AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAL ZEOLÍTICO DE CINZAS DE CARVÃO
ORGANOMODIFICADO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMEDIAÇÃO DE
ÁGUA CONTAMINADA POR RODAMINA B E AZUL DIRETO 71**

Raquel Reis Alcântara

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

**São Paulo
2016**

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAL ZEOLÍTICO DE CINZAS DE CARVÃO
ORGANOMODIFICADO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMEDIAÇÃO DE
ÁGUA CONTAMINADA POR RODAMINA B E AZUL DIRETO 71**

Raquel Reis Alcântara

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus por todas as bênçãos proporcionadas em minha vida. Ao amor da minha vida, meu marido Douglas, por todo amor, dedicação, carinho, paciência. Aos meus pais Roberto (in memoriam) e Célia, exemplos de vida, por sempre me incentivar e apoiar em minhas escolhas e por todo amor e carinho. Aos meus irmãos Simone, Bruno e Anacélia, meus sobrinhos Marcus Vinícius e Paulo Henrique, meus cunhados Adilson e Morghana por todo incentivo, paciência e amor.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu marido, Douglas Borges Domingos, por todo amor, por ter acreditado em minha dedicação a este trabalho, pelo incentivo, carinho, paciência, força, motivação e confiança.

À minha mãe, minha fortaleza, Célia Maria Reis Alcântara, pela confiança, incentivo, amor e carinho dedicados a mim ao longo dessa caminhada. Ao meu pai, minha base, Roberto Corcínio de Alcântara, que hoje não está mais em vida, mas foi e sempre será meu orgulho, orientador, motivador, que estaria presente neste dia com muita alegria e orgulho, quantas saudades.

Às minhas irmãs Simone e Anacélia, e meu irmão Bruno, por acreditaram em meus ideais e sempre me deram o amor e o apoio necessários para correr atrás dos meus objetivos, como esta conquista. Aos meus sobrinhos Marcus Vinícius e Paulo Henrique, por todo amor, carinho e breves aulas de inglês. Aos meus cunhados Adilson, Morghana, Gabriel, Kamila e Débora, e ao meu sogro Joaquim por todo carinho e incentivo.

À Dra. Denise Alves Fungaro por todo conhecimento transmitido, pela orientação com muita amizade, carinho, paciência e dedicação. Além dos ensinamentos que me fizeram amadurecer muito nesta etapa de minha vida. Não há palavras para descrever minha gratidão a você. Obrigada por esta oportunidade na minha vida que não seria possível sem o seu apoio!

À banca examinadora composta pela Dra. Adalgiza Fornaro e Dr. Rafael Vicente de Pádua Ferreira.

Ao Dr. Rafael Oliveira Rondon Muniz pelos ensinamentos das análises não lineares das isotermas. Às pessoas que ajudaram com toda a caracterização dos materiais: Dra. Maria Cláudia Franca da Cunha Felinto e Dr. Estevam Vitorio Spinacé, pelo auxílio na realização das análises de difração de raios-X, Dr. Marcos Scapin pela realização das análises de fluorescência de raios-X, Felipe Ferrufino pela realização das análises de massa específica, Dra. Sandra Maria Cunha e Dra. Ivana Conte Cosentino por realizarem as análises de espectrometria de infravermelho e de área superficial, a Flávia Rodrigues de Oliveira Silva por realizar as análises de microscopia de varredura, Dra. Marycel Contrim e Sabine Guilhen pelas análises de ICP, e Marcos Goes por conceder a realização dos ensaios do estudo de planejamento fatorial experimental.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelo espaço cedido a todo material que pude utilizar. À Comissão de Pós-Graduação pelos cursos realizados. Ao Centro de Química e Meio Ambiente e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por toda a infraestrutura oferecida para a realização desse trabalho, assim como seus funcionários.

À Usina Termelétrica de Presidente Médici pelo fornecimento das amostras de cinzas de carvão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa financeiro.

Aos amigos do CQMA, Juliana Ikebe, Martinha Maekawa, Gisele Adame, Eugênia Andre, Érika Molina, Camila Tanzillo, Cintia Costa, Neuza, Cleide, Dona Venina, Elias Santana, Dra. Nilce Ortiz, Elaine Jardim, Iara, Helena, Chistina Forbicini companheirismo, incentivo, amizade e constante apoio.

Às amigas Tharcila Bertolini e Carina Pitwak. Ao grupo de pesquisa Sabine Guilhen, Juliana Izidoro, Kátia Silva, Felipe Campello, Caio Miranda, Lucas Grosche, Carlos Rossatti, Cinthia Salussolia, Patrícia Cunico, Suzi Rovani e Davi pelos momentos de descontração, aprendizagem, almoços, desabafos, conhecimento compartilhado e amizade.

Às amigas Aline Rocha, Claudiane Sousa, Laís Valeriano, Cléia Silva, Raquel Brasil, Lubianka Russo, Priscila Soares, Fernanda Valbuza, Carolina Sousa, Lívia Alcântara, Lílian Alcântara, Juliana Cruz Lopes pelos momentos de companheirismo e apoio.

E finalmente a todos os amigos e familiares que mesmo não citados, mas carinhosamente lembrados, colaboraram para a execução deste trabalho.

*“A Tua palavra é lâmpada que ilumina os meus passos e luz que
clareia o meu caminho”.
(Salmos 119:105)*

*“Todo profundo pesquisador da natureza deve conceber uma espécie
de sentimento religioso. No universo, incompreensível como é, manifesta-se uma
inteligência superior e ilimitada”.*

(Albert Einstein)

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAL ZEOLÍTICO DE CINZAS DE CARVÃO ORGANOMODIFICADO E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA POR RODAMINA B E AZUL DIRETO 71

Raquel Reis Alcântara

RESUMO

A síntese de zeólitas a partir de cinzas leves e pesadas de carvão mineral foi realizada por tratamento hidrotérmico alcalino, as quais foram nomeadas ZCL e ZCP, respectivamente. As zeólitas organomodificadas ZML e ZMP foram obtidas a partir da modificação superficial de ZCL e ZCP, respectivamente, utilizando o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. A partir das soluções remanescentes geradas na síntese de ZCL e ZCP foi possível sintetizar duas novas zeólitas. As características físico-químicas dos nanomateriais zeolíticos sintetizados, bem como de suas respectivas matérias primas, tais como: capacidade de troca catiônica, massa específica, área específica, composição química, mineralógica e morfológica, entre outras, foram determinadas. Os adsorventes ZML e ZMP foram utilizados na remoção dos corantes Azul Direto 71 (DB71) e Rodamina B (RB) de soluções aquosas em sistema de batelada. Desta forma, quatro sistemas DB71/ZML, RB/ZML, DB71/ZMP e RB/ZMP foram investigados. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados aos dados experimentais para o estudo da cinética de adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção de todos os sistemas corante/zeólita organomodificada. O equilíbrio da adsorção foi analisado a partir de quatro modelos de isoterma, sendo eles: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os resultados mostram que os modelos de Freundlich e Langmuir melhor descreveram os dados experimentais dos sistemas DB71/ZML e DB71/ZMP, respectivamente. Para os sistemas com RB, o modelo de D-R foi o que melhor se ajustou para ambos adsorventes ZML e ZMP. O

planejamento fatorial 2^4 foi aplicado para a análise dos seguintes fatores que influenciam o processo de adsorção: concentração inicial do corante (C_0), pH, dose de adsorvente (M) e temperatura (T). De acordo com as condições estudadas concluiu-se, com o intervalo de confiança igual a 95%, que para o sistema DB71/ZML, os fatores e suas interações que mais influenciam foram C_0 , M, pH, $pH \cdot M$, $pH \cdot C_0$, $M \cdot C_0$, $pH \cdot M \cdot C_0$, nessa ordem. No sistema DB71/ZMP, a ordem de influência foi: M, C_0 , pH, $pH \cdot M$, $pH \cdot C_0$, $M \cdot C_0$, $pH \cdot M \cdot C_0$. Para os sistemas RB/ZML e RB/ZMP, os resultados foram: M, C_0 , $M \cdot C_0$, pH, $pH \cdot M$ e M, C_0 , $M \cdot C_0$, respectivamente. O equilíbrio de adsorção foi atingido em cerca de 40 min para todas as amostras. As porcentagens de remoção do DB71 estavam na faixa de 50 – 80% e 20 – 50% para ZML e ZMP, respectivamente. A faixa de porcentagens de remoção do RB variou entre 60 – 80% e 30 – 50% para ZML e ZMP, respectivamente.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF ORGANO-
MODIFIED ZEOLITIC NANOMATERIAL FROM COAL ASH AND
APPLICATION AS ADSORBENT ON REMEDIATION OF
CONTAMINATED WATER BY RHODAMINE B AND DIRECT BLUE**

71

Raquel Reis Alcântara

ABSTRACT

The synthesis of zeolites from mineral coal fly and bottom ash was performed by alkaline hydrothermal treatment, which were named ZFA and ZBA, respectively. Organo-modified zeolites, SMZF and SMZB, were obtained from surface modification of ZFA and ZBA, respectively, using the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide. From the remaining solutions generated in ZFA and ZBA synthesis it was possible to synthesize two new zeolites. The physicochemical characteristics of the synthesized nanomaterials zeolite as well as their respective raw materials, such as cation exchange capacity, density, specific area, chemical composition, mineralogical and morphological, among others, were determined. The adsorbents SMZF and SMZB were used to remove the dyes, Direct Blue 71 (DB71) and Rhodamine B (RB) from aqueous solutions in batch system. Thus, four systems DB71/SMZF, RB/SMZF, DB71/SMZB, RB/SMZB were investigated. The models of pseudo-first order and pseudo-second order were applied to the experimental data for the study of the adsorption kinetics. The model of pseudo-second order was the one that best described the adsorption of all dye/organomodified-zeolites systems. The equilibrium adsorption was analyzed from four models isotherm, namely: Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R). The results show that the model Freundlich and Langmuir best described the experimental data systems DB71/SMZF and DB71/SMZB, respectively. For systems with RB, the model D-R was the best fit for both adsorbents (SMZF and SMZB). The factorial design 2^4 was applied to the analysis of the following factors influencing the adsorption process: initial

concentration of dye (C_0), pH, amount of adsorbent (M) and temperature (T). Under the conditions studied it concludes with the confidence interval of 95%, which for the DB71/SMZF system, the factors and their interactions that influence more were C_0 , M, pH, $pH \cdot M$, $pH \cdot C_0$, $M \cdot C_0$, $pH \cdot M \cdot C_0$, in that order. In DB71/SMZB system, the order of influence was: M, C_0 , pH, $pH \cdot M$, $pH \cdot C_0$, $M \cdot C_0$, $pH \cdot M \cdot C_0$. For RB/SMZF and RB/SMZB systems, the results were: M, C_0 , $M \cdot C_0$, pH, $pH \cdot M$ and M, C_0 , $M \cdot C_0$, respectively. The adsorption equilibrium was attained in about 40 min for all samples. The DB71 removal percentages were in the range of 50 – 80% and 20 – 50% for ZML and ZMP, respectively. The range of RB removal percentages varied between 60 – 80% and 30 – 50% for ZML and ZMP, respectively.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1	Poluição das águas	4
3.2	Corantes	5
3.2.1	Azul Direto 71	8
3.2.2	Rodamina B	11
3.3	Efluentes contendo corantes	14
3.3.1	Métodos de tratamento de efluentes	16
3.4	Adsorção	18
3.4.1	Zeólitas	19
3.4.2	Zeólitas modificadas por surfactante	22
3.5	Cinzas de carvão mineral	25
3.5.1	Usinas Termelétricas no Brasil	26
3.5.1.1	Usina Termelétrica Presidente Médici	27
3.6	Estudo da adsorção	29
3.6.1	Estudo cinético da adsorção	29
3.6.1.1	Modelos cinéticos	31
3.6.2	Estudo isotérmico da adsorção	33
3.6.2.1	Modelos isotérmicos	35
3.7	Estimativas de erros	37
3.8	Planejamento experimental	38
3.8.1	Planejamento fatorial 2^k	40
3.8.2	Análise de variância (ANOVA)	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Materiais e reagentes	45
4.1.1	Amostras de cinzas de carvão	45
4.2	Sínteses de zeólitas	46
4.2.1	Zeólitas a partir de cinzas de carvão	47
4.2.2	Zeólitas modificadas por surfactante	47
4.2.3	Zeólitas a partir da solução remanescente	47
4.3	Caracterização dos materiais	49
4.3.1	Massa específica	49
4.3.2	Área específica	49
4.3.3	Difração de raios-X (DRX)	50
4.3.4	Fluorescência de raios-X (FRX)	50
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.3.6	Espectroscopia no infravermelho (IV)	51
4.3.7	Determinação do pH e condutividade	52
4.3.8	Grau de hidrofobicidade	53
4.3.9	Capacidade de troca catiônica (CTC) e Capacidade de troca catiônica externa (CTCE)	53
4.3.10	Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	54
4.3.11	Umidade e perda por calcinação	54

4.4	Estudo da adsorção de corante.....	55
4.5	Planejamento fatorial 2 ⁴	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	Testes preliminares.....	59
5.1.1	Espectro de varredura dos corantes.....	59
5.1.2	Curva de calibração dos corantes.....	60
5.1.3	Estabilidade dos corantes.....	62
5.1.4	Escolha do melhor adsorvente.....	66
5.1.5	Rendimento da síntese dos adsorventes.....	69
5.2	Caracterização dos materiais.....	69
5.2.1	Propriedades mineralógicas.....	69
5.2.2	Propriedades químicas.....	74
5.2.3	Distribuição granulométrica.....	76
5.2.4	Espectroscopia do infravermelho.....	79
5.2.5	Propriedades físico-químicas.....	83
5.2.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	88
5.3	Estudo da adsorção.....	92
5.3.1	Cinética da adsorção.....	92
5.3.1.1	Modelagem cinética.....	96
5.3.2	Isoterma da adsorção	102
5.3.2.1	Modelagem isotérmica.....	107
5.3.2.2	Estimativas de erros.....	110
5.3.2.3	Estudo comparativo da capacidade de adsorção máxima com a literatura.....	113
5.3.3	Mecanismo da adsorção.....	117
5.4	Estudos sobre a solução remanescente gerada na síntese de zeólita de cinzas de carvão.....	117
5.4.1	Estudos sobre a solução de descarte gerada no processo de síntese de zeólita a partir de solução remanescente.....	122
5.5	Planejamento fatorial 2 ⁴	124
6	CONCLUSÕES	139
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Características gerais do corante Azul Direto 71.....	9
TABELA 2 -	Características gerais do corante Rodamina B.....	12
TABELA 3 -	Centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil.....	27
TABELA 4 -	Equações dos modelos cinéticos: Pseudo-primeira ordem (PPO) e Pseudo-segunda ordem (PSO).....	32
TABELA 5 -	Equações não lineares e lineares dos modelos isotérmicos.....	35
TABELA 6 -	Equações das estimativas de desvio.....	37
TABELA 7 -	Matriz de planejamento fatorial de dois níveis.....	40
TABELA 8 -	Atribuições de infravermelho (IV) comum para todas as zeólitas.....	52
TABELA 9 -	Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental para DB71 e RB.....	56
TABELA 10 -	Matriz de planejamento fatorial.....	57
TABELA 11 -	Escolha de melhor adsorvente entre as cinzas leves e pesadas de carvão e suas fases A, B e C.....	67
TABELA 12 -	Rendimentos das zeólitas modificadas sintetizadas.....	69
TABELA 13 -	Padrões de DRX e fórmulas químicas das principais fases cristalinas encontradas nas amostras de CL, CP, ZCL, ZCP, ZML e ZMP.....	74
TABELA 14 -	Composição química dos adsorventes a partir das cinzas leves de carvão.....	75
TABELA 15 -	Composição química dos adsorventes a partir das cinzas pesadas de carvão.....	75
TABELA 16 -	Análise da distribuição granulométrica das partículas para as cinzas leves e pesadas de carvão.....	78
TABELA 17 -	Atribuições das bandas do espectro IV das cinzas, zeólitas não modificadas e modificadas por surfactante.....	82
TABELA 18 -	Propriedades físico-químicas das cinzas leves e pesadas de carvão e de suas respectivas zeólitas não modificada e modificada.....	84
TABELA 19 -	Remoção do DB71 e RB sobre ZML no tempo de equilíbrio.....	95
TABELA 20 -	Remoção do DB71 e RB sobre ZMP no tempo de equilíbrio.....	95
TABELA 21 -	Parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZML.....	101
TABELA 22 -	Parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZMP.....	101
TABELA 23 -	Remoção e desvio padrão dos sistemas estudados.....	107
TABELA 24 -	Parâmetros das isotermas lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R do DB71 nos adsorventes ZML e ZMP.....	108

TABELA 25 -	Parâmetros das isotermas lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R do RB nos adsorventes ZML e ZMP.....	108
TABELA 26 -	Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para DB71 sobre ZML.....	112
TABELA 27 -	Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para DB71 sobre ZMP.....	112
TABELA 28 -	Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para RB sobre ZML.....	112
TABELA 29 -	Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para RB sobre ZMP.....	113
TABELA 30 -	Comparação da capacidade de adsorção máxima do DB71 em vários adsorventes.....	114
TABELA 31 -	Comparação da capacidade de adsorção máxima do RB em vários adsorventes.....	115
TABELA 32 -	Concentrações de Si^{4+} e Al^{3+} presentes na solução remanescente das cinzas leve (SRL) e pesada (SRP).....	118
TABELA 33 -	Quantidades de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente em função do tempo de aquecimento.....	121
TABELA 34 -	Resultados da análise das soluções de descarte SDL e SDP em mg L^{-1}	123
TABELA 35 -	Capacidade de adsorção em mg g^{-1} dos sistemas corante/adsorvente.....	125
TABELA 36 -	Parâmetros estatísticos para o planejamento 2^4 do sistema DB71/ZML.....	126
TABELA 37 -	Parâmetros estatísticos para o planejamento 2^4 do sistema DB71/ZMP.....	126
TABELA 38 -	Parâmetros estatísticos para o planejamento 2^4 do sistema RB/ZML.....	127
TABELA 39 -	Parâmetros estatísticos para o planejamento 2^4 do sistema RB/ZMP.....	127
TABELA 40 -	Análise de variância do sistema DB71/ZML.....	136
TABELA 41 -	Análise de variância do sistema DB71/ZMP.....	136
TABELA 42 -	Análise de variância do sistema RB/ZML.....	137
TABELA 43 -	Análise de variância do sistema RB/ZMP.....	137

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Imagens de rios coloridos por descarte de efluentes contendo corantes.....	4
FIGURA 2 -	Grupos formadores da molécula de corantes.....	6
FIGURA 3 -	Estrutura molecular do corante Azul Direto 71.....	9
FIGURA 4 -	Subgrupos dos corantes xantenos.....	11
FIGURA 5 -	Estrutura molecular do corante Rodamina B.....	12
FIGURA 6 -	Esquema do mecanismo de reação para a conversão hidrotérmica de cinza em zeólita.....	21
FIGURA 7 -	Estrutura química do brometo hexadeciltrimetilamônio.....	23
FIGURA 8 -	Adsorção de surfactante na superfície da zeólita como: (a) monocamada; (b) bicamada incompleta; (c) bicamada completa onde os ânions monovalentes (brometo) contrabalanceiam a carga positiva dos grupos “cabeça” que apontam para fora.....	24
FIGURA 9 -	Cinzas de carvão: cinzas leves (A) e cinzas pesadas (B)...	25
FIGURA 10 -	Vista da Usina Termelétrica Presidente Médici.....	28
FIGURA 11 -	Torre de resfriamento da UTPM.....	28
FIGURA 12 -	Gráfico teórico da cinética de adsorção de uma determinada espécie química sobre a superfície de um material sólido.....	30
FIGURA 13 -	Classificação das isotermas segundo Giles et al. (1960)....	34
FIGURA 14 -	Desenho esquemático de todas as sínteses de zeólitas realizadas.....	46
FIGURA 15 -	Espectro de absorção na região do visível do DB71 e RB..	60
FIGURA 16 -	Curva de calibração para os corantes DB71 e RB.....	61
FIGURA 17 -	Variação da absorbância e do pH dos corantes DB71 e RB em função do tempo (λ_{max} = 587 nm para DB71 e 554 nm para RB).....	63
FIGURA 18 -	Espectros de varredura da solução de DB71 em diferentes pHs.....	64
FIGURA 19 -	Espectros de varredura da solução de RB em diferentes pHs.....	65
FIGURA 20 -	Amostras de solução aquosa do corante DB71 em pH 5 (esq.) e pH 2 (dir.).....	66
FIGURA 21 -	Difratograma de raios-X das CL (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX).....	70
FIGURA 22 -	Difratograma de raios-X da ZCL (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX).....	71
FIGURA 23 -	Difratograma de raios-X da ZML (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX).....	71

FIGURA 24 -	Difratograma de raios-X das CP (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX).....	72
FIGURA 25 -	Difratograma de raios-X da ZCP (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX).....	72
FIGURA 26 -	Difratograma de raios-X da ZMP (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX).....	73
FIGURA 27 -	Curva de distribuição granulométrica da CL.....	77
FIGURA 28 -	Curva de distribuição granulométrica da CP.....	77
FIGURA 29 -	Espectro de infravermelho das CL.....	79
FIGURA 30 -	Espectro de infravermelho da ZCL.....	80
FIGURA 31 -	Espectro de infravermelho da ZML.....	80
FIGURA 32 -	Espectro de infravermelho das CP.....	81
FIGURA 33 -	Espectro de infravermelho da ZCP.....	81
FIGURA 34 -	Espectro de infravermelho da ZMP.....	82
FIGURA 35 -	Micrografia da amostra de CL.....	88
FIGURA 36 -	Micrografia da amostra de ZCL.....	89
FIGURA 37 -	Micrografia da amostra de ZML.....	89
FIGURA 38 -	Micrografia da amostra de CP.....	90
FIGURA 39 -	Micrografia da amostra de ZCP.....	90
FIGURA 40 -	Micrografia da amostra de ZMP.....	91
FIGURA 41 -	Efeito do tempo de contato na remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZML.....	93
FIGURA 42 -	Efeito do tempo de contato na remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZMP.....	94
FIGURA 43 -	Solução aquosa dos corantes antes e após adsorção sobre ZML: (A) DB71 antes da adsorção; (B) DB71 após a adsorção; (C) RB após a adsorção; (D) RB antes da adsorção.....	96
FIGURA 44 -	Modelo cinético de PPO da adsorção do DB71 sobre ZML	97
FIGURA 45 -	Modelo cinético de PSO da adsorção do DB71 sobre ZML	97
FIGURA 46 -	Modelo cinético de PPO da adsorção do DB71 sobre ZMP	98
FIGURA 47 -	Modelo cinético de PSO da adsorção do DB71 sobre ZMP	98
FIGURA 48 -	Modelo cinético de PPO da adsorção do RB sobre ZML....	99
FIGURA 49 -	Modelo cinético de PSO da adsorção do RB sobre ZML....	99
FIGURA 50 -	Modelo cinético de PPO da adsorção do RB sobre ZMP....	100
FIGURA 51 -	Modelo cinético de PSO da adsorção do RB sobre ZMP....	100
FIGURA 52 -	Isoterma experimental de adsorção do corante DB71 sobre a ZML linear e não linear.....	103
FIGURA 53 -	Isoterma experimental de adsorção do corante RB sobre a ZML linear e não linear.....	104
FIGURA 54 -	Isoterma experimental de adsorção do corante DB71 sobre a ZMP linear e não linear.....	105
FIGURA 55 -	Isoterma experimental de adsorção do corante RB sobre a ZMP linear e não linear.....	106
FIGURA 56 -	Difratograma de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 2,5 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)	119

FIGURA 57 -	Difratograma de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 7 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)	119
FIGURA 58 -	Difratogramas de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 20 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)	120
FIGURA 59 -	Difratogramas de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 24 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)	120
FIGURA 60 -	Difratograma de raios-X de zeólita obtida a partir de solução remanescente de CP (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1).....	121
FIGURA 61 -	Zeólitas sintetizadas a partir de solução remanescente: ZSRL (A) e ZSRP (B).....	122
FIGURA 62 -	Fluxograma completo dos processos de sínteses de zeólitas.....	124
FIGURA 63 -	Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema DB71/ZML.....	129
FIGURA 64 -	Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema DB71/ZMP.....	130
FIGURA 65 -	Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema RB/ZML.....	131
FIGURA 66 -	Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema RB/ZMP.....	132
FIGURA 67 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema DB71/ZML.....	134
FIGURA 68 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema DB71/ZMP.....	134
FIGURA 69 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema RB/ZML.....	135
FIGURA 70 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema RB/ZMP.....	135

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), aproximadamente, 13 milhões de pessoas morrem por ano devido às condições precárias ambientais. E, segundo a ONU, milhares de famílias não têm acesso à água potável para as atividades básicas necessárias.

