamente para o aumento de área superficial quando esses materiais são comparados com as cinzas precursoras cujas áreas superficiais variaram entre 0,98 e 12,40 m² g⁻¹ (Umaña, 2002; Scott et al., 2001).

Para sínteses com a mesma concentração do agente de ativação e mesmo tempo de reação hidrotérmica, variações entre os valores de área superficial se devem às características das cinzas de carvão utilizadas na síntese, tipos de zeólitas formadas e características morfológicas do material zeolítico.

Segundo Scott et al (2001), para sínteses com a mesma concentração de NaOH, o tempo de reação é determinante no valor de área superficial e as variações se devem aos mesmos fatores citados. Isso é observado na TAB. 10, onde o valor de área superficial aumenta de modo geral com o tempo de reação.

Zeólitas com maior superfície de contato irão favorecer a adsorção de íons metálicos em água.

5.3.1.3 Composição química

A composição química obtida por fluorescência de raios X (em % em massa) da ZM1 é apresentada na TAB. 11.

TABELA 11 - Composição química da ZM1

Óxidos	% em massa
SiO ₂	42,44
Al ₂ O ₃	25,66
Fe ₂ O ₃	13,76
Na ₂ O	9,02
Cão	3,30
K ₂ O	1,26
TiO ₂	1,43
SO ₃	0,62
MgO	1,38
ZnO	0,39
ZrO ₂	0,19

A ZM1 apresentou conteúdo de sílica e alumina total de 68,1%, conteúdos relativamente altos de óxido férrico e óxido de sódio, nos valores de 13,76% e 9,02%, respectivamente. O conteúdo de sódio pode estar relacionado com a sua incorporação no material zeolítico pela síntese hidrotérmica, onde utilizou-se NaOH como agente de ativação.

Encontraram-se os óxidos de cálcio, potássio, titânio, enxofre, magnésio e outros compostos em quantidades menores que 5%. O baixo conteúdo de impurezas como Ca e S potencializa o uso de zeólitas de cinzas de carvão.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, relacionada com a capacidade de troca catiônica da zeólita foi determinada para a ZM1. Quanto menor a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior a capacidade de troca catiônica. O valor encontrado foi de 1,65, esse valor é concordante com os valores encontrados em um estudo realizado no Japão, onde o material zeolítico obtido a partir da síntese hidrotérmica de cinzas de carvão (no qual apresentou a formação de zeólita faujasita) apresentou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1,25 a 1,7 (Shiguemoto et al., 1993).

A presença da zeólita faujasita será confirmada na análise de difração de raios X.

5.3.1.4 Composição mineralógica

A análise da composição mineralógica pela técnica de difração de raios X permitiu a identificação das fases cristalinas do material zeolítico. A FIG. 16 mostra o difratograma da amostra de ZM1.

FIGURA 16 – Difratograma da zeólita ZM1 usando agente de ativação NaOH 3,5 mol L^{-1} e tempo de síntese de 24 horas. (Q = quartzo, M = mulita, H = Hematita, F = Faujasita e S1 e S2 = sodalita)

Conforme mostra o difratograma apresentado na FIG. 16, a zeólita ZM1 apresentou conteúdos de mulita, quartzo, hematita e das zeólitas sodalita e faujasita. As fases cristalinas identificadas bem como seus padrões de difração e fórmulas químicas estão listadas na TAB. 12.

TABELA 12 – Fases cristalinas identificadas na ZM1

Fases cristalinas	Padrão de difração	Fórmula química
Mulita	79-1453	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Quartzo	85-1053	SiO_2
Hematita	87-1164	Fe_2O_3
Zeólita Sodalita 1	31-1271	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$
Zeólita Sodalita 2	42-0216	$\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeólita Faujasita	38-0237	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$

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. A hematita por sua vez, é considerada uma fase não reativa das cinzas e permanece inalterada antes e depois da síntese hidrotérmica.

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 (Ferret, 2004).

Comparando-se o difratograma da ZM1 com o banco de dados JCPDS ano de 2003, constatou-se que o difratograma da ZM1 coincide com os padrões das zeólitas sodalita e faujasita, cujas fórmulas estão listadas na TAB. 12. A diferença entre as zeólitas sodalita encontradas são a fórmula química e a distância entre os átomos que compõem a célula unitária.

A TAB. 13 mostra os nomes comuns, o código das três letras correspondentes a topologia da estrutura cristalina, a relação Si/Al e a abertura de poro para cada uma das zeólitas identificadas no material zeolítico por difração de raios X.

TABELA 13 – Zeólitas produzidas por tratamento hidrotérmico a partir da cinza do filtro de mangas da Usina Termelétrica de Figueira (ZM1)

Zeólita	Topologia	Si/Al	Abertura do poro (Å)
Sodalita 1 e 2	SOD	1	2 - 3
Zeólita X (Faujasita)	FAU	2,31	6 - 9

As zeólitas obtidas por síntese hidrotérmica no presente trabalho não diferem daquelas que já foram obtidas sob as mesmas condições experimentais por outros autores (Querol et al., 2002a; Ferret, 2004, Umanã, 2002; Scott et al., 2001).

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ baseada na análise de fluorescência de raios X apresentada para a ZM1 no valor de 1,65 é uma estimativa, pois de acordo com a análise mineralógica por difração de raios X, nem toda a sílica e a alumina presentes fazem parte da rede cristalina das zeólitas, estando presentes também nas formas livres de quartzo e mulita, podendo também estar aderidas à superfície da amostra.

5.3.1.5 Morfologia

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no presente trabalho para complementar as outras técnicas de caracterização e para avaliação dos tipos de partículas presentes na amostra de zeólita de cinza de

carvão. A microfotografia da ZM1 com aumento de 1000 x pode ser observada na FIG. 17.

FIGURA 17 - Morfologia da ZM1 obtida por microscopia eletrônica de varredura

De acordo com a análise morfológica, FIG. 17, a zeólita ZM1 é formada principalmente por conjuntos de microesferas de diâmetro similar aglomeradas. Estas esferas são compostas principalmente por aluminossilicatos amorfos, similar ao observado por Umanã (2002).

