AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS DE
SOLUÇÃO AQUOSA EM CINZA LEVE DE CARVÃO E
ZEÓLITA DE CINZA LEVE DE CARVÃO**

TEREZINHA ELIZABETH MENDES DE CARVALHO

**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

2010

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS DE
SOLUÇÃO AQUOSA EM CINZA LEVE DE CARVÃO E
ZEÓLITA DE CINZA LEVE DE CARVÃO**

TEREZINHA ELIZABETH MENDES DE CARVALHO

**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

2010

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Dra. Denise Alves Fungaro, pela oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação e seu apoio.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), pela infra-estrutura colocada à disposição.

À Cia. Carbonífera do Cambuí, pelo fornecimento das amostras e pelo apoio oferecido durante a visita à Usina Termelétrica de Figueira.

À Dra. Vera Akiko Maihara, pelo incentivo e por realizar as análises por ativação de nêutrons.

À Dra. Marycel E. B. Cotrim, pela realização das análises por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

À Dra. Denise Zezell, ao Felipe Albero e à Sandra Maria Cunha, pela realização das análises por espectroscopia de infravermelho.

À Dra. Mitiko Yamaura e Liana Nakamura, pelo auxílio na realização e interpretação das análises de difração de raios X.

À Dra. Sueli I. Borrely e sua equipe, pelo apoio, ensinamentos e sugestões no campo da ecotoxicologia.

Aos funcionários da Biblioteca do IPEN, sempre atenciosos ao atender às minhas necessidades de busca bibliográfica.

Ao Dr. Yuh-Shan Ho, do Depto. de Biotecnologia da Universidade da Ásia – Taiwan, pelos prontos esclarecimentos às minhas dúvidas sobre cinética de adsorção, em correspondência por e-mail.

Aos colegas Juliana Izidoro, Patrícia, Carina, Lilian, Evelyn, Júlia, Janara, Renata, Taís, Viviane, Vanessa e Fábio, por todo o companheirismo e o apoio durante as aulas, pelas dicas de computação e a ajuda em análises e discussão de dados.

Ao meu marido, Bruno, e à minha irmã Ana Rita, que, como sempre, me ajudaram e incentivaram durante todos os caminhos deste trabalho.

A todos os que me ajudaram de alguma forma neste trabalho, meu profundo agradecimento.

"Porque é frágil a memória dos homens e para que, com o tempo, não caiam no esquecimento os feitos dos mortais, nasceu o remédio da escrita para que, por meio dele, os factos passados se conservem como presentes para o futuro."

Arenga de 1260 (Viseu, Arquivo do Museu de Grão Vasco, PERG / 08)

ADSORÇÃO DE CORANTES ANIÔNICOS DE SOLUÇÃO AQUOSA EM CINZA LEVE DE CARVÃO E ZEÓLITA DE CINZA LEVE DE CARVÃO

Terezinha Elizabeth Mendes de Carvalho

RESUMO

Cinza leve de carvão, resíduo gerado em usina termelétrica, foi usada para sintetizar zeólita por meio de tratamento hidrotérmico com solução de NaOH. A cinza leve (CL-2) e a zeólita sintética (ZM-2) que foi predominantemente identificada como hidroxissodalita foram utilizadas como adsorventes dos corantes aniônicos índigo carmina (IC) e reativo laranja 16 (RL16) de soluções aquosas. Nos processos de adsorção, os efeitos de tempo de contato, concentração inicial de corantes, pH, massa de adsorventes e temperatura foram avaliados. O estudo cinético de adsorção demonstrou que os resultados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e que adsorção de superfície e difusão intrapartícula participaram no mecanismo de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção foi espontânea em todos os processos de adsorção. Os processos de adsorção foram de natureza endotérmica para todos os sistemas, com exceção do sistema IC/ZM-2, em que foi exotérmico. Os dados de entropia mostraram a ocorrência do aumento da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção em todos os sistemas, exceto novamente no IC/ZM-2, no qual se verificou a diminuição da desordem na interface. As isotermas de adsorção ajustaram-se à equação linear de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção foram 1,48 mg/g para o sistema IC/CL-2; 1,13 mg/g para IC/ZM-2; 0,96 mg/g para RL16/CL-2 e 1,14 mg/g para RL16/ZM-2 à temperatura ambiente. O estudo de dessorção realizado com água, com soluções aquosas ácidas e com solução aquosa básica demonstrou ser ineficiente tanto para a recuperação dos corantes quanto para a regeneração dos adsorventes.

ADSORPTION OF ANIONIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO COAL FLY ASH AND ZEOLITE SYNTHESIZED FROM COAL FLY ASH

Terezinha Elizabeth Mendes de Carvalho

ABSTRACT

Coal fly ash, a waste generated in coal-fired electric power plant, was used to synthesize zeolite by hydrothermal treatment with NaOH solution. The fly ash (CL-2) and this synthesized zeolite (ZM-2) that was characterized as hydroxy-sodalite were used as adsorbents for anionic dyes indigo carmine (IC), and reactive orange 16 (RO16) from aqueous solutions. Effects of contact time, initial dye concentration, pH, adsorbent mass, and temperature were evaluated in the adsorption processes. The kinetics studies indicated that the adsorption followed the pseudo-second order kinetics and that surface adsorption and intraparticle diffusion were involved in the adsorption mechanism. The thermodynamics parameters demonstrated that the adsorption was spontaneous for all adsorption processes. The enthalpy data confirmed the endothermic nature for all adsorption processes except for IC/ZM-2 system which was exothermic. The entropy data showed an increased disorder at the solid/solution interface during the adsorption for all systems except for IC/ZM-2 whose negative entropy value indicated a decreased disorder at the interface. The adsorption isotherms were closely fitted to the Langmuir linear equation. The maximum adsorption capacities were 1.48 mg/g for the IC/CL-2 system; 1.13 mg/g for IC/ZM-2; 0.96 mg/g for RO16/CL-2, and 1.14 mg/g for RO16/ZM-2 at room temperature. The desorption study carried out with water, with acid aqueous solutions, and with an alkali aqueous solution showed to be inefficient both for recovering the dyes and regenerating the adsorbents.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO GERAL	5
2.1 Objetivos específicos	5
3 REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1 Cinzas de carvão mineral	6
3.2 Zeólitas	9
3.3 Síntese hidrotérmica de zeólitas	11
3.4 Corantes	14
3.4.1 Índigo Carmina (IC) e Reativo Laranja 16 (RL16)	19
3.5 Métodos de tratamento de efluentes aquosos coloridos	21
3.6 Adsorção	24
3.7 Isotermas de adsorção	27
3.7.1 Isoterma de Langmuir	29
3.7.2 Isoterma de Freundlich	30
3.8 Estudos cinéticos	30
3.8.1 Modelos cinéticos	31
3.8.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	31
3.8.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	32
3.8.2 Modelo de difusão intrapartícula	33
3.9 Termodinâmica do processo de adsorção	35
3.10 Dessorção	36
3.11 Caracterização da cinza e da zeólita	36
3.11.1 Difractometria de raios X (caracterização de fases cristalinas)	36
3.11.2 Espectroscopia de infravermelho	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Área de estudo	39

4.2	Amostra de cinza leve de carvão	39
4.3	Reagentes e soluções	39
4.4	Síntese de zeólita a partir da cinza leve de carvão	40
4.5	Caracterização da cinza leve de carvão e da zeólita de cinzas de carvão	41
4.6	Estudos de estabilidade dos corantes (luz, temperatura, pH, agitação, tempo)	42
4.7	Estudos de adsorção	43
4.8	Estudos de dessorção	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Caracterização química da cinza leve (CL-2) e da zeólita sintética (ZM-2)	46
5.2	Remoção dos corantes índigo carmina (IC) e reativo laranja 16 (RL16)	49
5.3	Teste de estabilidade da cor dos corantes vs luz e temperatura	51
5.4	Teste de estabilidade dos corantes vs diferentes pH	52
5.5	Teste de estabilidade dos corantes vs agitação e tempo	53
5.6	Efeito do tempo de contato	54
5.7	Modelos cinéticos de adsorção	59
5.7.1	Pseudo-primeira ordem	59
5.7.2	Pseudo-segunda ordem	61
5.7.3	Difusão intrapartícula	64
5.8	Estudos de variáveis que influenciam o processo de adsorção	67
5.8.1	Efeito de massa do adsorvente	68
5.8.2	Efeito de pH	70
5.9	Isoterma de adsorção	71
5.10	Estudo termodinâmico	77
5.11	Dessorção	79
5.12	Mecanismo de ligação entre adsorbatos e adsorventes	82
5.13	Classificação da ZM-2 quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública	83
6	CONCLUSÕES	87
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1	Fontes de oferta de energia no Brasil em 2008
FIGURA 2	Representação gráfica da estrutura de zeólitas
FIGURA 3	Mecanismo de reação proposto para a síntese de zeólita de cinza leve de carvão
FIGURA 4	Estrutura química dos corantes IC e RL16
FIGURA 5	Isotermas de adsorção
FIGURA 6	Fluxograma do processo de síntese da zeólita a partir das cinzas de carvão
FIGURA 7	Espectro de infravermelho da CL-2 e da ZM-2
FIGURA 8	Difratograma da CL-2 e da ZM-2
FIGURA 9	Unidade de sodalita (cavidade- β) com (a) átomos de Si e Al e com (b) átomos de oxigênio
FIGURA 10	Curva de calibração para o corante IC
FIGURA 11	Curva de calibração para o corante RL16
FIGURA 12	Estabilidade do IC em função do tempo sob diferentes condições de luz e temperatura
FIGURA 13	Estabilidade do RL16 em função do tempo
FIGURA 14	Estabilidade do IC em função do pH
FIGURA 15	Estabilidade do RL16 em função do pH
FIGURA 16	Estabilidade do IC em função do tempo de agitação a 120 rpm ($\lambda = 610$ nm)
FIGURA 17	Estabilidade do RL16 em função do tempo de agitação a 120 rpm ($\lambda = 493$ nm)
FIGURA 18	Efeito do tempo de contato na remoção do IC na CL-2 e na ZM-2
FIGURA 19	Espectro na região do visível para o IC antes e após a adsorção na CL-2 nos diferentes tempos de contato
FIGURA 20	Espectro na região do visível para o IC antes e após adsorção na ZM-2 nos diferentes tempos de contato
FIGURA 21	Solução aquosa do IC antes e após o processo de adsorção na CL-2 e na ZM-2

FIGURA 22	Efeito do tempo de contato na remoção do RL16 na CL-2 e na ZM-2	57
FIGURA 23	Espectro na região do visível para o RL16 antes e após a adsorção na CL-2 nos diferentes tempos de contato	57
FIGURA 24	Espectro na região do visível para o RL16 antes e após adsorção na ZM-2 nos diferentes tempos de contato	57
FIGURA 25	Solução aquosa do RL16 antes e após o processo de adsorção na CL-2 e na ZM-2	58
FIGURA 26	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem do IC na CL-2 e na ZM-2	59
FIGURA 27	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem do RL16 na CL-2 e na ZM-2	60
FIGURA 28	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem do IC na CL-2 e na ZM-2	62
FIGURA 29	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem do RL16 na CL-2 e na ZM-2	62
FIGURA 30	Modelo de difusão intrapartícula do IC na CL-2 e na ZM-2	64
FIGURA 31	Modelo de difusão intrapartícula do RL16 na CL-2 e na ZM-2	65
FIGURA 32	Efeito de massa dos adsorventes na adsorção do IC ($C_o = 17,9 \text{ mg/L}$)	68
FIGURA 33	Efeito de massa dos adsorventes na adsorção do RL16 ($C_o = 13,7 \text{ mg/L}$)	68
FIGURA 34	Efeito do pH na adsorção do IC nos adsorventes ($C_o = 4,8 \text{ mg/L}$)	70
FIGURA 35	Efeito do pH na adsorção do RL16 nos adsorventes ($C_o = 3,4 \text{ mg/L}$)	71
FIGURA 36	Isoterma de adsorção do IC na CL-2 e na ZM-2 ($\text{pH}=5$; $T=25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$)	72
FIGURA 37	Isoterma de adsorção do RL16 na CL-2 e na ZM-2 ($\text{pH}=5$; $T=25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$)	72
FIGURA 38	Eficiência de dessorção dos corantes IC e RL16 da CL-2	81
FIGURA 39	Eficiência de dessorção dos corantes IC e RL16 da ZM-2	81

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1	Faixa de exaustão de várias classes de corantes 17
TABELA 2	Características gerais dos corantes 19
TABELA 3	Vantagens e desvantagens de métodos utilizados na remoção de corantes têxteis 23
TABELA 4	Características da adsorção física e da adsorção química 26
TABELA 5	Valor de calor de adsorção para processos por fisissorção e quimissorção 27
TABELA 6	Dados espectrais de infravermelho para todas zeólitas 38
TABELA 7	Concentração dos corantes e tempo de agitação no estudo da cinética de adsorção 43
TABELA 8	Faixa de concentração dos corantes e tempo de equilíbrio no estudo das isothermas de adsorção 44
TABELA 9	Composição química dos adsorventes CL-2 e ZM-2 46
TABELA 10	Eficiência de remoção dos corantes nos diferentes adsorventes 58
TABELA 11	Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem para a remoção do IC na CL-2 e na ZM-2 60
TABELA 12	Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem para a remoção do RL16 na CL-2 e na ZM-2 61
TABELA 13	Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção do IC na CL-2 e na ZM-2 63
TABELA 14	Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção do RL16 na CL-2 e na ZM-2 63
TABELA 15	Períodos de tempo do processo de adsorção no modelo de difusão intrapartícula 65
TABELA 16	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula do IC na CL-2 e na ZM-2 66
TABELA 17	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula do RL16 na CL-2 e na ZM-2 67
TABELA 18	Parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich dos corantes nos adsorventes 73

TABELA 19	Comparação da capacidade de adsorção do IC em diferentes adsorventes	74
TABELA 20	Comparação da capacidade de adsorção do RL16 em diferentes adsorventes	75
TABELA 21	Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos corantes nos adsorventes	78
TABELA 22	Dessorção dos corantes dos adsorventes saturados	80
TABELA 23	Elementos químicos nos adsorventes analisados por AAN	84
TABELA 24	Elementos lixiviados da ZM-2 e limite máximo no extrato lixiviado do Anexo F da Norma ABNT NBR-10004	85
TABELA 25	Elementos solubilizados da ZM-2 e limite máximo no extrato solubilizado do Anexo G da Norma ABNT NBR-10004	86

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso indispensável à vida. Por ainda acreditar que a água é um recurso inesgotável, o ser humano a desperdiça de diversos modos. Um dos principais é pelo descarte de rejeitos nos corpos aquosos, sem qualquer tipo de tratamento.

A industrialização está ocorrendo mundialmente em uma velocidade insustentável. O consumo elevado de energia, o pequeno intervalo de validade dos produtos manufaturados e a falta de espaço para um descarte seguro de resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados pelas atividades humanas estão entre os problemas mais importantes de sustentabilidade (Mehta, 2008).

A realidade objetiva demonstra que a escassez crescente de recursos naturais, aliada à dificuldade de disposição adequada dos resíduos gerados, tem levado pesquisadores a buscar soluções por meio da simbiose industrial. A simbiose industrial vem sendo adotada em vários países do mundo como alternativa para enfrentar a geração de resíduos e como um instrumento de gestão ambiental para promover o desenvolvimento sustentável, visto que busca integrar as atividades econômicas com o meio ambiente e com o bem-estar da comunidade, resultando em benefícios para as esferas econômica, ambiental e social (Veiga e Veiga, 2005).

Atualmente, buscam-se mais e mais processos novos que utilizam fontes de energia renováveis; no entanto, as fontes de energia não-renováveis permanecem ocupando grande parcela no amplo mercado de produção (Izidoro, 2008).

O Brasil detém vantagens comparativas em relação ao resto do mundo quanto à utilização de fontes renováveis de energia. Em 2008, 45,3% da oferta interna brasileira de energia (OIE), medida em toneladas equivalentes de petróleo, foi de energia renovável, enquanto a média mundial registrou 12,9%. Na FIG. 1 são mostradas as fontes de oferta de energia no Brasil (MME, 2009)¹.

¹ <http://www.mme.gov.br>

FIGURA 1 – Fontes de oferta de energia no Brasil em 2008
Fonte – MME, 2009

Uma das reservas naturais não-renováveis mais abundantes no mundo é o carvão mineral, com reservas provadas da ordem de 830 bilhões de toneladas (*Beyond Petroleum*, 2009)². As reservas mundiais de carvão existem em quantidades significativas em mais de 75 países; entretanto, quase 75% dessas reservas se concentram em poucos países, Estados Unidos, Rússia, China, Índia e Austrália. Em 2002, o carvão foi responsável pelo suprimento de aproximadamente 24% da demanda de energia e pela produção de 39% da eletricidade no mundo (*World Energy Council*, 2004)³.

O percentual de uso do carvão na produção mundial de eletricidade manteve-se em 2009 o mesmo de 2004 e estima-se que assim continuará nos próximos 30 anos (*World Coal Institute*, 2009)⁴.

As reservas brasileiras totalizam sete bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% das reservas mundiais. Do volume de reservas, 89,2% encontram-se no Rio Grande do Sul, 10,4% em Santa Catarina, 0,32% no Paraná e 0,02% em São Paulo. Somente na Jazida de Candiota (RS), estão 38% de todo o carvão nacional. No Brasil, o minério representa pouco mais de 1,5% da matriz da energia elétrica. Em novembro de 2008, havia sete centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil:

² <http://www.bp.com>

³ <http://www.worldenergy.org>

⁴ <http://www.worldcoal.org>

Charqueadas, São Jerônimo e Candiota (RS), Jorge Lacerda I/II, Jorge Lacerda III e Jorge Lacerda IV (SC) e Figueira (PR) - (ANEEL, 2008)⁵.

Os carvões brasileiros apresentam conteúdo de cinzas entre 20 e 50% (Depoi *et al.*, 2008). A quantidade de cinzas da queima do carvão mineral brasileiro utilizado em usinas termelétricas gera um dos volumes de resíduos sólidos mais significativos no Brasil. Estima-se que, na geração de eletricidade, essas usinas produzem anualmente cerca de três milhões de toneladas de cinzas (Levandowski e Kalkreuth, 2009).

Dados mostram que, no mundo, uma média menor que 30% dessas cinzas são utilizadas, principalmente pelo setor de construção civil (Fungaro *et al.*, 2005; Ferret, 2004; Fernández-Jiménez e Palomo, 2003; Malhotra *et al.*, 2002; Iyer e Scott, 2001).

As pesquisas direcionadas ao aproveitamento das cinzas geradas pela queima do carvão mineral em usinas termelétricas resultaram, principalmente, no emprego desse material na construção civil e na fabricação de cimento Portland pozolânico. No entanto, o uso industrial de cinzas tem sido sempre muito menor que sua produção; o material não-utilizado é depositado a céu aberto em grandes bacias de sedimentação (Leandro, 2005).

As cinzas provenientes da queima do carvão mineral em usinas termelétricas são formadas em maior concentração por uma variedade de compostos de silício, alumínio; em menor concentração, por compostos que contêm ferro, enxofre, cálcio, sódio, potássio e magnésio, além de outros compostos que contêm elementos tóxicos como cádmio, zinco, cobre, níquel, arsênio, chumbo, mercúrio, cromo e selênio, entre outros. A disposição inadequada dessas cinzas pode acarretar contaminação de fontes de águas superficiais e subterrâneas, com a possível destruição do habitat aquático, tornando difícil e dispendiosa a recuperação dessas áreas (Fungaro e Izidoro, 2006).

A geração de energia por meio de carvão mineral é apenas uma de muitas fontes de poluição ambiental. Diversas indústrias, como as de fabricação de corantes, pigmentos, têxtil, papel e plásticos, usam corantes para tingir seus produtos e dependem de processos de produção que exigem grandes volumes de água, gerando conseqüentemente uma considerável quantidade de efluente aquoso colorido (Crini, 2006).

O setor da indústria têxtil é um dos que mais consome água, sendo necessários de 200 a 400 litros para a produção de um quilo de tecido acabado (Silva, 2006; Marcucci *et al.*, 2001). Processo essencial à indústria têxtil, o tingimento de fibras e tecidos provoca um problema ambiental. As indústrias de tingimento consomem aproximadamente 7×10^5

⁵ <http://www.aneel.gov.br>

ton/ano de corantes e pigmentos no mundo, sendo o Brasil responsável por 2,6% dessa demanda (Zanoni e Carneiro, 2001). Pelo menos 20% dos corantes têxteis consumidos no país são descartados em efluentes que, se não tratados adequadamente, podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população (Zanoni e Carneiro, 2001).

A informação disponível sobre a toxicidade e o risco de corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos é muito pouco difundida, apesar da grande quantidade de resíduos gerada pela indústria em todo o mundo (Zanoni e Carneiro, 2001).

Processos de adsorção têm sido usados no tratamento de efluentes aquosos. O carvão ativado, em grânulos ou em pó, é o adsorvente mais utilizado, por sua excelente capacidade de adsorver moléculas orgânicas. No entanto, o seu alto custo e sua baixa recuperação têm levado os pesquisadores a buscar adsorventes substitutos que sejam mais baratos (Alkan *et al.*, 2005).

Uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, bem como para o descarte de toneladas de cinzas leves de carvão no meio ambiente, é a utilização das cinzas como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes. Assim, a utilização de zeólita sintetizada a partir do resíduo gerado em termelétricas a carvão mineral como um adsorvente de baixo custo, capaz de adsorver substâncias tóxicas de águas contaminadas, é um esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente.

2 OBJETIVO GERAL

Este estudo busca verificar a viabilidade da utilização de cinzas leves de carvão, *in natura* ou transformadas em zeólita, para tratamento de efluentes aquosos coloridos, assim contribuindo para que um resíduo sólido de grande impacto ambiental, gerado por usinas termelétricas, possa ter uma aplicação nova que, ao mesmo tempo, alia a simbiose industrial e a gestão ambiental.