O desempenho industrial tem apresentado um desenvolvimento acelerado nas últimas décadas. E, conseqüentemente, o meio ambiente tem reagido de forma negativa a essas ações. Diversos problemas ambientais vêm sendo registrados ano após ano. A poluição hídrica é considerada um dos principais problemas ambientais vivenciados em países de todo o mundo.

As indústrias dos diferentes setores produtivos são as maiores causadoras desse déficit ambiental, entre elas, as indústrias do setor têxtil são consideradas, atualmente, como as maiores geradoras de resíduos hídricos (Grassi et al., 2012).

No efluente gerado por indústrias que utilizam corantes no processamento de seus produtos, a concentração dos mesmos é elevada e a cor é visível a olho nu. Há também outros diferentes tipos de poluentes presentes no efluente, por exemplo, os metais pesados. A necessidade de remoção desses compostos coloridos é um dos maiores desafios para essas indústrias.

Os corantes são substâncias de estruturas complexas e sua presença no corpo d'água é altamente tóxica à fauna e flora da região próxima aos rios e lagos receptores dos mesmos. Pesquisas relatam que algumas das classes de corantes são carcinogênicas e mutagênicas e podem continuar por cerca de 50 anos nos ecossistemas.

Outro setor industrial que causa preocupação relacionada ao meio ambiente são as usinas termelétricas. A atividade carbonífera utiliza o carvão

mineral como combustível para gerar energia elétrica produzindo toneladas de cinzas como resíduo, além de poluir o ar devido às emissões gasosas.

As cinzas de carvão podem ser leves ou pesadas, e quando dispostas ao tempo podem, por lixiviação dos metais, poluir as águas e, por meio do vento poluir o ar. De todas as cinzas leves de carvão mineral geradas, somente 30 % são aplicadas na fabricação de cimento, já as cinzas pesadas não apresentam aplicação comercial.

Entre os processos físicos de tratamento de água, a adsorção é considerada superior a outras técnicas em termos de flexibilidade de processamento, custo inicial, facilidade de operação e simplicidade de projeto.

O carvão ativado é o adsorvente mais eficiente no processo de adsorção de diferentes poluentes das águas, porém apresenta alto custo. Uma alternativa sustentável é sintetizar adsorventes a partir de resíduos industriais ou orgânicos. Uma opção são as cinzas de carvão que podem ser convertidas em zeólitas por meio de tratamento hidrotérmico alcalino. Essas cinzas apresentam em sua composição teor elevado de sílica e alumina em fase amorfa, os quais são os materiais precursores para a formação das zeólitas.

As zeólitas são eficientes na remoção de diferentes substâncias poluidoras das águas, entre elas, os corantes, sendo que o seu uso é considerado uma medida sustentável por pesquisadores da área ambiental.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo deste projeto de pesquisa foi desenvolver nanomaterial zeolítico organomodificado a partir de cinzas leves e pesadas de carvão mineral. A utilização dos materiais sintetizados como adsorventes na remediação de água contaminada com dois tipos de corantes (básico e direto) foi também avaliada.

Objetivos específicos

1. Estudar a estabilidade dos corantes;
2. Sintetizar zeólitas a partir de cinzas leves e cinzas pesadas de carvão mineral;
3. Modificar as zeólitas de cinzas de carvão sintetizadas usando surfactante;
4. Sintetizar zeólitas a partir da solução remanescente resultante da síntese hidrotérmica alcalina;
5. Caracterizar físico-quimicamente os materiais adsorventes sintetizados e respectivas matérias-primas;
6. Estudar o processo de adsorção dos corantes Azul Direto 71 e Rodamina B sobre materiais zeolíticos: modelagem cinética e modelagem isotérmica;
7. Aplicar a técnica de planejamento fatorial 2^k para a otimização do processo de adsorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluição das águas

Segundo a Organização Mundial da Saúde (ONU), atualmente, as condições ambientais são responsáveis por 12,6 milhões de mortes de pessoas por ano, correspondendo a quase um quarto de todas as mortes registradas no mundo. Mais de 100 doenças são adquiridas a partir da poluição das águas, ar, e solo, pela radiação ultravioleta e por exposição à substâncias químicas.

O Brasil concentra 13,7 % de toda água doce do mundo. As águas subterrâneas são aproximadamente 100 vezes mais abundantes que as superficiais mas estão armazenadas em fissuras das rochas e nos poros dos solos dificultando o seu uso (MMA, 2016).

Entre as diversas fontes poluidoras das águas destacam-se as indústrias que utilizam corantes no processamento de seus produtos. Elas são de diversos setores, tais como têxteis, alimentos, tintas, revistas, jornais, tingimento de pedras preciosas, etc. Essas indústrias têm despertado grande preocupação e interesse ambiental por ser eminentemente poluidoras (FIG. 1).

Fonte: <http://www.rc.unesp.br/biosferas>

FIGURA 1 - Imagens de rios coloridos por descarte de efluentes contendo corantes

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 (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.

3.2 Corantes

Os corantes naturais e sintéticos são substâncias utilizadas por diversos ramos industriais como farmacêutico, têxtil, alimentício, plásticos, entre outras, proporcionando tonalidades fortes e luminosas aos seus produtos (Panjwani e Verma, 2014).

Na antiguidade, os corantes naturais foram preparados por meio de processos complexos envolvendo diversas operações como destilação, fermentação, maceração, filtração, precipitação, entre outros, eram extraídos de raízes de plantas, flores, cascas, frutos, sementes, como também de insetos e moluscos. O uso dos corantes sintéticos aumentou grandemente com a industrialização mundial no século XVIII.

O primeiro corante sintético foi produzido por William Henry Perkin, um químico inglês, sendo conhecido como malva ou malveína. Este corante foi obtido erroneamente a partir de um precipitado resultante da reação de oxidação da fenilamina com dicromato de potássio, o qual foi lavado com álcool. A malva apresenta a coloração avermelhada (Saleh, 2005).

Para a identificação dos corantes utiliza-se o Colour Index (CI), o qual facilita a identificação dos corantes comercializados com diferentes nomes. Os números CI são fornecidos quando o corante apresenta estrutura química definida e conhecida (Hassemer, 2006).

Os corantes são moléculas com sistemas de elétrons livres conjugados com ligações duplas, contendo em dois grupos: o cromóforo e o auxocromo (FIG. 2). O cromóforo é um grupo de átomos que controla a cor do corante, e geralmente é o grupo receptor de elétrons, os principais representantes deste grupo são: $-C = C-$, $-C = N-$, $-C = O$, $-N = N-$, $-NO_2$ e $-NO$. O auxocromo é um substituinte com doadores de elétrons que pode intensificar a cor do cromóforo, através da alteração da energia total de elétrons e fornece solubilidade e aderência do corante para a fibra, os mais importantes deste grupo são: $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$ (Ghaly et al., 2014).

FIGURA 2 - Grupos formadores da molécula de corantes

Com base na estrutura química dos cromóforos ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra, podem ser identificados de 20 a 30 grupos diferentes de corantes têxteis (Souza, 2013; Guaratini e Zanoni, 2000; Needles, 1986).

A toxicidade, a degradação da fauna e flora são algumas das conseqüências da presença de corantes em efluentes, pois estes impedem a penetração da luz solar degradando o ecossistema (Mathur et al., 2012; Kant, 2012).

Desde muitos anos, vários pesquisadores vêm avaliando a genotoxicidade ou mutagenicidade dos corantes naturais e sintéticos (Chung et al., 2006; Shimada et al., 1994; Mc Gregor et al., 1991; Combes e Haveland-Smith, 1982; Gregory et al., 1981; Anliker, 1977).

Cerca de 70% dos corantes orgânicos produzidos são corantes azo. Além da maior quantidade entre todos os corantes sintéticos em produção, também apresentam a maior variedade, pois apresentam um processo de síntese relativamente simples e vários tipos e números de substituintes (Dotto et al., 2013; McCurdy, 1991). A China, Índia, Coréia, Taiwan e Argentina são os maiores fabricantes dessa classe de corantes (Mathur et al., 2012). Cerca de 450000 toneladas/ano são produzidas de corantes azo e, quase 50000 toneladas/ano são perdidos nos efluentes durante o processo de produção das indústrias que os utilizam (Lewis, 1999)

Quando os corantes azo são ingeridos ocorrem reações de transferências de elétrons com redução de compostos azóicos formando aminas aromáticas no organismo. As aminas aromáticas são conhecidas como agentes mutagênicos. Sendo assim, a avaliação da genotoxicidade e mutagenicidade dos corantes em ambientes humanos deve ser considerada (Mathur et al., 2012).

Ventura-Camargo e Marin-Morales (2013) realizaram uma revisão das caracterizações e toxicidade dos corantes azo. Eles concluíram que há urgência em desenvolver um método eficaz para tratar os efluentes contendo esses corantes, evitando ou reduzindo os efeitos nocivos destes compostos químicos no ambiente e nos organismos expostos, incluindo as seres humanos.

Muitos dos diferentes tipos de corantes em alguns países, como a Alemanha e Reino Unido, têm produção proibida ou estritamente regulamentada (Mathur et al., 2012).

Na pesquisa realizada por Umbuzeiro e colaboradores (2004) corantes azo foram detectados em amostras de águas do Rio Cristais no Brasil. Esse rio é

uma fonte de água potável no Estado de São Paulo. A única origem identificável dos compostos mutagênicos foi uma indústria de tingimento têxtil localizada a 6 km do ponto de coleta das amostras do rio.

A pesquisa teve continuação em 2005. Os pesquisadores caracterizaram quimicamente amostras do efluente industrial tratado, de água não tratada e tratada e de lamas produzidas por uma estação de tratamento de água potável localizada a 6 km de uma descarga de efluente industrial. Os resultados mostraram a presença de três corantes do tipo azo, a saber, Azul Disperso 373, Violeta Disperso 93 e Laranja Disperso 27, os quais apresentam alta atividade mutagênica (Umbuzeiro et al., 2005).

A seguir, estão descritos os corantes Azul Direto 71 e Rodamina B que foram selecionados para o estudo de adsorção no presente trabalho.

3.2.1 Azul Direto 71

O Azul Direto 71 (DB71) é um corante que apresenta coloração azul e suas principais características estão apresentadas na TAB. 1 e, sua estrutura molecular é composta por uma amina primária, quatro grupos sulfonatos, uma hidroxila e três grupos azo ligados a anéis aromáticos, portanto, é do tipo triazona como apresentado na FIG. 3.

O corante Azul Direto 71 é um corante aniônico, útil para corar os anticorpos imobilizados de membrana e proteínas. É solúvel em água e também muito aplicado em algodão, celulose, poliéster, seda, couro e tingimento de papel (Bulut et al., 2007).

TABELA 1 - Características gerais do corante Azul Direto 71

CARACTERÍSTICAS	
Número genérico	CI 34140*
Cromóforo	- N = N -
Absorbância $\lambda_{\max}$ (nm)	587
Massa Molecular (g)	1.029,9
Fórmula Química	$C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$
Classe ionização	Direto
Classe química	Triazo
Tipo	Aniônico

FIGURA 3 - Estrutura molecular do corante Azul Direto 71

A classe dos corantes diretos é constituída, principalmente, por corante contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo) ou pré-tranformados em complexos metálicos. As principais características dos corantes diretos são sua alta solubilidade em água sendo eficiente para o tingimento de algodão e a viscose por meio de interações de van der Waals, como também, papel e couro e, são aniônicos (Carvalho, 2010).

Há outras técnicas empregadas para remover este colorante de efluentes, tais como fotodegradação (Sathishkumar et al., 2013), oxidação de Fenton (Ertugay e Acar, 2013; Tunç et al., 2012), catálise (Tabatabaee et al., 2011), entre outras. São poucos os estudos realizados sobre a remoção do corante DB71 de efluentes por meio da técnica de adsorção.

Smelcerovic e outros (2015) estudaram a capacidade de adsorção de cinzas pesadas de carvão para a remoção do corante DB71 de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o modelo isotérmico de Freundlich melhor descreveu os dados experimentais. A capacidade máxima obtida foi $58,79 \text{ mg g}^{-1}$.

A remoção de DB71 de águas residuais têxteis por adsorção foi avaliada empregando os seguintes adsorventes: composto condutor polimérico sintetizado quimicamente a partir do pó da madeira *Thevetia Peruviana* (PPC); carvão ativado preparado por carbonização da mesma madeira e impregnado por H_3PO_4 (TPAC). A variação da concentração inicial do corante, tempo de agitação, temperatura e pH foram estudados. Os resultados mostram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor descreveu os dados experimentais, bem como o modelo isotérmico de Langmuir. O PPC apresentou maior capacidade de adsorção (88,24%) do que TPAC (58,82%) para concentração inicial de 50 mg L^{-1} e temperatura igual a 30°C (Baseri et al., 2012).

Ahmad et al. (2007) avaliaram a capacidade de adsorção das cinzas de Palma da Malásia para remover o corante DB71 de solução aquosa. A capacidade máxima de adsorção obtida foi $400,01 \text{ mg g}^{-1}$ em temperatura de 30°C . Os resultados indicaram que o modelo de Freundlich que melhor descreveu o comportamento isotérmico do sistema estudado. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

A caulinita crua (KC), montmorillonita (MC), carvão ativado obtido a partir da casca de avelã (HAC) e carvão ativado granular comercial (RAC) foram utilizados como adsorventes de baixo custo para a remoção dos corantes Amarelo Direto 50 (DY50), Vermelho Direto 80 (DR80) e Azul Direto 71 (DB71) de solução aquosa. A eficiência de remoção aumentou na seguinte ordem: (a) para RAC: $\text{DY50} > \text{DR80} > \text{DB71}$; (b) para HAC: $\text{DB71} > \text{DR80} > \text{DY50}$; (c) para KC: $\text{DR80} > \text{DB71} > \text{DY50}$; (d) para MC: $\text{DB71} > \text{DR80}$ (DY50 não foi removido). O modelo isotérmico de Langmuir melhor descreveu os sistemas estudados (Yavuz e Aydin, 2006).

3.2.2 Rodamina B

Os corantes da família dos xantenos podem ser divididos em três subgrupos: fluorenos, fluoronas e rodóis (FIG. 4).

FIGURA 4 - Subgrupos dos corantes xantenos

A Rodamina ([9 - (2 - carboxifenil) - 6 - dietilamino - 3 - xanteniliden] - dietilamonio) é o nome dado a uma classe de corantes de origem orgânica da classe fluoronas. Este corante apresenta a cor rosa-vermelho e é altamente solúvel em água (Jain et al., 2007). Sua estrutura molecular é composta por três anéis aromáticos em arranjo linear com um oxigênio no anel central. Suas principais características estão apresentadas na TAB. 2 e sua estrutura molecular é mostrada na FIG. 5.

O corante Rodamina B (RB) é um dos mais usados em diversos setores industriais. Segundo Costa (2009), os corantes pertencentes ao subgrupo fluoronas são usados como corantes laser como meio amplificador, como corantes traçantes para indicar direção e vazão de fluxo de água. O autor ressalta também que com um instrumento chamado fluorímetro é possível realizar a medição facilmente dos corantes de Rodamina quando fluorescem.

TABELA 2 - Características gerais do corante Rodamina B

CARACTERÍSTICAS	
Número genérico	CI 45107
Cromóforo	- C = C -; - C = N -; Anel quinóide
Absorbância máxima no comprimento de onda	543 – 557 nm
Massa Molecular	479,02 g mol ⁻¹
Fórmula Química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe ionização	Básico
Classe química	Xanteno
Tipo	Catiônico

FIGURA 5 - Estrutura molecular do corante Rodamina B

O RB é amplamente utilizado na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser, em indústrias de tingimento de ágatas, indústrias têxteis, alimentos para animais, e como traçador fluorescente em água (Chen, 2007; Jain et al., 2007; Richardson et al., 2004; Schneider et al., 2000).

Estudos mostraram que há grande resistência na degradação natural do RB e, portanto, há uma grande preocupação com o aumento de efluentes coloridos contendo esse corante no meio ambiente (Machado et al., 2012; Schneider et al., 2000). É considerado um corante carcinogênico (Cheng et al., 2016).

Ao contrário do que é verificado para o corante DB71, há muitos estudos que foram realizados objetivando a remoção do RB de soluções aquosas usando a técnica de adsorção com diversos tipos de materiais adsorventes, os quais estão relatados em literatura. Há artigos de revisão sobre esse assunto (Cheng et al., 2016; Postai et al., 2016; Kharat, 2015; Panjwani e Verma, 2014). Alguns desses estudos serão descritos a seguir.

Cheng e colaboradores (2016) utilizaram zeólita modificada para a remoção de RB de solução aquosa. A zeólita natural modernita foi modificada por brometo de cetiltrimetilamônio e ácido clorídrico. Uma comparação entre a capacidade de adsorção da zeólita não modificada e modificada foi realizada e os resultados mostraram que a zeólita modificada foi mais eficiente. Os parâmetros que afetam a adsorção também foram estudados e concluiu-se que a remoção aumentou com o aumento da massa de adsorvente, enquanto o pH e a temperatura apresentaram pequenos efeitos. O modelo isotérmico de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram os que melhores descreveram os dados experimentais. A zeólita modificada apresentou capacidade de adsorção máxima de $7,96 \text{ mg g}^{-1}$ na temperatura de 303 K

Vijayakumar e outros colaboradores (2012) estudaram remoção do corante RB de soluções aquosas utilizando a perlita como adsorvente natural. O efeito do pH, tempo de agitação, concentração inicial do corante, dosagem de adsorvente e temperatura no processo de adsorção foi avaliado. O tempo de equilíbrio foi de 50 minutos. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os resultados termodinâmicos indicaram que a adsorção do RB sobre a perlita é espontânea e de natureza física. A capacidade máxima de adsorção foi de $67,935 \text{ mg g}^{-1}$ à temperatura de 30°C.

A eficiência do carvão ativado ácido sintetizado a partir da casca de Azadirachta usado como adsorvente para a remoção corante RB de soluções aquosas foi avaliada. A cinética da adsorção foi representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem e mostrou-se controlada por difusão intra-partícula. Estudos termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é endotérmico.

Uma remoção de ~ 94% do corante RB foi alcançada a 50°C. A capacidade máxima de adsorção foi de 434,71 mg g⁻¹ (Ahamed et al., 2011).

Amostra de cinzas leves de carvão coletada na Usina Termelétrica de Indraprastha, Nova Deli/Índia, foi usada para a adsorção de diferentes corantes têxteis, entre eles o RB. Os resultados mostram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo isotérmico de Freundlich foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção foi de 1.8706 mg g⁻¹ a temperatura de 30 °C (Khan et al., 2009).

Maurya et al. (2008) estudaram o potencial de adsorção do carvão ativado comercial (FS300) para remoção de dois corantes catiônicos de solução aquosa, Azul de Metileno (MB) e Rodamina B (RB). Os autores concluíram que o MB apresentou maior capacidade máxima adsorção ($Q_0 = 312,5 \text{ mg g}^{-1}$) do que o RB ($Q_0 = 144,9 \text{ mg g}^{-1}$). Os autores sugeriram que a massa molecular e a estrutura química da molécula afetaram a adsorção dos corantes estudados. Ao avaliarem a influencia do pH, observaram que a adsorção diminuiu com o aumento do pH para o RB e aumentou para o MB.

3.3 Efluentes contendo corantes

Em 2014, o Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI) especializado em pesquisas e análises do setor têxtil e de vestuário, relatou que o Brasil é o 5º maior produtor mundial de artigos têxteis. E, em 2013 o setor têxtil e de confecção produziu cerca de US\$ 58,2 bilhões. O maior mercado de vestuário da América do Sul se concentra no Brasil, seguido do México (Technopak, 2014).

No Brasil, a região sudeste é a principal produtora de têxteis do país, concentrando o maior mercado consumidor e centros de distribuição de atacado e varejo (IEMI, 2014; SINDIFIATEC, 2013). As regiões Nordeste, Sul e Centro-

Oeste do país se destacaram na produção têxtil no período de 2009 a 2013 (IEMI, 2014).

O maior pólo têxtil do país concentra-se no município de Americana, situado na região de Campinas no estado de São Paulo e que compreende todos os segmentos da cadeia produtiva: fiação, retorção, tinturaria, estamparia, engomagem, malharia e confecção. Em Americana, 656 empresas instaladas e que representam 2,1% do total nacional (SINDIFIATEC, 2013).

Em uma das etapas do processo produtivo têxtil, os corantes são utilizados para tingimento de tecidos devido a sua afinidade com a fibra, sendo também os responsáveis pelo principal problema em relação ao tratamento das águas residuárias das indústrias têxteis, isto é, a cor do efluente (Picchiai e Farias, 2013; Zollinger, 1991). Entre 5 a 50% dos corantes utilizados no tingimento de tecidos são descartados como efluentes devido à fixação incompleta à fibra (Zanoni e Carneiro, 2001; Guaratini e Zanoni, 2000; Alcântara e Daltin, 1996; Weber e Stickney, 1993). A variação na perda depende do tipo de corante.

Além do setor têxtil, estima-se que outras indústrias percam 20% de corantes nos efluentes durante a síntese, processamento e aplicação.

Especificamente, no Rio Grande do Sul, vem ocorrendo nos últimos anos um aumento de empresas de processamento de pedras preciosas. Efluentes com cerca de 30 a 50 m³/dia de vazão são gerados em empresas de tingimentos de ágata, os quais apresentam concentrações entre 20 a 200 mg L⁻¹ de diversos corantes, entre eles a Rodamina B (Duarte, 2003).

Nos últimos anos, regulamentações rigorosas têm sido estabelecidas em muitos países referentes ao descarte de efluentes coloridos. A legislação brasileira está se tornando cada vez mais rigorosa, especialmente nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, no que diz respeito à remoção de cor dos efluentes industriais (CONAMA, 2011).

3.3.1 Métodos de tratamento de efluentes

Os efluentes têxteis possuem valores elevados para níveis de coloração, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos (SS) e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD).

Os parâmetros como DQO, DBO e SS conseguem se adequar mais facilmente aos padrões exigidos na legislação apenas com o uso de métodos de tratamentos biológicos e/ou físico-químicos convencionais. Porém, tem-se buscado novas alternativas para a remoção de cor dos efluentes, uma vez que os tratamentos convencionais não se mostram totalmente eficientes para esse caso (Beyene, 2014; Al-Degs et al., 2000).

Os métodos mais usados para remoção de corante de efluentes têxteis englobam três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos. Os dois primeiros são os principais e mais utilizados e alguns processos adotados por empresas para remoção de corante são eficientes do ponto de vista técnico, entretanto, algumas vezes economicamente inviável para a realidade do setor têxtil no Brasil.

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 (Tijani et al., 2014; Sauer, 2002).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidas de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente (Saratale et al., 2011; Kunz et al., 2002).

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físicos. Alguns métodos de biodegradação, tais como descolorização por fungos, algas e bactérias, degradação microbiológica, adsorção por biomassa microbiológica e sistemas de bioremediação, são frequentemente aplicados para tratamento de efluentes industriais, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas.

O tratamento biológico requer grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos e também é menos flexível em projetos e operações. Uma vantagem do tratamento biológico sobre certos métodos de tratamentos físicos e químicos é que mais de 70% do material orgânico presente, que é medido por testes de DQO, pode ser convertido em biosólido (Ghaly et al., 2014; Crini, 2005).

Os processos físicos de tratamento estão baseados em processos de separação de fases (sedimentação ou decantação, filtração, centrifugação, e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fases (extração por solventes e adsorção) e processos de separação molecular, ou seja, processos baseados na utilização de membranas seletivas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise).

De maneira geral, os procedimentos citados permitem depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo (Garrido-Barseba et al., 2012; Freire et al., 2000).

Além do mais, como não existe uma simples técnica que seja uma solução considerada universal, a tendência atual é focada na integração de múltiplas técnicas no tratamento de efluentes (Bafana et al., 2011).

3.4 Adsorção

Entre os processos de tratamento, a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projeto e facilidade de operação, etc. Além da remoção de corante dos efluentes, o adsorvente poderá contribuir também para o abatimento da carga poluidora e toxicidade decorrente de outros constituintes, como os interferentes endócrinos, por exemplo (Grassi et al., 2012). E, também, não há a formação de intermediários tóxicos da degradação.

Os processos de adsorção são normalmente desenvolvidos em sistemas de batelada com agitação ou continuamente em leito poroso, devido à facilidade de implantação e controle. Podem ser utilizados como tratamento terciário, no polimento do efluente apenas para a retirada de coloração final, ou como tratamento primário de efluentes para pequenas empresas com pouco recurso financeiro, mas que necessitam reduzir a coloração dos seus efluentes (Grassi et al., 2012).

Os materiais adsorventes, por sua vez, são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (Izidoro, 2013).

O material que apresenta maior capacidade de adsorção e é amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente sua utilização torna-se onerosa.

Além disso, segundo Kunz et al. (2002), apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante em função de a sua superfície ser positiva.

Assim, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes em substituição ao carvão ativado conforme é discutido em artigos de revisão (Ahmaruzzaman, 2011; Bhatnagar e Sillanpää, 2010; Gupta et al., 2009a, 2009b).