A presença de partículas irregulares de tamanhos variados está relacionada com a presença de quartzo, mulita, hematita e zeólitas sodalita e faujasita, confirmado mediante análise de difração de raios X. Além disso, a morfologia irregular está diretamente relacionada com o alto valor de área superficial obtido.

O aspecto da ZM1 observado está relacionado também com o fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das cinzas após a síntese hidrotérmica.

A formação das zeólitas sodalita e faujasita identificadas por DRX na ZM1 e o alto valor de área superficial obtido ($66,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) contribuíram para a alta capacidade de remoção de íons metálicos dessa zeólita sintetizada a partir da

cinza volante do filtro de mangas por tratamento hidrotérmico. As dimensões das aberturas de poro das zeólitas formadas listadas na TAB. 13 (principalmente da faujasita) são grandes o suficiente para permitir a passagem dos íons de metais hidratados, o que justifica sua superioridade em relação às outras zeólitas de cinzas de carvão estudadas.

5.3.2 Influência dos íons metálicos

As isotermas de adsorção para os íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , e Ni^{2+} sobre a ZM1 foram determinadas usando tempo de equilíbrio de 24 horas e pH inicial igual a 5. Os resultados encontram-se na FIG. 18, onde estão os dados anteriormente obtidos com Zn^{2+} e Cd^{2+} para comparação.

FIGURA 18 - Isotermas de adsorção da ZM1 para (a) Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} e (b) Pb^{2+}

As isotermas de adsorção para Pb^{2+} , Cu^{2+} , e Ni^{2+} mostraram comportamento concordante com a classificação qualitativa da forma L2 e L3 (Giles et al., 1960), caracterizando-se a formação de monocamada e a formação de monocamada mais multicamadas sobrepostas, respectivamente, mostrando comportamento similar ao observado para as isotermas de Zn^{2+} e Cd^{2+} apresentadas anteriormente.

A FIG. 19 mostra as isotermas de adsorção linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir. Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos por regressão linear estão apresentados na TAB. 14.

FIGURA 19 - Isotermas de adsorção da ZM1 segundo modelo de Langmuir para (a) Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} e (b) Pb^{2+}

TABELA 14 – Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para ZM (Lote1) e os diferentes íons metálicos

Íons Metálicos	Freundlich			Langmuir		
	K_F^*	n	R	$Q_0(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	R
Pb^{2+}	88,9	7,3	0,9900	246,9	0,02	0,9980
Cd^{2+}	23,8	4,4	0,9567	72,30	0,10	0,9962
Cu^{2+}	21,3	5,7	0,9893	46,93	0,24	0,9965
Zn^{2+}	16,2	5,9	0,9643	39,50	0,10	0,9946
Ni^{2+}	12,8	5,4	0,9452	32,93	0,10	0,9998

(*) $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$

Os coeficientes de correlação das retas (R) e a classificação qualitativa das isotermas mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. As capacidades de adsorção máxima da ZM1 para os íons metálicos estavam na faixa de 32,93 a 246,9 mg g^{-1} . O processo de adsorção foi favorável conforme mostrou o valor da intensidade de adsorção, n.

A TAB. 15 traz uma relação das capacidades de adsorção dos íons metálicos sobre cinzas de carvão e zeólitas de cinzas de carvão encontradas neste estudo e por outros pesquisadores.

TABELA 15 – Capacidade de adsorção máxima segundo modelo de Langmuir para diferentes adsorventes

Íon metálico tóxico	Adsorvente	Langmuir Q_o (mg g⁻¹)	Ref.
Zn ²⁺	CC	3,40	(Ricou et al., 1999)
	CC	5,67	(Izidoro, 2005)
	ZCC	30,80	(Hui et al., 2005)
	ZCC	32,60	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	ZC1 a ZC6	25,90 - 35,30	presente trabalho
	ZM1 a ZM6	32,80 - 39,50	presente trabalho
Cd ²⁺	CC	0,03	(Bayat, 2002)
	CC	13,16	(Izidoro, 2005)
	ZCC	50,80	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	ZC1 a ZC6	49,50 - 67,40	presente trabalho
	ZM1 a ZM6	57,30 - 72,30	presente trabalho
Ni ²⁺	CC	3,90	(Ricou et al., 1999)
	ZCC	8,96	(Hui et al., 2005)
	ZCC	20,10	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	ZM1	32,93	presente trabalho
Cu ²⁺	CC	7,50	(Ricou et al., 1999)
	ZM1	46,93	presente trabalho
	ZCC	50,45	(Hui et al., 2005)
	ZCC	50,50	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
Pb ²⁺	CC	18,80	(Ricou et al., 1999)
	ZM1	246,90	presente trabalho
	ZCC	266,45	(Lee et al., 2000)

CC = cinza de carvão; ZCC = zeólita de cinza de carvão; ZM = zeólita preparada com cinza do filtro de mangas; ZC = zeólita preparada com cinza do filtro ciclone

Os parâmetros de adsorção da TAB. 14 indicaram a seguinte sequência de seletividade para a zeólita ZM1: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

A ordem de seletividade pode ser resultado de vários fatores que influenciam o comportamento da troca de íons nas zeólitas, como por exemplo, a energia livre de hidratação, o tamanho dos íons hidratados e a interação cátion-superfície do material adsorvente.

Quando um trocador de íons tal como a zeólita de cinzas de carvão é colocada em uma solução contendo sais de íons metálicos, sua preferência será dependente da combinação de dois fatores principais: a energia livre de hidratação e o tamanho do raio iônico hidratado (Sherry, 1969; Ouki & Kavannagh, 1997).

Metais com altas energias de hidratação preferem permanecer em solução, onde suas necessidades de hidratação podem ser satisfeitas. Em contrapartida, metais com baixas energias de hidratação são mais facilmente adsorvidos.

A TAB. 16 mostra os raios iônicos, raios hidratados e energias de hidratação dos íons metálicos estudados no presente trabalho.