2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar zeólita a partir de cinzas leves da combustão de carvão, coletadas no filtro manga da Usina Termelétrica de Figueira - PR;
2. Caracterizar quimicamente a cinza leve e a zeólita sintética, utilizadas neste estudo como adsorventes;
3. Estudar o processo de adsorção de dois corantes - o índigo carmina e o reativo laranja 16 - na cinza leve e na zeólita sintetizada a partir da cinza leve;
4. Avaliar a recuperação dos corantes e a regeneração dos adsorventes por meio de processo de dessorção.
5. Realizar ensaios para classificar a zeólita sintética segundo a Norma ABNT NBR-10004.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cinzas de carvão mineral

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

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

As características composicionais e estruturais que vão determinar as propriedades destas cinzas estão relacionadas diretamente às condições de queima e características do carvão mineral (Silva *et al.*, 1999). As cinzas ficam enriquecidas nos elementos inorgânicos, metais e radionuclídeos que estavam presentes no carvão precursor (Flues *et al.*, 2008; Pires e Querol, 2004).

As cinzas volantes são compostas entre 60 e 90% de material vítreo, sendo geralmente 30 a 60% de SiO_2 , 10 a 20% de Al_2O_3 , 5 a 10% de Fe_2O_3 , 5 a 10% de MgO e 2 a 4% de CaO , entre outros compostos. Há duas classificações de acordo com o tipo de carvão para as cinzas volantes geradas. A cinza volante do tipo C origina-se do carvão dos tipos linhito e sub-betuminoso e apresenta mais de 50% de sílica, alumina e óxido de ferro e é mais rica em óxido de cálcio (15-30%). A cinza do tipo F origina-se do carvão dos tipos betuminoso e antracito e tem mais de 70% dos óxidos mencionados e menos de 7%

de óxido de cálcio (Klyosov, 2007; Fisher *et al.*, 1978). A cinza do tipo F exibe propriedades pozolânicas e por isso é utilizada em indústrias de cimentos.⁶

No processo de combustão de carvão, estes minerais são parcialmente fundidos e formam partículas de cinzas leves nas quais as fases cristalinas, como quartzo (SiO_2) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), permanecem no núcleo, enquanto o aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$) em fase vítrea cobre a superfície (Jha *et al.*, 2008; Inada *et al.*, 2005a).

As cinzas volantes são compostas predominantemente de partículas pequenas, vítreas e ocas, com granulometria de 0,01 a 100 μm (Ferret, 2004). O tamanho das partículas das cinzas é dependente do tipo de sistemas de filtros utilizados na usina (Polic *et al.*, 2005).

Os carvões brasileiros são do tipo betuminoso e sub-betuminoso e apresentam como características básicas teores elevados de pirita (FeS_2) e metais tóxicos e alta geração de cinzas resultantes da queima, na ordem de 50% (Borma *et al.*, 2003).

As cinzas geradas na queima do carvão em usinas termelétricas brasileiras são compostas de 65 a 85% de cinzas volantes e de 15 a 35% de cinzas pesadas (Levandowski e Kalkreuth, 2009).

O conhecimento das propriedades dos carvões e de suas cinzas é um parâmetro importante para decidir o seu uso industrial, planejar o local dos depósitos dos resíduos gerados não utilizados, para evitar a contaminação da água e do solo e mitigar outros impactos ambientais (Levandowski e Kalkreuth, 2009; Borma *et al.*, 2003).

A cinza volante, por sua atividade pozolânica, é utilizada como aditivo mineral na produção de cimento Portland (Chies *et al.*, 2003). As vantagens da adição de cinza volante aos concretos devem-se ao incremento da impermeabilidade e, conseqüentemente, da durabilidade do material (Vaggetti, 1999). O atrativo industrial do uso de cinza para substituir parte do clínquer na produção do cimento composto é um modo seguro e barato de destinação final das cinzas, contribuindo para a conservação da energia utilizada na fabricação de cimento e para aprimorar a gestão de recursos minerais como o calcário e a argila, cuja exploração agride o meio ambiente (Kreuz, 2002)

As usinas termelétricas estão entre os maiores geradores de resíduos sólidos no mundo. Embora as estimativas de geração de cinzas de carvão variem, os relatos na literatura mostram que apenas uma parte é reutilizada.

⁶ Pozolânico – material silicoso ou sílico-aluminoso que por si só possui pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando moído e na presença de água, reage com hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades aglomerantes (ABNT – 12653).

Em 1992, das 459 milhões de toneladas de cinzas de carvão geradas, 33,3% foram reutilizadas na indústria de cimentos (Manz, 1997). Estima-se que 600 milhões de toneladas de cinzas volantes foram produzidas no mundo em 2000 (Kayali *et al.*, 2003).

Os Estados Unidos produzem anualmente cerca de 63 milhões de toneladas de cinzas volantes e 17 milhões de toneladas de cinzas pesadas, sendo que 30% são reutilizadas e o restante é disposto em aterros ou represado em superfície (Malhotra *et al.*, 2002).

Em 2004 o Canadá produziu 4,7 milhões de toneladas de cinzas volantes e apenas 31% foram usados na indústria de cimentos (Panagapko, 2004).

Na Índia, a produção de cinzas volantes entre 2000 e 2001 foi de 150 milhões de toneladas (Gupta *et al.*, 2005). O aproveitamento das cinzas volantes na construção civil é menor que 15%; as demais não são utilizadas (Dwivedi *et al.*, 2008). Vários estudos são feitos para reduzir o custo de descarte ou para minimizar o impacto ambiental (Ojha *et al.*, 2004). Na Índia, 65% da energia elétrica são gerados utilizando-se carvão (Rath *et al.*, 2009).

Em 2002, a produção de cinzas na China foi de 150 milhões de toneladas e cerca de 100 milhões de toneladas foram utilizadas. Das cinzas volantes geradas no país, a China utiliza quase 70%; além de usá-las em concreto, a indústria chinesa está pesquisando a reciclagem de alumina a partir de cinzas volantes (Cao *et al.*, 2008).

No ano de 2001, o Japão gerou 8,8 milhões de toneladas de cinzas, das quais 1,6 milhões foram estocadas sem utilização (Souza *et al.*, 2005).

A Alemanha produz anualmente 4,3 milhões de toneladas de cinzas volantes e utiliza quase 100% em indústrias de cimento e concreto, além de outros materiais de construção, produtos cerâmicos, alvenaria, construção de estradas e outras aplicações (Cao *et al.*, 2008).

No Brasil, estima-se que se produzam anualmente cerca de três milhões de toneladas de cinzas nas usinas termelétricas (Levandowski e Kalkreuth, 2009).

Toda a cinza volante produzida na Usina Termelétrica Jorge Lacerda – Tubarão/SC é reaproveitada pela indústria cimenteira (Souza *et al.*, 2005). Atualmente, estima-se que 50% da cinza volante são utilizados pela indústria cimenteira e uma parcela complementar, não determinada, pelas centrais de concreto (Hoppe Fº., 2008).

Embora a indústria da construção civil utilize uma parte das cinzas volantes geradas em termelétricas, ainda assim uma quantidade considerável é disposta em aterros

ou a céu aberto. Por isso, novas aplicações potenciais foram desenvolvidas ou estão em desenvolvimento, por exemplo:

- síntese de zeólita a partir de cinzas volantes (Fungaro e Izidoro, 2006; Ferret, 2004; Moreno *et al.*, 2001; Querol *et al.*, 1997; Henmi, 1987; Höller e Wirsching, 1985);
- aproveitamento da cinza de carvão mineral na agricultura (Martins, 2001);
- fabricação de blocos e tijolos (Chies *et al.*, 2003);
- recuperação de urânio e tório por meio do uso de cinza volante (Goswami e Das, 2003);
- zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão foram usadas, com sucesso, como fonte de nutrientes para o cultivo de aveia (Ferret, 2004);
- uso de cinzas volantes zeolitizadas em chapas resistentes ao fogo (Leiva *et al.*, 2007);
- possibilidade de recuperação de alumina das cinzas volantes (Zhou *et al.*, 2009).

A empresa japonesa *Chubu Electric Power Company*⁷ utiliza as cinzas volantes de carvão para a manufatura de diversos produtos, por exemplo:

- Plash – matéria-prima para a produção de plástico, produzida adicionando-se cinzas volantes ao polipropileno;
- Circulash – zeólita artificial de cinzas volantes, utilizada como agente desodorizador e purificador de ar.

3.2 Zeólitas

Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados por átomos de oxigênio para formar subunidades e enormes redes constituídas por blocos idênticos (Guisnet e Ribeiro, 2004).

A célula unitária cristalina de uma zeólita pode ser expressa pela fórmula estrutural:

na qual n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água, $x+y$ é o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por célula unitária e y/x é a razão atômica Si/Al, que pode

⁷ <http://www.chuden.co.jp>

variar de 1 até infinito (Guisnet e Ribeiro, 2004; Breck, 1984). Há um número ilimitado de formas de como os tetraedros se ligam, originando zeólitas com poros, cavidades e canais com uma ampla variedade de formas e tamanhos (Contescu e Schwarz, 1999).

As zeólitas têm grande aplicação industrial por suas propriedades físicas e químicas que favorecem a utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (Breck, 1984). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Essa estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande em comparação com sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos; no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Giannetto, 1990).

Por cerca de 200 anos, as zeólitas foram essencialmente usadas pela beleza dos seus cristais (joalheria). O advento das zeólitas sintéticas e a descoberta de grandes bacias sedimentares vieram alterar esta situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações (Guisnet e Ribeiro, 2004). Dentre as características importantes das zeólitas destacam-se que, em geral, elas mantêm a estabilidade de sua estrutura cristalina, e que, quando estão desidratadas, as zeólitas possuem baixa densidade e um grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes. Essas propriedades favorecem o uso como peneiras moleculares, isto é, podem seletivamente separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos. Outra propriedade intrínseca das zeólitas é a elevada capacidade de troca catiônica (Monte e Resende, 2005).

Uma vantagem das zeólitas sintéticas é apresentar uniformidade no tamanho e na forma dos canais; outra é sua composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, às zeólitas sintéticas são reservadas aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes (Monte e Resende, 2005).

As zeólitas tipos A, X e Y são as que predominantemente têm uso comercial como adsorventes e trocadoras de íons (Yang, 2003). A FIG. 2 apresenta as estruturas das zeólitas (a) cavidade sodalita ou cavidade- β ; (b) sodalita; (c) zeólita tipo A, e (d) zeólita dos tipos X e Y ou faujasita.

FIGURA 2 – Representação gráfica da estrutura de zeólitas
Fonte - Ciani, 2009

Entre diferentes usos, as zeólitas naturais podem ser aplicadas no tratamento de efluentes para remoção de alguns metais tóxicos, na remoção de odores, na purificação de ar e no condicionamento de solos (Monte e Resende, 2005; Luz, 1994).

O estudo da formação e da composição química e mineralógica de zeólitas naturais conduziu à síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, dado que os materiais precursores de zeólitas naturais e cinzas de carvão são muito similares (Höller e Wirsching, 1985).

3.3 Síntese hidrotérmica de zeólitas

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levinita por meio do aquecimento de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio em tubo de vidro a 170°C (Luz, 1994).

Muitos hidróxidos de metais alcalinos e várias matérias-primas que contêm sílica e alumina podem ser usados em sínteses de zeólitas, em baixa temperatura. Um exemplo de preparação e cristalização de zeólita é representado esquematicamente usando o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (Yang, 2003; Breck, 1984):

A primeira etapa envolve a formação de gel entre o hidróxido de sódio, o silicato de sódio e o aluminato de sódio em solução aquosa à temperatura ambiente. O gel é formado provavelmente pela copolimerização de silicato e aluminato por um mecanismo de condensação-polimerização. Como a síntese prossegue, ao atingir temperaturas elevadas são formados os cristais de zeólita por uma etapa de nucleação, seguida por uma etapa de crescimento dos cristais por assimilação das espécies de aluminossilicato da solução. A fase gel amorfa continua a se dissolver e, com isso, supre a solução com as espécies de aluminossilicato. Este processo resulta na transformação de gel em zeólita cristalina (Yang, 2003; Breck, 1984).

Desde que Höller e Wirsching (1985) sintetizaram zeólitas a partir de cinzas leves de carvão, vários pesquisadores (Paprocki, 2009; Wu *et al.*, 2007; Fungaro e Izidoro, 2006; Inada *et al.*, 2005b; Tanaka *et al.*, 2004; Ferret, 2004; Murayama *et al.*, 2002; Querol *et al.*, 2001; Moreno *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2000; Querol *et al.*, 1997; Amrhein *et al.*, 1996; Querol *et al.*, 1995; Henmi, 1987, entre outros) estudaram e propuseram diferentes métodos de síntese para obter diferentes tipos de zeólitas.

Durante a combustão do carvão, os minerais fundem-se parcialmente gerando as partículas de cinzas volantes, nas quais as fases cristalinas como quartzo e mulita ficam no núcleo, enquanto que a fase vítrea de aluminossilicatos cobre a superfície. A fase vítrea, por apresentar elevada solubilidade em meio alcalino, tem um papel importante na síntese de zeólitas cuja matéria-prima é cinza volante. Na composição das cinzas volantes, encontram-se metais tóxicos como As, Pb, Mn e V, entre outros, que são separados durante o processo de zeolitização, uma vez que eles se encontram na fase vítrea, dissolvem na solução alcalina e não são incorporados à zeólita (Inada *et al.*, 2005a).

O mecanismo de reação proposto por Murayama *et al.* (2002) para a síntese de zeólita a partir de cinza leve de carvão é mostrado na FIG. 3.

FIGURA 3 - Mecanismo de reação proposto para a síntese de zeólita de cinza leve de carvão

Fonte - Murayama *et al.*, 2002

A reação de dissolução de cinza leve de carvão ocorre na fase de elevação da temperatura de 20 a 120°C, quando a superfície da partícula muda da forma esférica para uma forma irregular. A velocidade de dissolução é notavelmente dependente da concentração de OH^- da solução alcalina. É possível aumentar bastante a velocidade de dissolução adicionando-se uma pequena quantidade de OH^- . A reação de condensação ou gelificação dos íons silicato e aluminato começa a aproximadamente 120°C. A reação de condensação prossegue e o gel de aluminossilicato começa a se depositar na superfície da partícula como um floco. A cristalização da zeólita já ocorre antes que a temperatura da reação alcance 120°C. Neste processo, a quantidade de Na^+ na reação alcalina controla a velocidade de cristalização (Murayama *et al.*, 2002).

Na síntese da zeólita ocorre um processo de ativação que é uma reação alcalina controlada pela concentração das soluções de hidróxido de sódio, pela proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da cinza, pelo tempo e pela temperatura de reação. O conteúdo de zeólita obtido varia entre 20 e 75%, dependendo das condições da reação de ativação (Fungaro e Izidoro, 2006). Para que se obtenha uma conversão total ou quase total das cinzas em zeólitas, é necessário que antes haja a total dissolução dos componentes que contenham Si e Al das cinzas volantes (Ferret, 2004).

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas e de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. É possível, mediante a variação da composição da solução (ou gel de síntese) e das condições operacionais, sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Giannetto, 1990).

A maioria dos processos de síntese é realizada na presença de água. No caso da síntese de zeólitas, a água é o constituinte essencial da mistura reagente, é o meio que contém as espécies que vão se cristalizar, permitindo a transformação da fase amorfa (gel) na fase cristalina (zeólita). A água também intervém diretamente na formação da estrutura zeolítica porque ocupa os canais e cavidades zeolíticos e contribui, a partir de suas interações com os cátions e elementos estruturais, para a estabilidade termodinâmica da zeólita (Giannetto, 1990).

3.4 Corantes

Os corantes e pigmentos orgânicos podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material, lhe conferem cor (ABIQUM, 2006a).

Há mais de 20 mil anos o homem utiliza cores, sendo o negro-de-fumo o primeiro corante de que se tem conhecimento. Outro corante utilizado desde a Antigüidade é o índigo, que era extraído da planta *Isatis tinctoria* e ainda hoje é empregado, por exemplo, para a coloração de jeans (ABIQUM, 2006b).

Em 1856, W. H. Perkin, na busca de sintetizar a molécula de quinino (agente antimalárico), acabou por acaso obtendo o primeiro corante orgânico sintético com cor violeta. Este fato marcou o início da indústria de corantes sintéticos. Nos últimos 145 anos, vários milhões de diferentes compostos coloridos foram sintetizados e, hoje, aproximadamente 15 mil corantes e pigmentos são produzidos em escala industrial para os setores têxtil, farmacêutico, alimentício, plástico e outras áreas (Zollinger, 2003).

Pigmentos consistem de pequenas partículas que são praticamente insolúveis nos meios aos quais forem aplicadas. Os pigmentos precisam ser ligados a um substrato por meio de compostos adicionais, por exemplo, por polímeros em tintas, plásticos ou *melts*. Corantes, por outro lado, são aplicados a vários substratos (têxteis, couros, papéis, cabelos, etc.) a partir de um líquido no qual estão completa ou parcialmente solubilizados.

Ao contrário do que ocorre com os pigmentos, os corantes precisam possuir uma afinidade específica com um dado substrato (Zollinger, 2003).

Estima-se que o mercado mundial atual para pigmentos e corantes orgânicos, em produtos sem aditivos, seja da ordem de 0,9 milhões de toneladas. Esse mercado representa uma quantia de 12 a 13 bilhões de dólares distribuídos entre corantes orgânicos e pigmentos orgânicos e inorgânicos (Zollinger, 2003).

Para identificar um mesmo corante comercializado com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index* (CI), publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colourists*, que contém uma lista de nomes e números para designar os diversos corantes. Os números do *Colour Index* são atribuídos quando a estrutura química é definida e conhecida (Hassemer, 2006).

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual são coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos (Kimura *et al.*, 1999).

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, diazo etc.) ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, dispersivos, corantes à cuba, corantes de enxofre e corantes pré-metalizados) - (Guaratini e Zanoni, 2000).

As definições dos corantes classificados segundo o modo de fixação são as seguintes:

- corantes reativos – são corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Há numerosos tipos de corantes reativos, sendo que os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. São corantes com alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, confere maior estabilidade à cor do tecido;

- corantes diretos – são classes de corantes constituídos por compostos com mais de um grupo azo (diazó, triazo etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. São solúveis em água;
- corantes azóicos – são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento;
- corantes ácidos – o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, e outros que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;
- corantes à cuba – é a classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são praticamente insolúveis em água; porém, durante o processo de tintura, eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra;
- corantes de enxofre – é uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, os quais são altamente insolúveis em água;
- corantes dispersos – é uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão;
- corantes pré-metalizados – esses corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carbonila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos;
- corantes branqueadores – estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta;
- corantes básicos – são corantes com baixa solubilidade em água. São formadas ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. São fortemente ligados e não migram facilmente. Produzem cores brilhantes e boa resistência (exceto em fibras naturais) e apresentam um número grande de cores (Immich, 2006).

Estima-se que sejam perdidos, durante a síntese e o processamento, aproximadamente 15% da produção total de corantes e pigmentos. Isto corresponde a uma descarga média diária de 128 toneladas para o meio ambiente. A principal fonte dessa perda está nos resíduos líquidos, por causa da exaustão incompleta (10 a 20% de perdas). No caso dos pigmentos, a perda é de apenas 1 a 2% (Zollinger, 2003).

Durante o processo de tingimento, a maior parte do corante é exaurida pela fibra, mas a fração que não estiver já fixada segue junto com a água de descarte. O maior problema relaciona-se ao tingimento de algodão com corantes reativos e à cuba, por apresentarem níveis baixos de exaustão e fixação, conforme mostra a TAB. 1 (Easton *apud* Joshi e Purwar, 2004).

TABELA 1 – Faixa de exaustão de várias classes de corantes

Classe de corante	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda para o efluente (%)
Ácido	Poliamida	80-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Direto	Celulose	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Pré-metalizados	Lã	90-98	2-10
Reativo	Celulose	50-90	10-50
de Enxofre	Celulose	60-90	10-40
à Cuba	Celulose	80-95	5-20

Fonte - Easton *apud* Joshi e Purwar, 2004

O maior problema ambiental associado aos corantes é sua remoção dos efluentes. Além de qualquer outra questão de toxicidade, os efluentes não tratados de produção de corantes e de empresas de tingimento podem ser bastante coloridos e, portanto, trazem problemas quando descartados em águas abertas. Mesmo em baixíssimas concentrações (abaixo de 1 ppm), bem menores que muitos outros produtos químicos presentes no efluente descartado, esses corantes são visíveis (Zollinger, 2003; Al-Degs *et al.*, 2000). A cor é o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes (Soares, 1998).

Os corantes sintéticos representam um grupo relativamente grande de compostos químicos orgânicos que podem ser encontrados na nossa vida diária. Tais

compostos são potencialmente perigosos e podem induzir efeitos indesejáveis, não somente para o meio ambiente como também para o ser humano. Para minimizar os possíveis danos provenientes da produção e das aplicações desses corantes, foi fundada a organização ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) em 1974, com o objetivo de identificar e avaliar os riscos toxicológicos agudos e crônicos potenciais causados pelos corantes e seus intermediários. Pesquisas realizadas pelos grupos da ETAD demonstraram que, dos 4.461 corantes testados, apenas 44 (cerca de 1%) tinham $LD_{50} < 250$ mg/kg, e que 3.369 não demonstraram uma toxicidade significativa, com $LD_{50} > 5$ g/kg. Entre os compostos mais tóxicos, encontraram-se os corantes bi-azo e catiônicos. Os pigmentos e os corantes à cuba revelaram, em geral, baixíssimas toxicidades agudas, supostamente por serem pouco solúveis tanto em meio aquoso quanto lipídico (Zollinger, 2003).

Por outro lado, Frijters *et al.* (2006) afirmam que a maior parte dos corantes em efluentes têxteis pode ser tóxica ou mutagênica e não é totalmente removida nos tratamentos. Umbuzeiro *et al.* (2005, 2004) investigaram as fontes de mutagenicidade encontrada no ribeirão dos Cristais, localizado na região metropolitana de São Paulo. Os resultados desse estudo demonstraram que a atividade mutagênica era causada por azocorantes e produtos de clivagem desses corantes (aminas aromáticas) que ainda permaneciam presentes no efluente tratado que uma indústria de tingimento lançava nas águas do ribeirão. A indústria tratava seu efluente com lodos ativados. Ao alcançar a ETA (Estação de Tratamento de Água), as águas do ribeirão eram então coletadas e submetidas à cloração, como parte do tratamento da água para distribuição à população. Umbuzeiro *et al.* verificaram que o corante que remanescesse era assim descorado, mas que a cloração não eliminava as substâncias mutagênicas.