3.4.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti$, etc) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (Izidoro, 2008; van Bekkum et al., 1991; Dyer, 1988; Breck, 1974).

A primeira zeólita descoberta foi de origem natural chamada estilbita, e foi descoberta pelo mineralogista Alex Fredrik Cronstedt, da Suécia. A palavra “zeólita” é de origem grega, zeo (que ferve), e lithos (pedra), ou seja, pedra que ferve (Gianneto, 1990).

As pesquisas com as zeólitas ficaram praticamente estáticas por alguns anos até Barrer e Milton descobrir as zeólitas sintéticas. Uma história interessante e ao mesmo tempo complexa e alguns aspectos da exploração das zeólitas estão descritas na literatura (Masters e Maschmeyer, 2011).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura

microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada a sua superfície externa. É caracterizada por apresentar propriedades de adsorção, propriedades catalíticas e alta capacidade de troca catiônica possibilitando pelo menos 20 aplicações em vários ramos de atividade (Brassell et al., 2016).

A utilização de zeólita sintetizada a partir de resíduos (ou subprodutos) como adsorvente de baixo custo tem chamado à atenção dos pesquisadores da área ambiental (Ferrarini et al., 2016; He et al., 2016)

Os resíduos industriais ou agrícolas (biomassa) cuja composição principal é de sílica e alumina em fase amorfa podem ser usados como matéria prima na síntese de zeólitas (Shoumkova, 2011). Embora o potencial de aplicação do produto sintetizado possa consumir somente uma porção dos resíduos gerados, os produtos finais obtidos são considerados ecomaterias de valor agregado. Dentre os resíduos mais estudados para a síntese de zeólitas estão as cinzas de carvão mineral.

Todas as metodologias desenvolvidas para sintetizar zeólitas estão baseadas na dissolução das fases sustentadas por Si e Al com soluções alcalinas (principalmente soluções de NaOH e KOH) em diferentes condições de temperatura, pressão e tempo de reação (FIG. 6). Após esta etapa, ocorre a subsequente precipitação do material zeolítico (Murayama et al., 2002).

O método mais comum é a conversão clássica alcalina com hidróxido de sódio (Cardoso, 2012; Inada et al., 2005; Querol et al., 1997; Amrhein et al., 1996; Singer e Bergaut, 1995; Mondragon et al., 1990; Henmi, 1987; Höller e Wirsching, 1985).

Fonte: Izidoro, 2008.

FIGURA 6 – Esquema do mecanismo de reação para a conversão hidrotérmica de cinza em zeólita

A cristalização em um estágio resulta, geralmente, em um material zeolítico que contém 20 – 75% de zeólita, dependendo das condições da reação de ativação, e cinzas de carvão não convertida. As substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento e/ou reaproveitamento posterior.

O uso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão mineral como adsorvente de baixo custo na remoção de íons metálicos de efluentes contaminados tem se destacado devido a sua alta capacidade de troca catiônica (Bukhari et al., 2015; Pathak et al., 2014; Izidoro, 2008; Izidoro e Fungaro, 2007; Fungaro e Izidoro, 2006; Fungaro et al., 2005; Fungaro et al., 2004; Fungaro e Silva, 2002; Querol et al., 2002; Querol et al., 2001).

As zeólitas de cinzas de carvão também mostraram-se eficientes quando usadas na remoção de corantes de solução aquosa (Ferreira, 2011; Magdalena, 2010; Carvalho, 2010; Carvalho et al., 2010; Fungaro et al., 2009a, 2009b, 2009c; Bruno, 2008).

A zeólita saturada de contaminante (elementos químicos em concentrações menores que o limite máximo de acordo com o Anexo G da Norma ABNT NBR-10004) poderá ser disposta em aterro adequado para resíduo classificado como classe II A, isto é, não perigoso e não inerte (Carvalho, 2010) ou enviada para co-processamento, por exemplo.

Estudos ecotoxicológicos com os microcrustáceos *Daphniasimilis* mostraram que a toxicidade aguda de efluente contaminado com azocorante após tratamento com zeólita de cinzas de carvão e pH ajustado foi totalmente eliminada diminuindo, assim, o impacto causado quando este for lançado em corpos receptores (Ferreira, 2011; Fungaro et al., 2010; Magdalena, 2010).

Um sistema de pontuação foi criado para representar a importância relativa de critérios usados na avaliação de diferentes tecnologias de tratamento de efluentes. A tecnologia de uso da zeólita apresentou o potencial mais alto para aplicação em processos de tratamento (Dudley, 2011).

Os diversos tipos de sínteses e as aplicações das zeólitas produzidas a partir de cinzas de carvão podem ser encontrados em artigos de revisão recentes (Bukhari et al., 2015; Delkash et al., 2015; Shaila et al., 2015; Pathak et al., 2014).

3.4.2 Zeólitas modificadas por surfactante

As zeólitas possuem carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions na estrutura cristalina e são hidrofílicas. Possuem, portanto, alta capacidade de troca catiônica e baixa afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos.

A propriedade de troca catiônica tem sido usada para modificar as propriedades superficiais de zeólitas naturais e sintéticas (Cheng et al., 2016; Bowman, 2003; Li, 1998; Li e Bowman, 1997 ; Haggerly e Bowman, 1994).

Os surfactantes catiônicos mais usados para modificar as zeólitas são as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, principalmente o brometo de hexadeciltrimetilamônio (FIG. 7) devido a sua disponibilidade e baixo custo. Estes compostos possuem carga permanente positiva de nitrogênios pentavalentes e alto grau de hidrofobicidade.

Fonte: <http://www.merck.com.br/pt/index.html>

FIGURA 7 - Estrutura química do brometo hexadeciltrimetilamônio

O processo de adsorção do surfactante catiônico sobre a superfície da zeólita é governado principalmente por mecanismo de troca catiônica e interações hidrofóbicas conforme mostra a FIG. 8.

Quando a zeólita é misturada com a solução do surfactante em concentração menor do que a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas catiônicas do surfactante formam uma monocamada na superfície externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica (FIG. 8a). Quando a concentração do surfactante aumenta excedendo a CMC, forma-se uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante devido às forças coercivas fracas de Van der Waals. Frequentemente observa-se a formação de monocamadas e/ou bicamadas incompletas (FIG. 8b). Quando ocorre a formação de bicamada completa, a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva (FIG. 8c).

Fonte: Bertolini, 2014

FIGURA 8 - Adsorção de surfactante na superfície da zeólita como: (a) monocamada; (b) bicamada incompleta; (c) bicamada completa onde os ânions monovalentes (brometo) contrabalanceiam a carga positiva dos grupos “cabeça” que apontam para fora

Os surfactantes possuem moléculas muito largas para entrar na estrutura porosa interna da zeólita e, os sítios zeolíticos de troca internos permanecem disponíveis para adsorver íons catiônicos. Sendo assim, a zeólita modificada por surfactante (ZM) é capaz de adsorver as três principais classes de contaminantes em água: ânions, cátions e moléculas orgânicas não-polar, simultaneamente, melhorando o custo-efetividade do produto. Também foi observado que ZM é capaz de remover organismos patogênicos de água (Bowman, 2003).

Assim, essa modificação do nanomaterial zeolítico é necessária para que a remoção de corantes orgânicos em água, os quais geralmente possuem moléculas grandes e são aniônicos na maioria, possa ser de fato efetiva.

3.5 Cinzas de carvão mineral

Durante a queima do carvão mineral são gerados vários tipos de resíduos ou subprodutos/produtos (produtos da combustão do carvão ou PCCs). Esses materiais incluem as cinzas volantes ou leves, as cinzas pesadas ou de fundo (FIG. 9), a escória da caldeira e o subproduto do FGD (*do inglês Flue Gas Desulfurization*).

As usinas termelétricas brasileiras geram para a produção de energia elétrica uma grande quantidade de cinzas de carvão (~ 4 milhões toneladas/ano), sendo um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil. Cerca de 750 milhões de toneladas de cinzas de carvão são geradas em todo o mundo anualmente, e gera de 6 a 15% de resíduo. No Brasil, devido a baixa qualidade do carvão utilizado como combustível, chega a gera 50% de resíduo (Izquierdo e Querol, 2012).

FIGURA 9 - Cinzas de carvão: cinzas leves (A) e cinzas pesadas (B)

A sua principal aplicação é na fabricação do cimento *Portland* pozolânico, mas isto ocorre em apenas algumas centrais termelétricas do Brasil e somente com as cinzas leves (~ 34 % das cinzas geradas) (Ahmaruzzaman, 2010; Chies et al., 2003). Já as cinzas pesadas não encontram aplicação comercial sendo usualmente dispostas em minas abandonadas ou transportadas

para bacias de sedimentação por bombeamento hidráulico. O pequeno nível de consumo das cinzas de carvão é inevitável devido à combinação de custos altos de transporte com produto de relativamente baixo valor no mercado.

As cinzas de carvão se forem dispostas de maneira inadequada podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas subterrâneas e superficiais devido à lixiviação de elementos tóxicos, principalmente As, Cd, Mo, Pb, Tl, U, Zn e Hg, presentes em sua composição (Quispe et al., 2012; Depoi et al., 2008).

3.5.1 Usinas Termelétricas no Brasil

A energia elétrica proporciona a evolução humana nos diferentes setores, seja econômico, tecnológico, industrial ou social.

A geração de energia elétrica, a partir do carvão mineral, no Brasil corresponde a 3,2% de toda oferta interna de eletricidade (EPE, 2015). E, segundo a Associação Brasileira de Carvão Mineral, em 2008 as principais reservas de carvão mineral estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul representando cerca de 89,25%, Santa Catarina, 10,41%, Paraná, 0,32%.

Ao todo são dez centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil, localizadas estrategicamente na região Sul do País e totalizando 3,2 GW de potência instalada (TAB. 3).

TABELA 3 - Centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil

USINA	POTÊNCIA NOMINAL (MW)	LOCALIZAÇÃO
Charqueadas	72	Charqueadas (RS)
Presidente Médici (A, B e C)	796	Candiota (RS)
Figueira	20	Figueira (PR)
Jorge Lacerda A	232	Capivari de Baixo (SC)
Jorge Lacerda B	262	Capivari de Baixo (SC)
Jorge Lacerda C	363	Capivari de Baixo (SC)
São Jerônimo	20	São Jerônimo (RS)
Porto do Pecém I	720	São Gonçalo do Amarante (CE)
Porto do Pecém II	365	São Gonçalo do Amarante (CE)
Porto do Itaqui	360	São Luis (MA)
Total	3,2 GW	

Fonte: ANEEL, 2016

3.5.1.1 Usina Termelétrica de Presidente Médici

A Usina Termelétrica Presidente Médici está localizada no município de Candiota - RS, distante 400 quilômetros de Porto Alegre (FIG. 10). A sua construção aconteceu em etapas. A Fase A da Usina, com duas unidades foi inaugurada em 1974 quando foi integrada no Sistema Interligado Brasileiro. No final de 1986 entrou em operação a Fase B com duas unidades. Em janeiro de 2011 entrou em operação comercial a Fase C, com uma unidade (CGTEE, 2016).

(fonte: CGTEE, 2016)

FIGURA 10 - Vista da Usina Termelétrica Presidente Médici

Destacam-se, no conjunto da Usina, a torre de resfriamento. Trata-se de uma estrutura em casca de concreto com 124 metros de diâmetro e 133 metros de altura que tem a finalidade de resfriar a água utilizada para trocar calor no condensador e a chaminé de exaustão com 150 metros de altura, em concreto, que possibilita ampla dispersão dos gases resultantes da queima de carvão, diminuindo a agressão ao meio ambiente (FIG. 11).

(fonte: CGTEE, 2016)

FIGURA 11 - Torre de resfriamento da UTPM

A Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica – Eletrobrás CGTEE- possui os direitos de exploração e produção de energia elétrica da UTPM. A capacidade instalada da usina é de 796 MW e as características das Unidades são descritas a seguir:

Fase A: 02 Turbinas: fabricante - Franco Tosi (Itália); 02 Alternadores (2 x 63 MW): Fabricante - Asgen (Itália); 02 Caldeiras: Fabricante - Ansaldo (Itália); Fase B: 02 Turbinas: Fabricante - Alston (França); 02 Alternadores (2 x 160 MW): Fabricante – Brown - Boveri (Suíça); 02 Caldeiras: Fabricante - Stein Industrie (França); Fase C: 01 Turbina (1 x 350 MW): Fabricante - Harbin Turbine Company Limited (China); 01 Gerador Elétrico (alternador) (1 x 350 MW): Fabricante - Harbin Electric MachineryCo. Ltd. (China); 01 Caldeira (gerador de vapor): Fabricante - Harbin Boiler Company Limited. (China);

O combustível da usina é o carvão mineral, fornecido pela Cia Riograndense de Mineração, e este apresenta poder calorífico de 2.600 a 3.200 Kcal/Kg. Como resíduo da queima do carvão utilizado são geradas cerca de 52,2 a 59,0 % de cinzas.

No presente estudo foram utilizadas as cinzas leves e pesadas das Fases A e B, respectivamente.

3.6 Estudo da adsorção

3.6.1 Estudo cinético da adsorção

Este estudo envolve a relação da dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação. A concentração do poluente que permanece em solução decresce com o tempo e, em certo ponto, alcança um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do contaminante da solução.

Neste ponto, a quantidade de poluente que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de poluente que está dessorvendo. O tempo requerido para atingir este estado é chamado de tempo de equilíbrio, e a quantidade de poluente adsorvida neste tempo reflete a capacidade de adsorção máxima do poluente pelo adsorvente sob aquelas condições de operação particulares.

Os dados cinéticos permitirão a modelagem da velocidade de reação de adsorção e a determinação dos mecanismos envolvidos. A previsão da etapa limitante da velocidade é um fator importante a ser considerado no processo de adsorção para propósitos de projeto de uma operação industrial.

A FIG. 12 mostra um gráfico representando adsorção ideal, na qual a variação da quantidade adsorvida ocorre em função do tempo.

Fonte: Chaves, 2009

FIGURA 12 - Gráfico teórico da cinética de adsorção de uma determinada espécie química sobre a superfície de um material sólido

Os modelos cinéticos são usados para determinar o mecanismo de controle do processo de adsorção, tais como reação química e transferência de massa, a partir da comparação entre os dados experimentais e os parâmetros dos modelos cinéticos (Dogăn e Alkan, 2003). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados neste estudo.

3.6.1.1 Modelos cinéticos

Vários modelos cinéticos têm sido sugeridos por pesquisadores com a finalidade de investigar o mecanismo envolvido no processo de adsorção.

Entre eles, numerosos modelos têm descrito a ordem da reação de adsorção baseando-se na concentração do adsorbato na solução aquosa. Por outro lado, quando a ordem da reação é baseada na capacidade de adsorção do adsorvente, alguns pesquisadores chamaram a equação de “pseudo” – n ordem para distinguir entre as duas considerações (Ho, 2006).

Lagergren, 1898, propôs em seu estudo em sistema líquido/sólido um modelo matemático capaz de determinar a velocidade de adsorção, onde diz que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e o número de sítios ativos de sólidos. Este modelo, chamado pseudo-primeira ordem, caracteriza a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente.

Ho e McKay, 1999, desenvolveram o modelo cinético pseudo-segunda ordem onde descreveu que a velocidade da reação é dependente da quantidade adsorvida no equilíbrio e da quantidade do soluto adsorvida na superfície do adsorvente. Este modelo consiste ocupação do adsorbato por dois sítios ativos do adsorvente.

Na TAB. 4, as equações diferenciais, integradas e lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são expressas. Para a integração das equações diferenciais, aplicam-se as seguintes condições: $t_0 = 0$ e $t = t$, $q_t = 0$ e $q_t = q_t$. A partir da integração, ontem a forma linear das respectivas equações.

TABELA 4 - Equações dos modelos cinéticos: Pseudo-primeira ordem (PPO) e Pseudo-segunda ordem (PSO)

FORMAS	EQUAÇÕES	
	PPO	PSO
Diferencial	$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q_t)$	$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q_t)^2$
Integral	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	$q_t = \frac{t}{1/k_2 q_e^2 + 1/q_e}$
Linear	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

Nas equações: q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O gráfico para o modelo PPO é determinado a partir do $\log (q_e - q_t)$ *versus* t . A reta do gráfico de t/q *versus* t , os valores das constantes k^2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e q_e (mg g^{-1}) podem ser calculados. A velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é calculada a partir da constante k^2 , $t \rightarrow 0$, como segue:

$$h = k^2 q_e^2 \quad (1)$$

O modelo PSO possibilita a previsão do comportamento sobre o período completo da adsorção e corresponde com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade e não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio (Ho e McKay, 1999).

3.6.2 Estudo isotérmico da adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas. As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase aquosa e a concentração do adsorbato adsorvido sobre as partículas do adsorvente (sítios ativos) em uma determinada temperatura (Chaves, 2009).

A isoterma de adsorção pode ser classificada em quatro principais classes, as quais são relacionadas de acordo com suas formas como, S, L, H e C e subgrupos 1, 2, 3, 4 ou max (FIG. 13).

A isoterma do tipo S sugere “adsorção cooperativa”, a qual 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., 1960).

FIGURA 13 - Classificação das isotermas segundo Giles et al. (1960)

Diferentes formas de interação entre o adsorbato e o adsorvente podem ocorrer há modelos de adsorção descrevendo as diferentes interações. Os modelos isotérmicos proporcionam melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo.

Quatro modelos isotérmicos, de Langmuir, Freundlich, Temkin, e de Dubinin e Radushkevich foram selecionados no presente estudo, os quais são aqueles mais comumente utilizados.

As equações na forma linearizada dos modelos isotérmicos foram usadas por muito tempo para avaliar os dados experimentais obtidos no processo de adsorção. Porém, os pesquisadores constataram que em alguns casos chegava-se a conclusões incorretas (El-Khaiary e Malash, 2011).

Foi possível, devido ao desenvolvimento tecnológico de diversos softwares, o estudo da modelagem isotérmica da adsorção na sua forma originalmente desenvolvida, ou seja, não linear. O emprego das isotérmicas não

lineares corresponde a uma ferramenta poderosa e potencialmente viável, que conduz à melhora na área da ciência adsorção (Foo e Hameed, 2010).

Na literatura, é possível encontrar vários estudos que adotaram a forma não linear dos modelos isotérmicos para analisar seus dados. Comprovou-se que a forma linearizada leva a uma somatória de erros ao analisar os resultados de um determinado estudo de adsorção (Zhang et al., 2013; Velickovic et al., 2012; Prasad et al., 2011; Swain et al., 2010).

3.6.2.1 Modelos isotérmicos

Para este estudo foram determinadas as isotermas de adsorção utilizando as equações não linear e linear de Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1906), Temkin (Temkin, 1941) e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Dubinin e Radushkevich, 1947) que estão apresentadas na TAB. 5.

TABELA 5 - Equações não lineares e lineares dos modelos isotérmicos

MODELO	NÃO LINEAR	LINEAR	GRÁFICO LINEAR
Langmuir	$q_e = \frac{(Q_0 \cdot b_L \cdot C_e)}{(1 + b_L \cdot C_e)}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$	C_e/q_e vs. C_e
Freundlich	$q_e = k_F \cdot (C_e)^{1/n}$	$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	$\log(q_e)$ vs. $\log(C_e)$
Temkin	$q_e = B_T \ln(k_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{A_T} \ln(k_T) + \frac{RT}{A_T} \ln(C_e)$	q_e vs. $\ln(C_e)$
D-R	$q_e = k_{D-R} \exp^{(-\beta \varepsilon^2)}$ $\varepsilon = RT \ln(1 + C_e^{-1})$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ vs. ε^2

De acordo com as equações apresentadas os parâmetros correspondem a: q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio; C_e – concentração do adsorbato no equilíbrio; Q_0 – capacidade máxima de adsorção de Langmuir; b_L – constante isotérmica de Langmuir; k_F – constante isotérmica de Freundlich; n – intensidade de adsorção; k_T – constante de isoterma de equilíbrio de ligação de Temkin; B_T – constante de Temkin; k_{D-R} – capacidade de saturação isotérmica teórica de D-R; β – constante de D-R; ε – constante de D-R; R – constante universal dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T – temperatura (K).

O princípio do modelo de isoterma de Langmuir é que a adsorção de moléculas do adsorbato sobre a superfície do adsorvente ocorre possivelmente em sítios definidos e finitos. A superfície do adsorvente torna-se saturada de adsorbato ao ocorrer adsorção máxima e formação de monocamada. É suposto que a energia de adsorção é homogeneia, ou seja, igual para todos os sítios e que não há interações entre as moléculas adsorvidas (Foo e Hameed, 2010).

A isoterma de Freundlich descreve comportamentos característicos de energias de superfície heterogêneas, ocorrendo a formação de multicamadas e não há previsão de saturação, ou seja, o material adsorvido forma uma cobertura superficial incompleta (Reed e Matsumoto, 1993).

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato – adsorbato no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente (Temkin, 1941).

A isoterma de Dubinin e Radushkevich considera é compatível o tamanho da molécula do adsorbato ao tamanho dos microporos do adsorvente. Baseia-se na teoria do potencial de adsorção de Polanyi e, o equilíbrio de adsorção pode ser expresso independentemente da temperatura (Dubinin e Radushkevich, 1947).

3.7 Estimativas de erros

Na avaliação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foram usados os coeficientes de correlação de Pearson (R^2) obtidos nos respectivos gráficos lineares de cada um. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará valor de R^2 mais alto e mais próximo de um.

Além do valor de R^2 foram avaliadas seis estimativas de desvios, sendo que os menores valores foram usados para validar ainda mais a aplicabilidade das isotermas testadas.

As equações das estimativas de desvios estão mostradas na TAB. 6 (abreviadas como ARED, SSE, MPSED, HYBRID, SAE e X^2 , respectivamente) e estão descritas na literatura (Foo e Hameed, 2010; Ho, 2004; Ncibi et al., 2007; Ng et al., 2002).

TABELA 6 - Equações das estimativas de desvio

FUNÇÃO DE ERRO	EXPRESSÃO
Erro médio relativo	$ARE = \frac{100}{N} \sum \left \frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right $
Desvio padrão percentual de Marquardl	$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N - P} \sum \left \left(\frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right)^2 \right }$
Função híbrida fracionária	$HYBRID = \frac{100}{N - P} \sum \left \frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ exp}}} \right $
Soma dos quadrados dos erros	$SSE = \sum (q_{e \text{ cal}} - q_{e \text{ exp}})^2$
Estimativa de erro da soma	$SAE = \sum q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}} $
Qui-quadrado	$X^2 = \sum \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2}{q_{e \text{ cal}}}$

3.8 Planejamento experimental

Segundo Montgomery e Runger (2012), o planejamento de experimentos é um método de muita importância para o desempenho de otimização de um determinado processo.

Em escala industrial, Barker (1985), evidencia que a realização dos experimentos industriais de forma planejada, os dados do processo de fabricação ou os dados obtidos dos produtos tornam-se confiáveis e, o conhecimento das melhores condições para uma efetividade, melhor podem ser determinadas pelos pesquisadores.

O planejamento de experimentos pode ser completamente aleatório ou em blocos aleatórios, eles são recomendados quando apenas um efeito for avaliado na resposta. Já as técnicas de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais são recomendadas para estudos que objetivam investigar mais de um fator de controle e cada um com dois ou mais níveis (Oliveira, 1999; Montgomery, 1991; Juran et al., 1951).

Os principais conceitos fundamentais para o estudo de otimização de processo utilizando o planejamento fatorial experimental são (Montgomery e Runger, 2012):

- Variável de resposta é a variável dependente que sofre algum efeito provocado quando estímulos são induzidos propositalmente;
- Fatores de controle são os que são alterados e alternados para a avaliação da variável de resposta, podendo ser quantitativo ou qualitativo. Para nosso trabalho é o pH, dose de adsorvente, concentração de corante e temperatura. Podem ser representados por números (1, 2, 3, ...) ou letras (A, B, C, ...);

- Fatores de ruídos são os que interferem as variáveis de resposta e devem ser controlados e evitados, pois podem mascarar as respostas;
- Níveis de fatores são as condições de operações dos fatores de controle investigados. Sendo eles, os níveis baixos (-) que são os menores valores e os níveis altos (+) que são os maiores valores;
- Tratamentos são as combinações dos níveis de fatores, ou seja, cada experimento representará a um tratamento; efeito principal é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado;
- Efeito de interação é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator;
- Matriz de experimentos é o plano formal construído para conduzir os experimentos (são incluídos os fatores de controle, níveis e tratamentos de experimento);
- Aleatorização é o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes;
- Repetição é o processo de repetir cada uma das combinações (linhas) da matriz de experimental sob as mesmas condições de experimentação, permitindo encontrar uma estimativa de erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas;
- Blocos é a técnica utilizada para controlar e avaliar a variabilidade produzida pelos fatores perturbadores (controláveis ou não-controláveis) dos experimentos. (Idéia de experimento homogêneo).