TABELA 16 – Raio e energia de hidratação de diferentes íons metálicos

Íons metálicos	Raio iônico (Å)	Raio hidratado(Å)	Energia livre de hidratação (Kcal g⁻¹-íon)
Pb^{2+}	1,32	4,01	- 357,8
Cd^{2+}	1,03	4,26	- 430,5
Zn^{2+}	0,83	4,30	- 484,6
Ni^{2+}	0,72	4,04	- 494,2
Cu^{2+}	0,82	4,19	- 498,7

Fonte – Semmens, 1981.

Se levarmos em conta a energia livre de hidratação, a ordem de seletividade pela ZM1 deveria ser a seguinte: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Por outro lado, um íon menor tem maior capacidade de preencher poros, falhas e descontinuidades na superfície do material adsorvente do que íons metálicos maiores (Ortiz, 2000). Sendo assim e de acordo com a TAB. 15, a maior afinidade da ZM1 deveria ser para os íons que apresentassem menores raios hidratados de acordo com a seguinte ordem de seletividade: $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. No entanto, deve-se levar em conta que os íons hidratados podem perder algumas de suas águas de hidratação durante os processos de adsorção, não impedindo que sejam adsorvidos nas estruturas das zeólitas formadas (Semmens, 1981).

As séries de seletividade explicam a preferência da ZM1 por chumbo, uma vez que ele apresenta tanto a menor energia de hidratação como o menor tamanho de raio hidratado, o que certamente facilita sua adsorção nos canais das zeólitas sodalita e faujasita presentes no material zeolítico e demonstradas por análise de difração de raios X.

No caso do níquel, sua remoção relativamente baixa tem sido atribuída à alta estabilidade de seu complexo aquoso (Sherry, 1969).

A não homogeneidade da superfície da ZM1 apresentada pelo estudo de sua morfologia (mostrada na FIG. 17) bem como a combinação dos fatores de energia livre de hidratação e tamanho de raio hidratado, podem ter influenciado a variação da seletividade dos íons pelo material adsorvente, de acordo com a seqüência de seletividade apresentada.

As diferentes ordens de seletividade para íons metálicos por zeólitas naturais e zeólitas de cinzas de carvão encontradas em literatura se devem principalmente às diferenças dos materiais adsorventes utilizados e nas técnicas experimentais usadas (Hui et al., 2005; Alvarez-Ayuso et al., 2003; Ouki & Kavannagh, 1997).

5.3.3 Influência do pH inicial

O pH tem um impacto significativo na remoção dos íons metálicos pela zeólita já que pode influenciar o caráter dos íons trocáveis e o caráter da própria zeólita.

Durante os processos de adsorção, em soluções ácidas, ocorre a competição de prótons com os íons metálicos por sítios nas partículas da zeólita e em soluções alcalinas pode ocorrer a precipitação dos íons metálicos em conjunto com a troca iônica. Em relação à estrutura, a zeólita degrada apreciavelmente em $\text{pH} < 2$ e $\geq 9,5$ (Zamzow, 1969; Petruzelli, 1999).

A influência do pH inicial da solução na remoção do Zn^{2+} e do Cd^{2+} pela ZM1 é apresentada na FIG. 20.

FIGURA 20 - Efeito do pH inicial na remoção do Zn^{2+} e do Cd^{2+} sobre ZM1 ($C_0 = 327 \text{ mg L}^{-1}$ para o Zn^{2+} e 562 mg L^{-1} para o Cd^{2+} ; massa zeólita = 1 g; $T = 25^\circ\text{C}$; t de agitação = 2 h)

A maior porcentagem de remoção foi obtida em pH 5 para ambos os íons metálicos, sendo de 66% para o Zn^{2+} e 82% para o Cd^{2+} . A eficiência de retenção diminuiu com o decréscimo do pH devido à competição de prótons pelos sítios ativos nas partículas da zeólita.

5.3.4 Estudos de dessorção

Uma etapa economicamente importante nos estudos de troca iônica é a regeneração do adsorvente saturado usando-se solventes inorgânicos. O processo permite o reuso da zeólita e a obtenção de uma solução concentrada de íons metálicos, de fácil eletrodeposição e possível retorno como matéria-prima ao processo produtivo.

A TAB. 17 mostra a eficiência de dessorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} da zeólita ZM1 saturada em função da solução regenerante. As concentrações iniciais de 1036 mg L^{-1} para o Pb^{2+} , 327 mg L^{-1} para o Zn^{2+} e 562 mg L^{-1} para o Cd^{2+} foram usadas no estudo.

TABELA 17 - Recuperação de íons metálicos da ZM1 saturada

Íons Metálicos	Solução Regenerante	Dessorção (%)
Pb^{2+}	HNO_3 10 %	1,7
	NaCl 2 mol L^{-1} (pH 4)	75,1
	NaCl 2 mol L^{-1}	75,1
Cd^{2+}	NaCl 2 mol L^{-1}	88,5
Zn^{2+}	NaCl 2 mol L^{-1}	100

tempo de agitação = 24 h

A recuperação do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} imobilizados na zeólita ZM1 utilizando solução de NaCl 2 mol L^{-1} em meio neutro foi de 75,1 %, 88,5 % e 100 %, respectivamente. A regeneração da zeólita com solução de HNO_3 10 % não foi efetiva (< 2 %).

A adsorção e a recuperação de Zn^{2+} com concentração inicial de 327 mg L^{-1} pela zeólita ZM1 por processo descontínuo após cada ciclo de regeneração são mostradas na TAB. 18.

TABELA 18 - Remoção e recuperação de Zn^{2+} de efluente sintético por processo descontínuo

Nº de ciclos	Conc. adsorvida (mg L ⁻¹)	Adsorção (%)	Conc. dessorvida (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	300,7	92,0	300,7	100,0
2	287,6	88,0	263,4	91,6
3	271,3	83,0	235,3	86,7
4	219,0	67,0	205,9	94,0

A adsorção permaneceu > 80 % até o 3º ciclo de regeneração e a recuperação estava entre 87 – 100 % até 4º ciclo de regeneração. Este comportamento indica que o adsorvente pode ser reusado com sucesso 3 vezes com efluente contaminado com alto nível de zinco. Pode-se também optar por realizar o processo descontínuo com o influente obtido no 1º ciclo e a zeólita recuperada e, assim, sucessivamente até atingir o valor permitido por lei para descarte.