Os padrões para a qualidade da água resultante de efluentes aquosos tratados estão se tornando cada vez mais rígidos, fazendo com que novos métodos de tratamento sejam continuamente pesquisados (Poots *et al.*, 1976). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 (artigos 14, 15 e 16) que não é permitida a presença, em corpos de água das classes 1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Moore e Ausley (2004) observam que a diminuição da divulgação pública dos impactos ambientais causados pelos processos industriais têxteis não significa que esses impactos deixaram de existir, e sim que a transferência geográfica desse segmento

industrial do mundo desenvolvido para regiões menos regulamentadas retirou da visibilidade pública a extensão dos problemas ambientais. É fundamental compreender que soluções para vários desses problemas foram encontradas e desenvolvidas como resultado de pressões regulatórias e condições industriais que, antes da globalização, existiam nos Estados Unidos, na Europa e no Japão.

3.4.1 Índigo Carmina (IC) e Reativo Laranja 16 (RL16)

Neste estudo foram utilizados como adsorbatos soluções aquosas dos corantes índigo carmina (IC) e reativo laranja 16 (RL16).

As características gerais e as estruturas químicas de ambos corantes encontram-se na TAB. 2 e na FIG. 4, respectivamente.

TABELA 2 - Características gerais dos corantes

Corante	Índigo Carmina	Reativo Laranja 16
Color Index	73015	17757
Fórmula química	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$
Massa molecular ($g\ mol^{-1}$)	466,36	617,54
Absorbância - λ máx. (nm)	610	493
Classe química	Indigóide	Reativo
Cromóforo	Carbonil ($>C=O$)	Azo ($-N=N-$)

Índigo Carmina (IC)

Reativo Laranja (RL16)

FIGURA 4 - Estrutura química dos corantes IC e RL16

O índigo é um dos corantes industriais mais antigos e importantes, amplamente usado em tingimento de tecidos, como os *blue jeans* (Vautier *et al.*, 2001). Como sua solubilidade em água é menor que 2 mg/L, o índigo é transformado em produtos mais solúveis antes da aplicação industrial. A reação do índigo com ácido sulfúrico produz o índigo carmina (Ammar *et al.*, 2006). De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o corante é denominado 3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolideno-5,5'-dissulfonato de sódio; comercialmente, recebe os nomes sal de indigotina 5,5'-dissulfonato de dissódio, Ácido Azul W ou FD & C Azul 2 (Bolzon, 2007).

O índigo carmina, um corante azul, é usado como corante têxtil, como agente de contraste para fins de diagnósticos médicos, em áreas farmacêuticas e alimentícias e como indicador em química analítica (Ammar *et al.*, 2006; Mittal *et al.*, 2006).

O fornecedor informa que este corante é substância não perigosa e que, em contato com a pele, pode ocorrer sensibilização com manifestações alérgicas em pessoas predispostas (Vetec, 2008).

Quanto aos efeitos toxicológicos do índigo carmina, Gaunt *et al.* (1969) não detectaram efeitos adversos quando alimentaram 24 porcos (12 machos e 12 fêmeas) com índigo carmina na proporção de 450 mg/kg/dia, durante um período de 90 dias. Hooson *et al.* (1975) alimentaram 60 ratos (30 machos e 30 fêmeas) com uma dieta que continha índigo carmina nas proporções de 0,2%; 0,4%; 0,8% ou 1,6% durante 80 semanas. Os resultados avaliados contra um grupo de controle de 120 ratos indicaram que o nível de efeito não desfavorável ocorreu com a utilização de dieta com 0,4% do corante; este valor é equivalente a um consumo de aproximadamente 600 mg/kg/dia.

Por muitos anos, este corante foi considerado farmacologicamente inerte; no entanto, seu potencial para efeitos colaterais foi observado por urologistas e anestesiolistas, sendo que a administração a pacientes hipertensos ou com outros riscos deve ser feita com precaução (Jeffords *et al.*, 1977).

Segundo Barka *et al.* (2008), Mittal *et al.* (2007) e Othman *et al.* (2007), o corante é considerado altamente tóxico, pode causar irritação na pele e nos olhos e danos permanentes à córnea e à conjuntiva.

Além de ser de difícil remoção de efluentes aquosos, o corante índigo carmina é muito resistente a tratamentos biológicos convencionais (Otero *et al.*, 2003).

O corante reativo laranja 16 (RL16), também conhecido como corante reativo remazol brilhante laranja 3R, pertence à família dos azocorantes. Esta família de corantes se caracteriza por apresentar um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas

aromáticos (Kunz *et al.*, 2002). Aproximadamente 80% de todos os corantes reativos pertencem à classe dos azocompostos (Zollinger, 2003).

Os azocorantes são extensivamente utilizados em processos de tingimento de fibras têxteis. Caracterizam-se por elevada resistência a processos aeróbios de biodegradação e, conseqüentemente, persistem nos processos convencionais de tratamento de resíduos (Souza e Peralta-Zamora, 2006). A resistência à biodegradação durante o processo biológico tem a vantagem de que a molécula do corante permanece intacta, conservando assim a sua capacidade de ser eliminada por adsorção (Silva, 2006).

A biotransformação dos azocorantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica (Guaratini e Zanoni, 2000).

A folha de informações sobre segurança de produtos químicos (FISPQ) do fornecedor do corante RL16 informa que o produto é nocivo, pode causar sensibilização por inalação e contato com a pele. É irritante aos olhos, sistema respiratório e pele (Sigma-Aldrich, 2004).

Uma pesquisa feita no Reino Unido com 414 trabalhadores que manipulavam corantes reativos revelou que mais de 15% relataram problemas respiratórios, sendo parte relacionada à asma noturna (Docker *et al.*, 1987).

O corante RL16 exibiu efeitos mutagênicos na presença e na ausência de ativação metabólica (Malachová *et al.*, 2006 e Novotný *et al.*, 2006).

Os estudos aqui relatados demonstram que a remoção desses corantes dos efluentes aquosos é extremamente importante devido aos efeitos danosos que induzem no meio ambiente e nos seres vivos.

3.5 Métodos de tratamento de efluentes aquosos coloridos

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

Ainda não existe um método geral para descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realiza processos de tratamentos fundamentados na operação de precipitação/coagulação, seguida de oxidação biológica, principalmente com lodos ativados (Bruno, 2008).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processo de coagulação seguida por flotação ou sedimentação apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado, mas a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos é deficiente (Kunz *et al.*, 2002).

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

Os métodos biológicos utilizam microrganismos por meio de processos aeróbicos ou anaeróbicos; no entanto, a capacidade dos microrganismos de degradarem alguns compostos orgânicos é limitada. Pequenas diferenças na estrutura de um composto, ou na composição do meio, podem dificultar o funcionamento de um sistema biológico. Além disso, os microrganismos podem não degradar totalmente o composto e transformá-lo em produtos mais tóxicos e/ou mutagênicos (Ramya *et al.*, 2008, Robinson *et al.*, 2001).

Os métodos físicos podem ser filtração, membrana, resina de troca iônica, irradiação ou adsorção. A técnica de adsorção tem se destacado em relação aos métodos convencionais, em virtude de sua eficiência na remoção de poluentes mais estáveis e em baixas concentrações (Robinson *et al.*, 2001).

A literatura mostra diferentes métodos que são utilizados para tratar efluentes aquosos coloridos (Ahmad *et al.*, 2006; Crini, 2006; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Forgacs *et al.*, 2004; Kunz *et al.*, 2002; Sanghi e Bhattacharya, 2002; Robinson *et al.*, 2001).

Na TAB. 3, apresentam-se os principais métodos físicos e químicos utilizados para o tratamento de efluentes que contenham corantes têxteis.

TABELA 3 – Vantagens e desvantagens de métodos utilizados na remoção de corantes têxteis

Método	Vantagem	Desvantagem
Reagente de Fenton	Descoloração eficiente de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado no estado gasoso: não há alteração de volume	Meia-vida curta (20 min)
Fotoquímico	Não produz lodo	Forma subproduto
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	Inicia e acelera a clivagem da ligação azo	Libera amina aromática
Cucurbituril	Boa capacidade de adsorção para vários corantes	Custo alto
Destruição eletroquímica	Compostos da decomposição química não são perigosos	Custo alto de eletricidade
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Custo alto
Turfa	Bom adsorvente por causa da estrutura celular	Área superficial específica para adsorção é menor que a do carvão ativado
Cavaco de madeira	Boa capacidade de adsorção para corantes ácidos	Requer muito tempo de retenção
Sílica-gel	Remoção eficiente para corantes básicos	Reações laterais impedem aplicação comercial
Filtração – membranas	Remove todos os tipos de corantes	Produção concentrada de lodo
Troca iônica	Regeneração: não há perda de adsorvente	Não é eficiente para todos os corantes
Irradiação	Oxidação eficiente em escala laboratorial	Requer muito O ₂ dissolvido
Coagulação eletrocinética	Eficiente economicamente	Produção grande de lodo

Fonte – Robinson *et al.*, 2001

A maior parte dos métodos apresenta uma ou mais limitações e nenhum deles remove completamente a cor de efluentes aquosos. A adsorção tem se revelado superior em relação às outras técnicas que visam o reuso de água em termos de custo, simplicidade de design, facilidade de operação e insensibilidade às substâncias tóxicas (Meshko *et al.*, 2001).

3.6 Adsorção

Adsorção é um fenômeno que é caracterizado pela adesão de uma espécie química (adsorbato) na superfície ou poros de um sólido (adsorvente) - (Chiou, 2002).

O mecanismo de adsorção de corantes no adsorvente em processos de remoção de cor envolve três etapas: o corante migra através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, o corante move-se dentro dos poros das partículas e, então ele é adsorvido nos sítios no interior da superfície das partículas do adsorvente (Sanghi e Bhattacharya, 2002; Allen *et al.*, 1989).

A adsorção é considerada superior a outras técnicas para reuso de água no que se refere a custo, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação (Immich, 2006). Al-Jlil e Alharbi (2010) avaliaram a eficiência e o custo de remoção de metais tóxicos, por meio de processos de osmose reversa e por adsorção, utilizando argila bentonita como adsorvente. Por osmose reversa houve a remoção de 87,9% dos íons tóxicos, enquanto que com adsorção a remoção foi 88,9%. Uma estimativa de custo indicou que o preço do módulo de osmose reversa é 2666 dólares, enquanto que o preço da argila bentonita é 0,134 dólares por quilo.

Por causa das diferentes forças de ligação que ocorrem entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente que estão envolvidas no fenômeno de adsorção, este comumente diferencia-se em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas ou em diversas camadas (Ciola, 1981).

Na adsorção física (fisissorção), não se observa troca de elétrons; o que ocorre, mais propriamente, são atrações intermoleculares entre sítios de energias favoráveis, independentemente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. A fisissorção é caracterizada por energias de interação comparáveis a calores de vaporização (condensação). O adsorbato é mantido na superfície por forças relativamente fracas, chamadas forças de van der Waals, e camadas múltiplas podem se formar com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção na fisissorção é de

poucos kcal/mol e, por isso, esse tipo de adsorção é estável apenas a temperaturas abaixo de 150°C (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

A adsorção física de um gás ou vapor é normalmente caracterizada pela liberação de calor entre 10 e 40 kJ/mol, um valor que está associado aos calores de liquefação de gases. O calor gerado na adsorção de um soluto em um sólido a partir de um líquido depende muito da fonte e da história do sólido adsorvente. No entanto, o calor gerado quando um sólido poroso é imerso em um solvente líquido que contenha um soluto adsorvível é da mesma ordem de magnitude do que o calor de adsorção de um vapor saturado em um sólido poroso (Crittenden e Thomas, 1998).

A adsorção química (quimissorção) envolve uma troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, resultando na formação de uma ligação química. A quimissorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e o adsorbato, energias comparáveis às forças de ligações químicas (dezenas de kcal/mol); conseqüentemente, a quimissorção é mais forte e mais estável a altas temperaturas do que a adsorção física. Geralmente apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida (Inglezakis e Pouloupoulos, 2006).

As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou a mistura das duas (McCash, 2004). Para as ligações iônicas, a facilidade de passagem de elétrons através da superfície plana pode decidir tanto a facilidade de formação quanto a força de ligação. No caso das ligações covalentes, elas somente podem ser formadas se o adsorvente possuir orbitais com elétrons solitários capazes de entrar em covalência (Ciola, 1981).

Na TAB. 4 encontram-se esquematizadas as diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

TABELA 4 – Características da adsorção física e da adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (1,0 a 1,5 vezes o calor latente de evaporação)	Elevado calor de adsorção (1,5 vezes maior que o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não há dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta, irreversível
Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorbato	Há transferência de elétrons conduzindo à formação de ligação entre o adsorbato e a superfície

Fonte - Ruthven, 2008

A adsorção ativada é considerada adsorção de caráter intermediário entre a adsorção química e a adsorção física. Este tipo de adsorção é usualmente observado em processos em que ocorre mudança de temperatura e, com o aquecimento, a ligação entre o gás ou o líquido a ser adsorvido e o material adsorvente muda de química para física. O calor de adsorção e energia livre de Gibbs observados se encontram entre 5 e 20 kJ/mol, podendo apresentar caráter reversível e também, em alguns casos, irreversível (Ortiz, 2000).

Freqüentemente, tenta-se distinguir a fisissorção da quimissorção com base no calor de adsorção. Porém, este não é um critério totalmente satisfatório. O menor calor de adsorção física será levemente maior que o calor de liquefação do adsorbato e, neste caso, o vapor condensaria e não seria adsorvido. O limite superior para adsorção física pode ser maior que 20 kcal/mol para adsorção em adsorventes com poros muito estreitos, como géis, sílicas e zeólitas. Um critério conclusivo para saber se uma interação em particular é quimissorção ou fisissorção é buscar os produtos de reação. Outras técnicas, como troca isotópica, espectroscopia de absorção, ressonância de spin de elétrons, são apenas algumas das que podem ser utilizadas para descrever a interação adsorbato-adsorvente (Lowell e Shields, 1998).

A TAB. 5 mostra diferentes valores de calor de adsorção, citados na literatura, que são empregados para distinguir fisissorção de quimissorção.

TABELA 5 – Valor de calor de adsorção para processos por fisissorção e quimissorção

Adsorção física (kJ/mol)	Adsorção química (kJ/mol)	Referência
5 a 40	40 a 800	Inglezakis e Pouloupoulos, 2006
5 a 10	100 a 400	Franchi, 2004
1 a 5	>20	Ortiz, 2000
10 a 40		Crittenden e Thomas, 1998
30 (máximo)		Bruch <i>et al.</i> , 1997
0 a 20	80 a 400	Jaycock e Parfitt, 1981

A adsorção de uma solução líquida é mais complexa do que uma em fase gasosa, pois na adsorção de solução líquida está presente o solvente. Neste caso, interações soluto/superfície, solvente/superfície e soluto/solvente ocorrem simultaneamente. Em uma solução líquida de dois componentes, tanto o solvente quanto o soluto serão adsorvidos em diferentes graus. Normalmente, o interesse do processo recai na adsorção do soluto (Yang, 2003).

3.7 Isotermas de adsorção

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção que mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante (Dabrowski, 2001).

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

McCabe *et al.* (1993) classificam as isotermas de acordo com as formas de suas curvas (FIG. 5). Os dados de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de adsorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido. A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

FIGURA 5 – Isotermas de adsorção

Fonte - McCabe *et al.*, 1993

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

A isoterma de adsorção para solução pode ser classificada em quatro principais classes, relacionadas de acordo com suas formas como S, L, H e C, de subgrupos 1, 2, 3, 4 ou máx. A isoterma do tipo S sugere “adsorção cooperativa”, que ocorre se a interação adsorbato-adsorbato é mais forte que a interação adsorbato-adsorvente; a do tipo L (Langmuir) reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente e normalmente é indicativa de processo de quimissorção. A isoterma do tipo H indica forte interação entre o adsorbato e o adsorvente (isto é, quimissorção) e ocorre em casos extremos da isoterma do tipo L. A isoterma do tipo C (constante de partição) sugere uma afinidade relativa constante das moléculas do adsorbato com o adsorvente (Giles *et al.*, 1974).

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente usados e suas equações podem ser linearizadas, permitindo que as constantes sejam determinadas por regressão linear (Fungaro *et al.*, 2004).

3.7.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir baseia-se na suposição de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados e que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres.

Assim, o modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de ligação no adsorvente são sítios livres, prontos para receber o adsorbato da solução. Pode-se dizer que uma reação de adsorção está ocorrendo, podendo ser descrita como (Volesky, 2004):

L – representa os sítios de ligação livres

S – é o adsorbato na solução

LS – é o adsorbato S adsorvido em L

Teoricamente, alcança-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada.

A isoterma de Langmuir é dada pela Equação (1):

$$q_s = \frac{Q_0 K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (1)$$

As constantes Q_0 e K_L são características da equação de Langmuir e são determinadas da expressão linear representada pela Equação (2):

$$\frac{C_s}{q_s} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_s}{Q_0} \quad (2)$$

na qual C_e é a concentração do adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/g) e Q_0 (mg/g) e K_L (L/mg) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O gráfico linear de C_e/q_e vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 K_L$.

3.7.2 Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Para sistemas que seguem esse modelo, ocorre a formação de multicamadas.

O modelo é representado pela Equação (3):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

A forma linear da isoterma de Freundlich é dada pela Equação (4):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

na qual C_e é a concentração do adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/g) e K_F e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Os valores de K_F e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. Quanto maior for o valor de K_F , maior será a capacidade de adsorção do adsorvente. Se o valor de n variar entre 2 e 10, indicará processo de adsorção favorável (Helby, 1952). Quanto menor o valor de $(1/n)$, mais heterogênea será a superfície do adsorvente (Walker e Weatherley, 2001).

3.8 Estudos cinéticos

Nos últimos anos, a adsorção vem sendo aceita como um dos processos mais apropriados para a purificação de água e de descartes aquosos (Ho e McKay, 1998a).

A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para a acumulação do adsorbato na interface sólido-líquido. Isto é importante para prever a velocidade com que o poluente é removido da

solução aquosa, visando o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (Ho e McKay, 1999).

Os dados obtidos no estudo da cinética de adsorção podem ser usados na determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio e conhecer as variáveis que influenciam o processo (Singh *et al.*, 2001).

3.8.1 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser usados para analisar a cinética do processo de adsorção.

3.8.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Lagergren apresentou a equação de velocidade de primeira ordem para a adsorção do ácido oxálico e do ácido malônico em carvão vegetal. A equação cinética de Lagergren foi a primeira formulada para descrever a adsorção de sistemas líquido-sólido baseada na capacidade do sólido (Ho, 2004). Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção de sólido da equação baseada na concentração de solução, a equação de primeira ordem de Lagergren foi denominada de pseudo-primeira ordem (Ho, 2004; Ho e McKay, 1998b).

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

A cinética da pseudo-primeira ordem é representada pela Equação (5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (5)$$

Integrando-se a Equação (5) entre as condições-limite de $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, pode-se rearranjá-la à forma linear da equação da pseudo-primeira que é expressa pela Equação (6):

$$\log(q_s - q_t) = \log q_s - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (6)$$

na qual q_e e q_t são as quantidades de adsorbatos adsorvidos (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q_t)$ vs t .

A intersecção do plote de $\log (q_e - q_t)$ vs t deveria ser igual a $\log (q_e)$. No entanto, se a intersecção não for igual a $\log q_e$, então a reação provavelmente não é de pseudo-primeira ordem, mesmo que o coeficiente de determinação seja o mais próximo de 1 (Ho e McKay, 1998b).

A equação cinética de Lagergren é mais utilizada para a adsorção de adsorbato de uma solução aquosa (Ho, 2004; Ho e McKay, 1998a). Também é amplamente utilizada para prever a cinética de adsorção de corantes (Vadivelan e Kumar, 2005).

3.8.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A expressão de velocidade da pseudo-segunda ordem foi usada para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (Ho, 2006; Ho e McKay, 1999).

A Equação (7), desenvolvida por Ho e McKay (1998c), define o modelo da pseudo-segunda ordem, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_s - q_t)^2 \quad (7)$$

Integrando-se a Equação (7) entre as condições-limite de $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, pode-se rearranjá-la à forma linear da equação da pseudo-segunda ordem expressa pela Equação (8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} t \quad (8)$$

na qual k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg min) e q_e e q_t são as quantidades dos adsorbatos adsorvidos (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir da reta do gráfico de t/q_t vs t , podem ser calculados os valores de k_2 e q_e .

Para que o processo de adsorção obedeça ao modelo de pseudo-segunda ordem, é necessário que o coeficiente de determinação da reta do gráfico de t/q vs t seja o mais

próximo da unidade e também que o q_e experimental seja próximo do valor do q_e calculado (Ho, 2009)⁸.

A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h (mg/gmin) para $t \rightarrow 0$, como segue na Equação (9):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (9)$$

Estudos realizados por Azizian (2004) revelam que, com o aumento inicial da concentração do soluto, a correlação dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem diminui enquanto que, para o modelo de pseudo-primeira ordem, aumenta, isto é, quando a concentração inicial do soluto é baixa, o processo obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Nos últimos anos, a expressão de velocidade da pseudo-segunda ordem vem sendo amplamente aplicada à adsorção de poluentes de soluções aquosas (Ho, 2006).

3.8.2 Modelo de difusão intrapartícula

As cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, principalmente o de difusão (Özcan e Özcan, 2004).

Conforme já relatado em 3.6, o mecanismo de adsorção de corantes no adsorvente envolve três etapas: migração do corante através da solução para a superfície exterior das partículas do adsorvente, movimento do corante dentro dos poros das partículas e finalmente a adsorção do corante nos sítios no interior da superfície das partículas do adsorvente. Segundo Allen *et al.* (1989), supõe-se que a terceira etapa ocorre muito rapidamente, não formando uma etapa limitante de velocidade na adsorção do corante no adsorvente. Eles propõem que a principal resistência à transferência de massa ocorre somente na segunda etapa, isto é, durante o movimento ou difusão do corante na estrutura do poro do adsorvente.

A velocidade total do processo de adsorção será controlada pela etapa limitante de velocidade mais lenta. A natureza da etapa limitante de velocidade em um sistema descontínuo pode ser determinada a partir das propriedades do soluto e do adsorvente (Ugurlu *et al.*, 2005).