3.8.1 Planejamento fatorial 2^k

Quando há necessidade de definir os fatores mais influentes e analisar os efeitos sobre a variável resposta escolhida, o planejamento fatorial é o indicado para esta fase inicial de experimentos (Button, 2012).

O planejamento fatorial 2^k consiste em um experimento com k fatores, cada um dos fatores com dois (2) níveis (Juran et al., 1951). O processo consiste em cada uma das combinações da matriz experimental seja realizada e em seguida, ser realizada a análise dos efeitos principais e de interação dos fatores estudados, com isso, determinar as melhores condições experimentais.

Como exemplo ilustrativo do procedimento da técnica, considera-se um experimento com dois fatores (A e B), e cada um desses fatores serão avaliados por a níveis para o A e b níveis para o fator B, e com ab combinações de ensaios. As observações devem ser realizadas aleatoriamente. A matriz de planejamento deste experimento fatorial, de dois fatores e dois níveis, é representada na TAB. 7, também é uma representação do caso geral do experimento fatorial, com a resposta sendo (y_{ijk}) obtida quando o fator A está no i -ésimo nível ($i = 1, 2, \dots, a$) (Montgomery e Runger, 2012).

TABELA 7 - Matriz de planejamento fatorial de dois níveis

		FATOR B			
FATOR A	Níveis	1	2	...	<i>b</i>
	1	Y ₁₁₁ , y ₁₁₂ , ..., y _{11n}	Y ₁₂₁ , y ₁₂₂ , ..., y _{12n}	...	Y _{1b1} , y _{1b2} , ..., y _{1bn}
	2	Y ₂₁₁ , y ₂₁₂ , ..., y _{21n}	Y ₂₂₁ , y ₂₂₂ , ..., y _{22n}	...	Y _{2b1} , y _{2b2} , ..., y _{2bn}
	:	:	:	:	:
	<i>a</i>	Y _{a11} , y _{a12} , ..., y _{a1n}	Y _{a21} , y _{a22} , ..., y _{a2n}	...	Y _{ab1} , y _{ab2} , ..., y _{abn}

A partir do arranjo experimental seguindo este modelo de matriz é possível obter a resposta e verificar se ela é alterada significativamente ao mudar

de nível de fator A ou B e, a interação entre os fatores (coluna x linha) (Montgomery, 1991).

O modelo estatístico do planejamento fatorial definido pelos autores é dado pela equação a seguir:

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (2)$$

na equação: μ é a média dos resultados; τ_i é o efeito principal do fator A; β_j é o efeito principal do fator B; $(\tau\beta)_{ij}$ é o efeito da interação dos fatores A e B; e ε_{ijk} é o erro experimental.

Os resultados obtidos pelos experimentos são analisados estatisticamente. A Análise de Variância (ANOVA) é o método que pode verificar se os efeitos estudados são significativos nas respostas.

Das vantagens da técnica, a principal é que a partir dos experimentos podem-se prever as principais tendências e direção promissora para as experimentações subsequentes, podendo também o erro experimental ser quantificado (Montgomery e Runger, 2012; Montgomery, 1991).

Das desvantagens da técnica fatorial 2^k , não é possível obter informações dos fatores em níveis intermediários, torna-se necessária a avaliação em termos práticos e não só estatístico. É inadequada para um número grande de fatores e conseqüentemente uma quantidade significativa de experimentos. E, não é possível realizar réplicas devido ao alto custo de experimentação o que ocasiona a não estimativa de erros experimentais (Montgomery, 1991).

Vários autores utilizam a técnica para estimar as melhores condições de experimentação do processo de adsorção, avaliando e otimizando as fatores que mais influenciam.

Bingol et al., 2010 avaliou as condições máximas de adsorção do corante Amarelo Brilhante de soluções aquosas por sepiolita utilizando o planejamento fatorial completo 2^3 , onde 3 fatores foram estudados (temperatura, pH inicial da solução e a força iônica). A otimização dos fatores foi avaliada a partir do gráfico de normalidade, de interações dos fatores, análise de variância (ANOVA), gráfico de Pareto, gráfico de superfície e de contorno.

Karami e Rohani (2009) utilizaram o planejamento fatorial 2^4 com dois níveis para estudar a influência de quatro variáveis diferentes no grau de pureza de zeólita Y (em termos de grau de cristalinidade).

A técnica de planejamento fatorial foi usada por Ponnusami et al. (2007), para investigar a biossorção do corante Reativo Vermelho a partir de solução de aquosa de casca de arroz tratado com ácido nítrico. O efeito de quatro fatores (pH 2 e 7), de temperatura (20 e 40), a dosagem de adsorvente (5 e 50 mg L⁻¹) e concentração inicial do corante (50 e 250 mg L⁻¹) em dois níveis baixo e alto. Os resultados foram analisados estatisticamente pelo teste-*t* de Student, análise de variância, teste F, sendo a variável mais significativa o valor de pH.

3.8.2 Análise de variância (ANOVA)

Para a análise, interpretação e apresentação das informações obtidas pelos experimentos planejados são utilizadas técnicas estatísticas, otimizando o desempenho do processo. Sendo assim, é possível avaliar a rejeição ou aceitação das hipóteses formuladas pelos experimentalistas.

O teste F é utilizado para comparar a variância. Deve-se levar em consideração para o teste de hipótese dos experimentos (Montgomery e Runger, 2012; Lewis, 1999; Montgomery, 1991): Formulação de hipótese: parte de duas situações: a hipótese nula (H_0) que consiste na ausência de diferenças significativas entre os fatores analisados e será sempre uma hipótese testada no experimento; e a hipótese alternativa (H_1) que será aceita caso a hipótese nula seja considerada falsa; Valor crítico da estatística do teste (pode ser determinado com auxílio de softwares estatísticos (t -student, F Fischer, entre outros) para determinar a probabilidade de ser verdadeira uma hipótese nula); e o risco de erro que podem ocorrer ao tomar uma decisão por meio da metodologia do teste de hipótese (podem ser dois: hipótese nula ser rejeitada quando ela é verdadeira e o erro quando a hipótese nula é falsa e não é rejeitada; e os riscos de erro de decisão que podem ocorrer dois tipos: hipótese nula rejeitada quando é verdadeira e a hipótese nula não rejeitada quando é falsa.

Podem ser calculados alguns parâmetros que reduz a probabilidade de concluir incorretamente os resultados e errar nas decisões. Estes parâmetros podem ser o nível de significância (α) e o coeficiente de confiança. O nível de significância é utilizado para identificar a probabilidade de erro em um teste estatístico, sendo recomendado o uso de α em 0,1 ou menos (Montgomery, 1991; Devor et al., 1992). O coeficiente de confiança consiste no complemento da probabilidade de um erro, identificado como $(1 - \alpha)$ e quando multiplicado por 100% simboliza o nível de confiança do experimento.

Os resultados obtidos da ANOVA incluem, comumente, as fontes de variações, os graus de liberdade (propriedade que qualquer das observações ($n - 1$) da amostra determinam a outra), a soma dos quadrados (SS), quadrados médios (MS), o teste F_0 e a variância dos parâmetros.

Para a interpretação dos resultados da ANOVA, primeiramente, considera-se F_{cal} , que é em geral, o quociente entre MS de tratamentos e resíduos, tendo uma distribuição F com n_1 graus de liberdade do tratamento e n_2 graus de liberdade do resíduo. Logo, compara-se o F calculado (F_{cal}) com o valor

de F tabelado (F_{tab}) para um determinado valor de p -valor ou nível de significância desejado. Após a comparação, se o $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, existe diferença significativa entre médias de tratamento ao nível de significância determinado, ou seja, rejeita-se a hipótese de nulidade (H_0). Os fatores que apresentam $F_{\text{cal}} < F_{\text{tab}}$, não apresentam efeito significativo sobre a média, ou seja, hipótese nula é verdadeira (Montgomery e Runger, 2012).

Os resultados da ANOVA são obtidos com o auxílio de softwares estatísticos, os quais fornecem o valor de p que corresponde à área sob a qual a estatística F é limite da razão F calculada. Utilizando o valor p , é possível concluir sobre o teste de hipótese sem utilizar a tabela de valores críticos da distribuição F , ou seja, para valores de p menor que o nível de significância α , é rejeitada a hipótese nula (Montgomery e Runger, 2012).

Para o teste t (*t-student*) o critério de análise dos resultados segue da mesma maneira que o teste F . Se o valor de t calculado for maior que o valor crítico (tabelado), então as diferenças são estatisticamente significantes e a hipótese nula é rejeitada (Devor et al., 1992; Montgomery e Runger, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e preparados com água bidestilada. Os corantes utilizados neste estudo foram Azul Direto 71 (DB71) da empresa Aldrich com grau de pureza de 50% e Rodamina B (RB) da empresa Casa Americana com grau de pureza de 100%. As soluções de corantes foram preparadas a partir da diluição do reagente P.A com água bidestilada, obtendo a solução estoque de 5000 mg L^{-1} , para ambos corantes. As estruturas químicas e as características gerais de ambos corantes foram apresentadas nos itens 3.2.1 e 3.2.2. As amostras de cinzas leves e pesadas de carvão foram fornecidas pela Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) de Candiota (RS). O hidróxido de sódio (NaOH) da empresa Merck (P. A 99 %) foi utilizado para ajuste de pH e síntese de zeólitas. O ácido nítrico (HNO_3) da empresa Merck (P. A 65%) foi usado para ajuste de pH. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) da Merck foi usado na modificação da zeólita. O aluminato de sódio (NaAlO_2) da Aldrich foi usado para a síntese de zeólita a partir da solução remanescente. Balança (Gehaka – BG – 400), mesa agitadora (Quimis - modelo Q-225M), centrífuga (Quimis – modelo Q-222), estufa Fanem Orion 515, espectrofotômetro (Cary IE – Varian) e incubadora orbital shaker (BT400 – Biothec) foram utilizados.

4.1.1 Amostras de cinzas de carvão

A UTPM possui três unidades de trabalho: A, B e C, e os testes preliminares deste estudo foram feitos com as cinzas leves e pesadas das três unidades.

As amostras de cinzas leves (CL) foram coletadas no precipitador eletrostático (PE), geradas na combustão do carvão, e as cinzas pesadas (CP)

foram coletadas das bacias de sedimentação. As amostras de cada tipo (leve e pesada) de cinzas foram obtidas de cada unidade de trabalho (A, B e C) da usina e armazenadas em potes plásticos e levadas ao laboratório do Centro de Química Analítica e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP/SP.

Cada amostra foi submetida a aquecimento para secagem (100°C), após a secagem foram estocadas, novamente, em potes plásticos opacos e incolores ao abrigo de temperatura ambientes e luz até serem analisadas.

4.2 Sínteses de zeólitas

A FIG. 14 apresenta um desenho esquemático de todas as sínteses de zeólita realizadas neste trabalho.

FIGURA 14 - Desenho esquemático de todas as sínteses de zeólitas realizadas

4.2.1 Zeólitas a partir de cinzas de carvão

Para as sínteses de zeólitas a partir das cinzas leves e pesadas de carvão o procedimento foi realizado pelo tratamento hidrotérmico alcalino, a seguir: amostras de cinzas (20 g) misturadas com 160 mL de solução de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram submetidas a aquecimento em estufa à 100°C por 24 h. Após o aquecimento, a suspensão foi filtrada com papel filtro (da empresa Merck) e o sólido foi lavado com água bidestilada até $\text{pH} \sim 11$. O filtrado (solução remanescente) foi armazenado para estudo. O resíduo foi seco em estufa à 80°C por 12 h (Fungaro e Borrelly, 2012; Henmi, 1987). As zeólitas sintetizadas a partir das CL de carvão foram nomeadas ZCL e ZCP as sintetizadas a partir de CP de carvão.

4.2.2 Zeólitas modificadas por surfactante

As zeólitas modificadas foram preparadas pela mistura de 10 g de zeólita (ZCL ou ZCP) com 200 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) de concentração $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$. A mistura foi agitada por 7 h a 120 rpm em temperatura ambiente em mesa agitadora. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50°C (Fungaro e Borrelly, 2012). Os materiais obtidos foram denominados ZML as zeólitas modificadas sintetizadas a partir de CL e ZMP as zeólitas modificadas a partir de CP.

4.2.3 Zeólitas a partir da solução remanescente

A solução remanescente (SR) obtida a partir do processo de filtração após o tratamento hidrotérmico de síntese de zeólita (item 4.2.1) foi caracterizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP – OES –

Spectroflame M120) para determinar as concentrações de Si e Al presente na solução.

Com o objetivo inicial de sintetizar zeólita do tipo NaP1, por este tipo de zeólita apresentar maior valor de CTC, foi necessário o ajuste da razão molar Si/Al para o valor de 1. Uma solução foi preparada pela adição de 3,291 g de NaAlO_2 (da empresa Aldrich) em 150 mL de solução de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ em béquer de teflon. A mistura foi agitada em mesa agitadora (Quimis - modelo Q-225M) por ~ 10 min a 25°C . Após, 30 mL de SR foram acrescentados à mistura, a qual foi agitada por mais 2 min. A mistura foi aquecida em estufa à 100°C em reator de teflon tampado. A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado, repetidamente com água bi-destilada até pH ~ 11 . O resíduo foi seco em estufa a 80°C por 12 h. Os seguintes tempos de aquecimento em estufa foram testados: 2,5; 7; 20 e 24 h.

Uma segunda síntese também foi testada utilizando apenas a mistura de água (150 ml) e SR (30 ml) no tratamento hidrotérmico. Os produtos foram nomeados ZSRL e ZSRP para as zeólitas sintetizadas a partir de SR de CL e SR de CP, respectivamente.

Os produtos finais foram submetidos à análise mineralógica para verificar a formação de zeólitas utilizando as mesmas condições e equipamento de DRX dos demais adsorventes estudados nesta pesquisa e, que serão descritos no item 4.3.3.

Vale ressaltar, que todos os testes iniciais foram realizados com apenas a solução remanescente adquirida a partir da síntese de zeólitas de cinzas leves de carvão. Posteriormente, com a conclusão do estudo, foi sintetizada a zeólita de solução remanescente a partir da síntese de zeólitas de cinzas pesadas de carvão.

4.3 Caracterização dos materiais

Um conjunto de técnicas de caracterização físico-químicas por meio de sua massa específica, área específica, composição física, composição química, composição mineralógica e composição morfológica, foram realizadas para melhor obtenção de dados específicos das amostras de CL, CP, ZCL, ZCP, ZML e ZMP.

4.3.1 Massa específica

A determinação da massa específica dos materiais foi determinada em picnômetro de hélio de pós sinterizados de U_3O_8 , U_3Si_2 e de Al. O equipamento utilizado era da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Accupyc 1330, com cilindro de gás hélio 4.5 (99,995% de pureza) de acordo com as seguintes condições de análise: número de purgas: 30; pressão de purga: 19,5 psig; número de repetições (corridas): 30; pressão de preenchimento: 19,5 psig; taxa de equilíbrio: 0,005 psig/min; porcentagem de variação: 0,05%; temperatura de análise: 22,0 °C. Essa análise foi realizada no Centro do Combustível Nuclear (CCN) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.3.2 Área específica

A área específica Brunauer–Emmet–Teller (BET) foi determinada pelo equipamento BET Surface Área Analyser – Versão 3.11 – Quanta-Chrome Corporation – Nova 1200. Primeiramente, a amostra foi degaseificada por 12 horas no banho de areia a 150°C para retirada de voláteis e gases interferentes, em seguida, houve adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte, finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de

nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de 0,1 mm Hg. Essa análise foi realizada no Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

4.3.3 Difração de raios-X (DRX)

O conteúdo mineralógico das amostras foi determinado por DRX usando porta amostra de aço inoxidável em difratômetro de raios-X Rigaku modelo Multiflex com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 40 kV e 20 mA. A velocidade de varredura era de 0,5°/min e variou de 5 a 80° 2 θ . A identificação das fases cristalinas (composição mineralógica) se fez com auxílio do programa de computador Crystallographica Search-Match e do banco de dados de padrões de difração JCPDS ano de 2003. Essa análise foi realizada no CCTM do IPEN.

4.3.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

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

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise da morfologia, as amostras foram postas em suporte metálico e pulverizadas com uma fina camada de Au para deixá-las condutoras e gerar uma imagem de melhor resolução. O microscópio utilizado foi do modelo XL30 (Philips), com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado, com aumentos de 500, 1000, 2000 e 5000x a 15 kV. Os espectros de EDS das amostras de CP, ZCP e ZMP foram obtidos. Essa análise foi realizada no CCTM do IPEN.

4.3.6 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Uma série de colaborações foram o espectro vibracional de zeólitas como as vibrações a partir da estrutura da zeólita, grupos isolados (exemplo, a superfície dos grupos OH) e o balanço de carga dos cátions (Auerbach et al., 2003).

A partir de dois grupos vibracionais (externo e interno) responsáveis por tratarem as vibrações internas das unidades tetraédricas (TO_4) da estrutura, e das ligações externas entre elas é possível gerar o espectro IV de uma zeólita. Nas regiões do infravermelho médio e distante (comprimento de onda de 2,5 à 1000 μm) é que são geradas as bandas típicas das vibrações das estruturas das zeólitas (Paprocki, 2009).

Na TAB. 8 estão as atribuições de infravermelho (IV) para zeólitas.

TABELA 8 - Atribuições de infravermelho (IV) comum para todas as zeólitas

Fonte: Ojha et al., 2004

MODO VIBRACIONAL	NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)*
Interno:	
Estiramento assimétrico	1250 – 950
Estiramento simétrico	720 – 650
Flexão T-O	420 - 500
Externo:	
Abertura do poro	300 - 420
Estiramento assimétrico	750 – 820
Estiramento simétrico	1050 – 1150 (agudo)
Anéis duplos	650 – 500

*O número de onda é o número de ciclos das ondas ao longo de cada centímetro do feixe de luz. O pico (ou banda) pode ser especificado em unidades relacionadas com a frequência, por seu número de onda ($\bar{\nu}$), medidos em centímetros recíprocos (cm⁻¹), ou por seu comprimento de onda (λ), medido em micrômetros (μm).

Para a análise das características estruturais principais das amostras avaliadas, a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada, antes e após a adsorção do corante e também a modificação por surfactante. Os espectros em KBr foram feitos no espectrofotômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet usando a técnica de disco prensado. Essa análise foi realizada no CCTM do IPEN.

4.3.7 Determinação do pH e condutividade

Os ensaios de determinação de pH e condutividade foram realizados utilizando 0,25 g de amostra colocadas em contato com 25 mL de água bidestilada. As misturas foram agitadas por 24 h em agitador mecânico a 120 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas e o pH (MS Tecnopon – Mod. MPA 210) e a condutividade (BEL Engineering – Mod. W12D) foram determinados (Umanã-Penã, 2002; Wang e Zhu, 2006).

4.3.8 Grau de hidrofobicidade

Misturou-se 1 g do adsorvente com 100 mL de água em um funil de separação. A mistura foi agitada manualmente por 3 min. Adicionou-se 100 mL de hexano no funil e agitou-se manualmente por 3 min. Após 5 min de repouso em suporte, a fase aquosa foi recolhida em um béquer e filtrada. O sólido retido no papel de filtro foi seco ao ar e pesado. Calculou-se a massa do sólido transferido para a fase orgânica (m_{org}) usando-se a equação:

$$m_{org} = m_o - m_{aquoso} \quad (3)$$

na equação: m_o (g) é a massa inicial do adsorvente e m_{aquoso} (g) é a massa do sólido que ficou retido no papel de filtro. O grau de hidrofobicidade (% em massa) foi calculado usando-se a equação:

$$\text{Grau de hidrofobicidade} = \frac{m_{org}}{m_o} \quad (4)$$

4.3.9 Capacidade de troca catiônica (CTC) e Capacidade de troca catiônica externa (CTCE)

Em um processo de duas etapas, a CTC foi determinada. Na primeira etapa, a amostra contendo 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L^{-1} e 1 g de zeólita foi agitada por 24 h. A suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com água destilada, recolhido e seco em estufa a 80°C . Na segunda etapa, o sólido seco foi pesado e submetido à saturação com de acetato de amônio 1 mol L^{-1} , por

agitação durante 24 h. A suspensão foi filtrada e no filtrado foi determinada a quantidade de sódio por absorção atômica (AA).

Na determinação da CTCE, o mesmo procedimento da CTC foi usado, porém na segunda etapa foi usada solução de HDTMA-Br 0,9 mmol L⁻¹ no lugar de acetato de amônio 1 mol L⁻¹. Este ensaio foi realizado apenas para as amostras de zeólitas (ZCL e ZCP).

4.3.10 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} foi determinado para os adsorventes investigados nesse estudo (ZCL, ZCP, ZML e ZMP) com o intuito de se verificar a partir de que pH a superfície do adsorvente muda de predominantemente positiva para negativa. O procedimento consistiu em misturar 0,1 g do adsorvente com 50 mL de solução aquosa de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ sob diferentes condições de pH inicial (2, 4, 10, 11, 12, 13) e determinar o pH final após 24 h de agitação no impulsor mecânico à 120 rpm e temperatura ambiente. Os valores de pHs iniciais 48 foram ajustados pela adição de HNO₃ 0,1, 1 e 3 mol L⁻¹ ou NaOH 3 mol L⁻¹. Os valores da diferença entre o pH inicial e final (Δ pH) foram colocados em gráfico em função do pH inicial. O ponto x onde a curva intercepta o eixo y = 0 é o valor do pH do PCZ.

4.3.11 Umidade e perda por calcinação

A umidade e perda por calcinação foram determinadas apenas para as amostras de cinzas de carvão em estudo, os calculados foram de acordo com a perda de massa das amostras submetidas ao aquecimento de 105°C durante 24 h em estufa e de 1050°C durante 4 h em mufla (QUIMIS, Q-318M24) para cada um dos ensaios, respectivamente, e expressos em porcentagem. A massa utilizada foi de 0,5 g (Umanã-Penã, 2002).

4.4 Estudo da adsorção de corante

Para a determinação das concentrações utilizadas de corantes, uma curva de calibração foi construída para o corante DB71 e uma para o corante RB em solução aquosa. As medidas de absorbância foram analisadas usando a técnica de espectroscopia UV-Visível, no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx.}}$) de cada corante (DB71 – 587 nm, RB – 554 nm). Esta curva de calibração também foi usada para determinar as concentrações dos corantes remanescentes na fase fluida após o processo de adsorção.

Através do processo descontínuo (sistema de batelada), o estudo da cinética de adsorção para os adsorventes em estudo (ZML e ZMP) foi realizado com soluções aquosas de DB71 e RB. Alíquotas de 10 mL de solução do corante DB71 ou RB a concentrações iguais a 5, 10 e 20 mg L⁻¹ foram colocadas em béqueres com 0,1 g de adsorvente (ZML ou ZMP). As suspensões foram agitadas a 120 rpm em intervalos de tempo de 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação por 5 min à 3000 rpm. Alíquotas do sobrenadante foram analisadas por espectrofotometria UV-Visível.

A capacidade de adsorção (q em mg g⁻¹) e a eficiência de remoção (R em %) de cada corante sobre o adsorvente foram calculadas usando-se as equações 5 e 6:

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \quad (5)$$

$$R = \frac{100 (C_o - C_f)}{C_o} \quad (6)$$

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

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,1 g de adsorvente em 10 mL da solução do corante (relação massa/volume de 0,01 g mL^{-1}). As concentrações iniciais, para ambos corantes, variaram de 5 a 24 mg L^{-1} . As amostras foram agitadas até alcançarem o tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos em temperatura igual a $19 \pm 2^\circ\text{C}$ e $25 \pm 2^\circ\text{C}$ para DB71 e RB, respectivamente. Após o tempo de agitação, o sobrenadante da amostra foi separado do adsorvente por centrifugação a 3000 rpm.

4.5 Planejamento fatorial 2⁴

A influência das variáveis concentração dos corantes (C_0), pH, dose de adsorvente (M) e temperatura (T) foi estudada utilizando-se a técnica do planejamento fatorial. Na TAB. 9 estão os fatores e níveis que foram empregados para os experimentos. Um total de 18 ensaios experimentais foi realizado. Os níveis de fatores foram codificados como -1 (nível inferior), 0 (nível central) e +1 (nível superior), onde o nível baixo indica a menor gama de fatores, o nível central (ponto de curvatura) indica um ponto médio entre os níveis baixo e alto e, o nível alto indica a maior gama de fatores (Montgomery, 2004; Galdámez, 2002).

TABELA 9 - Níveis das variáveis do planejamento fatorial experimental para DB71 e RB

VARIÁVEL	NÍVEL INFERIOR(-1)	NÍVEL CENTRAL(0)	NÍVEL SUPERIOR(+1)
pH	2	5	8
C_0 RB	10	15	20
C_0 DB71	10	30	50
M (g)	0,1	0,3	0,5
T ($^\circ\text{C}$)	25	35	45

A TAB. 10 apresenta a matriz do planejamento fatorial com os respectivos níveis e ensaios a serem realizados. A partir desta matriz, os experimentos dos quatro sistemas estudados (DB71/ZML, RB/ZML, DB71/ZMP e RB/ZMP) foram executados.