5.4 Comparação entre zeólitas comerciais e sintéticas

5.4.1 Retenção de íons metálicos

Utilizaram-se 2 tipos de zeólitas comerciais (4 A e 5 A) e 2 tipos de zeólitas de cinza de carvão (ZM1 e ZC1) para observar a porcentagem de retenção dos íons metálicos. Fixou-se: $[Zn^{2+}] = 327 \text{ mg L}^{-1}$ e $[Cd^{2+}] = 562 \text{ mg L}^{-1}$, massa das zeólitas 1,0 g, tempo de agitação de 2 h, temperatura de 25°C e pH inicial igual a 5. Os resultados encontram-se na FIG. 21.

FIGURA 21 – Porcentagem de retenção do Zn^{2+} e Cd^{2+} para diferentes tipos de zeólitas

A eficiência de retenção dos íons metálicos decresceu com o tipo e da zeólita na seguinte ordem: $\text{ZM} > \text{ZC} > 4\text{A} > 5\text{A}$. Esse comportamento indicou a superioridade das zeólitas de cinza de carvão em relação às zeólitas comerciais para as condições estudadas.

5.4.2 Custos das zeólitas sintética e comercial

O custo da preparação das zeólitas sintetizadas com cinza de carvão foi comparado com o custo das zeólitas comerciais 4A e 5A.

No cálculo de custo das zeólitas de cinzas de carvão, foram levados em conta somente os custos diretos de NaOH e energia elétrica.

A relação de reagentes, a quantidade usada e os seus respectivos preços estão listados na TAB 19.

TABELA 19 – Estimativa de custo de materiais utilizados

Reagentes	Quantidade Utilizada	Custo dos reagentes em (R\$)
NaOH (3,5 mol L ⁻¹)	240 ml	0,336
Cinza Manga	30 g	0
Cinza Ciclone	30 g	0
Total		0,336

Os dados referentes ao custo energético da estufa utilizada para produzir a zeólita estão listados na TAB 20.

TABELA 20 – Dados da utilização da estufa

Potência (W)	Temperatura (°C)	tempo de uso (h)	Custo kWh (R\$)	Custo Total R\$ (R\$)
2000	100	24	0,22442	10,77

O custo total de energia elétrica foi calculado pela equação 7:

$$\text{Consumo em kW} = \text{Potência (kW)} \times \text{tempo} \quad (7)$$

Portanto, o consumo em kW = 2 kW x 24h = 48 kWh.

Sabendo-se que a tarifa convencional de energia elétrica em kWh para serviços públicos é de R\$ 0,22442 (Eletropaulo, 2008) o custo energético total é 0,22442 x 48 = R\$ 10,77. O cálculo do custo total de cada tipo de zeólita foi feito da seguinte forma:

1. zeólita preparada a partir da cinza leve do filtro manga:

Para 30 g da cinza leve do filtro manga, obteve-se 26,025 g da respectiva zeólita. Para 1000g de zeólita, o custo de NaOH é o equivalente a R\$12,91. Adicionando a esse valor o custo energético, (equivalente a R\$ 10,77) obtém-se como custo total para a produção de 1Kg de zeólita R\$ 23,68.

2. zeólita preparada a partir da cinza leve do ciclone:

Para 30g da cinza leve do ciclone, obteve-se 25,143 g da respectiva zeólita. Para 1000g de zeólita, o custo de NaOH é o equivalente a R\$ 13,36, adicionando a esse valor o custo energético já citado, obtém-se como custo total para a produção de 1Kg de zeólita R\$ 24,13.

O preço das duas zeólitas comerciais, por sua vez, é US\$ 12,00/Kg. Se o dólar equivale a R\$ 1,6033 (Banco Central do Brasil, 2008), o custo total é R\$ 19,24.

Os dados que comparam o custo e a eficiência em adsorver o zinco e o cádmio encontram-se na TAB. 21.

TABELA 21 – Estudo comparativo de custo e eficiência de cada tipo de zeólita

Tipo de zeólita	Custo R\$ (1Kg)	Retenção do Zinco (%)	Retenção do Cádmio (%)
Zeólita Manga	23,68	66,0	79,4
Zeólita Ciclone	24,13	57,6	69,8
Zeólita Comercial 4A	19,24	35,6	53,3
Zeólita Comercial 5A	19,24	10,4	26,8

As zeólitas comerciais apresentaram porcentagens de retenção menores quando comparadas às zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

De acordo com a TAB. 21 pode-se verificar que o custo de síntese das zeólitas de cinzas de carvão e o custo das zeólitas comerciais possuem valores muito próximos. Deve-se considerar também que o preço das zeólitas comerciais é bastante variável, uma vez que seus preços são cotados em dólar e que no cálculo de custo das zeólitas de cinzas de carvão não foi levado em conta outros custos como mão-de-obra, transporte das cinzas, água, depreciação dos equipamentos, custos operacionais, etc.

Segundo Biniwale et al. (2001) o custo de produção de zeólita de cinza de carvão indiana é de 25 a 30% menor que a zeólita comercial análoga tipo A. A análise de custo foi baseada em um processo de produção de 2500 kg de zeólita e o retorno de investimento foi estimado em um período de 42 meses. Maiores reduções de custo foram previstas quando a solução de hidróxido de sódio da síntese é reutilizada.

Outro estudo de custo em grande escala foi feito por Ojha et al. (2004). Neste estudo, o custo da produção de zeólita de cinza de carvão foi estimado como sendo 1/5 do custo da zeólita análoga 13X disponível comercialmente.

5.5 Sugestões para a disposição da zeólita saturada e uso da solução remanescente da síntese

Os testes de lixiviação (Biniwale et al., 2001; Kikuchi, 1999; Querol et al., 2002a) mostraram que a zeólita saturada de contaminantes após o tratamento dos efluentes pode ser descartada em aterro comum como resíduo classe II ou III, conforme as normas ABNT-NBR 10005 e 10006, já que as fortes forças responsáveis pela adsorção impedem a lixiviação dos íons metálicos no lençol freático ou em águas superficiais das proximidades.