⁸ HO, Y.S. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por terezinha.de.carvalho@gmail.com em 29 jul. 2009.

Em sistemas de adsorção em que há possibilidade da difusão intrapartícula ser a etapa limitante de velocidade, utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963), que, segundo Ho *et al.* (2000), é um dos modelos de difusão intrapartícula mais utilizados. Se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato variará com a raiz quadrada do tempo. A constante de difusão intrapartícula (k_{di}) é definida pela Equação (10):

$$k_{di} = \frac{q_t}{t^{1/2}} + C \quad (10)$$

na qual q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido (mg/g) e t (min) é o tempo de agitação. A constante de difusão intrapartícula (k_{di}) é obtida da inclinação da reta do gráfico q_t vs $t^{1/2}$.

Se o gráfico q_t vs $t^{1/2}$ for linear e passar pela origem, o único mecanismo de adsorção é a difusão intrapartícula (Ho, 2003). Os valores de C dão uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C , maior será o efeito da camada limite (Dizge *et al.*, 2008).

O gráfico de q_t vs $t^{1/2}$ pode apresentar multilinearidade, indicando que estão envolvidos no processo dois ou mais fenômenos. A primeira porção da curva, de maior declive, corresponde à fase de adsorção superficial externa; a segunda é a fase de adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é que controla o processo, e a terceira é a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a atenuar-se devido à baixa concentração do soluto em solução. Comparando-se as três constantes (k_{di1} , k_{di2} , k_{di3}), é possível verificar que $k_{di1} > k_{di2} > k_{di3}$ (Gulnaz *et al.*, 2005).

Por haver uma diversidade de modelos cinéticos, não é fácil escolher um modelo para testar um sistema de adsorção. A escolha deve ser consistente com o mecanismo proposto, ainda que a identificação de um mecanismo potencial único não seja normalmente suficiente para definir a etapa limitante que define a velocidade total de adsorção. Um fator que pode contribuir para complicar este processo é que a etapa limitante pode variar ao longo do processo de adsorção, isto é, o processo pode ser controlado inicialmente por difusão externa, passando depois a ser controlado por quimissorção (reação entre adsorvente e adsorbato), que após algum tempo pode dar origem a um processo controlado por difusão interna. Portanto, a correta identificação do modelo envolve a seleção e o teste de vários modelos e sistemas de variáveis na faixa completa de adsorção, desde $t = 0$ até atingir-se a saturação do adsorvente (Ho *et al.*, 2000).

3.9 Termodinâmica do processo de adsorção

A termodinâmica trata do fluxo de energia sob condições de equilíbrio, ou próximas das de equilíbrio, e das propriedades associadas aos estados de equilíbrio da matéria (Bauman, 1972). O calor envolvido na adsorção de uma quantidade definida de adsorbato em um adsorvente é chamado calor de adsorção (Weber, 1972). Os três parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, entalpia de adsorção (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (ΔS°), são importantes porque indicam características sobre o estado final do sistema. O cálculo destes parâmetros indica se o processo ocorre de maneira espontânea e se o processo de adsorção libera ou absorve energia. Os valores destes parâmetros são os reais indicadores para a aplicação prática do processo (Bruno, 2008).

Os três parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs (ΔG° em kJ/mol), entalpia (ΔH° em kJ/mol) e entropia (ΔS° em J/Kmol), podem ser calculados pelas Equações (11), (12), (13) e (14):

$$K_c = \frac{C_A}{C_S} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log K_c \quad (12)$$

$$\Delta H^\circ = 2,303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{K_{c2}}{K_{c1}} \quad (13)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (14)$$

nas quais K_c é a constante de equilíbrio, C_A é a concentração do adsorbato adsorvido no adsorvente no equilíbrio, C_S é a concentração do adsorbato em solução no equilíbrio, R é a constante dos gases (8,314 J/molK), T , T_1 e T_2 são as temperaturas (°K) e K_c , K_{c1} e K_{c2} são as constantes de equilíbrio nas temperaturas T , T_1 e T_2 , respectivamente.

3.10 Dessorção

Uma das etapas de avaliação da viabilidade econômica de um processo de adsorção é a regeneração dos adsorventes saturados, com a conseqüente recuperação dos adsorbatos adsorvidos utilizando-se soluções regenerantes (Ofomaja e Ho, 2007).

Esta recuperação do adsorvente saturado é realizada por estudos de dessorção, que também podem auxiliar na análise do possível mecanismo envolvido no processo de adsorção (Sivaraj *et al.*, 2001).

Se o corante adsorvido no adsorvente for dessorvido por água, provavelmente a ligação do corante no adsorvente terá ocorrido por ligações fracas. Se a dessorção ocorrer com ácidos fortes, como HNO_3 e HCl , ou com bases fortes, como NaOH , indicará que a ligação corante-adsorvente é por troca iônica. Se ácidos orgânicos, por exemplo o ácido acético, dessorverem o corante, a adsorção na superfície do adsorvente terá ocorrido por quimissorção (Mall *et al.*, 2006a).

É importante ressaltar que outros experimentos deverão ser analisados em conjunto com os dados obtidos no estudo de dessorção, para a comprovação do mecanismo do processo de adsorção.

3.11 Caracterização da cinza e da zeólita

3.11.1 Difractometria de raios X (caracterização de fases cristalinas)

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda $\sim 10^{-5}$ a $100\text{\AA}$, produzidos por desaceleração de elétrons de alta energia e/ou por transições eletrônicas nos orbitais internos de um átomo (Murai *et al.*, 1977).

Quando os raios X incidem em um cristal, uma grande parte passa direto através desse cristal e uma parte é refletida. Se os raios paralelos atingirem os planos do cristal a um ângulo θ , a reflexão ocorrerá com o mesmo ângulo θ formado com a superfície plana. O plano do cristal torna bissecto o ângulo refletido e não absorvido formado pelos feixes, de modo que este ângulo deve ser 2θ (O'Connor, 1977).

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de

grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Entre as várias vantagens da técnica, destacam-se a simplicidade e a rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (Albers *et al.*, 2002).

Os valores de distância interplanar no diagrama de póis estão associados com a forma e o tamanho das células unitárias do material que originou o difratograma e as intensidades dos átomos no interior da célula unitária. Pelo fato de o difratograma ser único para a modificação cristalina, pode-se também usá-lo como impressão digital para identificar compostos, pois a maioria dos materiais possui parâmetros estruturais diferentes, dando origem a diferentes difratogramas (Murai *et al.*, 1977).

Os valores de distância interplanar (d) para padrões de diferentes compostos estão tabelados e disponíveis no sistema *International Centre for Diffraction Data (ICDD)/Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

3.11.2 Espectroscopia de infravermelho

A radiação infravermelha cobre a região de comprimento de onda de cerca de 8000 a 500000 Å (200 cm^{-1} a 12500 cm^{-1}). A região do infravermelho é uma zona de radiação eletromagnética determinada e, como tal, é um movimento ondulatório formado por um campo magnético oscilante, com a mesma frequência e perpendicular ao campo magnético. Assim, a radiação infravermelha, como qualquer radiação eletromagnética, pode ser caracterizada tanto por esta frequência quanto pelo comprimento de onda. Em linguagem espectroscópica corrente, o número de onda chama-se impropriamente “frequência”, por ser proporcional à verdadeira frequência (Mori e Eiras, 1992).

A molécula não é uma estrutura rígida e os seus átomos, à temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude dessas oscilações é muito pequena, entre 0,01 e 0,1 Å, e sua frequência de vibração é relativamente elevada, da ordem de 10^{12} e 10^{14} Hz. Esta frequência é da mesma grandeza que a da radiação infravermelha, de tal modo que haverá interação da radiação com as vibrações atômicas da molécula. Desta maneira, ao iluminar um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação pelas moléculas. O registro gráfico da porcentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do comprimento de

onda (ou do número de ondas) da radiação infravermelha incidente, é o espectro de infravermelho. Os dados do espectro de infravermelho podem ser relacionados com as vibrações moleculares e permitem um estudo da estrutura molecular da substância absorvente (Mori e Eiras, 1992).

A técnica de espectroscopia de infravermelho é usada como um método complementar à difração de raios X em análise estrutural de zeólitas (Breck, 1984). As vibrações que se observam entre 300 e 1300 cm^{-1} podem ser classificadas em duas categorias: insensíveis à estrutura da zeólita, correspondendo às vibrações internas aos tetraedros TO_4 , e as sensíveis à topologia da rede, correspondendo a vibrações das ligações externas entre tetraedros, com T representando Si ou Al (Guisnet e Ribeiro, 2004).

As regiões de frequências nos diferentes modos vibracionais que são localizados em zeólitas estão sumarizadas na TAB. 6.

TABELA 6 - Dados espectrais de infravermelho para todas zeólitas

Modo vibracional interno	n°. de onda (cm^{-1})
Estiramento assimétrico	1250 – 950
Estiramento simétrico	720 – 650
Deformação angular T – O	420 – 500
Modo vibracional externo	
Anel duplo	650 – 500
Abertura poro	300 – 420
Estiramento simétrico	750 – 820
Estiramento assimétrico	1050 – 1150 (banda fina)

Fonte – Ojha *et al.*, 2004

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

As cinzas leves utilizadas neste estudo foram coletadas na Usina Termelétrica de Figueira (UTF), localizada às margens do rio Laranjinha na cidade de Figueira, norte do estado do Paraná. A usina está em operação desde 1963 e tem atualmente uma capacidade de geração de energia elétrica de 20 MW. Pertence à Cia. Paranaense de Energia (COPEL) e é operada pela Cia. Carbonífera do Cambuí.

A geração de energia ocorre por meio da queima de carvão mineral, extraído das minas de carvão localizadas a 5 km da usina.

A usina operou sem filtros até 1998, ano em que foram instalados filtros ciclone e manga.

4.2 Amostra de cinza leve de carvão

Dados da Carbonífera Cambuí informam que 78 mil toneladas de carvão foram utilizadas no ano de 2009; as cinzas provenientes do processo de queima representam 25% deste total. Durante este processo, 84% das cinzas ficam retidas no filtro manga e 12% no filtro ciclone.

O filtro ciclone retém as partículas com dimensão superior a 0,10 mm. O filtro manga retém o pó mais fino que não é retido pelo filtro ciclone. As cinzas retidas nestes filtros são denominadas cinzas leves.

Entre os anos de 2001 e 2002, seis lotes diferentes de cinzas provenientes do filtro manga e do filtro ciclone foram coletados. Neste estudo, as cinzas leves provenientes do filtro manga - lote 2 (CL-2) foram utilizadas como adsorvente e também como matéria-prima para a síntese da zeólita.

4.3 Reagentes e soluções

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Os corantes utilizados neste

estudo foram índigo carmina (IC), pureza considerada 100%, adquirido da empresa Vetec Química Fina Ltda (lote 0503320) e o corante reativo laranja 16 (RL16), pureza considerada 50%, fornecido pela empresa Sigma-Aldrich Co. (lote 08629TD). As características gerais e as estruturas químicas de ambos corantes encontram-se na TAB. 2 e na FIG. 4, respectivamente. Os corantes foram utilizados sem prévio tratamento. As soluções dos corantes foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água desionizada obtida pelo sistema Millipore Milli-Q. Os pH das soluções dos corantes foram medidos com papel indicador *Merck* e ajustados com soluções de HNO_3 e NaOH , conforme necessidade do ensaio a ser realizado.

4.4 Síntese de zeólita a partir da cinza leve de carvão

O procedimento de Henmi (1987) foi utilizado como orientação para preparar a zeólita sintética (ZM-2). Vinte gramas das cinzas (CL-2) foram misturadas com 160 mL de NaOH 3,5 mol/L e aquecidas em estufa a 100°C por 24 h. A suspensão foi filtrada e o resíduo lavado repetidamente com água desionizada até pH ~10 (papel indicador *Merck*). O resíduo foi seco em estufa a 50°C por 12 h.

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

O processo de síntese da zeólita encontra-se na FIG. 6.

FIGURA 6 - Fluxograma do processo de síntese da zeólita a partir das cinzas de carvão

4.5 Caracterização da cinza leve de carvão e da zeólita de cinzas de carvão

A CL-2 e a ZM-2 foram caracterizadas utilizando-se técnicas de espectroscopia de infravermelho, fluorescência de raios X, difração de raios X e análise por ativação de nêutrons.

A técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para examinar as características estruturais principais de transformação da cinza leve em zeólita. Os espectros em KBr foram feitos no espectrofotômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet usando a técnica de disco prensado.

A fase cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX) no difratômetro MiniFlex II da Rigaku, com radiação K α de Cu ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

A análise por ativação de nêutrons (AAN) para a determinação de elementos químicos foi realizada no Laboratório de Análise por Ativação (LAN). As amostras e o material certificado foram irradiados no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP e as medidas da radiação gama emitidas pelos radioisótopos foram feitas em um

espectrômetro, constituído de detector HP Ge, modelo POP-TOP da E&G ORTEC, com resolução de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co .

A ZM-2 foi submetida ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado e extrato solubilizado de resíduos sólidos conforme Normas ABNT NBR-10005 e 10006 (2004) para fornecer informações quanto à classificação desse resíduo para descarte. As concentrações dos elementos químicos foram determinadas no Laboratório de Análise Química e Ambiental do CQMA por meio das técnicas analíticas de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma (ICP-OES) em um espectrômetro SpectroFlame M120 da Spectro Analytical Instruments e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite - geração de vapor frio (AA) em um espectrômetro AAnalyst 800 da Perkin Elmer.

4.6 Estudos de estabilidade dos corantes (luz, temperatura, pH, agitação, tempo)

Um estudo sobre o comportamento da solução aquosa de índigo carmina em diferentes temperaturas e com presença e ausência de luz foi feito usando-se o espectrofotômetro de UV/Vis, com leitura da absorbância em 610 nm.

Uma solução aquosa do corante IC com concentração de 25,6 mg/L, recém-preparada, foi dividida em três alíquotas iguais. Em seguida, cada alíquota desta solução foi colocada em determinado frasco e submetida a diferentes condições:

- (a) frasco transparente e temperatura ambiente, sob luz natural;
- (b) frasco escuro e temperatura ambiente, mantido em ausência de luz;
- (c) frasco escuro e mantido sob refrigeração em geladeira.

O estudo foi realizado comparando-se o valor da absorbância no maior comprimento de onda do corante no início do teste, após um dia e semanalmente no período de uma a oito semanas. Após cada leitura, as amostras foram retornadas aos frascos de origem.

Um teste semelhante foi realizado com o corante RL16. Uma solução aquosa do RL16 com concentração de 15,1 mg/L, recém-preparada, foi colocada em frasco escuro e sob refrigeração. O estudo foi realizado comparando-se o valor da absorbância no maior comprimento de onda ($\lambda = 493 \text{ nm}$) do corante no início do teste, após um dia e semanalmente pelo período de dez semanas.

Alíquotas de 25 mL de uma solução aquosa do corante IC, recém-preparada com concentração 12,4 mg/L, foram ajustadas em diferentes pH (papel indicador *Merck*) com soluções aquosas de NaOH 0,01 mol/L ou HNO₃ 0,01 mol/L, agitadas a 120 rpm por

cerca de cinco min e submetidas à leitura de absorbância. O mesmo procedimento foi realizado para o corante RL16 em uma solução aquosa com concentração de 8,7 mg/L.

Para verificar se não ocorria degradação dos corantes sob a velocidade e os tempos de agitação a que seriam submetidos durante os experimentos, uma solução aquosa do corante IC com concentração de 9,5 mg/L e uma do corante RL16 com concentração de 8,0 mg/L, recém-preparadas, foram divididas em alíquotas de 25 mL. Em seguida, cada alíquota das soluções foi colocada em frascos determinados e submetida à agitação de 120 rpm por diferentes períodos de tempo.

4.7 Estudos de adsorção

A concentração dos corantes IC e RL16 foi determinada por meio da técnica de espectroscopia UV-Visível (espectrofotômetro UV/Vis Cary 1E, Varian). Uma curva de calibração de absorbância vs concentração foi construída para cada um dos corantes em solução aquosa e as medidas de absorbância foram realizadas no comprimento de onda (λ) de maior intensidade para o IC (610 nm) e o RL16 (493nm). A concentração do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção foi obtida por meio da respectiva curva de calibração.

A cinética de adsorção para os adsorventes CL-2 e ZM-2 foi realizada, em sistema de batelada (processo descontínuo), com três soluções aquosas de IC e de RL 16 nas concentrações, conforme mostra a TAB. 7:

TABELA 7 – Concentração dos corantes e tempo de agitação no estudo da cinética de adsorção

Adsorvente	Corante	Concentração (mg/L)	Tempo de agitação (min)
CL-2	IC	4,4; 6,7; 14,7	1 a 60
ZM-2	IC	3,6; 7,3; 11,0	30 a 360
CL-2	RL16	5,0; 10,1; 14,7	1 a 60
ZM-2	RL16	5,0; 10,1; 14,6	10 a 240

Uma alíquota de 25 mL de cada solução foi adicionada a 0,25 g de cada adsorvente e a suspensão foi agitada a 120 rpm (mesa agitadora Q225M, Quimis) pelos diferentes intervalos de tempo, conforme mostra a TAB. 7.

Ao final de cada período de tempo, 10 mL foram retirados e a solução de corante foi separada do adsorvente, por centrifugação (centrífuga Solumix) a 3000 rpm por 3 min. Uma porção do sobrenadante foi analisada por espectroscopia, após ajuste para pH 5 (pH da solução aquosa dos corantes) com HNO₃ 0,05 mol/L. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C ± 2°C.

A eficiência de adsorção foi calculada usando-se a Equação (15):

$$R = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (15)$$

na qual R (%) é a eficiência de adsorção, C₀ (mg/L) é a concentração inicial de corante IC/RL16 e C_f (mg/L) é a concentração final de corante IC/RL16 no tempo *t*.

A capacidade de adsorção do adsorvente (q_e em mg/g) no tempo de equilíbrio de cada sistema de adsorvente/corante foi calculada por meio da Equação (16), considerando que o corante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (16)$$

na qual C₀ (mg/L) é a concentração inicial de corante IC/RL16, C_e (mg/L) é a concentração de corante IC/RL16 no tempo de equilíbrio, V (L) é o volume da solução de corante IC/RL16 e M (g) é a massa do adsorvente CL-2/ZM-2.

O tempo de equilíbrio utilizado para obtenção das isotermas foi determinado a partir dos estudos cinéticos.

As isotermas de adsorção foram determinadas para a faixa de concentração dos corantes e tempos de equilíbrio mostrados na TAB. 8.

TABELA 8 – Faixa de concentração dos corantes e tempo de equilíbrio no estudo das isotermas de adsorção

Corante	Adsorvente	Faixa de concentração (mg/L)	Tempo de equilíbrio (min)
IC	CL-2	2,8 a 23,8	45
IC	ZM-2	2,9 a 18,2	240
RL16	CL-2	1,2 a 15,5	45
RL16	ZM-2	1,3 a 15,4	120

Adicionaram-se 25 mL de solução de corante em 0,25 g de adsorvente e submeteu-se a suspensão a agitação de 120 rpm pelo tempo de equilíbrio (TAB. 8) que foi determinado em cada estudo da cinética de adsorção. Ao final de cada período de tempo, 10 mL foram retirados e a solução do corante foi separada do adsorvente por centrifugação a 2000 rpm por 30 min e as capacidades de adsorção foram medidas conforme a Equação (16).

4.8 Estudos de dessorção

Inicialmente, os corantes foram adsorvidos em cada adsorvente conforme procedimento do item 4.6. As concentrações iniciais usadas foram 13,4 mg/L para o corante IC e 14,9 mg/L para o RL16.

Após a agitação no respectivo tempo de equilíbrio de cada sistema corante/adsorvente, uma alíquota das suspensões foi centrifugada (2000 rpm por 30 min) e foi determinada a concentração dos corantes no sobrenadante. Os sólidos foram separados dos líquidos por filtração e deixados em béqueres para secagem ao ar.

Após a secagem, 500 mg de cada um dos adsorventes saturados foram misturados com soluções aquosas de ácido acético (50% v/v), ácido nítrico (pH 3), hidróxido de sódio (pH 9) e água desionizada. As suspensões foram agitadas a 120 rpm pelo tempo de equilíbrio de cada um dos sistemas corante/adsorvente, as fases separadas por centrifugação (2000 rpm por 30 min) e a determinação da concentração dos corantes foi realizada conforme procedimento 4.6. A leitura das soluções sobrenadantes foi em pH 5 (pH da solução aquosa dos corantes). A variação de pH inicial da solução foi ajustada com solução aquosa de HNO_3 e NaOH .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química da cinza leve (CL-2) e da zeólita sintética (ZM-2)

A composição química da CL-2 e da ZM-2 determinada por fluorescência de raios X (FRX) por Fungaro e Bruno (2009) encontra-se na TAB. 9.

TABELA 9 – Composição química dos adsorventes CL-2 e ZM-2

Óxidos	CL-2 (% massa)	ZM-2 (% massa)
SiO ₂	42,4	40,9
Al ₂ O ₃	17,5	24,4
Fe ₂ O ₃	6,38	11,7
Na ₂ O	1,18	10,9
CaO	1,09	5,03
K ₂ O	2,82	2,31
TiO ₂	0,868	1,60
SO ₃	0,400	1,26
MgO	0,539	1,07
ZnO	0,181	0,300
AsO ₃	0,178	---
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,42	1,68

Fonte – Fungaro e Bruno, 2009

A ZM-2 totalizou conteúdo de sílica e alumina de 65,3% e teores altos de óxido férrico e óxido de sódio. O conteúdo de sódio pode estar relacionado com a sua incorporação ao material zeolítico pela síntese hidrotérmica, na qual NaOH foi utilizado como agente de ativação (Izidoro, 2008).

A menor relação de SiO₂/Al₂O₃ para a ZM-2 ocorre porque, na formação da zeólita, a fase vítrea dos aluminossilicatos, que é a predominante na cinza leve e também a mais instável, tem a menor taxa de dissolução durante o processo de síntese. O quartzo e a mulita, mais estáveis, têm pouca reatividade na zeolitização (Elliot e Zhang, 2005).

As amostras da CL-2 e da ZM-2 foram submetidas à análise por espectroscopia de infravermelho (IV) para que fossem verificadas as mudanças estruturais ocorridas entre os materiais após a síntese (FIG. 7).