TABELA 10 - Matriz de planejamento fatorial

ENSAIOS	pH	C _o	MASSA	T
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0

Para cada ensaio, 10 ml de solução de corante, juntamente com o adsorvente (ZML ou ZMP) foram agitados a 120 rpm durante 1 h. Após o tempo de contato, amostras foram centrifugadas (3000 rpm durante 5 min) e a concentração da solução de sobrenadante foi analisada utilizando um espectrofotômetro de UV (Cary 1E, Varian) a um comprimento de onda máximo de acordo com cada corante estudado (587 nm para DB71 e 554 nm para RB). Ao todo, 18 experimentos, com todas as combinações possíveis de variáveis foram realizados, e uma matriz foi estabelecida de acordo com seus níveis. O ajuste do pH foi realizado usando solução de NaOH (10^{-3} mol L⁻¹) e HNO₃ (1 mol L⁻¹).

Os resultados foram analisados usando MINITAB para Windows. Para a análise dos resultados foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA), onde os efeitos, graus de liberdade, coeficiente de regressão, erro padrão, teste de significância F, t e p, foram determinados. A capacidade de adsorção (q) foi a resposta estudada, ou seja, a quantidade de corante adsorvido (mg) por unidade de massa do adsorvente (g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados para auxiliar na seleção das melhores condições a serem usadas no processo de adsorção dos corantes em estudo (DB71 e RB) sobre as zeólitas aplicadas como adsorvente.

Nesta primeira etapa do trabalho verificou-se: o comprimento de onda de máxima absorbância de cada corante; a estabilidade dos corantes em relação ao pH e tempo de agitação; a seleção de melhor adsorvente entre os possíveis sintetizados a partir das cinzas leves e pesadas e das três fases existentes na usina fornecedora das amostras; o rendimento de síntese de zeólitas; a estabilidade dos corantes em relação ao tempo de exposto à luz solar.

5.1.1 Espectro de varredura dos corantes

Os espectros de varredura mostrados na FIG. 15 apresentam a absorção máxima dos corantes DB71 (2 mg L^{-1}) e RB (2 mg L^{-1}) na região do visível.

Os corantes DB71 e RB apresentaram comprimento de onda de máxima absorção em 587 e 554 nm, respectivamente e o pH era igual a 5 para ambos corantes em solução aquosa.

FIGURA 15 - Espectro de absorção na região do visível do DB71 e RB

5.1.2 Curva de calibração dos corantes

Para determinar a concentração do corante presente na fase fluída antes e após o processo de adsorção foi construída uma curva de calibração (absorbância vs concentração do corante) dos corantes Azul Direto 71 e Rodamina B (FIG. 16).

FIGURA 16 - Curva de calibração para os corantes DB71 e RB

As equações da reta 7 e 8 foram obtidas a partir da curva de calibração, considerando Abs a absorbância do corante medida no $\lambda_{\text{máx.}}$, C_e a concentração de equilíbrio do corante na fase fluida (mg L⁻¹).

$$C_{e\text{ DB71}} = \frac{ABS+0,00168}{0,12591} \quad (7)$$

$$C_{e\text{ RB}} = \frac{ABS-0,00407}{0,21503} \quad (8)$$

5.1.3 Estabilidade dos corantes

A estabilidade dos corantes foi verificada para avaliar possíveis mudanças de suas estruturas durante o processo de adsorção. Este estudo foi realizado utilizando as soluções aquosas DB7 15 mg L⁻¹ e RB 2 mg L⁻¹, o tempo de agitação foi de 120 min para os dois corantes.

Os gráficos da variação da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção e do pH em função do tempo de agitação para DB71 e RB encontram-se na FIG. 17.

Pode-se concluir que as soluções aquosas dos corantes não se degradaram com o tempo sob agitação, pois não houve alterações significativas nas absorbâncias e no pH das soluções nas condições utilizadas.

FIGURA 17 - Variação da absorbância e do pH dos corantes DB71 e RB em função do tempo ($\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}$ para DB71 e 554 nm para RB)

Outro estudo relacionado à estabilidade dos corantes foi realizado como objetivo de verificar se ocorreriam alterações no comprimento de onda máximo, e na cor das soluções aquosas em diferentes pHs. Utilizou-se soluções com pH 2 e 8 e concentrações 10 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1} para o corante DB71, e soluções com pH 2 e 8 e concentrações 10 , 15 e 20 mg L^{-1} para o corante RB. Os espectros de varredura obtidos estão apresentados nas FIG. 18 e 19 para DB71 e RB, respectivamente.

FIGURA 18 - Espectros de varredura da solução de DB71 em diferentes pHs

FIGURA 19 - Espectros de varredura da solução de RB em diferentes pHs

É possível concluir que não houve alteração significativa no comprimento de onda máximo de absorbância de ambos corantes em solução aquosa em diferentes pHs. Quanto à coloração, verificou-se uma alteração detectada visualmente na solução com pH inicial 2 para o corante DB71 (FIG. 20). A coloração inicialmente azulada passou para a coloração violeta, mas a mudança de cor não causou alteração significativa no pico máximo de absorção.

FIGURA 20 – Amostras de solução aquosa do corante DB71 em pH 5 (esq.) e pH 2 (dir.)

Uma possível explicação para a alteração na coloração do corante DB71 em meio ácido é devido à propriedade halocrômica, ou seja, é a capacidade de mudar de coloração em função do pH do meio. O íon H^+ deve se ligar ao grupo $-N=N-$ provocando uma alteração da configuração eletrônica da molécula e, consequentemente, alteração da cor.

5.1.4 Escolha do melhor adsorvente

Para a seleção de melhor adsorvente entre os possíveis a serem sintetizados a partir das amostras fornecidas pela UTPM, utilizou-se as três

amostras de cinzas leves e pesadas das fases A, B e C para a síntese de zeólitas não modificadas e modificadas por surfactante.

Os adsorventes sintetizados foram nomeados como: ZCLA, ZCLB e ZCLC para as zeólitas sintetizadas a partir das cinzas leves de carvão; ZCPA, ZCPB e ZCPC as zeólitas sintetizadas a partir das cinzas pesadas de carvão; ZMLA, ZMLB e ZMLC para as zeólita modificadas por surfactante a partir das zeólitas ZCLA, ZCLB e ZCLC; ZMPA, ZMPB e ZMPC para as zeólita modificadas por surfactante a partir das zeólitas ZCPA, ZCPB e ZCPC, respectivamente. As letras A, B e C correspondem às amostras de cinzas das fases A, B e C, respectivamente.

O estudo foi desenvolvido utilizando-se 10 mL de solução de corante com concentrações iguais a 2 mg L^{-1} , para ambos corantes, juntamente com 0,100 g de adsorvente e temperatura à 25°C . As amostras foram agitadas por 2 h à 120 rpm, logo após, foram centrifugadas por 30 min à 2000 rpm. A porcentagem de remoção é apresentada na TAB. 11, abaixo:

TABELA 11 - Escolha de melhor adsorvente entre as cinzas leves e pesadas de carvão e suas fases A, B e C

AMOSTRA	REMOÇÃO (%)	
	DB71	RB
ZCLA	8,56	47,3
ZCLB	0	21,7
ZCLC	0	19,3
ZCPA	0	74,1
ZCPB	0	18,4
ZCPC	0	73,8
ZMLA	85,6	73,9
ZMLB	56,1	72,0
ZMLC	61,4	72,0
ZMPA	0	72,9
ZMPB	59,2	54,7
ZMPC	35,2	59,7

Pode-se observar que para o corante DB71 não houve remoção efetiva usando-se as zeólitas de cinzas leves e pesadas não modificadas. As maiores eficiências de remoção foram observadas com as zeólitas modificadas ZMLA (85,6%) entre as amostras provenientes de cinzas leves de carvão e, para a ZMPB (59,2%) entre as amostras provenientes de cinzas pesadas de carvão.

As zeólitas de cinzas leves não modificadas (ZCL nas três fases) apresentaram uma baixa eficiência de remoção para o corante RB (remoção < 50%). No caso das zeólitas de cinzas pesadas não modificadas, a remoção foi efetiva para ZCPA e ZCPC. As zeólitas modificadas ZML e ZMP da fase A apresentarem maior efetividade na remoção do corante.

É possível observar que a modificação da superfície das zeólitas foi crucial para a efetividade da adsorção dos corantes DB71 e RB. Este comportamento em relação à modificação superficial das zeólitas corroborou, uma vez que, as zeólitas não modificadas apresentam carga superficial negativa e são hidrofílica, portanto apresentam pouca ou nenhuma afinidade por compostos aniônicos e orgânicos (Fungaro e Borrely, 2012).

Vale ressaltar que para todo estudo utilizando cinzas de carvão, é indispensável os testes preliminares. Uma vez que o carvão mineral utilizado nas usinas é retirado do meio e sofrem pequenas alterações ambientais no decorrer do tempo, alterando assim suas composições que muitas das vezes não são significativas, mas pode interferir nos procedimentos de síntese e adsorção.

Para o desenvolvimento de todo o estudo foram usadas amostras sintetizadas a partir das cinzas leves de carvão e sintetizadas a partir das cinzas pesadas de carvão. A partir da avaliação descrita acima, as zeólitas ZMLA e ZMPB foram selecionadas para a remoção de ambos os corantes e renomeadas como ZML e ZMP.

5.1.5 Rendimento da síntese dos adsorventes

O rendimento do adsorvente sintetizado a partir do método utilizado (hidrotérmico alcalino) para a síntese da zeólita modificada por surfactante foi cálculo utilizando a equação 9 e os resultados obtidos estão apresentados na TAB. 12.

$$\%R = \left(\frac{\text{MassadaZMS (g)}}{\text{MassadaZPM (g)}} \right) \times 100 \quad (9)$$

TABELA 12 - Rendimentos das zeólitas modificadas sintetizadas

ADSORVENTE	MASSA DA ZPM (g)	MASSA DA ZMS (g)	%R
ZML	10,005	9,538	95,3
	20,007	19,205	96,0
ZMP	10,000	9,242	92,4
	20,005	19,590	97,9

Obteve-se um rendimento de 95,6% para ZML e 95,1% para ZMP. O desvio padrão relativo foi de 0,37 e 2,89% para ZML e ZMP, respectivamente.

5.2 Caracterização dos materiais

5.2.1 Propriedades mineralógicas

As fases cristalinas das amostras de cinzas e zeólitas foram identificadas a partir da técnica de difração de raios-X. A composição mineralógica das amostras de cinzas leves, zeólita a partir de cinzas leves e da zeólita modificada a partir de cinzas leves estão apresentadas pelos difratogramas de raios-X nas FIG. 21 a 23. Nas FIG. 24 a 26 estão apresentados

os difratogramas de raios-X das amostras de cinzas pesadas, zeólita a partir de cinzas pesadas e da zeólita modificada a partir de cinzas pesadas.

O conteúdo mineralógico das amostras de cinzas leves e pesadas foi, basicamente, de mulita e quartzo, com uma fração menor de hematita e magnetita. Nas amostras de zeólitas não modificadas e modificadas foram identificadas as fases zeolíticas NaP1 e NaX e juntamente com a mulita, quartzo, e hematita das cinzas que serviu se matéria prima e não reagiu na síntese hidrotérmica.

FIGURA 21 - Difratograma de raios-X das CL (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita)

FIGURA 22 - Difratoograma de raios-X da ZCL (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX)

FIGURA 23 - Difratoograma de raios-X da ZML (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P1 = zeólita NaP1, X = zeólita NaX)

FIGURA 24 - Difratoograma de raios-X das CP (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita)

FIGURA 25 - Difratoograma de raios-X da ZCP (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, He = hematita, P = zeólita NaP1, X = zeólita NaX)

FIGURA 26 - Difratoograma de raios-X da ZMP (Q = Quartzo, M = Mulita, Ma = magnetita, P = zeólita NaP1, X = zeólita NaX)

Observou-se nos difratogramas das zeólitas não modificadas e zeólitas modificadas por surfactantes (ZCL, ZCP, ZML e ZMP) que ocorreu mais de uma fase zeolítica reveladas, NaP1 e NaX, em um mesmo espectro.

A avaliação mineralógica teve como um dos objetivos confirmar se ocorria modificação da estrutura cristalina e da identidade dos materiais após a modificação da superfície da zeólita com surfactante. Ficou comprovado que não houve alteração.

O banco de dados de difração utilizado para a identificação e interpretação dos padrões das amostras é fornecido pelo “*Centro Internacional para a difração de Dados / Comité Misto no poder Padrões de difração*” (ICDD / JCPDS). Na TAB. 13 estão apresentados os padrões das fases cristalinas e as fórmulas químicas, utilizados neste estudo.

TABELA 13 - Padrões de DRX e fórmulas químicas das principais fases cristalinas encontradas nas amostras de CL, CP, ZCL, ZCP, ZML e ZMP

FASE	FÓRMULA	PADRÃO DE DRX
Quartzo	$\alpha\text{-SiO}_2$	85-0796
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	74-4143
Magnetita	Fe_3O_4	89-0691
Hematita	Fe_2O_3	89-0598
Zeólita NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	71-0962
Zeólita NaX	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2,5\text{O}_9 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	38-0237

Vale ressaltar que outros compostos presentes nas amostras provavelmente se encontram na fase amorfa e em quantidades pequenas, sendo que não são identificados pelas técnicas de difratometria de raios-X, e fluorescência de raios-X.

5.2.2 Propriedades químicas

A fração inorgânica presente no carvão dá origem aos óxidos presentes nas cinzas de carvão e adsorventes sintetizados a partir destas. A composição química define o potencial de uso das cinzas de carvão. Na TAB. 14 encontram-se os resultados obtidos por fluorescência de raios-X (em % em massa) das amostras de CL, ZCL e ZML. Já a TAB. 15 apresenta a composição química determinada por EDS (em % de peso) das amostras de CP, ZCP e ZMP.

Observou-se que os principais compostos necessários para a formação das zeólitas (Si e Al) estão em maiores quantidades nos dois tipos de cinzas. Para as cinzas leves e pesadas foi observada uma relação de Si/Al igual a 2,02 e 3,04, respectivamente, implicando que essa razão é favorável para síntese de zeólitas (Shigemoto et al., 1993).

TABELA 14 - Composição química dos adsorventes a partir das cinzas leves de carvão

COMPOSTOS	CL (%)	ZCL (%)	ZML (%)
SiO ₂	52,4	42	43
Al ₂ O ₃	22,9	33	33
Fe ₂ O ₃	4,9	6,6	7,2
K ₂ O	3,0	0,7	0,8
CaO	2,4	3,4	3,7
Na ₂ O	1,3	11,1	8,6
MgO	1,1	1,7	1,6
TiO ₂	1,1	1,4	1,6
SO ₃	0,5	0,3	0,4
MnO	0,03	0,05	0,06
ZnO	0,02	0,02	0,02
Br	-	< 0,02	0,04
Outros	0,011	< 0,02	< 0,02

TABELA 15 - Composição química dos adsorventes a partir das cinzas pesadas de carvão

ELEMENTOS	CP (%)	ZCP (%)	ZMP (%)
Si	60,17	34,78	44,98
Al	19,79	21,49	23,97
Fe	14,95	24,87	12,23
K	3,95	0,71	0,65
Ti	0,98	0,77	1,62
Mg	0,16	1,72	0,56
Na	-	13,23	9,26
Ca	-	2,44	6,72

O conteúdo de ferro é relativamente alto para as duas amostras de cinzas, principalmente para as cinzas pesadas. A presença de ferro nas cinzas de carvão é considerada inibidora da formação de zeólitas, pois esse elemento não é reativo durante a síntese (Ferret, 2004; Umanã-Penã, 2002)

Pires e Querol, 2004 realizaram a caracterização das amostras de cinzas leves e pesadas da Usina Termelétrica de Presidente Médici. A composição química dos principais constituintes encontrados foi a seguinte, em %

em massa: SiO_2 – 56,7 (CL), 58,9 (CP); Al_2O_3 – 38,4 (CL), 36,0 (CP); Fe_2O_3 – 2,5 (CL), 2,4 (CP).

Cardoso et. al., 2015 também caracterizaram as cinzas leves de UTPM. A composição química apresentou os seguintes valores: SiO_2 - 67,53; Al_2O_3 - 20,54; Fe_2O_3 - 4,88 para CL.

Os materiais zeolíticos não modificados e modificados apresentaram como principais constituintes silício, alumínio e ferro, nesta ordem. A presença de titânio, cálcio, enxofre, magnésio e outros elementos representam quantidade $\leq 4,0$ %. A presença do brometo na ZML foi detectada pela fluorescência de raios-X, pois a carga positiva do cátion HDTMA adsorvido na superfície da zeólita é contrabalanceada pelos ânions brometo. Na amostra de ZMP, a análise da composição química foi realizada pela técnica EDS que não possibilitou a detecção do brometo, o qual está presente em pequena quantidade.

5.2.3 Distribuição granulométrica

O estudo da granulometria da partícula consiste em quanto mais fino o tamanho da partícula maior será a reatividade das cinzas para a síntese de zeólitas. De acordo com as FIG. 27 e 28, o estudo granulométrico das amostras CL e CP é representado a partir da distribuição discreta do diâmetro das partículas.

FIGURA 27 - Curva de distribuição granulométrica da CL

FIGURA 28 - Curva de distribuição granulométrica da CP

Na TAB. 16 estão listados os diâmetros correspondentes à distribuição acumulada nos teores de 10%, 50% e 90% ($d_{0,1}$, $d_{0,5}$, $d_{0,9}$, respectivamente).

TABELA 16 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as cinzas leves e pesadas de carvão

AMOSTRA	D_{0,1} (µm)	D_{0,5} (µm)	D_{0,9} (µm)
CL	8	32	122
CP	110	295	654

O estudo granulométrico das cinzas é fundamental para o processo de zeolitização, pois está relacionada à reatividade das partículas de cinzas e consequentemente, quanto menor for a granulometria da partícula maior será a área de contato, acelerando assim o processo de síntese de zeólita (Rocha Junior et al.; 2012; Paprocki, 2009).

De acordo com o estudo realizado, cerca de 90% das partículas de cinzas leves são, aproximadamente, 5 vezes menores do que as cinzas pesadas. Este resultado já era esperado devido às finas partículas de CL serem carregadas pelos gases de combustão após a queima do carvão mineral, ficando retidas por sistemas de precipitadores eletrostáticos ou filtros de mangas.

O tamanho da partícula de cinzas depende do tipo de sistemas de filtros utilizados na usina, e a granulometria pode variar entre 0,01 e 100 µm (Polic et al., 2005; Ferret, 2004). As cinzas pesadas apresentam granulometria grande, sendo classificadas na maioria dos casos como fração de areia e silte e apresentam baixo teor de argila (Rohde et al., 2006).

A granulometria das zeólitas modificadas está de acordo com a granulometria das cinzas precursoras. Zeólitas modificadas sintetizadas a partir de cinzas leves apresentam partículas menores do que as zeólitas modificadas sintetizadas a partir de cinzas pesadas (Magdalena, 2015).

5.2.4 Espectroscopia de infravermelho

A identificação dos grupos ativos das amostras de cinzas leves e pesadas e suas respectivas zeólitas não modificadas e modificadas foi realizada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A ocorrência de possíveis mudanças na estrutura da zeólita após a modificação também foi avaliada.

Os espectros das amostras, em estudo, são mostrados nas FIG. 29 a 34. Na TAB. 17 estão apresentadas as atribuições das bandas do espectro de IV das cinzas e dos adsorventes sintetizados.

FIGURA 29 - Espectro de infravermelho das CL

FIGURA 30 - Espectro de infravermelho da ZCL

FIGURA 31 - Espectro de infravermelho da ZML

FIGURA 32 - Espectro de infravermelho das CP

FIGURA 33 - Espectro de infravermelho da ZCP

FIGURA 34 - Espectro de infravermelho da ZMP

TABELA 17 - Atribuições das bandas do espectro IV das cinzas, zeólitas não modificadas e modificadas por surfactante

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDAS (cm ⁻¹)					
	CL	CP	ZCL	ZCP	ZML	ZMP
$\nu(\text{O-H})_{\text{sim e assim}}$	3452	3442	3454	3456	3456	3456
Estiramento CH ₂ assimétrico do HDTMA-Br	-	-	-	-	2920	2924
Estiramento CH ₂ simétrico do HDTMA-Br	-	-	-	-	2845	2852
H ₂ O	-	1630	1651	1647	1647	1647
Estiramento assimétrico da Hidroxisodalita	1082	1089	1005	997	999	-
Anel duplo (NaX)	-	-	565	557	563	-
Quartzo	796	794	-	-	-	-
Flexão T-O	461	459	453	465	457	-

As largas bandas e picos de, aproximadamente, 3450 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹ correspondem ao alongamento O-H e flexão O-H, respectivamente. Para as amostras de zeólitas não modificadas (ZCL e ZCP) e zeólitas modificadas (ZML e

ZMP), estas bandas também podem estar relacionadas com moléculas de água localizadas no interior dos poros das zeólitas e/ou associadas com cátions permutáveis (Mouhtaris et al., 2003).

Para as amostras de cinzas, os picos 1082 cm^{-1} (CL) e 1089 cm^{-1} (CP) são atribuídos ao alongamento assimétricos Si-O-Si e Si-O-Al, e os picos 461 cm^{-1} e 459 cm^{-1} são picos característicos de sílica e quartzo. O pico em 796 cm^{-1} (CL) e 794 cm^{-1} (CP) correspondem às vibrações de alongamento simétrico de SiO_4 (Chindaprasirt et al., 2009; Lee e van Deventer, 2002).

De acordo com os padrões IV, os picos característicos das zeólitas (ZCL e ZCP) nos números de ondas 3454 e 3456, 1651 e 1647, 1005 e 997, 565 e 557, e 453 e 465 cm^{-1} , respectivamente, e das zeólitas organomodificadas (ZML e ZMP) nos números de ondas 3456 e 3456, 2920 e 2924, 2845 e 2852, 1647 e 1647, respectivamente, relatam a presença da zeólita P1 e hidroxisodalita (Covarrubias et al., 2006) e da zeólita NaX (Izidoro, 2013). Além disso, os picos 2920 e 2924, 2845 e 2852 cm^{-1} das ZML e ZMP, respectivamente, podem ser atribuídos ao HTDMA-Br adsorvido sobre a superfície do material zeolítico, sendo picos correspondentes observados no padrão de IR do HDTMA-BR. Estes picos são indicativos de vibrações de alongamento dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ do HDTMA-Br (Bansiwal et al., 2006).

5.2.5 Propriedades físico-químicas

As características físico-químicas das amostras de cinzas e respectivas zeólitas estão apresentadas na TAB. 18, onde alguns dos resultados podem ser obtidos na literatura (Alcântara et al., 2016; Alcântara et al., 2015; Izidoro, 2013).

TABELA 18 - Propriedades físico-químicas das cinzas leves e pesadas de carvão e de suas respectivas zeólitas não modificada e modificada

PROPRIEDADES	ADSORVENTES					
	CL	CP	ZCL	ZCP	ZML	ZMP
Massa específica (g cm^{-3})	2,12	1,98	2,45	2,48	2,43	2,30
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1,71	2,5	65,8	-	63,0	-
pH em água	7,9	7,5	9,6	9,7	9,6	9,5
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	140,9	43,8	632	694	460	542
$\text{pH}_{\text{PZC}}^{\text{a}}$	-	-	7,1	7,4	7,5	8,2
CTC^{b}	0,202	0,161	2,11	2,16	2,02	1,99
CTCE^{c}	-	-	0,232	0,603	-	-
Hidrofobicidade (%)	-	-	-	-	82,0	100,0
Umidade (% em massa)	0,60	0,36	-	-	-	-
Perda por calcinação (% massa)	1,44	1,62	-	-	-	-

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

É possível observar, na TAB. 18, que os valores de massa específica (densidade real) das amostras são muito próximos e estão de acordo com os estudos de Hemmings e Berry (1985), que relataram que partículas ricas em fases vítreas e cristalinas de mulita e quartzo, exibem massa específica entre 2,0 a $2,6 \text{ g cm}^{-3}$.

De acordo com os resultados, ocorreu um aumento significativo da área superficial específica das cinzas (~27 - 38 vezes maior) após o tratamento hidrotérmico alcalino devido à formação das fases zeolíticas, as quais são materiais porosos. Não ocorreu modificação significativa na área superficial específica das zeólitas após a modificação com o surfactante.

Os valores encontrados (TAB. 18) no estudo de área superficial específica para as cinzas foram $1,71 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para CL e $2,5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para CP. Para a amostra de zeólita não modificada leve, o valor encontrado foi de $65,8 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Observou-se que o valor da zeólita não modificada (ZML) é maior do que o valor encontrado para sua cinza correspondente. Esta diferença é devido à etapa de cristalização sobre as partículas esféricas lisas das cinzas depois do tratamento

hidrotérmico. Vale ressaltar que não foi possível determinar os valores das áreas superficiais das amostras de ZCP e ZMP.