Outra alternativa para o adsorvente saturado é a sua regeneração com solução de NaCl 2 mol L⁻¹ por processo de dessorção e possível recuperação dos íons metálicos, como descrito no presente estudo.

Segundo Wu et al. (2006), a solução de NaOH separada do processo de síntese de zeólita por filtração pode ser reusada em um segundo processo de

síntese. Os autores usaram o efluente alcalino até 3 vezes após a primeira síntese com bons resultados.

Outra alternativa para a solução de NaOH usado na síntese hidrotérmica é a sua utilização na neutralização dos efluentes altamente ácidos que são gerados na usina termelétrica, como a drenagem ácida de mina.

6 CONCLUSÕES

As cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira mostraram-se adequadas para a obtenção de zeólitas por tratamento hidrotérmico.

O tempo de equilíbrio de adsorção alcançado pela maioria das zeólitas sintetizadas a partir da cinza volante do filtro de mangas e a partir da cinza leve do filtro ciclone foi de 24 horas.

As isotermas de adsorção para zinco e cádmio mostraram um comportamento geral concordante com os Tipos L2, onde ocorre a formação de monocamada e L3, com formação de monocamada e camadas sobrepostas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente.

Os parâmetros das isotermas de adsorção obtidos usando-se as equações de Langmuir e Freundlich mostraram que o cádmio é preferencialmente adsorvido em relação ao zinco, com todos os adsorventes. O valor da constante n (intensidade de adsorção segundo Freundlich) indicou que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada.

A zeólita preparada com a cinza volante do filtro de mangas do lote 1 (ZM1) apresentou a melhor eficiência de adsorção para os íons metálicos em relação a todos os outros adsorventes estudados.

Por meio da caracterização de um tipo de zeólita de cinza de carvão (ZM1) foi possível concluir que as zeólitas de cinzas de carvão são, de modo geral, materiais heterogêneos formados pela mistura de fases cristalinas das cinzas que não foram convertidas (como quartzo, mulita e hematita) e zeólitas formadas após tratamento hidrotérmico.

Características como elevada área superficial, baixa relação Si/Al, formação de zeólitas sodalita e faujasita no tratamento hidrotérmico das cinzas e características morfológicas contribuíram para a superioridade da ZM1 em

remover íons metálicos em relação às outras zeólitas de cinzas de carvão.

Os estudos de adsorção de íons metálicos com a ZM1 mostraram a seguinte ordem de seletividade: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Para a ZM1, a maior porcentagem de remoção de zinco e cádmio foi obtida em pH 5 e a recuperação de metais foi efetivamente realizada com solução de NaCl 2 mol L⁻¹, indicando que o adsorvente pode ser regenerado e reusado tornando o processo de adsorção mais econômico.

O processo de adsorção de íons metálicos no presente estudo se mostrou complexo devido à heterogeneidade do material zeolítico obtido após a síntese hidrotérmica das cinzas de carvão. Os estudos de dessorção e ciclos de regeneração mostraram que o mecanismo predominante foi a troca iônica, devido à possibilidade de entrada e saída do íon sódio da estrutura cristalina das zeólitas formadas pela síntese hidrotérmica cujo agente de ativação foi NaOH e sua efetiva regeneração com NaCl.

As zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão apresentaram melhor eficiência de remoção do zinco e do cádmio do que as zeólitas comerciais. O custo do processo de produção da zeólita preparada é, de modo geral, similar ao custo das zeólitas comerciais.

A maior parcela no custo da síntese das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas deve-se ao custo da energia elétrica, uma vez que pequena quantidade de hidróxido de sódio é utilizada e a principal matéria-prima na síntese de zeólita é a cinza de carvão, que é um material de baixo custo e abundante.

A utilização de cinzas leves e volantes de carvão na síntese de material zeolítico contribui para a redução dos danos ambientais e dos prejuízos à saúde humana causados pela atividade de usinas termelétricas a carvão com a transformação de um rejeito poluidor em matéria-prima geradora de um produto aplicável no tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL - <<http://www.aneel.gov.br>>. Acessado em 26/09/2007.

AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quím. Nova**. n. 6B, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AGYEI, N. M., STRYDOM, C. A., POTGIETER, J. H. Investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. **Cem. Concr. Res.**, v. 30, p. 823-826, 2000.

ALI, A. A. H., EL-BISHTAWI, R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 69, p. 27-34, 1997.

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

AL-SHAWABKEH, A., MATSUDA, H., HASATANI, M., Comparative reactivity of treated FBC- and PCC- fly ash for SO₂ removal. **Can. J. Chem. Eng.**, v 73, p. 678-685, 1995.

ALVARÉZ-AYUSO, E., GARCÍA-SÁNCHEZ, A., QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Res.**, v. 37, p. 4855-4862, 2003.

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

APAK, R., ATUN, G., GUCLU, K., TUTEM, E. Sortive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents. II Usage of coal fly ash. **J. Nucl. Sci. Technol.**, v. 33, p. 396-402, 1996.

AYALA, J., BLANCO, F., GARCIA, P., RODRIGUEZ, P., SANCHO, J. Asturian fly ash as a heavy metals removal material, **Fuel**, v. 77, p. 1147-1154, 1998.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. Cotação do dólar. <<http://www.estadao.com.br/>>. Acessado em 07/07/2008.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BANERJEE, S. S., JAYARAM, R. V., JOSHI, M. V. Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash. **Sep. Sci. Technol.**, v. 38, p. 1015-1032, 2003.

BANERJEE, S. S., JOSHI, M. V., JAYARAM, R. V. Removal of Cr (VI) and Hg (II) from aqueous solutions using fly ash and impregnated fly ash. **Sep. Sci. Technol.**, v. 39, p. 1611-1629, 2004.

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

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

BAYAT, B., Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes. I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II). **J. Hazard. Mater.**, v. 95, p. 251-275, 2002.