FIGURA 7 - Espectro de infravermelho da CL-2 e da ZM-2

O IV da CL-2 apresenta frequências características das vibrações relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações ($\rightarrow\text{OTO}\rightarrow \sim 1059 \text{ cm}^{-1}$), ao estiramento simétrico ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow \sim 777 \text{ cm}^{-1}$) e à deformação angular (T-O $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$), com T representando Si ou Al do material aluminossilicato amorfo e das fases cristalinas quartzo e mulita (Paprocki *et al.*, 2008).

A cinza leve tem estruturas diferentes em meios alcalinos e ácidos. Os grupos hidroxilas, por exemplo os silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$), surgem da interação com a água que é o solvente do corante (Acemioğlu, 2004; Bayat, 2002).

O IV da ZM-2 apresenta uma banda forte em $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$, também atribuída ao estiramento assimétrico da ligação $\rightarrow\text{OTO}\rightarrow$. A região central do infravermelho contém as vibrações das estruturas fundamentais dos grupamentos Si(Al)O_4 . Essas bandas são dependentes da estrutura cristalina (Ojha *et al.*, 2004). Uma banda forte e bem definida de estiramento OH entre a região de 3200 e 3700 cm^{-1} , juntamente com outra banda mais fraca e também bem definida relativa à deformação H-OH na região de 1620 a 1680 cm^{-1} , geralmente são indicativas da presença de compostos hidratados cuja água está fortemente ligada à estrutura molecular do composto (Fernández-Jiménez *et al.*, 2008).

Grupos silanóis fortemente ligados por pontes de hidrogênio podem existir tanto na superfície quanto nas chamadas caixas-hidroxisilas (*hydroxy-nest*) das zeólitas, exibindo bandas largas entre 3200 e 3650 cm^{-1} (Knözinger e Huber, 1998).

Breck (1984) menciona que o espectro de infravermelho da zeólita sintética hidroxí-sodalita apresenta uma banda forte relacionada ao estiramento assimétrico a 986 cm^{-1} e uma banda média relacionada ao estiramento simétrico em 660 cm^{-1} , entre outras com menor intensidade. As bandas em 3456 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} podem ser atribuídas às águas zeolíticas (Maia *et al.*, 2007).

As informações dos espectros de infravermelho confirmam a mudança estrutural com o tratamento hidrotérmico da cinza leve. Indicam também a provável presença predominante de zeólita hidroxí-sodalita.

No entanto, a técnica de espectroscopia de infravermelho não é, sozinha, suficiente para definir o tipo de zeólita formada. Para esse fim, a amostra de zeólita sintética foi submetida também à análise por difração de raios X (DRX). Os difratogramas da análise por DRX da CL-2 e da ZM-2 estão ilustrados na FIG. 8.

FIGURA 8 - Difratograma da CL-2 e da ZM-2 (M = mulita; Q = quartzo; H = hidroxí-sodalita)

A FIG. 8 mostra os difratogramas da cinza CL-2, matéria-prima para a síntese da ZM-2. Os compostos cristalinos predominantes identificados na cinza foram quartzo (ICDD 001-0649) e mulita (ICDD 002-0430). O produto zeolítico formado foi identificado como hidroxí-sodalita (ICDD 011-0401). Observou-se também a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento

hidrotérmico. O processo de modificação da cinza causou uma redução na quantidade de mulita e quartzo evidenciada pelo decréscimo dos picos, principalmente em $26,8^\circ$.

A hidroxi-sodalita identificada tem fórmula $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, semelhante à que Henmi (1987) obteve quando sintetizou zeólita a partir de cinzas leves em condições semelhantes às utilizadas neste estudo.

Pertencente à família das sodalitas (FIG. 9), a hidroxi-sodalita tem a forma mais simples de empacotamento cúbico, com diâmetro de poros muito reduzido ($2,3 \text{ \AA}$) e, por isso, um baixo potencial de adsorção para moléculas maiores do que água, amônia e outras (Khajavi *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2002).

FIGURA 9 - Unidade de sodalita (cavidade- β) com (a) átomos de Si e Al e com (b) átomos de oxigênio

Fonte - Suzuki, 1990

A fórmula geral da sodalita é $\text{M}_m[\text{TO}_2]_t\text{X}_x$, em que T é um átomo de Si, Al, Gr, Ga e B, em que X pode ser Cl, Br, OH, H_2O , etc. e em que M é um átomo alcalino ou alcalino terroso, com poros de comunicação formado por anéis de seis membros, resultando em uma abertura muito pequena (Khajavi *et al.*, 2007; Baerlocher *et al.*, 2001). O tratamento hidrotérmico de cinza leve de carvão realizado por Querol *et al.* (1997) gerou a hidroxi-sodalita de fórmula $\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 31-1271), enquanto Woolard *et al.*, 2002 obtiveram a hidroxi-sodalita de fórmula $\text{Na}_6\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

5.2 Remoção dos corantes índigo carmina (IC) e reativo laranja 16 (RL16)

Para as medições dos ensaios com os corantes IC e RL16 foram construídas, a partir da diluição da solução estoque de cada corante, curvas de calibração de absorbância vs concentração que estão ilustradas nas FIG. 10 e 11. Por meio destas curvas encontram-

se as concentrações de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

FIGURA 10 - Curva de calibração para o corante IC

FIGURA 11 - Curva de calibração para o corante RL16

A determinação do corante IC é feita pela Equação (17) e a do corante RL16 pela Equação (18).

$$C = \frac{Abs - 0,0083}{0,0369} \quad (17)$$

$$C = \frac{Abs - 0,0021}{0,0616} \quad (18)$$

nas quais Abs é a absorbância do corante medida no espectrofotômetro e C (mg/L) é a concentração do corante na fase fluida.

Os valores de absorbância representam a média entre três medições, sendo que a maior diferença entre eles não ultrapassou 0,009.

5.3 Teste de estabilidade da cor dos corantes vs luz e temperatura

O estudo de estabilidade foi realizado para verificar se ocorria degradação dos corantes durante o tempo em que as soluções estoque deveriam ficar armazenadas, uma vez que a partir destas soluções seriam preparadas as soluções de trabalho a utilizar nos experimentos realizados no dia-a-dia do estudo.

Dados do *Merck Index* (1983) indicam que a cor de soluções aquosas de índigo carmina descolore-se em repouso. Uma vez que os testes seriam feitos com solução aquosa do corante, era necessário verificar a estabilidade da cor da solução.

A FIG. 12 mostra os dados no período estudado, os quais indicaram que a solução estoque de IC deveria ser armazenada em geladeira, pelo período máximo de sete semanas. As leituras de absorbância durante as primeiras sete semanas foram $0,956 \pm 0,005$.

FIGURA 12 - Estabilidade do IC em função do tempo sob diferentes condições de luz e temperatura

A FIG. 13 mostra que a estabilidade da solução estoque de RL16 manteve-se estável sob as condições de armazenamento pelo período estudado e que os valores de

leitura de absorvância durante o período do teste tiveram como média e desvio padrão ($0,932 \pm 0,003$).

FIGURA 13 - Estabilidade do RL16 em função do tempo sob refrigeração

O teste de estabilidade do RL16 foi realizado somente em frasco escuro e sob refrigeração, uma vez que se decidiu que as soluções estoque dos corantes seriam mantidas nestas condições de armazenamento.

5.4 Teste de estabilidade dos corantes vs diferentes pH

Observa-se pela FIG. 14 que na faixa de pH de 3 a 8 não foi verificada variação significativa nos valores de absorvância. Para as soluções com pH 2 e 9 houve uma variação pequena (~3%) e um decréscimo grande (~50%) em pH 10.

FIGURA 14 - Estabilidade do IC em função do pH

As leituras de absorbância indicaram que não houve variação significativa para a solução do RL16 com pH entre 3 e 9 (FIG. 15). Em pH 2 houve uma variação pequena (~4%) e em pH 10 a variação foi em torno de 11%.

FIGURA 15 - Estabilidade do RL16 em função do pH

A partir destas observações decidiu-se que após a adsorção, as leituras de absorbância nas soluções aquosas com os corantes remanescentes seriam feitas após ajuste para pH 5, que é o pH de ambos os corantes em solução aquosa, medido com papel indicador *Merck*.

5.5 Teste de estabilidade dos corantes vs agitação e tempo

. Os gráficos das leituras de absorbância vs tempo para o IC e o RL16 mostrados nas FIG. 16 e 17, respectivamente, revelam que não houve variação significativa.

FIGURA 16 - Estabilidade do IC em função do tempo de agitação a 120 rpm ($\lambda=610$ nm)

FIGURA 17 – Estabilidade do RL16 em função do tempo de agitação a 120 rpm ($\lambda=493$ nm)

5.6 Efeito do tempo de contato

A FIG. 18 mostra a curva da quantidade adsorvida de corante (mg/g) em função do tempo de contato, em diferentes concentrações iniciais de IC. Houve maior remoção do corante IC nos períodos iniciais de contato em ambos os adsorventes. A remoção do corante pelo adsorvente foi rápida no início, mas se tornou gradualmente mais lenta até alcançar o equilíbrio aos 45 e 240 min, respectivamente, na CL-2 e na ZM-2. Com a CL-2, houve remoção de aproximadamente 100%, 98% e 84% para as concentrações iniciais respectivas de 4,4; 6,7 e 14,7 mg/L de IC. Com a ZM-2, a remoção de aproximadamente 95%, 92% e 90% de IC ocorreu com as concentrações iniciais respectivas de 3,6; 7,3 e 11,0 mg/L do corante.

FIGURA 18 – Efeito do tempo de contato na remoção do IC na CL-2 e na ZM-2

As FIG. 19 e 20 mostram os espectros de absorvância (Abs) vs comprimento de onda obtidos na região do visível entre 400 e 800 nm da solução aquosa do IC no tempo inicial ($t = 0$, remoção = 0%) e os espectros após ter ocorrido o processo de adsorção nos adsorventes CL-2 e ZM-2 nos tempos pré-determinados. A análise dos espectros indica que a única variação ocorrida foi a descoloração da solução devido à maior adsorção do corante nos adsorventes com o decorrer do tempo.

FIGURA 19 – Espectro na região do visível para o IC antes e após a adsorção na CL-2 nos diferentes tempos de contato

FIGURA 20 – Espectro na região do visível para o IC antes e após adsorção na ZM-2 nos diferentes tempos de contato

A FIG. 21 ilustra a aparência das soluções aquosas do corante IC no tempo zero e a aparência no equilíbrio após o processo de adsorção do corante nos adsorventes CL-2 e ZM-2.

FIGURA 21 - Solução aquosa do IC antes e após o processo de adsorção na CL-2 (esquerda) e na ZM-2 (direita)

A FIG. 22 mostra a curva da quantidade adsorvida de corante (mg/g) em função do tempo de contato para concentrações iniciais do RL16. O equilíbrio foi alcançado aos 45 e 120 min na CL-2 e na ZM-2, respectivamente. A CL-2 removeu aproximadamente 90%, 82% e 54% para as concentrações iniciais de 5,0; 10,1 e 14,7 mg/L de RL16, enquanto que com a ZM-2 a remoção de aproximadamente 94%, 82% e 65% ocorreu com as concentrações de 5,0; 10,1 e 14,6 mg/L do corante RL16. Os espectros de absorbância (Abs) vs comprimento de onda na região do visível entre 400 e 600 nm da solução aquosa do corante RL16 (FIG. 23 e 24) indicam que o comportamento do processo de adsorção foi semelhante ao ocorrido com a solução de IC.

FIGURA 22 – Efeito do tempo de contato na remoção do RL16 na CL-2 e na ZM-2

FIGURA 23 – Espectro na região do visível para o RL16 antes e após a adsorção na CL-2 nos diferentes tempos de contato

FIGURA 24 – Espectro na região do visível para o RL16 antes e após adsorção na ZM-2 nos diferentes tempos de contato

A FIG. 25 ilustra a aparência das soluções aquosas do corante RL16 no tempo zero e a aparência ao atingir o equilíbrio após o processo de adsorção do corante nas CL-2 e ZM-2.

FIGURA 25 - Solução aquosa do RL16 antes e após o processo de adsorção na CL-2 (esquerda) e na ZM-2 (direita)

A eficiência de remoção no tempo de equilíbrio na adsorção dos corantes IC e RL16 nas CL-2 e ZM-2 são apresentadas na TAB. 10.

TABELA 10 - Eficiência de remoção dos corantes nos diferentes adsorventes

Corante ⁽¹⁾	Adsorvente	Tempo de Equilíbrio (min)	Remoção (%)
IC	CL-2	45	92,8
	ZM-2	240	84,4
RL16	CL-2	45	82,1
	ZM-2	120	82,5

(1) [IC] = 11,6 mg/L

[RL16] = 10,1 mg/L

O tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente é um dado importante para o tratamento de efluentes aquosos por adsorção. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que o adsorvente é eficiente (Mall *et al.*, 2006b). A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada dos corantes nas superfícies dos adsorventes (Fungaro e Izidoro, 2006; Tor e Cengeloglu, 2006).

5.7 Modelos cinéticos de adsorção

Há vários modelos cinéticos para testar os dados experimentais com a finalidade de orientar a escolha de mecanismos de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa, controle de difusão e reação química (Dogăn e Alkan, 2003). Neste estudo, utilizaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula.

5.7.1 Pseudo-primeira ordem

O ajuste dos dados ao modelo de pseudo-primeira ordem foi feito a partir dos dados experimentais de q_e e q_t utilizando-se a equação de Lagergren - Equação (6).

As FIG. 26 e 27 mostram as curvas ajustadas para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os sistemas de adsorção estudados.

FIGURA 26 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem do IC na CL-2 e na ZM-2

FIGURA 27 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem do RL16 na CL-2 e na ZM-2

Na TAB. 11 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas ajustadas para os sistemas de adsorção do corante IC nos adsorventes CL-2 e ZM-2. Observa-se que os valores da constante de velocidade (k_1) da pseudo-primeira ordem decrescem com o aumento da concentração do corante. Este declínio ocorre devido ao aumento da concentração inicial do corante (Lampert, 2007). Embora os coeficientes de determinação (R_1^2) sejam maiores que 0,9 para quase todas as concentrações desses sistemas, não há ajuste dos dados ao modelo de pseudo-primeira ordem uma vez que os valores de q_e obtidos experimentalmente (q_{eexp}) bem diferentes dos de q_e calculado (q_{ecalc}), conforme 3.8.1.1.

TABELA 11 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem para a remoção do IC na CL-2 e na ZM-2

Adsorvente	IC (mg/L)	k_1 (min ⁻¹)	q_{eexp} (mg/g)	q_{ecalc} (mg/g)	R_1^2
CL-2	4,4	0,569	0,440	0,194	0,925
	6,7	0,392	0,656	0,329	0,906
	14,7	0,163	1,24	0,788	0,823
ZM-2	3,6	0,0345	0,338	0,269	0,953
	7,3	0,0309	0,672	0,870	0,931
	11,0	0,0147	0,990	0,771	0,966

A TAB. 12 mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2. Embora os coeficientes de determinação (R_1^2)

estejam mais próximos da unidade no processo de adsorção do RL16 pela ZM-2, a diferença entre os valores de $q_{e\text{experimental}}$ ($q_{e\text{exp}}$) e de $q_{e\text{calculado}}$ ($q_{e\text{calc}}$) indica que o processo não se ajusta ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Quanto ao processo do RL16 na CL-2, os coeficientes de determinação (R_1^2) aliados aos $q_{e\text{exp}}$ e $q_{e\text{calc}}$ confirmam que o processo também não se ajusta ao modelo de pseudo-primeira ordem.

TABELA 12 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem para a remoção do RL16 na CL-2 e na ZM-2

Adsorvente	RL16 (mg/L)	k_1 (min^{-1})	$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e\text{calc}}$ (mg/g)	R_1^2
CL-2	5,0	0,125	0,451	0,158	0,768
	10,1	0,0555	0,832	0,422	0,779
	14,7	0,0587	1,01	0,515	0,781
ZM-2	5,0	0,0301	0,474	0,335	0,954
	10,1	0,0297	0,834	0,619	0,970
	14,6	0,0660	0,957	1,22	0,899

5.7.2 Pseudo-segunda ordem

O ajuste dos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem foi feito a partir dos dados experimentais de q_e e q_t utilizando-se a equação de Ho - Equação (8).

As FIG. 28 e 29 mostram as curvas obtidas para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os sistemas de adsorção estudados.

FIGURA 28 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem do IC na CL-2 e na ZM-2

FIGURA 29 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem do RL16 na CL-2 e na ZM-2

Verifica-se pelos dados das TAB. 13 e 14 que os coeficientes de determinação (R_2^2) para os processos de adsorção do IC e do RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2 são maiores que 0,99 e que há proximidade entre os valores de q_{exp} e q_{calc} , mostrando que há aplicabilidade ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Observa-se também que as constantes de velocidade (k_2) decrescem com o aumento da concentração inicial da solução de corante, indicando que a adsorção é mais rápida para menores concentrações de soluto.

TABELA 13 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção do IC na CL-2 e na ZM-2

Adsorvente	IC (mg/L)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	q_{eexp} (mg/g)	$q_{ecalcul}$ (mg/g)	R_2^2
CL-2	4,4	25,4	4,90	0,440	0,439	0,999
	6,7	5,17	2,26	0,656	0,661	0,999
	14,7	0,489	0,816	1,24	1,29	0,999
ZM-2	3,6	0,104	0,113	0,338	0,329	0,990
	7,3	0,00587	0,0322	0,672	0,740	0,999
	11,0	0,00240	0,0313	0,990	1,14	0,999

TABELA 14 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem para a remoção do RL16 na CL-2 e na ZM-2

Adsorvente	RL16 (mg/L)	k_2 (g/mg min)	h (mg/g min)	q_{eexp} (mg/g)	$q_{ecalcul}$ (mg/g)	R_2^2
CL-2	5,0	2,61	0,552	0,451	0,460	0,999
	10,1	0,445	0,324	0,832	0,853	0,995
	14,7	0,367	0,401	1,01	1,04	0,996
ZM-2	5,0	0,183	0,0461	0,474	0,502	0,999
	10,1	0,0646	0,0590	0,834	0,955	0,999
	14,6	0,0513	0,0681	0,957	1,15	0,998

Este modelo pressupõe que, no processo de adsorção, a etapa limitante de velocidade deve-se à adsorção química que pode envolver forças de valência por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre o corante e o adsorvente (Karagozoglu *et al.*, 2007; Ho, 2006; Ho e McKay, 1999).

Em solução aquosa, o corante ácido é inicialmente dissolvido e os grupos sulfonatos do corante (C-SO₃Na) são dissociados e convertidos em íons de corantes aniônicos (C-SO₃⁻) – (Mall *et al.*, 2005). Os adsorventes deste estudo têm a superfície carregada negativamente, não sendo esperado haver um compartilhamento ou troca de elétrons significativo entre estes e os corantes e, assim, dificilmente ocorrerá apenas quimissorção no processo de adsorção.

Ho (2009)⁹ acredita atualmente que não há nenhum ensaio que forneça evidência experimental para afirmar que em um processo de adsorção ocorra apenas quimissorção. Segundo Ho, não é possível tal afirmação mesmo quando o coeficiente de determinação (R_2^2) for próximo da unidade e houver proximidade entre os resultados de q_e obtido experimentalmente (q_{eexp}) e de q_e calculado (q_{ecalc}) obtidos com a equação do modelo de pseudo-segunda ordem. Ho acredita que mais estudos precisam ser realizados pela comunidade científica para corroborar um tal princípio.

A adsorção do IC em cinza de casca de arroz (Lakshmi *et al.*, 2009) e em crisotila ativada (Lampert, 2007) e a remoção de RL16 por adsorção em humina (Araújo *et al.*, 2009) e em casca de arroz modificada com etilenodiamina (Ong *et al.*, 2007) também seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho.

5.7.3 Difusão intrapartícula

O mecanismo de difusão intrapartícula foi testado utilizando-se a Equação (10).

As FIG. 30 e 31 mostram que as curvas não foram lineares para toda a faixa de tempo do estudo de adsorção, indicando que a difusão intrapartícula não foi o único mecanismo que atuou no processo de adsorção (Weber e Morris, 1963).

FIGURA 30 – Modelo de difusão intrapartícula do IC na CL-2 e na ZM-2

⁹ HO, Y.S. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por terezinha.de.carvalho@gmail.com em 13 nov. 2009.

FIGURA 31 – Modelo de difusão intrapartícula do RL16 na CL-2 e na ZM-2

As curvas de difusão intrapartícula mostram que a adsorção ocorreu em três etapas. Se as etapas forem independentes uma da outra, o plot de q_t vs $t^{1/2}$ mostraria normalmente duas ou mais linhas de inflexão, dependendo do mecanismo. A primeira dessas linhas (1ª. Etapa) representa a adsorção na superfície, a qual é atribuída à utilização instantânea da maioria dos sítios disponíveis na superfície do adsorvente; a segunda linha (2ª. Etapa) representa a difusão intrapartícula e a terceira linha (3ª. Etapa, ou etapa final) representa o início do equilíbrio quando a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração do soluto na solução e à menor disponibilidade de sítios para adsorção (Doğan *et al.*, 2007; Bhattacharyya e Sharma, 2005; Gulnaz *et al.*, 2005). Nos processos de adsorção deste estudo, ocorreram três etapas nos períodos de tempo apresentados na TAB. 15.

TABELA 15 – Períodos de tempo do processo de adsorção no modelo de difusão intrapartícula

Adsorvente	Corante	1ª. Etapa t (min)	2ª. Etapa t (min)	3ª. Etapa t (min)
Cinza (CL-2)	Índigo Carmina	0 a 1	1 a 10	10 a 60
Zeólita (ZM-2)	Índigo Carmina	0 a 30	30 a 120	120 a 360
Cinza (CL-2)	Reativo Laranja 16	0 a 1	1 a 5	5 a 60
Zeólita (ZM-2)	Reativo Laranja 16	0 a 10	10 a 60	60 a 240

O contato entre o solvente e a partícula sólida forma um filme fluido ao redor da partícula, causando uma resistência à transferência de massa; caso esse filme fluido seja de espessura pequena, traduzir-se-á em uma resistência desprezível (Schwanke, 2003). Supõe-se que seja muito rápido o transporte do corante para a superfície do adsorvente através de difusão no filme (Noroozi *et al.*, 2007). Observando-se os dados da TAB. 15 e as FIG. 30 e 31, verifica-se que no processo de adsorção dos IC e RL16 na CL-2 os corantes foram majoritariamente adsorvidos no primeiro minuto (1ª. Etapa). Isto ocorreu, provavelmente, por transporte para a superfície do adsorvente através da difusão no filme, o qual deve ser de espessura muito pequena para ter proporcionado uma velocidade alta de adsorção na cinza leve, ou seja, um processo de adsorção instantânea.