Segundo Ferret (2004), a disponibilidade de macro e micro elementos na composição das cinzas de carvão está diretamente relacionada com a sua acidez ou alcalinidade em soluções. As cinzas de carvão são divididas em três categorias de acordo com o pH observado em água: levemente alcalina (6,5 – 7,5); moderadamente alcalina (7,5 – 8,5) e altamente alcalinas (> 8,5) (Sijakova-Ivanova et al., 2011). Assim, as amostras de cinzas são levemente alcalina para CP e moderadamente alcalina para CL. As soluções aquosas dos materiais zeolíticos apresentam maior alcalinidade devido ao tratamento hidrotérmico em solução de NaOH. A presença de compostos formados pelos cátions de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} combinados com óxidos, hidróxidos e carbonatos é a justificativa da alcalinidade apresentada pelas cinzas de carvão (Paprocki, 2009). Devido ao tratamento alcalino utilizado para síntese das zeólitas o pH dos materiais zeolíticos obtidos foram maiores do que as cinzas de carvão precursoras.

A condutividade das amostras está relacionada com a presença em pequena quantidade de alguns elementos, tais como, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Se, Sr, etc., presentes nas cinzas de carvão (Depoi et al., 2008). Os valores encontrados para as cinzas leves de carvão e para as cinzas pesadas de carvão foram 140,9 e 43,8 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente.

Segundo Silva et al. (2010), as cinzas leves de carvão apresentam maior condutividade em relação as cinzas pesadas de carvão por apresentarem níveis mais altos de solubilidade, apresentando maior quantidade de íons em solução. Os valores encontrados para as zeólitas não modificadas (632 – ZCL e 694 – ZCP) e para as zeólitas modificadas por surfactantes (460 – ZML e 542 – ZMP) foram maiores que os valores encontrados para suas respectivas cinzas de carvão.

O pH em que a superfície do adsorvente apresenta carga neutra é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Os valores podem variar de adsorvente

para adsorvente devido a vários fatores, como a razão Si/Al, natureza da cristalinidade, conteúdo de impurezas, grau de adsorção de íons H^+ e OH^- (Fungaro e Borrely, 2012). A concentração do surfactante usada na modificação superficial das zeólitas também influencia na carga superficial das zeólitas devido à transição da configuração de monocamada para bicamada sobre a superfície do adsorvente (Li e Bowman, 1998).

Na TAB. 18 estão apresentados os resultados encontrados de pH_{PCZ} para as amostras ZCL, ZCP, ZML e ZMP. Os valores de pH_{PCZ} (7,1, 7,4, 7,5 e 8,2 para ZCL, ZCP, ZML e ZMP) foram menores que o pH em água para as quatro amostras estudadas (pH em água $> pH_{PCZ}$), indicando que a superfície das zeólitas não modificadas e modificadas apresentam carga negativa em solução aquosa. Este resultado para as amostras de ZML e ZMP indicou que formou uma bicamada incompleta de surfactante sobre a superfície da zeólita, havendo ainda sítios ativos de troca carregados negativamente disponíveis.

Os valores da capacidade de troca catiônica (CTC) das cinzas leves ($0,202 \text{ meq g}^{-1}$) e pesadas ($0,161 \text{ meq g}^{-1}$) de carvão estão de acordo com a literatura (Cardoso, 2012; Paproki, 2009). Os valores de CTC para as amostras de zeólitas não modificadas e das zeólitas modificadas variaram de 1,99 e $2,16 \text{ meq g}^{-1}$. As amostras de zeólitas não modificadas apresentaram capacidade de troca catiônica externa (CTCE) iguais a 0,232 para ZCL e 0,603 para ZCP correspondendo a 11,0% e 27,9% dos seus respectivos valores de CTC.

O processo de zeolitização aumenta a CTC, sendo que esse aumento depende do tipo e da quantidade de zeólita formada (Scott et al., 2001). O teor de ferro nas cinzas influencia nos valores de CTC, pois quanto maior a quantidade de ferro presente nas cinzas precursoras, menor a capacidade de troca catiônica do produto zeolítico.

As moléculas do HDTMA são muito grandes e isso impede que as mesmas penetrem nos canais das estruturas das zeólitas. Consequentemente, a adsorção das moléculas do surfactante sobre a zeólita envolve somente a CTCE

e não altera a CTC, pois os sítios internos da zeólita estão ainda acessíveis a pequenos íons (Xie et al, 2012).

Observou-se que as zeólitas modificadas por surfactante a partir de cinzas leves e pesadas de carvão apresentaram alto grau de hidrofobicidade, 82,0 e 100%, respectivamente. Estes resultados corroboram a ocorrência da modificação superficial das zeólitas pelo surfactante, passando os materiais de hidrofílicos para organofílicos, ou seja, tendo preferencialmente uma interação maior por compostos orgânicos do que pela água. A conclusão deste estudo de hidrofobicidade das amostras foi comprovado posteriormente nos ensaios de adsorção, nos quais a efetividade de remoção de corante é melhor sobre as zeólitas modificadas. A semelhança deste fenômeno foi observada por Taffarel e Rubio, 2010, que estudaram a eficiência de adsorção zeólita natural modificada por surfactante aniônico (dodecil benzeno sulfonato de sódio).

Na TAB. 18 são apresentados os valores de umidade e perda por calcinação das cinzas leves e pesadas de carvão. Esses parâmetros são importantes, pois quando se encontram em alto valor, implicará em uma maior presença de fases não reativas durante o processo de síntese da zeólita.

A baixa umidade (< 3% em massa) das amostras de cinzas leve de carvão é devido ao fato de serem coletadas diretamente dos precipitadores eletrostáticos a altas temperaturas e estão de acordo com a literatura (Umanã-Penã, 2002).

Outra propriedade que caracteriza a efetividade de combustão de uma termelétrica é o valor de perda por calcinação das cinzas de carvão. Quanto maior é o valor de perda por calcinação das cinzas, maior é a quantidade de fases não reativas na composição das cinzas e menor é a conversão em zeólitas. Esta característica é um indicativo de presença de carvão não queimado e de fases minerais estáveis a altas temperaturas (Umanã-Penã, 2002). Observou-se que as cinzas leves de carvão apresentaram 1,44% e as cinzas pesadas de carvão 1,62% de perda por calcinação. O estudo realizado com as cinzas das usinas

termelétricas brasileiras a carvão concluiu que a UTPM é a mais eficiente entre as estudadas (Izidoro, 2013).

5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas das amostras estudadas no presente trabalho foi analisada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nas FIG. 35 a 37 estão apresentadas as micrografias, com aumento de 4000x, das cinzas leves (CL), zeólitas não modificadas a partir de cinzas leves (ZCL) e zeólitas modificadas por surfactantes a partir de cinzas leves (ZML). Já nas FIG. 38 a 40 estão apresentadas as micrografias, com aumento de 1000x, das cinzas pesadas (CP), zeólitas não modificadas a partir de cinzas pesadas (ZCP) e zeólitas modificadas por surfactantes a partir de cinzas pesadas (ZMP).

As partículas de CL e CP apresentam formato esférico, superfície lisa com diferentes diâmetros e partículas com tamanhos disformes que podem ser adquiridos dos vários estados físicos de sílica (Sarbak et al., 2004). O estudo morfológico está de acordo com a literatura (Pires e Querol, 2004).

FIGURA 35 - Micrografia da amostra de CL

FIGURA 36 - Micrografia da amostra de ZCL

FIGURA 37 - Micrografia da amostra de ZML

FIGURA 38 - Micrografia da amostra de CP

FIGURA 39 - Micrografia da amostra de ZCP

FIGURA 40 - Micrografia da amostra de ZMP

A diferença morfológica das zeólitas não modificadas (ZML e ZMP) das cinzas percussoras após o tratamento hidrotérmico alcalino é devido à dissolução da fase amorfa (aluminosilicato) das cinzas, a cristalização sobre a superfície das partículas de cinzas e presença de quartzo, mulita, hematita, entre outros. Assim, apresenta partículas de tamanhos variados e disformes (Shoumkova e Stoyanova, 2013; Izidoro, 2008; Umanã-Penã, 2002).

A morfologia das zeólitas modificadas (ZML e ZMP) difere pouco das zeólitas não modificadas (ZCL e ZCP), pois após a modificação com o surfactante, a superfície da zeólita fica coberta com a camada orgânica tornando os poros mais densamente empacotados, mas sem o desaparecimento das extremidades dos cristais da zeólita (Lin et al., 2011).

5.3 Estudo da adsorção

5.3.1 Cinética de adsorção

O tempo de contato é um parâmetro importante por indicar o comportamento cinético da adsorção para determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorbato.

As curvas da quantidade adsorvida de corante (mg g^{-1}) nos adsorventes (ZML e ZMP) em função do tempo de contato (min), em diferentes concentrações iniciais (5, 10 e 20 mg L^{-1}) do DB71 e RB, estão apresentadas nas FIG. 41 e 42.

A partir das figuras obtidas é possível observar o efeito do tempo de contato sobre sistemas em estudo. Verificou-se que a remoção dos corantes em solução aumenta com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. A remoção dos corantes nos sistemas estudados (DB71/ZML, RB/ZML, DB71/ZMP e RB/ZMP) foi relativamente rápida até cerca de 10 min e se tornou mais lenta até alcançar o equilíbrio em 40 min (FIG. 41 e 42).

Assim, determinou-se para todos os sistemas o tempo de equilíbrio de 40 min. O curto tempo do processo de adsorção para entrar em equilíbrio apresentando remoção rápida do adsorbato indicou que o adsorvente apresenta efetividade e poderá tornar o tratamento de efluente mais econômico.

FIGURA 41 - Efeito do tempo de contato na remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZML

FIGURA 42 - Efeito do tempo de contato na remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZMP

Nas TAB. 19 e 20 estão apresentadas as porcentagens de remoção dos corantes sobre ZML e ZMP, respectivamente, referentes às concentrações iniciais dos corantes no tempo de equilíbrio de 40 min.

TABELA 19 – Remoção do DB71 e RB sobre ZML no tempo de equilíbrio

CORANTE	CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE (mg L⁻¹)	REMOÇÃO (%)
DB71	5	71,8
	10	55,1
	20	40,5
RB	5	87,0
	10	71,1
	20	67,6

TABELA 20 – Remoção do DB71 e RB sobre ZMP no tempo de equilíbrio

CORANTE	CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE (mg L⁻¹)	REMOÇÃO (%)
DB71	5	28,6
	10	27,0
	20	23,2
RB	5	39,0
	10	44,7
	20	28,1

Corroborando o que se esperava, a maior eficiência de remoção ocorreu para ambos corantes sobre ZML. Este fato é devido à granulometria da amostra obtida com cinzas leves que foram utilizadas como matéria prima para sua síntese. A eficiência de um determinado material adsorvente está relacionada com o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção do adsorbato, ou seja, quando o tamanho da partícula de um material diminui, a área superficial externa aumenta (Bertolini et al., 2015; Bertolini, 2014; Fungaro et. al., 2013; Ali e El-Bishtawi, 1997). De acordo com o item 5.2.3, a granulometria da zeólita modificada a partir de cinzas leves possui grãos menores que as zeólitas

modificadas a partir de cinzas pesadas, sendo assim, favorecem a remoção do adsorbato sobre as ZML.

A FIG. 43 mostra as soluções de corantes ($C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ para DB71 e RB) antes e após a adsorção sobre a zeólita modificada a partir de cinzas leves no tempo de equilíbrio. Pode-se observar que houve uma remoção de 100% da cor para o corante DB71 e 82,0% para o corante RB.

FIGURA 43 - Solução aquosa dos corantes antes e após adsorção sobre ZML: (A) DB71 antes da adsorção; (B) DB71 após a adsorção; (C) RB após a adsorção; (D) RB antes da adsorção

5.3.1.1 Modelagem cinética

Para o estudo da modelagem cinética foram utilizadas as equações lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Os correspondentes gráficos lineares são mostrados nas FIG. 44 e 45 para o corante DB71 sobre ZML, FIG. 46 e 47 para o DB71 sobre a ZMP, FIG. 48 e 49 para o RB sobre a ZML e nas FIG. 50 e 51 para RB sobre ZMP. Os parâmetros cinéticos da adsorção dos corantes sobre ZML e ZMP obtidos a partir

das regressões lineares dos gráficos estão apresentados nas TAB. 21 e 22, respectivamente.

FIGURA 44 - Modelo cinético de PPO da adsorção do DB71 sobre ZML

FIGURA 45 - Modelo cinético de PSO da adsorção do DB71 sobre ZML

FIGURA 46 - Modelo cinético de PPO da adsorção do DB71 sobre ZMP

FIGURA 47 - Modelo cinético de PSO da adsorção do DB71 sobre ZMP

FIGURA 48 - Modelo cinético de PPO da adsorção do RB sobre ZML

FIGURA 49 - Modelo cinético de PSO da adsorção do RB sobre ZML

FIGURA 50 - Modelo cinético de PPO da adsorção do RB sobre ZMP

FIGURA 51 - Modelo cinético de PSO da adsorção do RB sobre ZMP

TABELA 21 - Parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZML

Pseudo-primeira ordem					
DB71 [mg L ⁻¹]	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²	
5	0,023	0,143	0,344	0,867	
10	0,020	0,167	0,538	0,951	
20	0,011	0,226	0,779	0,793	
Pseudo-segunda ordem					
DB71 [mg L ⁻¹]	k ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²
5	0,416	0,060	0,379	0,344	0,998
10	0,826	0,236	0,535	0,538	0,998
20	0,255	0,225	0,939	0,779	0,996
Pseudo-primeira ordem					
RB [mg L ⁻¹]	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²	
5	0,054	0,096	0,461	0,984	
10	0,016	0,154	0,700	0,883	
20	0,021	0,277	1,41	0,924	
Pseudo-segunda ordem					
RB [mg L ⁻¹]	k ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²
5	1,35	0,239	0,474	0,461	0,999
10	0,528	0,302	0,756	0,700	0,999
20	0,338	0,701	1,44	1,41	0,998

TABELA 22 - Parâmetros cinéticos para a remoção dos corantes DB71 e RB sobre a ZMP

Pseudo-primeira ordem					
DB71 [mg L ⁻¹]	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²	
5	1,05 x 10 ⁻²	0,055	0,132	0,787	
10	2,72 x 10 ⁻²	0,133	0,289	0,997	
20	6,49 x 10 ⁻³	0,148	0,480	0,517	
Pseudo-segunda ordem					
DB71 [mg L ⁻¹]	k ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²
5	8,97 x 10 ⁻¹	0,025	0,168	0,132	0,992
10	4,08 x 10 ⁻¹	0,045	0,333	0,289	0,985
20	3,01 x 10 ⁻¹	0,092	0,552	0,480	0,983
Pseudo-primeira ordem					
RB [mg L ⁻¹]	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²	
5	4,24 x 10 ⁻³	0,011	0,211	0,219	
10	4,21 x 10 ⁻³	0,064	0,438	0,251	
20	4,40 x 10 ⁻³	0,069	0,640	0,405	
Pseudo-segunda ordem					
RB [mg L ⁻¹]	k ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _{e(calc)} (mg g ⁻¹)	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	R ²
5	1,02	0,056	0,235	0,211	0,990
10	1,17	0,208	0,422	0,419	0,989
20	2,52	0,922	0,605	0,640	0,998

A avaliação quantitativa dos modelos cinéticos foi verificada pela comparação dos coeficientes de correlação dos dois modelos (R^2). Os resultados confirmaram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos processos de adsorção devido aos maiores valores de R^2 apresentados para todos os sistemas corante/adsorvente em estudo. O melhor ajuste também foi confirmado pela comparação dos valores de q_e determinados experimentalmente ($q_{e \text{ (exp)}}$) com os valores de q_e calculados ($q_{e \text{ (calc)}}$) usando os parâmetros resultantes.

5.3.2 Isoterma da adsorção

As equações linearizadas e não linearizadas das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R foram usadas para determinar os parâmetros isotérmicos dos corantes DB71 e RB sobre os adsorventes ZML e ZMP. As FIG. 52 a 55 apresentam as curvas obtidas para cada corante/adsorvente, bem como os dados experimentais obtidos.

As formas gráficas, segundo a classificação de isotermas de Giles et al., 1960 são do Tipo S3 para o sistema DB71/ZML e do Tipo L4 para os sistemas RB/ZML, DB71/ZMP e RB/ZMP.

A curva Tipo S tem como característica duas regiões desfavoráveis à adsorção (convexa em relação ao eixo horizontal) que consiste em forte competição do espaço preenchido na superfície da zeólita, tornando cada vez mais difícil para a molécula do corante encontrar um local disponível. Isso implica que não há uma orientação vertical das moléculas do corante sobre a superfície do adsorvente. O subgrupo 3 se refere à formação de uma segunda camada, uma vez que, moléculas de corantes tornam-se agentes tensoativos a uma superfície polar por meio de cadeias hidrofóbicas (Giles et al., 1960).

FIGURA 52 - Isotherma experimental de adsorção do corante DB71 sobre a ZML linear e não linear

FIGURA 53 - Isotherma experimental de adsorção do corante RB sobre a ZML linear e não linear

FIGURA 54 - Isotherma experimental de adsorção do corante DB71 sobre a ZMP linear e não linear

FIGURA 55 - Isotherma experimental de adsorção do corante RB sobre a ZMP linear e não linear

A curva Tipo L apresenta curvatura inicial com regiões favoráveis à adsorção (côncavas em relação ao eixo horizontal), sendo que esse comportamento mostra uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente. O subgrupo 4 confirma a formação de uma segunda camada adsorvida de corante sobre a zeólita (Giles et al., 1960).

A TAB. 23 apresenta a porcentagem de remoção e a porcentagem de desvio de erro padrão dos corantes sobre os adsorventes sintetizados.

TABELA 23 - Remoção e desvio padrão dos sistemas estudados

ADSORVENTE	CORANTE	REMOÇÃO (%)	DESVIO PADRÃO (%)
ZML	DB71	50 – 80	5,4
	RB	60 – 80	2,5
ZMP	DB71	20 – 50	8,18
	RB	30 – 50	3,13

É possível observar que, graficamente, não há diferença significativa entre as isotermas lineares e não lineares. A diferença é avaliada corretamente por meio de estimativas de erros, como a seguir neste estudo.

5.3.2.1 Modelagem isotérmica

Nas TAB. 24 e 25, encontram-se os respectivos parâmetros obtidos por regressão linear e não linear das isotermas.

TABELA 24 - Parâmetros das isotermas lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R do DB71 nos adsorventes ZML e ZMP

MODELO	LINEAR DB71/ZML	N-LINEAR DB71/ZML	LINEAR DB71/ZMP	N-LINEAR DB71/ZMP
LANGMUIR				
$Q_o(\text{mg g}^{-1})$	1,05	1,00	0,477	0,501
$b(\text{L mg}^{-1})$	0,347	0,410	0,642	0,483
FREUNDLICH				
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{Lm g}^{-1})^{1/n}$	0,404	0,380	0,232	0,254
n	3,41	3,06	4,16	4,92
TEMKIN				
$k_T(\text{L g}^{-1})$	7,66	7,64	13,0	13,0
B_t	0,184	0,184	0,084	0,084
$b_t(\text{kJ mol}^{-1})$	13,2	13,2	29,5	29,5
D-R				
$k_{DR}(\text{mol g}^{-1})$	$3,57 \times 10^{-6}$	$4,57 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-6}$	$1,27 \times 10^{-6}$
$\beta(\text{mol}^2 \text{J}^{-2})$	$1,95 \times 10^{-9}$	$2,23 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-9}$	$1,43 \times 10^{-9}$
$E(\text{kJ mol}^{-1})$	16,0	15,0	17,3	18,7

TABELA 25 - Parâmetros das isotermas lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R do RB nos adsorventes ZML e ZMP

MODELO	LINEAR RB/ZML	N-LINEAR RB/ZML	LINEAR RB/ZMP	N-LINEAR RB/ZMP
LANGMUIR				
$Q_o(\text{mg g}^{-1})$	1,85	1,87	1,74	2,03
$b(\text{L mg}^{-1})$	0,261	0,249	0,051	0,041
FREUNDLICH				
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{Lm g}^{-1})^{1/n}$	0,458	0,453	0,109	0,110
n	2,08	2,05	1,38	1,38
TEMKIN				
$k_T(\text{L g}^{-1})$	2,72	2,72	0,608	0,609
B_t	0,398	0,398	0,336	0,336
$b_t(\text{kJ mol}^{-1})$	6,23	6,23	7,34	7,34
D-R				
$k_{DR}(\text{mol g}^{-1})$	$2,96 \times 10^{-5}$	$3,24 \times 10^{-5}$	$5,31 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^{-5}$
$\beta(\text{mol}^2 \text{J}^{-2})$	$3,28 \times 10^{-9}$	$3,39 \times 10^{-9}$	$5,29 \times 10^{-9}$	$5,37 \times 10^{-9}$
$E(\text{kJ mol}^{-1})$	12,3	12,1	9,32	9,65

É possível observar que os valores da capacidade máxima (Q_o) dos corantes DB71 e RB apresentaram valores maiores para a zeólita modificada a partir de cinzas leves de carvão quando comparado com a zeólita modificada a partir de cinzas pesadas de carvão.

Esse resultado ocorreu devido à granulometria das cinzas que serviu de matéria prima. Quanto menor for o tamanho da partícula de um material, maior é a área superficial específica, e conseqüentemente há um maior número de sítios ativos disponível para a adsorção do corante e do surfactante, resultando em maior eficiência do material adsorvente (Paprocki 2009; Ali e El-Bishtawi, 1997).

Quando se compara os dois corantes estudados, a maior capacidade de adsorção ocorre com o RB para ambas as amostras de adsorventes. Possivelmente, pode-se atribuir ao fato de que, a molécula do corante RB é menor do que o DB71 fazendo com que a adsorção seja mais eficiente (Mall et al., 2006).

Outro fator que influencia a melhor adsorção do RB sobre ZML e ZMP é a presença da carga positiva na sua molécula. A adsorção de cátions sobre a superfície negativa da zeólita é favorecida pela atração eletrostática. Já o DB71 é um ânion o que dificulta ser adsorvido sobre a superfície zeolítica (Duarte-Neto, et. al., 2014).

Os parâmetros b_t e E apresentados nas TAB. 24 e 25 para os modelos de isoterma de Temkin e Dubinin-Radushevich, respectivamente, estão relacionados com a energia envolvida no processo de adsorção.

Para Temkin, o calor envolvido na adsorção do conjunto de moléculas que envolvem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento. A justificativa deste processo são as interações adsorbato-adsorbato e a adsorção é descrita por uma distribuição uniforme de energia (Foo e Hameed, 2010). O parâmetro b_T (em $J mol^{-1}$) é a constante de energia de Temkin e pode ser calculado a partir da equação 10:

$$b_T = \frac{RT}{B_T} \quad (10)$$

na equação: R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin igual a 295K para o RB (25 °C) e 292K para o DB71 (19 °C), e B_T é a constante de Temkin.

O modelo de D-R tem sido utilizado para descrever o mecanismo de adsorção a partir de uma distribuição Gaussiana em superfícies heterogêneas (Foo e Hameed, 2010). A partir do modelo de D-R, a variação de energia livre pode ser calculada a partir da equação 11:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (11)$$

na equação: o valor de E consiste na variação da energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente, e β é a constante de isoterma de D-R.

5.3.2.2 Estimativas de erros

As equações dos modelos de isotermas são, originalmente, não lineares, mas podem ser transformadas em equações lineares para obtenção de seus parâmetros a partir da reta de gráfico linear do tipo y vs x . Os modelos lineares são mais comumente usados (Hameed, 2009; Panda et al., 2009; Oliveira et al., 2008; Ponnusami et al., 2008; Demir et al., 2008; Ferrero, 2007; Bulut e Aydin, 2006; Bhattacharyya e Sharma, 2005; Annadurai et al., 2002; Namasivayam et al., 1993).

Os parâmetros das isotermas podem ser obtidos a partir da intercepção e da inclinação da reta do gráfico linear. O método linear de mínimos quadrados é

usado para a obtenção do valor de R^2 (coeficiente de correlação ou determinação). A grande vantagem da linearização é a simplicidade matemática das equações e sua aplicação pode ser realizada para uma grande variedade de dados de adsorção.

O valor de R^2 entre 0,9 a 1 é indicativo de que a isoterma é adequada para o mecanismo da adsorção, sendo o valor mais próximo de 1 o mais desejável (Din e Hammed, 2010; Hameed, 2009; Ponnusami et al., 2008). A objeção principal é devido à falta de informação dos erros associados ao transformar dados obtidos experimentalmente para conseguir uma equação linear (El-Khaiary e Malash, 2011).

Sendo assim, foi sugerido que além do coeficiente de correlação ou determinação (R^2), outras estimativas de erro devam ser coletivamente utilizadas para selecionar o modelo de isoterma de melhor ajuste aos dados experimentais.