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

BERGK, K.-H., PORSCHE, M., WOLF, F. Zur Umwandlung fester Primär- und Sekundärrohstoffe in zeolithhaltige Produkte. Teil I: Herstellung zeolith-A-haltiger Produkte aus Kraftwerksfilteraschen. **Chem. Techn.**, n.6, v.37, p.253-256, 1985.

BERGK, K.-H., et al. Zur Umwandlung fester Primär- und Sekundärrohstoffe in zeolithhaltige Produkte. Teil III: Zum Einfluss mechanischer Kräfte auf die Umwandlung metakaolinhaltiger Rohstoffe in Zeolith-A-haltiger Produkte. **Chem. Techn.**, v.38, p. 388-391, 1986.

BERGK, K.-H., PORSCHE, M., DREWS, J. Zur Umwandlung fester Primär- und Sekundärrohstoffe in zeolithhaltige Produkte. Teil VI: Zur kontinuierlichen Herstellung zeolith-A-haltiger Produkte. **Chem. Techn.**, v. 39, p. 308-310, 1987.

BINIWALE, R., RAYALU, S., HAZAN, M. Z. Cost estimates for production of fly ash based zeolite-A. **J. Sci. Ind. Res.**, v. 60, p. 574-579, 2001.

BP Statistical Review of World Energy - <<http://www.bp.com/worldenergy>>. Acessado em 26/09/2007.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L., BARROS, M. T. L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**. Brasília, DF, 2005. - <<http://www.mma.gov.br>>. Acessado em: 21/03/2006.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 397**. Brasília, DF, 2008. - <<http://www.mma.gov.br>>. Acessado em: 20/06/2008.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria n.º 518**. Brasília, DF. 2004. - <<http://www.cidades.gov.br>>. Acessado em: 14/03/2006.

BRUNO, V. R. M. **Adsorção de cobre e chumbo em material particulado: efeito da matéria orgânica dissolvida**. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, 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.

CALARGE, L.M., SILVA, N.I.W., CHIES, F., ZWONOK, 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. (Eds). **Gerenciamento de resíduos e certificação ambiental**. Porto Alegre, V. 1, p. 130 – 139, 2000.

CAMPANER, V. P. **O carvão no município de Figueira/PR: da mineração à utilização**. Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Geografia – Universidade Estadual de Londrina – 2005.

CATALFAMO, P., PATANÉ, G., PRIMERANO, P., PASQUALE, S. D., CORIGLIANO, F. The presence of calcium in the hydrothermal conversion of amorphous aluminosilicates into zeolite: Interference and removal. **Mater. Eng.**, v.5, p. 159-173, 1994.

CHATURVEDI, A. K., YADAVA, K. P., PATHAK, K. C., SINGH, V. N. Defluoridation of water by adsorption of fly ash. **Water Air Soil Pollut.**, v. 49, p. 51-61, 1990.

CHANG, H. L., SHIH, W. H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 71-78, 1998.

CHEN, N.Y., DEGNAN, T.F. Industrial Catalytic Applications of Zeolites. **Chem. Eng. Prog.**, February, p. 32-41, 1988.

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.

COSTA, A. E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DAVINI, P. Investigation of flue gas desulphurization by fly ash and calcium hydroxide mixtures. **Resour. Conserv. Recy.**, v. 15, p. 193-201, 1995.

DEPOI, F. S., POZEBON, D., KALKREUTH, W. D., BÜRQUER, T. S. Caracterização de carvões e suas cinzas provenientes da região sul do Brasil. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, QA-207., 31 de maio-03 junho, 2007, Águas de Lindóia. **Resumos...** São Paulo.

DYER, A. Uses of Natural Zeolite. **Chem. Ind.**, p. 241-245, 1984.

ELETROPAULO. Tarifa convencional de energia elétrica para serviços públicos - <<http://www.eletropaulo.com.br>>. Acessado em 07/07/2008.

ENDRES, J.C.T., FERRET, L. S., FERNANDES, I. D., HOFMEISTER, L. C. The removal of Fe, Zn, Cu and Pb from wastewaters using chabazite zeolites produced from southern brazilian coal ashes. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, p. 478-484, 2001.

FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. GALIANO, Y. L., RODRÍGUEZ-PIÑERO, M. A., VALE, J., QUEROL, X. Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.77, p. 305-310, 2002.

FERNANDES, I.D., FERRET, L. S., KHAHL, C. A., ENDRES, J.C.T., MAEGAWA, A. Crystalline microstructure modification of brazilian coal ash with alkaline solution. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, p. 239-246, 1999.

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

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

FERRET, L.S., FERNANDES, I.D., KHAHL, C. A., ENDRES, J.C.T., MAEGAWA, A. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, p. 247-252, 1999.

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

FONT, O., QUEROL, X., PLANA, F., LÓPEZ-SOLER, A., CHIMENOS, J.M., MARCH, M.J., ESPIELL, F., BURGOS, S., GARCÍA, F., ALLIMAN, C. Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, Spain. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** University of Kentucky, 2001.

FRITZ, W., SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics into activated carbon-I: Adsorption equilibria. **Chem. Eng. Sci.**, v. 36, p. 731-741, 1981.

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, 2004a.

FUNGARO, D.A., IZIDORO, J. C., Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: **XIX Prêmio Jovem Cientista**, Porto Alegre: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, 2004b.

FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C. Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão. **Tché Quím.**, v.3, p. 21-30, 2006a.

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, n. 4, p. 735-740, 2006b.

FUNGARO, D.A, IZIDORO, J.C. Utilização de material zeolítico quimicamente ativado no descoramento de óleo vegetal. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, n. 1, p. 69-72, 2006c.

GARCÍA, J. M. **Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO₂**. 2000. Tese (Doutorado), Universidade de Alicante, Alicante, Espanha.

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.

GOBBI, S.A., ENGERT, A.H., RUBIO, J. **Avaliação do uso de zeólita sintética para a remoção de nitrogênio amoniacal de águas e efluentes**. Porto Alegre: LTM/UFRGS, 2004.