Postula-se, também, que se o adsorvente tem microporosidade baixa, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (Fernandes, 2005).

As TAB. 16 e 17 apresentam as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para os corantes IC e RL16 nas CL-2 e a ZM-2, respectivamente.

TABELA 16 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula do IC na CL-2 e na ZM-2

Adsorvente	IC (mg/L)	C ₂ (mg/g)	k _{di,2} (mg/g min ^{1/2})	R _{di,2} ²
CL-2	4,4	0,370	0,0229	0,912
	6,7	0,480	0,0549	0,924
	14,7	0,568	0,159	0,965
ZM-2	3,6	0,187	0,0145	0,926
	7,3	0,240	0,0357	0,993
	11,0	0,269	0,0554	0,997

TABELA 17 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula do RL16 na CL-2 e na ZM-2

Adsorvente	RL16 (mg/L)	C ₂ (mg/g)	k _{di,2} (mg/g min ^{1/2})	R _{di,2} ²
CL-2	5,0	0,210	0,0835	0,982
	10,1	0,489	0,0369	0,935
	14,7	0,594	0,0259	0,938
ZM-2	5,0	0,127	0,0400	0,960
	10,1	0,219	0,0684	0,957
	14,6	0,297	0,0764	0,982

Na determinação dos valores de k_{di} e C, os cálculos foram efetuados apenas para a 2ª. Etapa, isto é, aquela que representa a adsorção por difusão intrapartícula (TAB. 16 e 17). Os valores do coeficiente de determinação (R_{di}^2) entre 0,912 e 0,997 para ambos os corantes nos dois adsorventes indicam que o processo nesta etapa é bastante controlado pela difusão intrapartícula. Observa-se que os k_{di} aumentam com o aumento da concentração inicial do corante IC nas CL-2 e ZM-2 e do RL16 na ZM-2. Este comportamento é o esperado, uma vez que a força motriz de processos de adsorção é aumentada ao se aumentar a concentração de massa no líquido (Allen *et al.*, 1989). Houve um comportamento inverso do RL16 na CL-2, semelhante ao que ocorreu com o corante *Basic Orange 2* (BO2) em turfa de musgo, conforme se explica por uma provável variação de tamanhos dos poros internos do adsorvente (Ho e McKay, 1998a).

5.8 Estudos de variáveis que influenciam o processo de adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, incluindo a natureza do adsorvente e do adsorbato e as condições operacionais do processo. Parâmetros operacionais que influenciam o processo de adsorção, tais como massa do adsorvente e pH inicial da solução do corante, foram avaliados para os sistemas IC/CL-2, IC/ZM-2, RL16/CL-2 e RL16/ZM-2.

5.8.1 Efeito de massa do adsorvente

Os experimentos foram realizados sob agitação de 120 rpm, com concentrações iniciais fixas de cada corante, nos tempos de equilíbrio de cada sistema adsorvente/corante e com variação de massa na faixa de 0,05 a 0,5 g em 25 mL de solução de cada corante (dose: 2 – 20 g/L). As concentrações iniciais dos corantes e o efeito das diferentes massas dos adsorventes na remoção dos corantes IC e RL16 são mostrados nas FIG. 32 e 33.

FIGURA 32 – Efeito de massa dos adsorventes na adsorção do IC ($C_0 = 17,9$ mg/L)

FIGURA 33 – Efeito de massa dos adsorventes na adsorção do RL16 ($C_0 = 13,7$ mg/L)

As FIG. 32 e 33 mostram a curva de quantidade adsorvida de corante (q_e) vs massa de adsorvente (g). Nas figuras, observa-se que houve um aumento percentual na remoção do IC e do RL16 nos dois adsorventes e que houve uma diminuição constante da

capacidade de adsorção (q_e) no sistema RL16/ZM-2. Observa-se também que a capacidade de adsorção do IC aumentou com massas de adsorventes na faixa de 0,05 a 0,2 g de CL-2 e de 0,05 a 0,15 g de ZM-2 e que com massas superiores houve diminuição nos valores de q_e . Comportamento semelhante foi observado para o sistema RL16/CL-2, no qual os valores de q_e aumentaram com massa de adsorvente na faixa de 0,05 a 0,10 g e depois começaram a diminuir.

Ao aumentar-se a massa de adsorvente, aumenta-se o número de sítios de adsorção disponíveis para a interação adsorvente-adsorbato, assim resultando no aumento percentual de remoção de corante da solução (Ofojama e Ho, 2007).

A diminuição na capacidade de adsorção pode ser explicada matematicamente por meio da Equação (19), que resulta da combinação das Equações (15) e (16):

$$q_e = \frac{R C_0 V}{100M} \quad (19)$$

Conforme se observa na Equação (19), a quantidade de q_e e a massa (M) de adsorvente são inversamente proporcionais. Para uma quantidade fixa de remoção, aumentos na massa de adsorvente ocasionam um decréscimo nos valores de q_e , desde que mantidos constantes os volumes e as concentrações iniciais dos corantes (Royer *et al.*, 2009).

A maior quantidade de massa de adsorvente utilizada aumenta o número de sítios ativos, mas também pode provocar outros fenômenos como agregação entre partículas de adsorvente, reduzindo ou ocultando sítios disponíveis para a adsorção (Vagheti, 2009; Özacar e Sengil, 2005). Este tipo de agregação pode também causar uma diminuição da área superficial total do adsorvente e um aumento na extensão do caminho de difusão (Shukla *et al.*, 2002).

A relação entre a remoção percentual do corante e a capacidade de adsorção do adsorvente apresentou melhor resultado com a massa aproximada de 0,35 g nas condições dos experimentos para ambos os adsorventes na solução do corante IC. Na solução do corante RL16, o melhor resultado verificou-se com massas aproximadas de 0,2 g de CL-2 e 0,3 g de ZM-2.

Um efeito semelhante foi observado no processo de adsorção do corante aniônico vermelho-do-congo em lama vermelha ativada (Tor e Cengelolu, 2006).

5.8.2 Efeito de pH

O pH da solução afeta a carga da superfície dos adsorventes, bem como afeta o grau de ionização de diferentes poluentes. Os íons hidrogênio e hidroxila são adsorvidos fortemente e, por isso, a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. A mudança de pH afeta o processo de adsorção pela dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos da superfície do adsorvente. Este quadro, conseqüentemente, conduz a uma mudança na reação de equilíbrio e nas características de equilíbrio do processo de adsorção (Mall *et al.*, 2006b).

O efeito da variação do pH inicial (pH de 2 a 10) das soluções de corantes IC e RL16 no processo de adsorção nos adsorventes foi estudado em concentração fixa de cada corante. Os experimentos foram realizados sob agitação de 120 rpm, nos tempos de equilíbrio de cada sistema adsorvente/corante, 0,25 g de adsorvente em 25 mL de solução aquosa. As concentrações iniciais de corante são mostradas nas FIG. 34 e 35.

A eficiência de remoção do IC (FIG. 34) na CL-2 variou na faixa de 88 a 99%, sendo que a menor remoção ocorreu em pH 8 e as maiores remoções em pH menores (2 e 3) e em pH maiores (9 e 10), enquanto que a remoção na ZM-2 sofreu pouca alteração. O efeito na variação de pH na remoção do RL16 em ambos os adsorventes (FIG. 35) não foi significativo.

FIGURA 34 – Efeito do pH na adsorção do IC nos adsorventes ($C_o = 4,8$ mg/L)

FIGURA 35– Efeito do pH na adsorção do RL16 nos adsorventes ($C_o = 3,4$ mg/L)

A eficiência de adsorção permaneceu praticamente inalterada com a mudança de pH inicial das soluções. Portanto, a interação eletrostática entre as moléculas dos corantes IC e RL16 e os sítios ativos dos adsorventes não deve ser o mecanismo predominante no processo de adsorção (Sharma e Bhattacharyya, 2005).

5.9 Isoterma de adsorção

As FIG. 36 e 37 mostram as isotermas de adsorção dos corantes IC e RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2, nas quais são apresentados os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

A forma das curvas das isotermas, conforme descrito no item 3.7, é determinada pelo mecanismo de adsorção e pode ser usada para sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorbato e o adsorvente.

FIGURA 36 - Isotherma de adsorção do IC na CL-2 e na ZM-2 (pH=5; T=25°C±2°C)

FIGURA 37 - Isotherma de adsorção do RL16 na CL-2 e na ZM-2 (pH=5; T=25°C±2°C)

De acordo com os modelos de isoterma propostos por Giles *et al.* (1974), todas as isotermas podem ser classificadas como de Tipo L2, indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação do adsorvente. O formato da curva de isoterma de adsorção evidencia que esses materiais apresentaram comportamento favorável ao processo de adsorção de ambos corantes, de acordo com McCabe *et al.* (1993).

Os parâmetros das isotermas foram determinados para os sistemas corantes/adsorventes usando-se as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich - Equações (2) e (4). Os parâmetros obtidos por regressão linear são apresentados na TAB. 18.

TABELA 18 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich dos corantes nos adsorventes

Corante	Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
		Q _o (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _f *	n	R ²
IC	CL-2	1,48	1,80	0,987	0,82	3,50	0,654
IC	ZM-2	1,23	3,47	0,988	0,90	8,13	0,882
RL16	CL-2	0,96	6,65	0,996	0,67	3,93	0,964
RL16	ZM-2	1,14	2,03	0,992	0,62	2,55	0,823

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

Os dados experimentais (TAB. 18) para todos os sistemas estudados ajustaram-se melhor ao modelo da isoterma de Langmuir, conforme evidenciado pelos valores do coeficiente de determinação (R²). Os valores da constante n (2<n<10) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para as faixas de concentrações de corantes estudadas com os dois adsorventes.

As TAB. 19 e 20 ilustram as capacidades de adsorção do IC e do RL16 em diferentes adsorventes.

TABELA 19 - Comparação da capacidade de adsorção do IC em diferentes adsorventes

Adsorvente	Capacidade de adsorção Q ₀ (mg/g)	Referência
Cinza leve de carvão (CL-2)	1,48	este estudo
Zeólita sintética (ZM-2)	1,23	este estudo
Lodo de esgoto ativado	60,04	Otero <i>et al.</i> , 2003
Quitosana	71,48	Prado <i>et al.</i> , 2004
Carvão ativado de casca de arroz	50	Mohamed, 2004
Carvão ativado	164,6	Dallago <i>et al.</i> , 2005
Couro “wet blue”	109,8	Dallago <i>et al.</i> , 2005
Couro natural	78,1	Dallago <i>et al.</i> , 2005
H-TETA ¹	256,4	Kasgöz, 2006
Cinza pesada de carvão	75	Mittal <i>et al.</i> , 2006
Cinza de casca de arroz	29,3-65,9	Lakshmi <i>et al.</i> , 2009
Casca de castanha-do-pará	1,09	Brito <i>et al.</i> , 2010

¹ Hidrogel de N-hidroximetilacrilamida com aminação por trietilenotetramina

TABELA 20 - Comparação da capacidade de adsorção do RL16 em diferentes adsorventes

Adsorvente	Capacidade de adsorção Q_0 (mg/g)	Referência
Cinza leve de carvão (CL-2)	0,96	este estudo
Zeólita sintética (ZM-2)	1,14	este estudo
Quitosana	1613 e 310	Kimura <i>et al.</i> , 2000
Biomassa de <i>Rhizopus arrhizus</i>	190	O'Mahony <i>et al.</i> , 2002
Poli(vinilpirrolidona) reticulado	0,5	Ekici <i>et al.</i> , 2003
Lodo de aterro sanitário	159	Won <i>et al.</i> , 2006
Lodo de esgoto	115	Won <i>et al.</i> , 2006
Lodo de tratamento de água	47	Won <i>et al.</i> , 2006
Casca de arroz modificada com etilenodiamina	24,88	Ong <i>et al.</i> , 2007
Sal quaternário de quitosana	1060	Rosa <i>et al.</i> , 2008
Carvão ativado derivado de serragem	510,3	Vijayaraghavan <i>et al.</i> , 2009

Uma maneira de se comparar a eficiência de diferentes adsorventes é analisar a capacidade que eles têm de remover corantes. A capacidade de adsorção (Q_0) é expressa em quantidade removida de corante por quantidade utilizada de adsorvente (mg/g). Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente.

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

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

Os corantes usados como modelo contêm grupos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) e, portanto, são corantes aniônicos em solução aquosa. Assim, a interação eletrostática não

ocorrerá nos sistemas adsorvente/adsorbato estudados. Esta é uma das razões para a baixa capacidade de adsorção dos adsorventes CL-2 e ZM-2 para os corantes aniônicos avaliados em relação aos adsorventes apresentados nas TAB. 19 e 20.

As diferenças observadas na capacidade de adsorção entre os corantes IC e RL16 podem estar vinculadas às particularidades estruturais de cada corante. A eficiência de remoção nos dois adsorventes foi maior para o IC do que para o RL16. Um dos motivos poderia ser porque a massa molar do corante IC, que é de 466,36 g/mol, é menor do que a do RL16, de massa de 617,54 g/mol, ou seja, a molécula do IC é menor. Outra possibilidade é que, enquanto o IC apresenta dois grupos sulfonatos, o RL16 apresenta um grupo sulfonato e um grupo sulfonato-etóxi-sulfona, o que poderia aumentar o impedimento para que as moléculas do RL16 se aproximassem mais dos adsorventes, além de aumentar a repulsão entre as cargas do corante e dos adsorventes.

No processo de adsorção dos corantes em couro e em quitosana (TAB. 19 e 20), a principal interação é eletrostática entre os grupos $-\text{NH}_3^+$ e $-\text{SO}_3^-$ dos corantes. Adicionalmente, a capacidade de adsorção é aumentada em meio ácido. A diminuição de adsorção em meio alcalino justifica-se pela redução do número de grupos $-\text{NH}_3^+$ no adsorvente e, portanto, diminuindo a interação desses grupos com os grupos sulfonatos do corante (Dallago *et al.*, 2005; Kimura *et al.*, 2000). A pesquisa realizada por Rosa *et al.* (2009) indicou um valor alto de capacidade de adsorção do RL16 em sal quaternário de quitosana, o que tem por causa provável a interação dos grupos quaternários de amônio do polímero com os grupos sulfonatos do corante.

No caso da adsorção do IC em cinza pesada, Mittal *et al.* (2006) fizeram um pré-tratamento da cinza por meio do contato com peróxido de hidrogênio por 24 h, seguido de peneiramento. As partículas mais finas foram usadas para o ensaio da isoterma, após terem sido submetidas à ativação a 500°C por 15 min. Os resultados dessa pesquisa de Mittal *et al.* sugerem que, se a cinza leve de carvão e a zeólita sintética fossem submetidas a um procedimento semelhante, ao menos no que se refere à ativação, é provável que as capacidades de adsorção aumentariam, mas, também naturalmente, aumentariam os custos de processo.

Quanto à adsorção do corante IC em cinza de arroz, a capacidade de adsorção pode ter ocorrido por predominância de mesoporos no adsorvente (Lakshmi *et al.*, 2009).

No caso de carvão ativado, a sua alta capacidade de adsorção está associada à distribuição de tamanho de poros, à grande área superficial específica e ao grande volume de poros (Silva, 2006).

Portanto, estes são alguns exemplos para demonstrar que não se deve concluir apenas pelo valor de Q_0 se um adsorvente pode ou não ser eficaz. É fundamental analisar todas as condições experimentais envolvidas no processo de adsorção.

Na indústria têxtil, o sulfato de sódio e o cloreto de sódio são empregados para aumentar a fixação do corante na fibra do tecido. Uma consulta à literatura mostra que, em geral, quando se aumenta a concentração de sal em uma solução, aumenta a capacidade de adsorção de um adsorbato de carga negativa em um adsorvente com carga superficial negativa. Há sugestões de que os sais estejam envolvidos em uma variedade de mecanismos, por exemplo em interações do cátion Na^+ , seja na alteração da carga da superfície do adsorvente, seja com o adsorbato em solução ou presente na superfície do adsorvente (Arafat *et al.*, 1999; McKay, 1982). Assim, é provável que a capacidade de adsorção dos corantes IC e RL16 nas CL-2 e ZM-2 aumentará na presença de NaCl e Na_2SO_4 em solução aquosa.

Existem várias maneiras para aumentar a capacidade de adsorção dos corantes aniônicos pela zeólita de cinzas de carvão. Pode-se citar a modificação da superfície da zeólita por um surfactante (amina quaternária de hexadeciltrimetilamônio), o que a tornará carregada positivamente (Bowman, 2003). Miyake *et al.* (2008) transformaram cinzas de carvão em um compósito de zeólita-carvão ativado com o objetivo de avaliar o desempenho desse compósito como um possível adsorvente eficaz para aplicação na área ambiental.

Esses dados indicam que um processo de adsorção pode ter a sua capacidade aumentada por meio de modificações no adsorvente. No entanto, é fundamental avaliar se modificações são viáveis quando submetidas a uma análise de custo/benefício de um projeto.

5.10 Estudo termodinâmico

Os experimentos para determinação dos parâmetros termodinâmicos foram realizados em um agitador mecânico com termostato (Ética, mod. 430) a 25, 30 e 40°C sob agitação de 120 rpm nos tempos de equilíbrio de cada sistema adsorvente/corante, utilizando 0,25 g de cada adsorvente e 25 mL de solução de corante. As concentrações iniciais das soluções dos corantes em relação a cada adsorvente são mostradas na TAB. 21.

Os parâmetros termodinâmicos dos sistemas de adsorção foram determinados a partir das Equações (11), (12), (13) e (14) e são apresentados na TAB. 21.

TABELA 21 - Parâmetros termodinâmicos na adsorção dos corantes nos adsorventes

Corante	Adsorvente	T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/Kmol)
IC ⁽¹⁾	CL-2	25	-2,29	3,35	18,9
		30	-2,38	5,01	24,4
		40	-2,62	-	-
IC ⁽²⁾	ZM-2	25	-1,47	-22,6	-71,0
		30	-1,12	-13,4	-40,5
		40	-0,71	-	-
RL16 ⁽³⁾	CL-2	25	-1,12	95,3	323,3
		30	-2,73	19,1	72,0
		40	-3,45	-	-
RL16 ⁽⁴⁾	ZM-2	25	-2,83	3,75	22,1
		30	-2,94	20,0	75,7
		40	-3,69	-	-

^{1.} [IC]= 7,9 mg/L; ^{2.} [IC]= 20,4 mg/L; ^{3.} [RL16]= 9,1 mg/L; ^{4.} [RL16]= 14,2 mg/L

Os valores negativos de ΔG^0 em diferentes temperaturas indicaram que a natureza do processo de adsorção do IC e do RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2 é espontânea.

Os valores positivos de ΔH^0 para a adsorção do IC na CL-2 e do RL16 em ambos os adsorventes foram indicativos de que o processo de adsorção é de natureza endotérmica. Isto sugere que os sistemas têm que retirar energia do ambiente para superar a força repulsiva e, assim, mover mais próximo da superfície o corante iônico (Dai, 1998). Os valores negativos de ΔH^0 indicaram natureza exotérmica da adsorção apenas para o corante IC na ZM-2.

Os valores positivos de ΔS^0 para os sistemas IC/CL-2, RL16/CL-2 e RL16/ZM-2 indicaram que ocorre um aumento da desordem na interface sólido/solução durante o processo de adsorção dos corantes nos adsorventes. Este fato poderia ser explicado pela repulsão eletrostática que enfraquece a força de adsorção e aumenta o grau de liberdade das moléculas do corante na superfície do adsorvente (Dai, 1998). No caso da adsorção do IC na ZM-2, o valor negativo de ΔS^0 indicou a diminuição da desordem na interface durante a adsorção.

Lakshmi *et al.* (2009) avaliaram o processo de adsorção de IC em cinza de casca de arroz e também encontraram valores de ΔG° negativos e de ΔH° e ΔS° positivos, semelhante ao que ocorreu com o IC na CL-2.

Os dados termodinâmicos do processo de adsorção do corante IC em cascas de castanha-do-pará apresentaram valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° negativos, isto é, o mesmo comportamento que o processo do IC na ZM-2, indicando que a adsorção é mais favorável em temperaturas menores (Brito *et al.*, 2010).

O processo de adsorção do corante reativo azul 19 em blenda de quitosana e cinza de óleo de palma reticuladas quimicamente apresentou comportamento semelhante ao processo do RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2, indicando que o processo é espontâneo e mais favorável em temperaturas mais altas (Hasan *et al.*, 2008). Os estudos termodinâmicos do RL16 em quitosana reticulada apresentaram valores de $\Delta G^\circ < 0$, $\Delta H^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ > 0$, indicando um processo espontâneo e exotérmico e um aumento da desordem na interface durante a adsorção do corante (Kimura e Santos, 2006).

Devido às diferenças nas faixas de valores de calor de adsorção utilizadas para distinguir fisissorção de quimissorção (TAB. 5), não foram utilizados os dados obtidos nos parâmetros termodinâmicos para se sugerir o tipo de adsorção nos processos estudados.

5.11 Dessorção

Os estudos de dessorção foram feitos para avaliar a possibilidade de recuperação dos corantes adsorvidos e de regeneração dos adsorventes e, também, sugerir o mecanismo de adsorção.

A TAB. 22 mostra os resultados de dessorção dos corantes dos adsorventes saturados utilizando-se as soluções descritas no item 4.8.