O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentará o maior valor do coeficiente de correlação (R^2) e os valores mais baixos para ARED, SSE, MPSED, HYBRID, SAE e X^2 para a regressão linear. Para a regressão não linear, a comparação é feita pelos menores valores de cada estimativa de desvio (Ncibi, 2008; Alcântara et al., 2014; Alcântara et al., 2016).

As TAB. de 26 a 29 apresentam os valores das estimativas de desvio lineares e não lineares para cada isoterma dos sistemas corante/adsorvente.

É evidente que a transformação de modelo não-linear em equações lineares implicitamente altera a sua estrutura de erro (distorce os erros experimentais) e pode também violar a variância do erro e pressupostos de normalidade do método dos mínimos quadrados padrão (Kinniburgh, 1986).

TABELA 26 - Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para DB71 sobre ZML

	MODELO	R ²	ARE	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X ²
Linear	Langmuir	0,960	12,1	0,084	18,9	15,2	0,747	0,216
	Freundlich	0,929	7,77	0,050	10,6	9,72	0,542	0,068
	Temkin	0,885	10,2	0,063	13,5	12,8	0,670	0,096
	DR	0,922	8,20	0,054	11,1	10,2	0,568	0,074
Não linear	Langmuir	-	12,1	0,083	18,0	15,1	0,750	0,186
	Freundlich	-	8,46	0,047	10,9	10,6	0,578	0,068
	Temkin	-	10,2	0,063	13,5	12,8	0,668	0,096
	DR	-	9,15	0,050	11,6	11,4	0,615	0,074

TABELA 27 - Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para DB71 sobre ZMP

	MODELO	R ²	ARE	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X ²
Linear	Langmuir	0,695	6,73	0,008	9,20	8,42	0,248	0,021
	Freundlich	0,838	8,55	0,012	10,1	10,7	0,333	0,031
	Temkin	0,839	7,96	0,010	9,62	9,96	0,304	0,026
	DR	0,849	8,35	0,011	9,83	10,4	0,325	0,029
Não linear	Langmuir	-	6,57	0,007	7,87	8,21	0,252	0,018
	Freundlich	-	8,50	0,011	10,7	10,6	0,320	0,030
	Temkin	-	7,96	0,010	9,62	9,96	0,304	0,026
	DR	-	8,28	0,011	10,3	10,3	0,313	0,028

TABELA 28 - Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para RB sobre ZML

	MODELO	R ²	ARE	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X ²
Linear	Langmuir	0,961	6,88	0,054	9,96	8,60	0,583	0,060
	Freundlich	0,991	4,23	0,020	5,41	5,29	0,377	0,020
	Temkin	0,972	6,18	0,053	9,54	7,73	0,540	0,057
	DR	0,991	4,08	0,023	5,43	5,10	0,389	0,022
Não linear	Langmuir	-	7,35	0,053	10,4	9,19	0,604	0,064
	Freundlich	-	6,97	0,065	9,04	8,71	0,675	0,069
	Temkin	-	6,18	0,053	9,54	7,73	0,540	0,057
	DR	-	4,07	0,022	5,62	5,09	0,382	0,022

TABELA 29 - Estimativas de desvio dos modelos de isoterma para RB sobre ZMP

	MODELO	R ²	ARE	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X ²
Linear	Langmuir	0,806	8,40	0,047	10,8	10,5	0,519	0,068
	Freundlich	0,969	9,20	0,044	11,0	11,5	0,538	0,063
	Temkin	0,924	10,1	0,055	13,7	12,6	0,553	0,088
	DR	0,970	8,93	0,044	10,9	11,2	0,531	0,064
Não linear	Langmuir	-	9,02	0,045	11,3	11,3	0,540	0,067
	Freundlich	-	9,28	0,044	11,2	11,6	0,539	0,063
	Temkin	-	10,1	0,055	13,7	12,6	0,554	0,088
	DR	-	8,97	0,044	11,0	11,2	0,533	0,063

De acordo com as tabelas de estimativas de erros calculadas (TAB. 25 a 28), concluiu-se que o modelo de Freundlich melhor descreveu os dados experimentais do sistema DB71/ZML e, para o sistema DB71 sobre a ZMP foi o modelo de Langmuir. Já os sistemas com o corante RB, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de D-R para os dois adsorventes (ZML e ZMP).

5.3.2.3 Estudo comparativo da capacidade de adsorção máxima com a literatura

Um determinado adsorvente pode reter moléculas de corante por meio de forças atrativas, tais como, forças de van der Waals, interação iônica, ligações covalentes e ligações de hidrogênio. O que determina o tipo de força que ocorre entre o adsorvente e o corante é o tipo de corante.

A capacidade de adsorção máxima segundo o modelo de Langmuir (Q_0) consiste na quantidade removida de um adsorbato (mg) por quantidade utilizada de um determinado adsorvente (g). Uma forma de analisar a efetividade de diversos adsorventes é comparar os valores Q_0 , entre eles. Cabe ressaltar,

que a comparação entre os adsorventes deve ser criteriosa, uma vez que, as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente.

Nas TAB. 30 e 31 estão apresentados os resultados da remoção dos corantes DB71 e RB, respectivamente, com vários adsorventes relatados na literatura e com os adsorventes sintetizados e estudados no presente trabalho.

Alguns procedimentos realizados com os materiais adsorventes (ativação, peneiramento, tratamento com ácido, etc) podem aumentar a sua capacidade de adsorção, porém também fazem com que o tratamento por adsorção se torne mais oneroso e menos simples na execução.

TABELA 30 - Comparação da capacidade de adsorção máxima do DB71 em vários adsorventes

ADSORVENTE	CONDIÇÕES	Q_0 (mg g ⁻¹)	REFERÊNCIA
Cinzas pesadas de carvão	$C_0 = 50 - 250$ mg L ⁻¹ T = - t = 40 min	58,79	Smelcerovic et al., 2015
Carvão ativado da madeira de Thevetia Peruviana	$C_0 = 25 - 100$ mg L ⁻¹ T = 30 °C t = 50 min	129,87	Baseri et al., 2012
Cinzas de Palma	$C_0 = 50 - 600$ mg L ⁻¹ T = 30 °C t = 60 min	400,01	Ahmad et al., 2007
ZML	$C_0 = 5 - 24$ mg L ⁻¹ T = 19 °C t = 40 min	1,00	Este estudo
ZMP	$C_0 = 5 - 24$ mg L ⁻¹ T = 19 °C t = 40 min	0,501	Este estudo

TABELA 31 - Comparação da capacidade de adsorção máxima do RB em vários adsorventes

ADSORVENTE	CONDIÇÕES	Q_0 (mg g⁻¹)	REFERÊNCIA
Zeólita natural Modernita modificada	$C_0 = 30 - 70 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 30^\circ\text{C}$ $t = 24 \text{ h}$	7,96	Cheng et al., 2016
Cinzas leves de carvão	$C_0 = 5 - 25 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 20^\circ\text{C}$ $t = 100 \text{ min}$	2,33	Khan et al., 2009
Zeólita MCM-22	$C_0 = 0,5 - 5 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 30^\circ\text{C}$ $t = 200 \text{ h}$	50,3	Wang et al., 2006
ZML	$C_0 = 5 - 24 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 25^\circ\text{C}$ $t = 40 \text{ min}$	1,87	Este estudo
ZMP	$C_0 = 5 - 24 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 25^\circ\text{C}$ $t = 40 \text{ min}$	2,03	Este estudo

No caso das cinzas pesadas de carvão, os pesquisadores passaram a amostra por peneira e usaram apenas as partículas de 0,3 mm. As cinzas com partículas mais finas foram submetidas a um tratamento químico com 7% de ácido sulfúrico por 2h, sendo que o procedimento foi repetido várias vezes (Smelcerovic et al., 2015).

A alta capacidade de adsorção do carvão ativado da madeira de Thevetia Peruviana está associada ao grande volume de poros, à grande área superficial específica e à distribuição de tamanho de poros obtidos com a avaliação da matéria prima (Baseri et al., 2012).

No caso do estudo com cinzas de palma, os autores utilizaram apenas as partículas de cinzas com tamanho de 150 μm obtidas após peneiramento. Essas cinzas foram ativadas quimicamente com 40% de H_2SO_4 durante 4h (Ahmad et al., 2007).

A relativamente baixa capacidade de adsorção do DB71 sobre ZML e ZMP pode ser atribuída ao tamanho da molécula do corante, o qual dificulta a sua partição na “cauda” do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita, bem como dificulta outro tipo de interação que poderia ocorrer na superfície da zeólita com os anéis aromáticos.

Na TAB. 31 estão comparadas as capacidades máximas de adsorção do corante RB do presente estudo com outros trabalhos da literatura. O corante catiônico RB pode ser adsorvido sobre os adsorventes ZML e ZMP por interação organofílica com o surfactante presente na superfície da zeólita e também por atração eletrostática, já que a carga superficial das zeólitas modificadas é negativa.

No caso da zeólita natural modernita, primeiramente a amostra foi tratada com ácido clorídrico 2 mol L^{-1} por determinado tempo não especificado no artigo e, após lavagem e secagem, foi modificada por brometo de cetiltrimetilamônio (Cheng et al., 2016). Os autores fizeram o ensaio da isoterma em temperatura maior do que a temperatura ambiente, o que pode explicar um aumento da capacidade de adsorção.

O valor da capacidade máxima de adsorção das cinzas leves de carvão relatado em literatura foi similar ao obtido no presente estudo (Khan et al., 2009). Pode-se observar que as concentrações iniciais do corante e temperatura são bem próximas, apenas o tempo de agitação que foi superior (100 min) ao deste estudo (40 min), justificando a pequena diferença entre os valores de Q_0 encontrados.

O adsorvente MCM-22 é uma zeólita dopada por produto orgânico que apresenta uma alta área superficial de $490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Wang et al., 2006). As condições de estudos selecionadas foram bem favoráveis para a obtenção de um alto valor de capacidade de adsorção, pois a concentração inicial do corante foi baixa ($0,5 - 5 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto o tempo de agitação foi muito longo (200 horas).

5.3.3 Mecanismo da adsorção

Várias forças atrativas estão envolvidas na retenção dos corantes pelo material adsorvente como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e efeitos hidrofóbicos. Diante desta definição e devido à grande variedade de grupos funcionais presente nas estruturas das moléculas dos corantes e às propriedades superficiais do material adsorvente é proposto que diferentes mecanismos estejam envolvidos na adsorção dos corantes DB71 e RB sobre ZML e ZMP.

A superfície das zeólitas modificadas por surfactante HDTMA-Br é negativa em água (Fungaro e Magdalena, 2012), conforme apresentado na TAB. 18 no item 5.2.5. Portanto, a adsorção do corante DB71 (corante aniônico) ocorre, principalmente, por partição de sua molécula dentro da “calda” hidrofóbica da molécula do HDTMA presente na superfície das zeólitas modificadas

Para o corante RB (corante catiônico), a adsorção deve envolver os seguintes mecanismos: interação hidrofóbica, atração eletrostática do corante com carga positiva sobre a superfície negativa da zeólita, interação com os sítios não ocupados pelo surfactante existentes na zeólita e a complexação com espécies de Si e Al da zeólita (Nidheesh et al., 2012). A possibilidade do corante RB poder interagir com os sítios não ocupados pelo surfactante existentes na zeólita torna sua remoção muito mais eficiente do que a do corante DB71.

5.4 Estudos sobre a solução remanescente gerada na síntese de zeólita de cinzas de carvão

No processo clássico de tratamento hidrotérmico alcalino de cinzas de carvão é comum o descarte da solução remanescente (SR) após o processo de filtração da suspensão. O sólido obtido é o material zeolítico. No entanto, essa

solução geralmente contém quantidades de silício e alumínio suficientes para síntese de uma nova zeólita (Izidoro, 2013).

Na TAB. 32 estão os resultados da análise de ICP-OES das soluções em estudo. A grande quantidade de Si^{4+} neste sobrenadante e uma quantidade menor de Al^{3+} é devido à muita ser mais estável do que o quartzo presentes nas cinzas de carvão (Alcântara et al., 2015; Izidoro, 2013; Murayama et al., 2002; Tanaka et al., 2002).

TABELA 32 - Concentrações de Si^{4+} e Al^{3+} presentes na solução remanescente das cinzas leve (SRL) e pesada (SRP)

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
	Si^{4+}	Al^{3+}
SRL	3816 ± 38	78 ± 1
SRP	25000	705

Para verificar a variação de tipos e quantidade de zeólitas que poderiam ser sintetizados foram testadas duas formas diferentes de síntese de zeólita a partir de solução remanescente. A primeira utilizando água e SR e a segunda adicionando aluminato de sódio juntamente com SR, em tempos de aquecimento diferentes (2,5; 7; 20 e 24hs), com o escopo de sintetizar zeólita do tipo NaP1.

Observou-se nos testes utilizando apenas água e SR que não houve a formação de zeólitas em nenhum dos tempos de aquecimento estudados. A quantidade de íons Al^{3+} dissolvidos na solução alcalina durante o tratamento alcalino não foi suficiente para condensar e formar um gel de alumínio-silicato, o qual é o pré-material para cristalização da zeólita que cobrirá a superfície exterior das cinzas. Por conseguinte, a adição da solução alcalina de alumínio no sobrenadante da síntese é indispensável para a preparação de zeólita.

A confirmação da formação das zeólitas a partir de solução remanescente (ZSRL) é observada nos gráficos de DRX (FIG. 56 a 59). A TAB. 33 mostra as quantidades obtidas nos quatro tempos de aquecimento.

FIGURA 56 - Difratograma de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 2,5 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)

FIGURA 57 - Difratograma de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 7 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)

FIGURA 58 - Difratoograma de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 20 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)

FIGURA 59 - Difratoograma de raios-X de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente de CL no tempo de aquecimento de 24 horas (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)

TABELA 33 - Quantidades de zeólitas obtidas a partir de solução remanescente em função do tempo de aquecimento

TEMPO DE AQUECIMENTO (h)	MASSA_{Final-ZSR} (g)
2,5	2,823
7	3,525
20	3,510
24	3,611

Os difratogramas obtidos nos diferentes tempos de aquecimento mostraram que os picos mais intensos da zeólita NaP1 foram observados no tempo de 2,5 h (FIG. 56). Há ainda a presença de quartzo e mulita no material final. Não houve uma grande variação na quantidade de material zeolítico gerado nas sínteses.

Assim, o tempo de 2,5 h de aquecimento foi selecionado para ser aplicado na síntese de zeólita de solução remanescente a partir de cinzas pesadas (ZSRP). A FIG. 60 apresenta o difratograma da amostra de ZSRP sintetizada.

FIGURA 60 - Difratograma de raios-X de zeólita obtida a partir de solução remanescente de CP (M = Mulita; Q = Quartzo; P1 = zeólita NaP1)

Obteve-se a zeólita NaP1 e o difratograma mostrou a presença das fases mulita e quartzo no produto final. Este resultado mostra que o alumínio adicionado à mistura da reação e o silício não se transformam completamente em zeólita, como ocorreu também com as cinzas leves. Provavelmente, seria necessário um tempo de aquecimento mais longo ou maior temperatura para uma reação mais completa.

Os materiais zeolíticos formados depois do tratamento das soluções remanescentes apresentavam a cor branca (FIG. 61) indicando que os principais elementos de material são Si, Al, O e Na (Tanaka et al., 2002). As zeólitas obtidas na síntese convencional são da mesma das cinzas de carvão leves e pesadas que serviram de matéria prima.

FIGURA 61 – Zeólitas sintetizadas a partir de solução remanescente: ZSRL (A) e ZSRP (B)

5.4.1 Estudos sobre a solução de descarte gerada no processo de síntese de zeólita a partir de solução remanescente

No término do processo de síntese de zeólita a partir da solução remanescente é realizada uma filtração, onde o sólido é o material zeolítico, enquanto o líquido deve ser descartado.

Um estudo sobre essa solução de descarte (SD) gerada foi realizado com o objetivo de verificar se após o reaproveitamento da solução remanescente para síntese de novo produto, essa solução poderá ser descartada em corpos d'água.

As novas soluções obtidas a partir do processo de filtração após o tratamento hidrotérmico de síntese de zeólitas de solução remanescentes (ZSRL e ZSRP) foram nomeadas como solução de descarte de cinzas leves (SDL) e solução de descarte de cinzas pesadas (SDP). As amostras foram caracterizadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP – OES – Spectroflame M120) para determinar as concentrações dos principais íons presentes em efluentes.

De acordo com a Resolução de Nº 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, é apresentado na TAB. 34 os limites máximos permissíveis de elementos químicos (LMP em mg L^{-1}) e o pH. Os resultados das análises das amostras SDL e SDP também estão na mesma tabela.

TABELA 34 – Resultados da análise das SDL e SDP em mg L^{-1}

ELEMENTOS	LMP ^(*)	SDL	SDP
Arsênio	0.5	<0,006	< 0,006
Bário	5.0	< 0,010	< 0,010
Boro	5.0	0,213 ± 0,003	0,280 ± 0,005
Cádmio	0.2	< 0,020	< 0,020
Chumbo	0.5	0,055 ± 0,003	0,067 ± 0,001
Cobre	0,2	< 0,020	< 0,020
Cromo	0,1	< 0,040	< 0,040
Estanho	4.0	< 0,100	0,153 ± 0,002
Ferro	15.0	0,83 ± 0,02	0,631 ± 0,003
Manganês	1.0	< 0,020	0,0205 ± 0,0001
Mercúrio	0.01	< 0,001	< 0,001
Níquel	2.0	< 0,010	< 0,010
Prata	0.1	< 0,050	< 0,050
Selênio	0,3	< 0,004	< 0,004
Zinco	5.0	0,031 ± 0,001	0,020 ± 0,001
pH	5-9	9	9

(*) LMS= Limite máximo permissível

Concluiu-se que a solução gerada no processo de síntese de zeólita a partir de solução remanescente não necessita de tratamento para ser descartada no meio ambiente. Sendo assim, em todo o ciclo de síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão é possível reaproveitar os possíveis “resíduos” gerados durante o processo sem impactar o meio ambiente, conforme mostra a FIG. 62.

FIGURA 62 - Fluxograma completo dos processos de sínteses de zeólitas

5.5 Planejamento fatorial 2⁴

O efeito de um fator é a mudança na resposta, ou seja, neste estudo avaliou-se a capacidade de adsorção da zeólita organomodificada obtida por uma mudança do nível de um fator (pH, dose de adsorvente, concentração inicial do corante e temperatura). A TAB. 35 apresenta as respostas encontradas para cada nível e ensaio realizado dos sistemas em estudo.

TABELA 35 - Capacidade de adsorção em mg g⁻¹ dos sistemas corante/adsorvente

ENSAIOS	q _(e)			
	DB71/ZML	DB71/ZMP	RB/ZML	RB/ZMP
1	0,996	0,957	0,627	0,390
2	0,341	0,718	0,544	0,313
3	4,01	4,97	1,39	0,833
4	0,930	1,14	1,26	0,860
5	0,197	0,192	0,170	0,150
6	0,196	0,195	0,168	0,152
7	0,968	0,750	0,381	0,370
8	0,538	0,621	0,372	0,312
9	0,992	0,960	0,652	0,480
10	0,364	0,350	0,574	0,422
11	4,35	4,82	1,28	0,883
12	0,965	1,12	1,16	0,845
13	0,195	0,200	0,168	0,164
14	0,192	0,189	0,165	0,158
15	0,712	0,673	0,377	0,339
16	0,561	0,548	0,365	0,349
17	0,547	0,435	0,413	0,365
18	0,543	0,455	0,424	0,388

Os efeitos principais e a interação entre os quatro fatores foram determinados. O modelo codificado empregado para fatorial 2⁴ foi de acordo com a equação abaixo (Montgomery, 2004):

$$n = F_0 + F_1X_1 + F_2X_2 + F_3X_3 + F_4X_4 + F_5X_1X_2 + F_6X_1X_3 + F_7X_1X_4 + F_8X_2X_3 + F_9X_2X_4 + F_{10}X_3X_4 + F_{11}X_1X_2X_3 + F_{12}X_1X_2X_4 + F_{13}X_1X_3X_4 + F_{14}X_2X_3X_4 + F_{15}X_1X_2X_3X_4 \quad (13)$$

na equação: F₀ representa a média global e F_i representa o coeficiente de regressão correspondente para os principais efeitos do fator e interações.

Os resultados das interações entre os fatores independentes foram determinados pela análise de variância (ANOVA). E, os efeitos principais da adsorção dos corantes DB71 e RB sobre os adsorventes ZML e ZMP foram identificados com o nível de confiança de 95%, ou seja, valor de p igual a 0,05.

Nas TAB. 36 a 39 estão apresentados os efeitos principais e suas interações, seus coeficientes, erros padrão e os valores de t e p, dos sistemas estudados.

TABELA 36 – Parâmetros estatísticos para o planejamento 2⁴ do sistema DB71/ZML

Termo	Efeito	Coeficientes	Erro Padrão	t	p
Constante		1,03169	0,00071	1459,03	0,000
pH	-1,041625	-0,520813	0,000707	-736,54	0,001
M	-1,173625	-0,586812	0,000707	-829,88	0,001
C	1,195125	0,597563	0,000707	845,08	0,001
T	0,019375	0,009688	0,000707	13,70	0,046
pH*M	0,895375	0,447687	0,000707	633,13	0,001
pH*C	-0,719875	-0,359937	0,000707	-509,03	0,001
pH*T	-0,000125	-0,000063	0,000707	-0,09	0,944
M*C	-0,695375	-0,347688	0,000707	-491,70	0,001
M*T	-0,079125	-0,039563	0,000707	- 55,95	0,011
C*T	0,016125	0,008063	0,000707	11,40	0,056
pH*M*C	0,575625	0,287812	0,000707	407,03	0,002
pH*M*T	0,069375	0,034687	0,000707	49,06	0,013
pH*C*T	-0,006375	-0,003187	0,000707	-4,51	0,139
M*C*T	-0,072875	-0,036438	0,000707	-51,53	0,012
pH*M*C*T	0,076625	0,038313	0,000707	54,18	0,012

TABELA 37 - Parâmetros estatísticos para o planejamento 2⁴ do sistema DB71/ZMP

Termo	Efeito	Coeficientes	Erro padrão	t	p
Constante		1,15019	0,00354	325,32	0,002
pH	-1,08012	-0,54006	0,00354	-152,75	0,004
M	-1,45837	-0,72919	0,00354	-206,25	0,003
C	1,36012	0,68006	0,00354	192,35	0,003
T	-0,08537	-0,04269	0,00354	-12,07	0,053
pH*M	1,01462	0,50731	0,00354	143,49	0,004
pH*C	-0,86588	-0,43294	0,00354	-122,45	0,005
pH*T	-0,03138	-0,01569	0,00354	-4,44	0,141
M*C	-0,90613	-0,45306	0,00354	-128,15	0,005
M*T	0,04838	0,02419	0,00354	6,84	0,092
C*T	0,00537	0,00269	0,00354	0,76	0,586
pH*M*C	0,80438	0,40219	0,00354	113,76	0,006
pH*M*T	0,02887	0,01444	0,00354	4,08	0,153
pH*C*T	0,06488	0,03244	0,00354	9,17	0,069
M*C*T	-0,04337	-0,02169	0,00354	-6,13	0,103
pH*M*C*T	-0,06038	-0,03019	0,00354	-8,54	0,074

TABELA 38 - Parâmetros estatísticos para o planejamento 2⁴ do sistema RB/ZML

Termo	Efeitos	Coeficientes	Erro padrão	t	p
Constante		0,60331	0,00194	310,26	002
pH	-0,05462	-0,02731	0,00194	-14,05	0,045
M	-0,66513	-0,33256	0,00194	-171,02	0,004
C	0,43962	0,21981	0,00194	113,04	0,006
T	-0,02138	-0,01069	0,00194	-5,50	0,115
pH*M	0,04812	0,02406	0,00194	12,37	0,051
pH*C	-0,01312	-0,00656	0,00194	-3,37	0,183
pH*T	0,00138	0,00069	0,00194	0,35	0,784
M*C	-0,23363	-0,11681	0,00194	-60,07	0,011
M*T	0,01737	0,00869	0,00194	4,47	0,140
C*T	-0,03387	-0,01694	0,00194	-8,71	0,073
pH*M*C	0,00912	0,00456	0,00194	2,35	0,256
pH*M*T	-0,00237	-0,00119	0,00194	-0,61	0,651
pH*C*T	0,00038	0,00019	0,00194	0,10	0,939
M*C*T	0,03237	0,01619	0,00194	8,32	0,076
pH*M*C*T	-0,00088	-0,00044	0,00194	-0,22	0,859

TABELA 39 - Parâmetros estatísticos para o planejamento 2⁴ do sistema RB/ZMP

Termo	Efeitos	Coeficientes	Erro padrão	t	p
Constante		0,43875	0,00407	107,91	0,006
pH	-0,02475	-0,01237	0,00407	-3,04	0,202
M	-0,37900	-0,18950	0,00407	-46,61	0,014
C	0,32025	0,16013	0,00407	39,38	0,016
T	0,03250	0,01625	0,00407	4,00	0,156
pH*M	0,01175	0,00587	0,00407	1,44	0,385
pH*C	0,01000	0,00500	0,00407	1,23	0,435
pH*T	0,00175	0,00087	0,00407	0,22	0,865
M*C	-0,13375	-0,06687	0,00407	-16,45	0,039
M*T	-0,02600	-0,01300	0,00407	-3,20	0,193
C*T	-0,02225	-0,01113	0,00407	-2,74	0,223
pH*M*C	-0,02100	-0,01050	0,00407	-2,58	0,235
pH*M*T	0,01325	0,00663	0,00407	1,63	0,350
pH*C*T	-0,00100	-0,00050	0,00407	-0,12	0,922
M*C*T	0,01875	0,00938	0,00407	2,31	0,261
pH*M*C*T	0,02000	0,01000	0,00407	2,46	0,246

Os principais efeitos (pH, dosagem de adsorvente, concentração inicial de corante e temperatura) e suas interações do sistema DB71/ZML foram significativos em 5% de nível de probabilidade ($p < 0,05$), com exceções das

interações $\text{pH} \times T$ e $\text{pH} \times C \times T$, que apresentaram valores de $p > 0,05$ (Bingol et al., 2010; Abdel-Ghani et al., 2008). Este resultado, também pode ser confirmado pelos valores do teste t obtidos. O valor crítico de t é 12,71, sendo assim, valores de $t < 12,71$ não são significativos neste estudo.