GROVER, M., NARAYANASWAMY, M. S. Removal of hexavalent chromium by adsorption on fly ash. **Environ. Eng. Div.**, v. 1, p. 36-39, 1982.

GUPTA, G. S., PRASAD, G., PANDAY, K. K., SINGH, V. N. Removal of chrome dye from aqueous solutions by fly ash. **Water Air and Soil Pollut.**, v. 37, p. 13-24, 1988.

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

HAMLEY, P., LESTER, E., THOMPSON, A., CLOKE, M., POLIAKOFF, M. The removal of carbon from fly ash using supercritical water oxidation. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, p. 192 – 199, 2001.

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

HEMMINGS, R. T., BERRY, E. E. Speciation in size and density fractionated fly ash. Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and Disposal. Materials Research Society. Symposia Proceedings. 113, p. 3-38, 1985.

HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. **Soil Science Plant Nutrition**, v.33, p. 517 – 521, 1987a.

HENMI, T. Increase of cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. **Clay Science**, v. 6, p. 277-282, 1987b.

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

HOLLMAN, G.G., STEENBRUGGEN, G., JANSEN-JURKOVICOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolite from coal fly ash. **Fuel**, v. 78, p. 1225-1230, 1999.

HUI, K. S., CHAO, C. Y. H., KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4 A and residual products from recycled coal fly ash. **J. Hazard. Mater.**, v. B127, p. 89-101, 2005.

HÜLLER, R., HANTSCHHEL, P. Verfahren zur Herstellung von Kubischen Na Pc-Zeolith aus Abfallstoffen von Verbrennungsanlagen. DE 39 23 462 AI, 25 de jul. de 1989.

INOUE, K., TSUNEMATSU, S., YAMADA, H. Synthesis of A type zeolite from fly ash pretreated with solid sodium hydroxide. **Inorg. Mater.**, v.2, , p. 108-114, 1995.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Química – Escola Superior de Química – Faculdades Oswaldo Cruz - 2005.

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.

JANSEN, J. C. The preparation of molecular sieves. A-Synthesis of Zeolites. In: H. van BEKKUM, E. M., FLANIGEM, J. C., JANSEN, (Eds): **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, cap. 4, p. 77-136, 1991.

JARVIS, S.T., BROOKS, T.G. The use of PFA: cement pastes in the stabilization of abundant mineworkings. **Waste Manag.**, v.16, p. 135 – 144, 1996.

KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., Adsorption of mercury of wastewater by fly ash. **Adsorpt. Sci. Technol.**, v. 9, p. 130-147, 1992.

KERR, G.T. Synthetic Zeolites. **Scientific American**, p. 82 – 87, july, 1989.

KESRAOUL-OUKI, S., CHEESEMAN, C. R., PERRY, R. Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metals effluents. **J. Chem. Tech. Biothechnol.**, v. 59, p. 121-126, 1994.

KHANNA, P., MALHOTRA, S. K. Kinetics and mechanism of phenol adsorption on fly ash. **Indian J. Environ. Health.**, v. 19, p. 224-237, 1977.

KIKUCHI, R. Application of coal ash to environmental improvement. Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. **Resour. Conserv. Recy.**, v. 27, p. 333-346, 1999.

KOLOUSEK, D.; SEIDL, V.; PROCHAZKOVA, E.; OBSASNIKOVA, J.; KUBELKOVA, L.; SVETLIK, I. Ecological utilization of power-plant fly ashes by heir alteration to phillipsite: hydrothermal alteration, application. **Acta Univ. Carol. Geol.**, v. 37, p. 167-178, 1993.

KOVANDA, F., KOLOUSEK, D., SEIDL, V., PROCHAZKOVA, E., OBSASNIKOVA, J. Utilization of synthetic phillipsite as a means for decreasing the concentration of ammonium ions in waste waters. **Ceramics-Silikaty.**, v.38, p. 75-79, 1994.

LANCHANCE, G. R., CLAISSE, F. **Quantitative X-ray fluorescence analysis – Theory and Application.** London: Wiley, 1995.

LA ROSA, J.L., KWAN, S., GRUTZEK, M.W. Zeolite formation in class F fly ash blended cement pastes. **Journal of American Ceramic Society**, n.6, v. 75, p. 1574-1580, 1992.

LEE, D. B., MATSUE, N., HENMI, T. Influence of NaOH concentrations dissolved in seawater and hydrothermal temperatures on the synthesis of artificial zeolite from coal fly ash. **Clay Science.**, v. 11, p. 451-463, 2001.

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

LIN, C.F., HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash:synthesis of zeolite-like materials. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p. 1109-1117, 1995.

LIN, C-F., LO, S-S, LIN, H-Y, LEE, Y. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. **J. Hazard. Mater.**, v. 60, p. 217-226, 1998.

LU, G. Q., DO, D. D., Adsorption properties of fly ash particles for NO_x removal from flue gases. **Fuel Process. Technol.**, v. 27, p. 95-107, 1991.

MALERIUS, O., WERTHER, J. Modeling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sludge incineration. **Chem. Eng. J.**, v. 96, p. 197-205, 2003.

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

MOHAN, D., SINGH, K. P., SINGH, G., KUMAR, K. Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 3688-3695, 2002.

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

MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., ALASTUEY, A., FERNÁNDEZ-PEREIRA, C., JANSSEN-JURTOKICOVÁ, M. Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. **J. Environ. Eng.**, v. 127, p. 994-1002, 2001a.

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

MOURA, M. J., FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, p. 207-216, 2002.

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.

NAMASIVAN, C., RANGANATHAN, K. Waste Fe III/Cr III hydroxide as adsorbent for the removal of Cr VI from aqueous solution of chromium plating industry wastewater. **Environmental Pollution**, v. 82, p. 255-261, 1993.

OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. M. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bull. Mater. Sci.**, v. 27, p. 555-564, 2004.

OKADA, Y. Synthesis of zeolite using fly ash on closed system. **Japanese J. Soil Sci. and Plant Nutr.**, v.62, p. 1-6, 1991.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

OUKI, S. K., KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Manage. Res.**, v. 15, p. 383-394, 1997.