TABELA 22 - Dessorção dos corantes dos adsorventes saturados

Corante	Adsorvente	C ₀ (mg/L)	C _{adsorvida} (mg/L)	Adsorção (%)	Solução Regenerante	C _{dessorvida} (mg/L)	Dessorção (%)
IC	CL-2	13,4	12,6	94,0	HAc. 50% ⁽¹⁾	0,48	3,8
		13,4	12,5	93,3	HNO ₃ ⁽²⁾	1,8	14,4
		13,4	12,6	94,0	NaOH ⁽³⁾	0,10	0,79
		13,4	12,5	93,3	H ₂ O ⁽⁴⁾	0,14	1,1
IC	ZM-2	13,4	10,0	74,6	HNO ₃ ⁽²⁾	0,28	2,8
		13,4	10,0	74,6	NaOH ⁽³⁾	0,56	5,6
		13,4	10,0	74,6	H ₂ O ⁽⁴⁾	0,34	3,4
RL16	CL-2	14,9	11,8	79,2	HAc. 50% ⁽¹⁾	3,5	29,7
		14,9	11,3	75,8	HNO ₃ ⁽²⁾	1,4	12,4
		14,9	11,1	74,5	NaOH ⁽³⁾	2,4	21,6
		14,9	11,0	73,8	H ₂ O ⁽⁴⁾	2,1	19,1
RL16	ZM-2	14,9	9,5	63,8	HNO ₃ ⁽²⁾	2,1	22,1
		14,9	9,8	65,8	NaOH ⁽³⁾	1,7	17,3
		14,9	9,4	63,1	H ₂ O ⁽⁴⁾	1,8	19,1

(1) Solução aquosa de ácido acético 50% (v/v)

(2) Solução aquosa de ácido nítrico (pH 3)

(3) Solução aquosa de hidróxido de sódio (pH 9)

(4) Água desionizada

O ensaio de dessorção da ZM-2 utilizando-se o ácido acético 50% (v/v) não foi realizado porque se verificou que a zeólita, quando em contato com esta solução, se degrada, tornando de cor alaranjada a solução inicialmente incolor. O composto responsável por esta coloração e as razões para a sua formação não foram pesquisadas, devendo ser tema de pesquisa futura.

Pelos resultados de dessorção (TAB. 22 e FIG. 38 e 39), observou-se que os corantes IC e RL16 não foram bem dessorvidos de ambos os adsorventes saturados. No material CL-2, a dessorção foi menor que 30% com todas as soluções regenerantes; no material ZM-2, foi menor que 22%.

FIGURA 38 - Eficiência de desorção dos corantes IC e RL16 da CL-2

FIGURA 39 - Eficiência de desorção dos corantes IC e RL16 da ZM-2

Segundo McKay *et al.* (1987), valores de desorção são baixos na maioria dos casos, indicando que uma ligação física entre corantes e adsorventes ocorre em pequeno grau e que uma ligação química é a maior responsável pelos processos de adsorção.

A desorção do RL16 dos adsorventes em água é maior do que do IC, ou seja, a ligação do IC nos adsorventes é mais forte.

A desorção em todos os sistemas adsorvente/corante não foi eficiente em meios ácido e alcalino, significando que a ligação dos corantes nas superfícies dos adsorventes não envolveu troca iônica. Esta afirmação se baseia no fato de que a mudança

de pH altera as cargas superficiais do adsorvente e, nos sistemas estudados, esta alteração não afetou a dessorção.

Na adsorção de todos os sistemas adsorvente/corante, ocorreu provavelmente uma interação complexa entre os sítios ativos dos adsorventes e os grupos funcionais dos corantes, sendo difícil afirmar, apenas por meio dos estudos de dessorção, qual foi o tipo de ligação que ocorreu entre os corantes e os adsorventes (Mall *et al.*, 2006a).

Os valores de dessorção para os corantes em ambos os adsorventes foram pequenos, na faixa de 0,79 a 29,7%, resultado que impossibilita a reutilização dos adsorventes e a recuperação dos corantes. Outras soluções regenerantes poderão ser estudadas para que se atinja uma dessorção satisfatória.

5.12 Mecanismo de ligação entre adsorbatos e adsorventes

Em diferentes pH, não houve diferença significativa na remoção dos corantes nos processos de adsorção estudados; conseqüentemente, postulou-se que a interação eletrostática não foi o mecanismo predominante entre os adsorventes CL-2 e ZM-2 e os corantes IC e RL16.

Artigos da literatura sugerem, além de interação eletrostática, outros mecanismos possíveis de interação entre adsorventes e adsorbatos, por exemplo:

- Em adsorbatos aromáticos, pode esta envolvida a nuvem Π na ligação de hidrogênio com o grupo $-OH$ do silanol do adsorvente na adsorção (Parida *et al.*, 2006);
- A formação de pontes de hidrogênio entre os grupos silanóis dos adsorventes e o grupo $-OH$ das moléculas dos adsorbatos (Parida *et al.*, 2006);
- A formação de ligações fracas de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do adsorbato e os grupos $-OH$ dos silanóis da superfície (Parida *et al.*, 2006).

Brito *et al.* (2010) verificaram que a adsorção de índigo carmina em cascas de castanha-do-pará não era afetada pelo pH e sugeriram que isto se deveria a efeitos de polarização entre os íons coloridos e os sítios da superfície.

5.13 Classificação da ZM-2 quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública

Algumas das substâncias e metais tóxicos das cinzas depositadas a céu aberto estão sujeitos a serem lixiviados pela água para o solo e para os corpos aquosos da região. Embora Inada *et al.* (2005a) tenham observado que os metais tóxicos das cinzas são separados durante o processo de zeolitização, não sendo portanto incorporados à zeólita, é importante avaliar especificamente os riscos que a zeólita sintética ZM-2 poderia causar ao meio ambiente e à saúde pública, uma vez que a cinza precursora proveniente da Usina Termelétrica de Figueira contém teores altos de elementos tóxicos como As, Hg, Pb e Cd, que são facilmente lixiviados pela água (Depoi *et al.*, 2007).

Além disso, Flues *et al.* (2006) demonstraram que o carvão da UTF apresenta alta concentração de urânio, em comparação com outros carvões do Brasil. A avaliação radioativa do carvão e das cinzas pulverizados da usina de Figueira apresentou, para a série do ^{210}Pb , concentrações acima da média mundial. Para o Pb estável e o ^{210}Pb , observou-se um enriquecimento nas cinzas leves retidas no filtro manga.

A cinza leve (CL-2) e a zeólita sintetizada (ZM-2) foram submetidas à análise por ativação de nêutrons (AAN), uma vez que esta técnica não sofre influência da matriz e fornece resultados absolutos dos elementos analisados. Os resultados obtidos são apresentados na TAB. 23.

TABELA 23 - Elementos químicos nos adsorventes analisados por AAN

Elemento	CL-2 ($\mu\text{g/g}$)	ZM-2 ($\mu\text{g/g}$)
As	1627 ± 48	29 ± 5
Co	$21,5 \pm 2,9$	$16,5 \pm 0,2$
Fe	77194 ± 32407	46727 ± 819
La*	114 ± 1	82 ± 16
Mo*	672 ± 14	368 ± 84
Na	9862 ± 174	69382 ± 20299
Sb	$20,5 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,5$
Sc	$32,8 \pm 4,4$	$23,0 \pm 0,1$
Sm	$33,6 \pm 1,6$	$22,0 \pm 5,4$
Th	533 ± 81	383 ± 6
U	345 ± 1	225 ± 43
Zn	2318 ± 321	1468 ± 53

Média e desvio padrão de duas determinações

(*) elementos que podem ser produtos de fissão

Depoi *et al.* (2007) encontraram concentrações de Pb (2090 $\mu\text{g/g}$), As (1313 $\mu\text{g/g}$), U (503 $\mu\text{g/g}$), Mo (236 $\mu\text{g/g}$) e Cd (11,3 $\mu\text{g/g}$) em amostras de Figueira, enquanto em amostras de carvões e cinzas do RS e SC, as concentrações máximas encontradas foram 27,0 $\mu\text{g/g}$; 11,8 $\mu\text{g/g}$; 10,8 $\mu\text{g/g}$; 6,0 $\mu\text{g/g}$ e 0,6 $\mu\text{g/g}$ de Pb, As, U, Mo e Cd, respectivamente.

Observou-se pelos resultados obtidos (TAB. 23) que os elementos analisados apresentam-se em quantidades superiores na CL-2 em relação à ZM-2, exceto o Na, o que é esperado já que a síntese da zeólita é feita com a ativação da cinza leve com NaOH. No caso do As, por exemplo, a diminuição da concentração da cinza para a zeólita foi de 98%. No entanto, os valores dos elementos na ZM-2 ainda são altos e houve a necessidade de verificar em qual tipo de resíduo para descarte este material se classifica segundo a Norma ABNT NBR-10004 e verificar também se o processo de zeolitização pode ter causado a imobilização destes elementos na zeólita.

A ZM-2 foi submetida ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado (ABNT NBR-10005), visando classificar este resíduo como classe I (perigoso) ou classe II (não perigoso). Na TAB. 24, encontram-se as concentrações obtidas no ensaio para a ZM-2 e os limites máximos no extrato lixiviado de acordo com o Anexo F da Norma ABNT NBR-10004.

TABELA 24 – Elementos lixiviados da ZM-2 e limite máximo no extrato lixiviado do Anexo F da Norma ABNT NBR-10004

Elemento	Zeólita (ZM-2) mg/L	ABNT-NBR 10004 (Anexo F) mg/L
As	0,027 ± 0,001	1,0
Ba	0,336 ± 0,001	70,0
Cd	0,017 ± 0,001	0,5
Pb	0,010 ± 0,001	1,0
Cr	0,026 ± 0,001	5,0
Hg	<0,0008	0,1
Se	0,002 ± 0,0001	1,0
U	<0,05	----

Média e desvio padrão de três determinações

A concentração dos elementos químicos analisados na ZM-2 foi comparada com os limites máximos do Anexo F da Norma ABNT NBR-10004 para o ensaio de lixiviação. As concentrações dos elementos químicos eram inferiores ao limite máximo permitido para o ensaio de lixiviação, indicando que, de acordo com a Norma, a ZM-2 é classificada como resíduo classe II, isto é, não perigoso.

Uma vez que a ZM-2 foi considerada como resíduo classe II (não perigoso), foi necessário verificar sua classificação, se como um resíduo inerte ou não inerte. Por este motivo, uma amostra foi submetida ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT NBR-10006), para definir se a zeólita sintética enquadrava-se na classe II A (não inerte) ou classe II B (inerte). Na TAB. 25, encontram-se as concentrações obtidas neste ensaio para a ZM-2 e os limites máximos para o ensaio de solubilização, de acordo com o Anexo G da Norma ABNT NBR-10004.

TABELA 25 – Elementos solubilizados da ZM-2 e limite máximo no extrato solubilizado do Anexo G da Norma ABNT NBR-10004

Elemento	Zeólita (ZM-2) mg/L	ABNT-NBR 10004 (Anexo G) mg/L
Al	$2,67 \pm 0,03$	0,2
As	$8,40 \pm 0,10$	0,01
Ba	$0,023 \pm 0,001$	0,7
Cd	$0,0006 \pm 0,0001$	0,005
Pb	$0,033 \pm 0,001$	0,01
Cu	$<0,020$	2,0
Cr	$0,041 \pm 0,001$	0,05
Fe	$1,54 \pm 0,02$	0,3
Mn	$0,013 \pm 0,001$	0,1
Hg	$<0,0008$	0,001
Se	$0,001 \pm 0,0001$	0,01
Na	624 ± 8	200,0
Zn	$0,080 \pm 0,001$	5,0
U	5,54	----

Média e desvio padrão de três determinações

A concentração dos elementos químicos analisados na ZM-2 foi comparada com os limites máximos do Anexo G da Norma ABNT NBR-10004 para o ensaio de solubilização. As concentrações dos elementos químicos Al, As, Pb, Fe e Na foram superiores aos limites máximos permitidos para o ensaio de solubilização, indicando que, de acordo a Norma, a ZM-2 é classificada como resíduo classe II A, isto é, não perigoso e não inerte.

6 CONCLUSÕES

As cinzas leves de carvão e a zeólita sintetizada a partir destas cinzas mostraram-se ser uma alternativa viável de materiais adsorventes de corantes orgânicos de meio aquoso.

O tratamento hidrotérmico alcalino da cinza leve de carvão da Usina Termelétrica de Figueira gerou predominantemente a zeólita hidroxi-sodalita.

O tempo de equilíbrio de adsorção dos corantes índigo carmina (IC) e reativo laranja 16 (RL16) foi 45 min na cinza leve (CL-2). Na zeólita (ZM-2), o tempo de equilíbrio foi 240 min para o IC e 120 min para o RL16. Portanto, a velocidade de adsorção dos corantes foi maior na CL-2.

O modelo de difusão intrapartícula se ajustou aos dados experimentais por um determinado período de tempo, enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou a melhor correlação entre os dados experimentais e os previstos para todo o período de tempo dos processos de adsorção estudados.

A melhor relação entre a remoção do corante IC vs capacidade de adsorção do adsorvente foi, em ambos os adsorventes, obtida com massa aproximada de 0,35 g nas condições dos experimentos. Para o corante RL16, o melhor resultado foi observado com massas aproximadas de 0,2 g de CL-2 e 0,3 g de ZM-2.

Os resultados indicaram que não houve variação significativa no percentual de remoção dos corantes IC e RL16 com os diferentes pH das soluções, nas condições experimentais estudadas.

As isotermas de adsorção do IC e do RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2 apresentaram curvas do tipo L2, sugerindo que a afinidade de adsorção cresce com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação em monocamada.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção nos sistemas corante/adsorvente se ajustaram ao modelo da isoterma de Langmuir, com capacidade de adsorção máxima (Q_o) de:

- 1,48 mg/g para o sistema IC/CL-2 e 1,23 mg/g para o sistema IC/ZM-2;
- 0,96 mg/g para o sistema RL16/CL-2 e 1,14 mg/g para o sistema RL16/ZM-2.

Os dados dos estudos termodinâmicos mostraram que os valores de energia de Gibbs (ΔG^0) são indicativos de que a natureza do processo de adsorção do IC e do RL16 nos adsorventes CL-2 e ZM-2 é espontânea. Os valores de entalpia (ΔH^0) indicaram que o processo de adsorção do IC na CL-2 é de natureza endotérmica, assim como o processo do RL16 na CL-2 e na ZM-2. No sistema IC/ZM-2, o processo é exotérmico. Os valores de entropia (ΔS^0) mostraram que aumentou a desordem na interface sólido/solução durante o processo de adsorção em todos os sistemas, exceto no IC/ZM-2, no qual há a diminuição da desordem na interface durante a adsorção.

Os valores de dessorção para os corantes em ambos os adsorventes foram baixos, na faixa de 0,79 a 29,7%, resultado que impossibilita a regeneração dos adsorventes e a recuperação dos corantes.

A diminuição da concentração do As no processo de zeolitização da cinza foi de 98%. As concentrações dos elementos químicos Al, As, Pb, Fe e Na foram superiores aos limites máximos permitidos para o ensaio de solubilização, indicando que, de acordo com a Norma ABNT-NBR 10004, a ZM-2 é classificada como resíduo classe II A, isto é, não perigoso e não inerte.

O uso de cinza leve da Usina Termelétrica de Figueira (UTF) como matéria-prima para a síntese de zeólita ajudaria a reduzir o impacto ambiental provocado por sua disposição a céu aberto, além de provavelmente viabilizar a recuperação de alguns elementos químicos de interesse industrial.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises dos resultados obtidos, apresentam-se algumas sugestões para estudos mais amplos visando que o uso de zeólita de cinzas de carvão venha a ser considerado uma solução eficaz no tratamento de efluentes aquosos coloridos.

A literatura mostra que as concentrações de elementos tóxicos em cinzas leves de outras regiões brasileiras são muito menores do que as encontradas em Figueira. Assim, é provável que, ao se utilizar cinzas leves de outras regiões brasileiras, todos os elementos tóxicos nelas presentes seriam removidos na síntese da zeólita.

Deve-se acrescentar, como informa a literatura, que os elementos tóxicos das cinzas leves de carvão são lixiviados e, portanto não se deve utilizá-la como adsorvente para tratamento de efluentes aquosos, a não ser que esses elementos tenham sido anteriormente extraídos da cinza.

Dados da literatura mostram também que a capacidade de adsorção dos corantes sobre a zeólita é aumentada na presença de eletrólitos. Estudos de diferentes eletrólitos, em diferentes concentrações, poderão ser realizados na busca de melhorar a eficácia da zeólita como adsorvente de corantes orgânicos. Há também a possibilidade de estudos envolvendo a modificação da superfície da zeólita buscando melhorar a eficiência de remoção de corantes aniônicos.

Outras soluções regenerantes, além das testadas neste estudo, deverão ser avaliadas para possibilitar a reutilização da zeólita e a recuperação dos corantes.

Estudos toxicológicos e ecotoxicológicos deverão orientar o descarte da solução aquosa resultante do processo de adsorção dos corantes sobre a zeólita. Um estudo da composição química desta solução também é fundamental para verificar a adequação do descarte sem causar danos ao meio ambiente.

Nos casos de processo de adsorção em que não ocorra a remoção total da cor é possível estudar a combinação deste processo com outros tipos de tratamentos para que tal remoção seja alcançada, principalmente quando se tratar de corantes azóicos.

Outra sugestão de estudo é a avaliação da qualidade da solução aquosa tratada para verificar qual aplicação poderia ser sugerida para o seu reuso, em lugar de seu mero descarte em corpos d'água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEMIOĞLU, B. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 274, p. 371–379, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA — Atlas de energia elétrica do Brasil, Parte III – Fontes não-renováveis – Capítulo 9: Carvão mineral. ANEEL, 2008. Disponível em: < http://www.aneel.gov.br/visualizar_texto.cfm?idtxt=1689>. Acesso em: 20 jul. 2009.

AHMAD, A.L.; PUASAB, S.W.; ZULKALI, M.M.D. Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution. *Desalination*, v. 191, p. 153–161, 2006.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v. 48, p. 34–37, 2002.

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

AL-JLIL, S.A.; ALHARBI, O.A. Comparative study on the use of reverse osmosis and adsorption process for heavy metals removal from wastewater in Saudi Arabia. *Res. J. Environ. Sci.*, v. 4(4), p. 400–406, 2010.

ALKAN, M.; ÇELİKÇAPA, S.; ÖZKAN, D.; DOĞAN, M. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes Pigm.*, v. 65, p. 251–259, 2005.

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

AMMAR, S.; ABDELHEDI, R.; FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environ. Chem. Lett.*, v. 4, p. 229–233, 2006.

AMRHEIN, C.; HAGHIA, G.H.; KIM, T.S.; MOSHER, P.A.; GAGAJENA, R.C.; AMANTOS, T.; DE LA TORRE, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, n. 3, p. 735–742, 1996.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N.A.; RAJ, D.S.S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, v. 4, p. 245–273, 2005.

ARAFAT, H.A.; FRANZ, M.; PINTO, N.G. Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, v. 15, p. 5997–6003, 1999.

ARAÚJO, B.R.; REIS, J.O.M.; JESUS, A.M.D.; ARGUELHO, M.L.P.M.; ROMÃO, L.P.C. Remoção de corante reativo têxtil em solução aquosa por adsorção em humina. In: 32ª. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Mai. 30-Jun. 2, 2009, Fortaleza, CE. **Resumos...** Fortaleza: SBQ, 2009. 1 CD-ROM.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes e Pigmentos**. ABIQUIM, 2006a. Disponível em: < <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 11 ago. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes e Pigmentos**. ABIQUIM, 2006b. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp>. Acesso em: 11 ago. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. (NBR 12653).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10004).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado em resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10005).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para a obtenção do extrato solubilizado em resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10006).

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 276, p. 47–52, 2004.

BAERLOCHER, Ch.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H. **Atlas of zeolite framework types**. 5.ed. Amsterdam, Elsevier, 2001.

BARKA, N.; ASSABBANE, A.; NOUNAH, A.; ICHOU, Y.A. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres. **J. Hazard. Mater.**, v. 152, p. 1054–1059, 2008.

BAUMAN, R.P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda., 1972.

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. B95, p. 251–273, 2002.

BEYOND PETROLEUM. BP Statiscal review of world energy. London: BP, 2009. Disponível em: <http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2009_downloads/A_statistical_review_of_world_energy_full_report_2009.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2009.

BHATTACHARYYA, K.G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes Pigm.*, v. 65, p. 51–59, 2005.

BOLZON, L.B. *Nb₂O₅ como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina*. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Brasília.

BORMA, L.D.S.; MENDONÇA, R.G.; SOUZA, V.P.; SOARES, P.S.M. *Utilização de cinza no contexto da reabilitação de áreas de mineração de carvão*. Contribuição técnica elaborada para o V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Maio, 2003, Porto Alegre, RS. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2003-025-00.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2009.

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

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

BRITO, S.M.O.; ANDRADE, H.M.C.; SOARES, L.F.; AZEVEDO, R.P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, v. 174, p. 84–92, 2010.

BRUCH, L.W.; COLE, M.W.; ZAREMBA, E. *Physical adsorption: forces and phenomena*. New York: Oxford University Press Inc., 1997. (International Series of Monographs on Chemistry).

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

CAO, D.; SELIC, E.; HERBELL, J-D. Utilization of fly ash from coal-fired power plants in China. *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, v. 9, n. 5, p. 681-687, 2008.

CHIES, F.; SILVA, N.I.W.; ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão. Porto Alegre: J. C. Rocha e V. M. John, 2003. (Coletânea Habitare – v. 4, Utilização de resíduos na construção habitacional). Disponível em: <<http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/131.pdf>>. Acesso em: 3 ago. 2009.

CHIOU, C. T. *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

CHUDEN ELECTRIC POWER CO. *Production and sales commence for PLASH, a new plastic raw material derived from coal ash*. Nagoya: CHUBU ELETRIC POWER, 2004. Disponível em: <http://www.chuden.co.jp/english/corporate/press2004/0415_1.html>. Acesso em: 28 jul. 2009.

CHUDEN ELECTRIC POWER CO. *Hitachi's air purifier incorporating "CIRCULASH" coal ash material*. Nagoya: CHUBU ELETRIC POWER, 2005.

Disponível em:

<http://www.chuden.co.jp/english/corporate/press2005/0804_1.html>. Acesso em: 28 jul. 2009.

CINI, G. *Appunti delle lezioni di chimica*. Università di Milano. Disponível em:

<<http://www.chimdocet.it/inorganica/Figure/otto15.jpg>>. Acesso em: 22 ago. 2009.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo, SP: Moderna. 1981.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. CONAMA. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2009.

CONTESCU, C.I.; SCHWARZ, J.A. *Acid-base behavior of surfaces of porous materials*. New York, N.Y.: J. A. Schwarz e C.I. Contescu, 1999. Surface of nanoparticles and porous materials.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.*, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. *Adsorption technology and design*. Amsterdam, Elsevier Science & Technology, 1998.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 93, p. 135–224, 2001.

DAI, M. Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 198, p. 6–10, 1998.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím. Nova*, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

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

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

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAY, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, v. 150, p. 737–747, 2008.

DOCKER, A.; WATTIE, J.M.; TOPPING, M.D.; LUCZYNSKA, C.M.; NEWMAN TAYLOR, A.J.; PICKERING, C.A.C.; THOMAS, P.; GOMPERTZ, D. Clinical and immunological investigations of respiratory disease in workers using reactive dyes. *Br. J. Ind. Med.*, v. 44, p. 534-541, 1987.

DOGÄN, M.; ÖZDEMİR, Y.; ALKAN, M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigm.*, v. 75, p. 701-713, 2007.

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

DWIVEDI, S.; SRIVASTAVA, S.; MISHRA, S.; DIXIT, B.; KUMAR, A.; TRIPATHI, R.D. Screening of native plants and algae growing on fly-ash affected area near national thermal power corporation, Tanda, Uttar Pradesh, India for accumulation of toxic heavy metals. *J. Hazard. Mater.*, v. 158, p. 359-365, 2008.

EASTON, J.R. *Colour in dyehouse effluent*. Bradford, P. Cooper, 1995.

EKICI, S.; ISIKVER, Y.; SAHINER, N.; SARAYDIN, D. Adsorption of some textile dyes onto crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone). *Adsorp. Sci. Technol.*, v. 21, p. 651-659, 2003.

ELLIOT, A.D.; ZHANG, D. Controlled release zeolite fertilizers: a value added product produced from fly ash. In: WORLD COAL ASH CONFERENCE, Apr. 11-15, 2005, Lexington, Kentucky. Disponível em: <<http://www.flyash.info/2005/112ell.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2010.

FERNANDES, R. *Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa*. 2005. Mestrado (Dissertação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; VASQUEZ, T.; VALLEPU, R.; TERAÍ, T.; IKEDA, K. Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate cement. Part I: Strength and microstructural development. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 91, p. 1231-1236, 2008.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, v. 82, p. 2259-2265, 2003.

FERREIRA, O. P. *Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de Al^{+3} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

FISHER, G.L.; PRENTICE, B.A.; SILBERMAN, D.; ONDOV, J.M.; BIERMANN, A.H.; RAGAINI, R.C.; MCFARLAND, A.R. Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 12, p. 447-451, 1978.

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

FLUES, M., CAMARGO, I.M.C., SILVA, P.S.C., MAZZILLI, B.P. Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 270, n. 3, p. 597-602, 2006.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, v. 30, p. 953–971, 2004.

FRANCHI, J.G. *A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados – o exemplo de contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados*. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

FRIJTERS, C.T.M.J.; VOS, R.H.; SCHEFFER, G.; MULDER, R. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. *Water Res.*, v. 40, p. 1249–1257, 2006.

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

FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Quím. Nova*, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.

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

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

GAUNT, I.F.; KISS, I.S.; GRASSO, P.; GANGOLLI, S.D. Short-term toxicity study on indigo carmine in the pig. *Food Cosmet. Toxicol.*, v. 7, p. 17-24, 1969.

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

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

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

- GOSWAMI, D.; DAS, A.K. Preconcentration and recovery of uranium and thorium from Indian monazite sand by using a modified fly ash bed. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 258, n. 2, p. 249-254, 2003.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Quím. Nova*, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; *Zeólitos – um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *J. Hazard. Mater.*, v. 120, n. 1-3, p. 193-200, 2005.
- GUPTA, S.K.; TEWARI, A.; SRIVASTAVA, R.; MURTHY, R.C.; CHANDRA, S. Potential of *Eisenia foetida* for sustainable and efficient vermicomposting of fly ash. *Water Air Soil Pollut.*, v. 163, p. 293-302, 2005.
- HASAN, M.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Eng. J.*, v. 136, p. 164-172, 2008.
- HASSEMER, M.E.N. *Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil*. 2006. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- HELBY, W.A. Adsorption isotherms studies. *Chem. Eng.*, v. 59, p. 153-158, 1952.
- HENMI, T. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 33, p. 517-522, 1987.
- HO, Y.S. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <terezinha.de.carvalho@gmail.com> em 13 nov. 2009.
- HO, Y.S. **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <terezinha.de.carvalho@gmail.com> em 29 jul. 2009.
- HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, v. B136, p. 681-689, 2006.
- HO, Y.S.; CHIANG, T.H.; HSUEH, Y.M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as biosorbent. *Process Biochem.*, v. 40, p. 119-124, 2005.
- HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.
- HO, Y.S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Res.*, v. 37, p. 2323-2330, 2003.
- HO, Y.S.; NG, J.C.Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep. Purif. Methods*, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 76, p. 822-827, 1998a.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, v. 70, p. 115–124, 1998b.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, v. 76, part B, p. 183-191, 1998c.

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

HOOSON, J.; GAUNT, I.F.; KISS, I.S.; GRASSO, P.; BUTTERWORTH, K.R. Long-term toxicity of indigo carmine in mice. *Food Cosmet. Toxicol.*, v. 13, n. 2, p. 167-176, 1975.

HOPPE FILHO, J. *Sistemas cimento, cinza volante, cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

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

INADA, M.; TSUJIMOTO, H.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel*, v. 84, p. 1482-1486, 2005b.

INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. *Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications*. Amsterdam: Elsevier, 2006.

IYER, R.S.; SCOTT, J.A. Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resour. Conserv. Recycl.*, v. 31, p. 217-228, 2001.

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

JAYCOCK, M.J.; PARFITT, G.D. *Chemistry of interfaces*. West Sussex: Ellis Horwood Ltd, 1981.

JEFFORDS, D.L.; LANGE, P.H.; DE WOLF, W.C.; Severe hypertensive reaction to indigo carmine. *Urology*, v. IX (2), p. 180-181, 1977.

JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Resource recovery from coal fly ash waste: an overview study. *J. Ceram. Soc. Jpn.* v. 116, n. 2, p. 167–175, 2008.

JOSHI, M.; PURWAR, R. Developments in new processes for colour removal from effluent. *Rev. Prog. Color.*, v. 34, p. 58-71, 2004.

KARAGOZOGLU, B.; TASDEMIR, M.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, v. 147, p. 297–306, 2007.

KASGÖZ, H. New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions. *Polym. Bull.*, 56, p. 517–528, 2006.

KHAJAVI, S.; KAPTEIJN, F.; JANSEN, J.C. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: new candidate for activated water permeation. *J. Membr. Sci.*, v. 299, p. 63-72, 2007.

KAYALI, O.; HAQUE, M.N.; ZHU, B. Some characteristics of high strength fiber reinforced lightweight aggregate concrete. *Cem. Concr. Compos.*, v. 25, p. 207-213, 2003.

KIMURA, I.Y.; SANTOS, J.D.S. Adsorção de corantes reativos vinilsulfona pela quitosana reticulada: cinética e equilíbrio. In: 29ª. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Mai. 19-22, 2006, Águas de Lindóia, SP. *Resumos... Águas de Lindóia*: SBQ, 2006. 1 CD-ROM.

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

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polím.: Ciência Tecnol.*, jul/set, p. 51-57, 1999.

KLYOSOV, A.A. *Wood-plastic composites*. John Wiley & Sons, 2007. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=KmuK4w_D7UUC&pg=PA148&lpg=PA148&dq=%22fly+ash%22+produced+in+the+world&source=bl&ots=Cy5U_10upw&sig=auFTnniA_y7edbkUbNZVrvZWhOY&hl=pt-BR&ei=cPl1Ssm-IYOGtgfmkNmWCQ&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=4#v=onepage&q=&f=false>. Acesso em: 2 ago. 2009.

KNÖZINGER, H.; HUBER, S. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 94, n. 15, p. 2047-2059, 1998.

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

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

LAKSHMI, U.R.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; LATAYE, D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo carmine dye. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 710–720, 2009.

LAMPERT, A.D.C. *Estudo da adsorção dos corantes azul de metileno e indigotina sobre a crisotila ativada*. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

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

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

LEIVA, C.; VILCHES, L.F.; PEREIRA, C.F.; QUEROL, X.; VALE, J. Use of zeolitised fly ashes in fire resistance plates. In: THE WORLD OF COAL ASH CONFERENCE, May 7-10, 2007, Covington, Kentucky. Disponível em: <http://www.worldofcoalah.org/2007/ashpdf/133leiva.pdf>>. Acesso em: 5 ago. 2009.

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

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. *Powder surface area and porosity*. 3. ed. Padstow, Kluwer T J Press Ltd., 1998 (reimpresso). Disponível em: <http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=3qK1czSv0iYC&oi=fnd&pg=PR11&dq=lowell+shields+chemisorption&ots=ZCx3aOxFCw&sig=d8MwfGl4NXfB8g7jodr5rFk1i0c#v=onepage&q=chemisorption&f=false>>. Acesso em: 30 ago. 2009.

LUZ, A.B. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro, CETEM - Série Tecnologia Mineral, 1994. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em: 2 ago. 2009.

MAIA, A.A.B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R.F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, p. 319–324, 2007.

MALACHOVÁ, K.; PAVLÍCKOVÁ, Z.; NOVOTNÝ, C.; SVOBODOVÁ, K.; LEDNICKÁ, D.; MUSIKOVÁ, E. Reduction in the mutagenicity of synthetic dyes by successive treatment with activated sludge and the ligninolytic fungus, *Irpex lacteus*. *Environ. Mol. Mutagen.*, v. 47, p. 533–540, 2006.

- MALHOTRA, V.M.; VALIMBE, P.S.; WRIGHT, M.A. Effects of fly ash and bottom ash on the frictional behavior of composites. *Fuel*, v. 81, p. 235-244, 2002.
- MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; KUMAR, G.V.A.; MISHRA, I.M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf. A*, v. 278, p. 175–187, 2006a.
- MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K. Removal of orange-G and methyl violet by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes Pigm.* v. 69, p. 210-223, 2006b.
- MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K.; MISHRA, I.M. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, v. 61, p. 492–501, 2005.
- MANZ, O.E. Worldwide production of coal ash and utilization in concrete and other products. *Fuel*, v. 76, n. 8, p. 691-696, 1997.
- MARCUCCI, M.; NOSENZO, G.; CAPANELLI, G.; CIABATTI, I.; CORRIERI, D.; CIARDELLI, G. Treatment and reuse of textile wastewaters based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, v. 138, p. 75–82, 2001.
- MARTINS, J.L. *Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura*. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Units operations of chemical engineering*. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993.
- MCCASH, E.M. *Surface chemistry*. Great Britain: Oxford University Press, 2004.
- MCKAY, G.; RAMPRASAD, G.; MOWLI, P. Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.*, v. 21, n. 3, p. 375–377, 1987.
- MCKAY, G. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: equilibrium and batch contact-time studies. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 32, p. 759–772, 1982.
- MEHTA, P. K. Coal fly ash – the most powerful tool for sustainability of the concrete industry. Ash at work – applications, science and sustainability of coal ash. 2008. Disponível em: <http://www.aaaa-usa.org/associations/8003/files/Coal_Fly_Ash-The_Most_Powerful_Tool.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2009.
- MERCK INDEX, THE. *An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. 10. ed. New Jersey: Merck & Co. Inc., 1983.
- MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A.E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Res.*, v. 35, p. 3357–3366, 2001.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Resenha Energética Brasileira - exercício de 2008 (preliminar)*. 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/ben/arquivos/resenha_2008/Resenha_energetica_-_2008-V2_-_16-04-09.pdf Acesso em: 21 jul. 2009.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. Utilization of hen feathers for the adsorption of indigo carmine from simulated effluents. *J. Environ. Prot. Sci.*, v. 1, p. 92-100, 2007.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from waste water through adsorption. *J. Hazard. Mater.*, v. B 137, p. 591-602, 2006.

MIYAKE, M.; KIMURA, Y.; OHASHI, T.; MATSUDA, M. Preparation of activated carbon-zeolite composite materials from coal fly ash. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 112, p. 170-177, 2008.

MOHAMED, M. M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 272, p. 28-34, 2004.

MONTE, M.B.M; RESENDE, N.G.A.M. *Zeólitas naturais*. Rio de Janeiro: CETEM, 2005, cap. 33. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-144-00.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2009

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *J. Cleaner Prod.*, v. 12, p. 585-601, 2004.

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

MORI, M.N., EIRAS, R.F. *Introdução à espectroscopia de absorção na região do infravermelho*. Dow Química S.A., 1992.

MURAI, Y.; SATO, M.; KAWASHIMA, T. *Técnicas de análise instrumental aplicadas à química inorgânica*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, 1977.

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

NOROOZI, B.; SORIAL, G.A.; BAHRAMI, H.; ARAMI, M. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent – silkworm pupa. *J. Hazard. Mater.*, v. B139, p. 167-174, 2007.

NOVOTNÝ, Č.; DIAS, N.; KAPANEN, A.; MALACHOVÁ, K.; VÁNDROVCOVÁ, M.; ITÄVAARA, M.; LIMA, N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*, v. 63, p. 1436-1442, 2006.

O'CONNOR, R. *Fundamentos de química*. São Paulo: Harper & Row do Brasil Ltda., 1977.

OFOMAJA, A.E.; HO, Y.S. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. *Dyes Pigm.*, v. 74, p. 60–66, 2007.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, v. 27, n.6, p. 555-564, 2004.

O'MAHONY, T.; GUIBAL, E.; TOBIN, J.M. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb. Technol.*, v. 31, p. 456–463, 2002.

ONG, S.T.; LEE, C.K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour. Technol.*, v. 98, p. 2792–2799, 2007.

ORTIZ, N. *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em solução aquosa*. 2000. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

OTERO, M., ROZADA, F., CALVO, L.F., GARCÍA, A.I., MORÁN, A. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes Pigm.*, v. 57, p. 55-65, 2003.

OTHMAN, I., MOHAMED, R.M., IBRAHEM, F.M. Study of photocatalytic oxidation of índigo carmine dye on Mn-supported TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 189, p. 80–85, 2007.

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

ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Biores. Technol.*, v. 96, p. 791-795, 2005

PANAGAPKO, D. *Cement*. Canadian Minerals Yearbook, 2004. Disponível em: <<http://www.nrcan-rncan.gc.ca/mms-smm/busi-indu/cmy-amc/content/2004/17.pdf>>. Acesso em: 2 ago 2009.

PAPROCKI, A. *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PAPROCKI, A.; CARDOSO, A. M.; LIGABUE, R. A.; AZEVEDO, A. M. N.; VILLWOCK, J. A.; PIRES, M. Caracterização de cinzas leves oriundas da combustão de carvão pulverizado visando sua aplicação na síntese de zeólitas. In: *XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS*, Nov. 24-28, 2008, Porto de Galinhas, PE.

PARIDA, S.K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Adsorption of organic molecules on sílica surface. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 121, p. 77–110, 2006.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *Int. J. Coal Geol.*, v 60, p. 57-72, 2004.

POLIC, P.S.; ILIC, M.R.; POPOVIC, A.R. *Environmental impact assessment of lignite fly ash and its utilization products as recycled hazardous wastes on surface and ground water quality*. Berlin, 2005, n. 5, pt. F, v. 2: Springer-Verlag. The handbook of environmental chemistry.

POOTS, V.J.P.; MCKAY, G.; HZALY, J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents – I Peat. *Water Res.*, v. 10, p. 1061–1066, 1976.

PRADO, A.G.S.; TORRES, J.D.; FARIA, E.A.; DIAS, S.C.L. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 277, p. 43–47, 2004.

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

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

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, 1997.

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.

RAMYA, M.; ANUSHA, B.; KALAVATHY, S. Decolorization and biodegradation of indigo carmine by a textile soil isolate *Paenibacillus larvae*. *Biodegradation*. v. 19, p. 283–291, 2008.

RATH, P.; PANDA, U.C.; BHATTA, D.; SAHU, K.C. Use of sequential leaching, mineralogy, morphology and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediments - a case study: Brahmani and Nandira Rivers, India. *J. Hazard. Mater.*, v. 163, p. 632–644, 2009.

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

ROSA, S.; LARANJEIRA, M.C.M.; RIELA, H.G.; FÁVERE, V.T. Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, v. 155, p. 253–260, 2008.

ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; RUIZ, V.S.O.; MACEDO, T.R.; AIROLDI, C. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 336, p. 398–405, 2009.

- RUTHVEN, D.M. *Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids*. Berlin: Springer, 2008. v. 7. Molecular sieves, science and technology – adsorption and diffusion.
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol.* v. 118, p. 256–269, 2002.
- SAUER, T. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SCHWANKE, R.O. *Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas e por métodos cromatográficos*. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SHARMA, A.; BHATTACHARYA, K. G. Utilization of biosorbent based on *Azadirachta indica* (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. *Indian J. Chem. Technol.* v. 12, p. 285-295, 2005.
- SHUKLA, A.; ZHANG, Y. H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L.; SHUKLA, S. S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater.*, v. 95, p. 137-152, 2002.
- SIGMA-ALDRICH. *Material safety data sheet - reactive orange 16*, número do produto: 306509. 2004. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=306509|SIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC#testwww.sigma-aldrich.com>. Acesso em: 17 dez. 2009.
- SILVA, M.A.C. *Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado*. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- SILVA, N.I.W.; CALARGE, L.M.; CHIES, F.; MALLMANN, J.E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, v. 45, n. 296, 1999. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131999000600004>. Acesso em: 16 jul. 2009.
- SINGH, S.; RAI, B.N.; RAI, L.C. Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system. *Process Biochem.*, v. 36, n. 12, p. 1205–1213, 2001.
- SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Manage.*, v. 21, p. 105–110, 2001.
- SOARES, J.L. *Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. 1998. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SOUZA, C.L., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se ferro metálico. *Eng. Sanit. Ambient.*, vol. II, n. 1, jan/mar, p. 16–20, 2006.

SOUZA, V.P.; NASCIMENTO, M.; COELHO, C.F. Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir do tratamento alcalino hidrotérmico de cinza de carvão. In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Nov. 20-24, 2005, Natal, RN. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-111-00.pdf>>. Acesso em: 6 ago. 2009.

SUZUKI, M. *Adsorption engineering*. Tokyo e Amsterdam: Kodansha Ltd. e Elsevier Science Publishers B.V., 1990.

TANAKA, H.; MATSUMURA, S.; HINO, R. Formation process of Na-X zeolites from coal fly ash. *J. Mater. Sci.*, v. 39, p. 1677–1682, 2004.

TOR, A.; CENGELÖGLÜ, Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto activated red mud. *J. Hazard. Mat.*, v. B138, p. 409–415, 2006.

UGURLU, M.; GURSES, A.; YALCIN, M.; DOGAR, C. Removal of phenolic and lignin compounds from bleached kraft mill effluent by fly ash and sepiolite. *Adsorption*, v. 11, p. 87-97, 2005.

UMBUZEIRO, G.A.; FREEMAN, H.S.; WARREN, S.H.; OLIVEIRA, D.P.; TERAOKA, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L.D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, v. 60, p. 55-64, 2005.

UMBUZEIRO, G.A.; ROUBICEK, D.A.; RECH, C.M.; SATO, M.I.Z.; CLAXTON, L.D. Investigating the sources of the mutagenic activity found in a river using the *Salmonella* assay and different water extraction procedures. *Chemosphere*, v. 54, p. 1589-1597, 2004.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 286, p. 90–100, 2005.

VAGHETTI, J.C.P. *Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos*. 2009. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VAGHETTI, M.A.O. *Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland*. 1999. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERMANN, J.M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *J. Catal.*, v. 201, p. 46-59, 2001.

VEIGA, L.B.E.; VEIGA, M.M. A simbiose industrial na reutilização dos resíduos sólidos. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, III-177, 2005, Campo Grande, MS. *Anais...* Campo Grande, 2005. 1 CD-ROM.

VETEC QUÍMICA FINA. *Ficha de informações de segurança de produtos químicos – índigo carmin*, n. 0000873. 2008. Disponível em: <<http://www.vetecquimica.com.br/home/detalhes/1560/fispq>>. Acesso em: 17 dez. 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; WON, S.W.; YUN-SANG, Y. Treatment of complex remazol dye effluent using sawdust- and coal-based activated carbons. *J. Hazard. Mater.*, v. 167, p. 790–796, 2009.

VOLESKY, B. *Evaluation biosorption performance*. 2004. cap. 6. Sorption and biosorption. Disponível em <<http://biosorption.mcgill.ca/>>. Acesso em: 30 dez. 2009.

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

WEBER, W.J. *Physicochemical processes for water quality control*. 2 ed. New York: Wiley-Interscience, 1972.

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

WON, S.W.; CHOI, S.B.; YUN, Y-S. Performance and mechanism in binding of reactive orange 16 to various types of sludge. *Biochem. Eng. J.*, v. 28, p. 208-214, 2006.

WOOLARD, C.D.; STRONG, J.; ERASMUS, C.R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. *Appl. Geochem.*, v. 17, p. 1159–1164, 2002.

WORLD COAL INSTITUTE. *Le charbon comme ressource - une vue d' ensemble du charbon*. Disponível em: <[http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/coal_resource_overview_coal_french\(03_06_2009\).pdf](http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/coal_resource_overview_coal_french(03_06_2009).pdf)>. Acesso em: 2 ago. 2009

WORLD ENERGY COUNCIL. *Desenvolvimento Energético Global Sustentável: O Caso do Carvão*, 2004. Disponível em: <http://www.worldenergy.org/documents/carvo_desenvolvimento_energético.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2009.

WU, D.; HU, Z.; WANG, X.; HE, S.; WONG, H. Use of zeolitized coal fly ash in the simultaneous removal of ammonium and phosphate from aqueous solution. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, v. 1, n. 2, p. 213-220, 2007.

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

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.

ZHOU, H.M.; LUO, Y.; YU, J.G.; QIAO, X.C. Feasibility of recovery alumina from coal fly ash. In: WORLD COAL ASH CONFERENCE, May 4-7, 2009, Lexington, Kentucky. Disponível em: <<http://www.worldofcoalah.org/2009/ashpdf/a013-qiao2009.pdf>>. Acesso em: 5 ago. 2009.

ZOLLINGER, H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 3 ed. Zurich: Wiley, 2003.