OZTURK, N., KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: bath and column studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 127, p. 81-88, 2005.

PADILHA, A. F., FILHO, F. A. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985.

PALIK, E. S. Specific surface area measurements on ceramic powders. **Powder technology.**, v. 18, p. 45-48, 1977.

PANDAY, K. K., PRASAD, G., SINGH, V. N. Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. **Water Res.**, v. 19, p. 869-873, 1985.

PAPACHRISTOU, G., VASILIKIOTIS, G., ALEXIADES, C. Seletive adsorption of heavy metal cations by using fly ash. In: FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY FOR DEVELOPING COUNTRIES, Istanbul, Turkey, **Proceedings...** Istanbul, 1985.

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

PELOSO, A., ROVATTI, M., FERRAILOLO, G. Fly ash as adsorbent material for toluene vapours. **Resour. Conserv.**, v. 10, p. 211-220, 1983.

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.

PETRUZELLI, D., PAGANO, M., TIRAVANTI, G., PASSINO, R. **Solvent. Extr. Ion Exch.**, v. 17, p. 677, 1999.

PICKLES, C.A., McLEAN, A., ALCOCK, C.B., NIKOLIC, R.N. Plasma recovery of metals values from fly ash. **Can Metal. Quart.**, n.3, v.29, p. 193 – 200, 1990.

PIVELI, R. P., KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2006.

QUEROL, X., ALASTUEY, A., FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. **Fuel**, v.74, p. 1226-1231, 1995.

QUEROL, X., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F., ANDRÉS, J. M., JUAN, R., FERRER, P., RUIZ, C. R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. **Environ. Sci. Technol.**, v.31, p. 2527 – 2533, 1997a.

QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**, v.76, p. 793 – 799, 1997b.

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

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

QUEROL, X., MORENO, N., UMANA, J. C., JUAN, R., HERNANDÉZ, S., FERNADEZ-PEREIRA, C., AYORA, C., JANSSEN, M., GARCÍA-MARTÍNEZ, J., LINARES-SOLANO, A., CASORLA-AMOROS, D. Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the descontamination of waste water and flue gas. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.77, p. 292 – 298, 2002b.

REYNOLDS, K. A., KRUGER, R. A., RETHMAN, N. F. G. The manufacture and evaluation of an artificial soil (SLASH) prepared from fly ash and sewage sludge. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, p. 378 – 385, 1999.

RICOU, P., HÉQUET, V., LECUYER, I., LE CLOIREC, P. Influence of operating conditions on heavy metal cation removal by fly ash in aqueous solutions. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington: University of Kentucky, paper 42, 1999.

RIO, S., DELEBARRE, A., HEQUET, V., LE CLOIREC, P., BLONDIN, J. Metallic ion removal from aqueous solutions by fly ashes: multicomponent studies, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 77, p. 382-388, 2002.

RODRIGUES, S., SOUZA SANTOS, P. Zeólitas e seus usos. **Revista Politécnica**, v. 83, p. 34-37, 1986.

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.

ROTENBERG, S. J., METTZLER, G., POLINER, J., BECHTOLD, W. E., EIDSON, A. F., NEWTON, G. J. Adsorption kinetics of vapor-phase m-xylene on coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, p. 830-935, 1991.

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.

SCOTT, J., GUANG, D., NAERAMITMARN SUK, K., THABUOT, M., AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 77, p. 63-69, 2001.

SEMMENS, M. J., SEYFARTH, M. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: **Natural zeolites: occurrence, properties, and use**. SAND, L. B., MUMPTON, F. A. (Ed), 1981.

SEN, A. K., DE, A. K., Adsorption of mercury (II) by coal fly ash. **Water Res.**, v. 21, p. 885-888, 1987a.

SEN, A. K., DE, A. K., Adsorption of arsenic on coal fly ash. **Indian J. Technol.**, v. 25, p. 259-261, 1987b.

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

SHERRY, H. W. The ion exchange properties of zeolites. In: **Ion exchange**, cap 2, MANISKY, J. A. (Ed). New York: Marcel Dekker, 1969.

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

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

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

SHIH, W. H., CHANG, H. L., SHEN, Z. Conversion of class-F fly ash to zeolites. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 371, p. 39-44, 1995.

SHIH, W. H., CHANG, H. L. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. **Materials Letters**, v. 28, p. 263-268, 1996.

SHUQAIR, M.S.S. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Paraná**. 2002. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

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

SRINIVASAN, A., GRUTZSCH, M.W. The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p. 1464-1469, 1999.

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.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Agência de Comunicação da UFSC. Disponível em <<http://www.agecom.ufsc.br>>. Acessado em 17/03/2008a.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Departamento de Engenharia Mecânica. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Disponível em <<http://www.materials.ufsc.br>>. Acessado em 19/06/2008b.

VIRARAGHAVAN, T., DRONAMRAJU, M. M. Use of fly ash in the removal of copper, nickel and zinc from wastewater. **Water Pollut. Res. J. Canada**, v. 28, p. 369-384, 1993.

VIRARAGHAVAN, T., RAO, G. A. K., Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by fly ash. **Environ. Sci. Eng.**, v. 26, p. 721-753, 1991.

WANG, S., WU, H. Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents. **J. Hazard Mater.**, v. B136, p. 482-501, 2006.

WANG, H., ZHANG, Q., SONG, C., LIU, F. Synthesis of zeolites by alkaline activations of fly ash. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 8, p. 161-163, 2001.

World Coal Institute - <<http://www.worldcoal.org>>. Acessado em 26/03/2008.

WU, D., ZHANG, B., YAN L., KONG, K., WANG, X. Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *Int. J. Miner. Process.*, v. 80, p. 266-272, 2006.

YADAVA, K. P., TYAGY, B. S., SINGH, V. N. Fly-ash for the treatment of water enriched in lead (II). *Environ. Sci. Eng.*, v. 24, p. 783-808, 1989.

ZAMBON, G. A. **Remoção de chumbo (Pb^{2+}) utilizando zeólita natural clinoptilolita**. 2003. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

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