Para o sistema DB71 sobre ZMP, os resultados mostraram que entre os efeitos principais, apenas a temperatura (T) e as interações envolvendo-a, não são significantes no sistema de adsorção do corante/adsorvente, em estudo. Sendo assim, o pH , a dose de adsorvente e a concentração inicial do corante são significativos, bem como as interações, $\text{pH} \times M$, $\text{pH} \times C$, $M \times C$, $\text{pH} \times M \times C$.

A temperatura também não é um fator que influencia significativamente o processo de adsorção do corante Rodamina B sobre os adsorventes ZML e ZMP, Para o sistema RB/ZML, o pH , dose de adsorvente, concentração inicial, e as interações $\text{pH} \times M$ e $M \times C$ apresentaram valores de $p < 0,05$, e valores de $t > 12,71$, sendo portanto, os principais fatores e interações no processo de adsorção em estudo. Já para o sistema RB sobre ZMP, a dose de adsorvente e a concentração inicial do corante são os fatores de significância para o estudo e, a interação entre eles ($M \times C$).

As representações gráficas dos efeitos principais e suas interações dos quatro sistemas corante/adsorvente estão apresentadas nas FIG. 63 a 66.

É possível observar que entre os efeitos principais, a temperatura não influenciou em nenhum dos quatro sistemas estudados. Para o corante RB, o efeito do pH sobre ambos adsorventes ZML e ZMP também não foi significativo.

FIGURA 63 - Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema DB71/ZML

FIGURA 64 - Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema DB71/ZMP

FIGURA 65 - Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema RB/ZML

FIGURA 66 - Efeitos principais e os efeitos das interações para a capacidade de adsorção do sistema RB/ZMP

O desvio médio entre os níveis altos e baixos de cada fator é a representação dos efeitos principais. Quando o efeito de um fator é negativo, significa que a capacidade de adsorção diminui de um nível baixo para o nível alto de um mesmo fator. Quando o efeito de um fator é positivo, significa que a

capacidade de adsorção aumenta de um nível baixo para o nível alto de um mesmo fator (Ponnusami et al., 2007; Montgomery, 2004).

De acordo com os resultados, tem-se o modelo de equacional que relaciona o nível de parâmetros e a capacidade de adsorção ao substituir os coeficientes de regressão na equação 13. Sendo assim, para cada sistema estudado as seguintes equações foram obtidas:

$$\begin{aligned} n_{DB71/ZML} = & 1,03 - 0,521X_1 - 0,587X_2 + 0,598X_3 + 0,010X_4 + 0,448X_1X_2 - 0,360X_1X_3 \\ & - 0,00006X_1X_4 - 0,348X_2X_3 - 0,040X_2X_4 + 0,008X_3X_4 + 0,288X_1X_2X_3 + \\ & 0,035X_1X_2X_4 - 0,003X_1X_3X_4 - 0,036X_2X_3X_4 + 0,038X_1X_2X_3X_4 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} n_{DB71/ZMP} = & 1,15 - 0,540X_1 - 0,729X_2 + 0,680X_3 - 0,043X_4 + 0,507X_1X_2 - 0,433X_1X_3 \\ & - 0,016X_1X_4 - 0,453X_2X_3 + 0,024X_2X_4 + 0,003X_3X_4 + 0,402X_1X_2X_3 + 0,014X_1X_2X_4 + \\ & 0,032X_1X_3X_4 - 0,022X_2X_3X_4 - 0,030X_1X_2X_3X_4 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} n_{RB/ZML} = & 0,603 - 0,027X_1 - 0,333X_2 + 0,220X_3 - 0,011X_4 + 0,024X_1X_2 - 0,007X_1X_3 \\ & + 0,001X_1X_4 - 0,117X_2X_3 + 0,009X_2X_4 - 0,017X_3X_4 + 0,005X_1X_2X_3 - 0,001X_1X_2X_4 + \\ & 0,0002X_1X_3X_4 + 0,016X_2X_3X_4 - 0,0004X_1X_2X_3X_4 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} n_{RB/ZMP} = & 0,439 - 0,012X_1 - 0,189X_2 + 0,160X_3 + 0,016X_4 + 0,006X_1X_2 + 0,005X_1X_3 \\ & 0,001X_1X_4 - 0,067X_2X_3 - 0,013X_2X_4 - 0,011X_3X_4 - 0,010X_1X_2X_3 + 0,007X_1X_2X_4 - \\ & 0,0005X_1X_3X_4 + 0,009X_2X_3X_4 + 0,010X_1X_2X_3X_4 \end{aligned} \quad (17)$$

A importância relativa dos efeitos principais e suas interações também podem ser representadas pelos Gráficos de Pareto (FIG. 67 a 70). O teste t com um nível de confiança igual a 95% e dezesseis graus de liberdade correspondendo a 12,71 está indicado pela linha vertical, enquanto os quatro sistemas em estudo e suas interações estão representados pelas barras horizontais em azul no gráfico.

FIGURA 67 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema DB71/ZML

FIGURA 68 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema DB71/ZMP

FIGURA 69 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para o sistema RB/ZML

FIGURA 70 – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados sobre a capacidade de adsorção para os sistemas RB/ZML e RB/ZMP

Os resultados da soma dos quadrados (SS), média dos quadrados (MS), grau de liberdade (GL) e valor F estão apresentados nas TAB. 40 a 43, dos

processos de adsorção dos corantes DB71 e RB sobre as zeólitas organomodificadas leves (ZML) e pesadas (ZMP).

TABELA 40 - Análise de variância do sistema DB71/ZML

Fonte	GL	SS	MS	F
pH	1	4,3399	4,33993	542491,32
M	1	5,5096	5,50958	688697,82
C	1	5,7133	5,71330	714161,88
T	1	0,0015	0,00150	187,70
pH*M	1	3,2068	3,20679	400848,20
pH*C	1	2,0729	2,07288	259110,01
pH*T	1	0,0000	0,00000	0,01
M*C	1	1,9342	1,93419	241773,20
M*T	1	0,0250	0,02504	3130,38
C*T	1	0,0010	0,00104	130,01
pH*M*C	1	1,3254	1,32538	165672,07
pH*M*T	1	0,0193	0,01925	2406,45
pH*C*T	1	0,0002	0,00016	20,32
M*C*T	1	0,0212	0,02124	2655,38
pH*M*C*T	1	0,0235	0,02349	2935,70
Modelo	16	24,6149	1,53843	192303,56

TABELA 41 - Análise de variância do sistema DB71/ZMP

Fonte	GL	SS	MS	F
pH	1	4,6667	4,66668	23333,40
M	1	8,5074	8,50743	42537,15
C	1	7,3998	7,39976	36998,80
T	1	0,0292	0,02916	145,78
pH*M	1	4,1179	4,11786	20589,28
pH*C	1	2,9990	2,99896	14994,79
pH*T	1	0,0039	0,00394	19,69
M*C	1	3,2843	3,28425	16421,25
M*T	1	0,0094	0,00936	46,80
C*T	1	0,0001	0,00012	0,58
pH*M*C	1	2,5881	2,58808	12940,38
pH*M*T	1	0,0033	0,00334	16,68
pH*C*T	1	0,0168	0,01684	84,18
M*C*T	1	0,0075	0,00753	37,63
pH*M*C*T	1	0,0146	0,01458	72,90
Modelo	16	34,5319	2,15825	10791,23

TABELA 42 - Análise de variância do sistema RB/ZML

Fonte	GL	SS	MS	F
pH	1	0,01194	0,01194	197,28
M	1	1,76957	1,76957	29249,01
C	1	0,77308	0,77308	12778,19
T	1	0,00183	0,00183	30,21
pH*M	1	0,00926	0,00926	153,12
pH*C	1	0,00069	0,00069	11,39
pH*T	1	0,00001	0,00001	0,13
M*C	1	0,21832	0,21832	3608,64
M*T	1	0,00121	0,00121	19,96
C*T	1	0,00459	0,00459	75,87
pH*M*C	1	0,00033	0,00033	5,51
pH*M*T	1	0,00002	0,00002	0,37
pH*C*T	1	0,00000	0,00000	0,01
M*C*T	1	0,00419	0,00419	69,30
pH*M*C*T	1	0,00000	0,00000	0,05
Modelo	16	2,85576	0,17849	2950,17

TABELA 43 - Análise de variância do sistema RB/ZMP

Fonte	GL	SS	MS	F
pH	1	0,00245	0,002450	9,26
M	1	0,57456	0,574564	2172,26
C	1	0,41024	0,410240	1551,00
T	1	0,00423	0,004225	15,97
pH*M	1	0,00055	0,000552	2,09
pH*C	1	0,00040	0,000400	1,51
pH*T	1	0,00001	0,000012	0,05
M*C	1	0,07156	0,071556	270,53
M*T	1	0,00270	0,002704	10,22
C*T	1	0,00198	0,001980	7,49
pH*M*C	1	0,00176	0,001764	6,67
pH*M*T	1	0,00070	0,000702	2,66
pH*C*T	1	0,00000	0,000004	0,02
M*C*T	1	0,00141	0,001406	5,32
pH*M*C*T	1	0,00160	0,001600	6,05
Modelo	16	1,08105	0,067566	255,45

A análise de variância mostra os fatores que foram importantes no intervalo de confiança de 95% e valor F crítico igual a $F_{0,05, 1;16} = 4,49$. O valor de

razão F é definido como a razão entre a respectiva média dos quadrados (MS) e o erro médio quadrado ($F = MS_{\text{Fator}}/MS_{\text{Error}}$) (Montgomery, 1991).

Conclui-se que entre os fatores principais estudados, a influencia no processo de adsorção para o sistema corante/zeólitas segue a seguinte ordem:

8. Sistema DB71/ZML: concentração inicial do corante > a dose de adsorvente > pH;
9. Sistema DB71/ZMP, RB/ZML e RB/ZMP: a dose de adsorvente > concentração inicial do corante > pH.

A temperatura não influenciou nenhum dos sistemas, conforme já foi discutido no texto acima.

6 CONCLUSÕES

Seguindo um dos objetivos principais deste trabalho de mestrado, zeólitas de cinzas leves e pesadas de carvão não modificadas (ZCL e ZCP, respectivamente) e modificadas com surfactante (ZML e ZMP, respectivamente) foram sintetizadas e caracterizadas. Assim também, posteriormente, as organozeólitas ZML e ZMP foram aplicadas como adsorventes na remediação de soluções aquosas contendo os corantes Azul Direto 71 (DB71) e Rodamina B (RB). A partir dos resultados obtidos, as principais conclusões foram:

- O alto teor de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido férrico (Fe_2O_3) na composição química das zeólitas não modificadas e das zeólitas modificadas foi confirmado. A presença do brometo na composição química das zeólitas modificadas também foi detectada;
- O processo de adsorção do surfactante sobre a superfície do material zeolítico ocorreu sem alterar a sua natureza estrutural e cristalina, conforme determinado por meio das caracterizações mineralógicas e estruturais;
- Por meio do ensaio de ponto de carga zero confirmou-se a formação de uma bicamada incompleta pelo surfactante sobre a superfície dos adsorventes;
- Duas fases zeolíticas, NaP1 e 4A, foram sintetizadas empregando-se tratamento hidrotérmico alcalino nas cinzas leves e pesadas de carvão;
- A síntese de zeólitas a partir de solução remanescente geradas no tratamento hidrotérmico alcalino das cinzas leves e pesadas de carvão foi realizada. A formação de zeólitas foi possível com adição de aluminato de sódio e ocorreu nos quatro tempos de aquecimento

testados (2,5; 7; 20 e 24 hs), sendo que o menor tempo apresentou a maior intensidade do pico de zeólita NaP1;

- De acordo com os resultados dos testes com as soluções de descarte geradas após a síntese das ZML e ZMP foi possível concluir que não é necessário um tratamento para que possam ser lançadas em corpos d'água;
- Verificou-se que no ciclo de síntese de zeólitas a partir de cinzas foi possível o reaproveitamento dos “resíduos” gerados durante todo o processo, minimizando o impacto ambiental;
- Os resultados dos estudos cinéticos mostram que o tempo de equilíbrio foi de 40 min para os quatro sistemas analisados (DB71/ZML, DB71/ZMP, RB/ZML e RB/ZMP).
- O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os quatro sistemas estudados (DB71/ZML, DB71/ZMP, RB/ZML e RB/ZMP);
- Os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir melhor descreveram os dados experimentais dos sistemas DB71/ZML e DB71/ZMP, respectivamente. Para os sistemas RB/ZML e RB/ZMP, os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de D-R;
- As curvas das isotermas foram classificadas como Tipo S3 para o sistema DB71/ZML e Tipo L4 para os sistemas RB/ZML, DB71/ZMP e RB/ZMP.
- A capacidade de adsorção máxima para os sistemas DB71 sobre ZML e ZMP, e RB sobre ZML e ZMP foram 1,00, 0,501, 1,87 e 2,03 mg g^{-1} , respectivamente.

- O planejamento fatorial completo 2^4 indicou que entre os fatores avaliados (C_0 , pH, M e T) com dois níveis e suas interações, o parâmetro temperatura foi o que não causou influência para os quatro sistemas corantes/adsorvente analisados;
- Os resultados do planejamento fatorial completo 2^4 mostraram que os quatro fatores principais analisados e suas interações, seguem a seguinte ordem de influência para os sistemas DB71/ZML, DB71/ZMP, RB/ZML e RB/ZMP, respectivamente: C_0 , M, pH, $pH \cdot M$, $pH \cdot C_0$, $M \cdot C_0$, $pH \cdot M \cdot C_0$; M, C_0 , pH, $pH \cdot M$, $pH \cdot C_0$, $M \cdot C_0$, $pH \cdot M \cdot C_0$; M, C_0 , $M \cdot C_0$, pH, $pH \cdot M$ e M, C_0 , $M \cdot C_0$;

Concluiu-se que as organozeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves e pesadas de carvão sintetizadas podem ser eficientemente aplicadas como material adsorvente na remediação de solução aquosa contendo os corantes Azul Direto 71 e Rodamina B. O uso desses adsorventes desenvolvidos a partir dos co-produtos da combustão do carvão gerados em grande escala, é viável na etapa terciária do tratamento de efluentes contendo os corantes estudados como alternativa ao carvão ativado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-GHANI, N. T.; HEFNY, M. M.; EL-CHAGHABY, G. A. Removal of metal ions from synthetic wastewater by adsorption onto eucalyptus camaldulenis tree leaves. **J. Chil. Chem. Soc.** v. 53, n. 3, p. 1585 – 1587, 2008.
- AHAMED, A. J.; BALAKRISHNAN, V.; ARIVOLI, S. Kinetic and equilibrium studies of Rhodamine B adsorption by low cost activated carbon. **Archives of Applied Science Research**, v. 3, n. 3, p. 154 – 166, 2011.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 70 – 76, 2007.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 166, p. 36 - 59, 2011.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 327 – 363, 2010.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processo têxtil. **Quim Nova**, v. 19, p. 320 - 330, 1996.
- ALCÂNTARA, R. R.; FUNGARO, D. A.; BERTOLINI, T. C. R.; MAGDALENA, C. P. O uso de material zeolítico de cinzas de carvão organomodificado na remoção de Azul Direto 71 de soluções aquosas. In: 10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 27 – 30 abril, 2014, Guarujá/São Paulo. **Proceedings...** Guarujá: 1 CD-ROM.
- ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, I. C.; FUNGARO, D. A. Synthesis and Characterization of Surface Modified Zeolitic Nanomaterial from Coal Fly Ash. **International Journal of Materials Chemistry and Physics**, v. 1, n. 3, p. 370 – 377, 2015.
- ALCÂNTARA, R. R.; MUNIZ, R. O.; FUNGARO, D. A. Full factorial experimental design analysis of Rhodamine B removal from water using organozeolite from coal bottom ash. **International Journal of Energy and Environment**, v. 7, n. 5, p. 357 – 374, 2016.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, 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, p. 927 - 932, 2000.
- ALI, A. A.-H.; EI-BISHTAWI, R. Removal of lead ions using zeolite tuff. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 69, p. 27 - 34, 1997.

- AMRHEIN, C.; HAGHNIA, G. H.; KIM, T. S.; MOSHER, P. A.; GAGAJENA, R. C.; AMANIOS, T.; TORRE, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 735 - 742, 1996.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL) – disponível em www.aneel.gov.br: acessado em junho de 2016.
- ANLIKER, R. Color Chemistry and the environment. **Ecotox. Environ. Safety**, v. 1, p. 211 - 237, 1977.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 92, n. 3, p. 263 – 274, 2002.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em: 05 jul 2016.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 585, 2003.
- BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environ. Reviews**. v. 19, p. 350 - 370, 2011.
- BANSIWAL, A. K., RAYALU, S. S., LABHASETWAR, N. K., JUWARKAR, A. A., DEVOTTA, S. Surfactant Modified Zeolite (SMZ) as a Slow Release fertilizer for Phosphorus. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 54, n. 13, p. 4777 – 4779, 2006.
- BARKER, T. B. **Quality by experimental design**. New York, Marcel Dekker; Milwaukee: ASQC Quality Press. Cap. 1 – 2, p. 1 – 22, 1985.
- BASERI, J. R.; PALANISAMY, P. N.; SIVAKUMAR, P. Comparative Studies of the Adsorption of Direct Dye on Activated Carbon and Conducting Polymer Composite. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 1122 - 1134, 2012.
- BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: Modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- BERTOLINI, T. C. R.; IZIDORO, J. C.; ALCÂNTARA, R. R.; GROSCHE, L. C.; FUNGARO, D. A. Surfactant-Modified Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes as Adsorbents for Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution. **Academica Editores: Acta Velit**. v. 1, n. 4, p. 78 – 94, 2015.

- BEYENE, H. D. The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology, a Review. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2, n. 6, p. 347 - 353, 2014.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chem. Eng. J.** v. 157, p. 277 – 296, 2010.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**. v. 65, n. 1, p. 51 – 59, 2005.
- BINGOL, D.; TEKIN, N.; ALKAN, M. Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. **Applied Clay Science**. v. 50, p. 315 – 321, 2010.
- BOWMAN, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. **Microp. Mesop. Mat.** v. 61, p. 43 - 56, 2003.
- BRASSELL, J. P.; OJUMU, T. V.; PETRIK, L. F. **Upscaling of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Waste: Current Status and Future Outlook**. In: book edited by Claudia Belviso . Zeolites - Useful Minerals. Capítulo 1, 2016.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**, Wiley: New York, 1974.
- BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. Mestrado (Dissertação). Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- BUHRKE, V.E., JENKINS, R., SMITH, D.K. **Preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis**. London: Wiley-VCH, 1998.
- BUKHARI, S. S.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, v. 140, p. 250 – 266, 2015.
- BULUT, Y.; AYDIN, H. The kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**. v. 194, n. 1 - 3, p. 259 – 267, 2006.
- BULUT, Y.; GÖZÜBENLİ, N.; AYDIN, H. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. **Journal of Hazard ous Materials**. v. 144, p. 300 – 306, 2007.

- BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado. In: **Apostila**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.
- CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**. v. 139, p. 59 – 67, 2015.
- CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. Mestrado (Dissertação). Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quím. Nova**. v. 33, p. 358 - 363, 2010.
- CGTEE. Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica - Eletrobras CGTEE. Disponível em: <<http://cgtee.gov.br/UNIDADES/CANDIOTA/>>. Acesso em: 15 de junho de 2016.
- CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. Doutorado (Tese). Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa/PB.
- CHEN, Ph. D, H. Identification of Rhodamine 6g and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectrometry. **Forensic Science Journal**, v. 6, n. 1, p. 21 - 37, 2007.
- CHENG, W-Y.; LI, N.; PAN, Y-Z.; JIN, L-H. The Adsorption of Rhodamine B in Water by Modified Zeolites. **Modern Applied Science**, v. 10, n. 5, p. 67 – 76, 2016.
- CHIES, F.; SILVA, N. I. W.; ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL. In: ROCHA, J.C., JONH, U.M. (Eds). **Utilização de resíduos na construção habitacional**. (Coleção HABITARE, v. 4). Porto Alegre, p. 218 - 239, 2003.

- CHINDAPRASIRT, P.; JATURAPITAKKUL, C.; CHALEE, W.; RATTANASAK, U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. **Waste Management**. v. 29, p. 539 – 543, 2009.
- CHUNG, K.; SSU-CHING, C.; CLAXTON, L. D. Review of the *Salmonella typhimurium* mutagenicity of benzidine, benzidine analogues, and benzidine-based dyes. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 612 (1), p. 58 - 76, 2006.
- COMBES, R. D.; HAVELAND-SMITH, R. B. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colors and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. **Mut. Res.**, v. 98, p. 101 - 248, 1982.
- CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº. 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 06 jun. 2016.
- COSTA L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. 2009. Tese (Doutorado) - Programa de pós-graduação em química, UNB. Brasília.
- COVARRUBIAS, C.; GARCÍA, R.; ARRIAGADA, R.; YÁNEZ, J.; GARLAND, M. T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 88, p. 220 – 231, 2006.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresour. Technol.** v. 97, p. 1061 - 1085, 2005.
- DELKASH, M.; BAKHSHAYESH, B. E.; KAZEMIAN, H. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 224 - 241, 2015.
- DEMIR, H.; TOP, A.; BALKOSE, D.; ULKU, S. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, n. 1 - 2, p. 389 – 394, 2008.
- 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.
- DEVOR, R. E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J. W. **Statistical quality desing and control – Contemporary concepts and methods**. New Jersey, Prentice Hall, Inc. Cap. 15 – 20, p. 503 – 744, 1992.

- DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics. ***Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation***. v. 5, p. 161 - 170, 2010.
- DOGÄN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. ***Chemosphere***, v. 50, p. 517 – 528, 2003.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; PINTO, L. A. A. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. ***Brazilian Journal of Chemical Engineering***, v. 30, n. 1, p. 13 - 21, 2013.
- DUARTE, L. C. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. ***Pesquisas em Geociências***, v. 30, p. 3 - 15, 2003.
- DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristics curve of activated charcoal. ***Chem. Zent.*** v. 1, p. 875, 1947.
- DUDLEY, S. P. ***Evaluation of fly-ash based artificial zeolite formation as treatment for salt-laden process water from eastern Montana coal operations***. 2011. Doutorado (Tese). Montana Tech of the University of Montana.
- DYER, A. ***An Introduction to Zeolite Molecular Sieves***, John Wiley and Sons: Chichester, 1988.
- EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. ***Hydrometallurgy***. v. 105, p. 314 – 320, 2011.
- EPE [Empresa De Pesquisa Energética]. Plano Nacional de Energia 2030 – Geração Termonuclear. Brasília: EPE, 2007.
- ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of Direct Blue 71 By Heterogeneous Sono, Photo and Sonophotocatalytic Oxidation: Zero Valent Copper Catalyst. In: The ICOEST' 2013, Cappadocia. , June – 18 – 21, 2013, Nevsehir/Turkey. Proceeding... Digital.
- FERRARINI, S. F.; CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; PIRES, M. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. ***J. Braz. Chem. Soc.***, v. 00, n. 00, p. 1-1, 2016.

- FERREIRA, C. P. **Estudos sobre a adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. Mestrado (Dissertação). Centro de Química e Meio ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, n. 1 - 2, p. 144 – 152, 2007.
- FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2 – 10, 2010.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v. 23, p. 504 - 511, 2000.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Phys. Chemie**. v. 57, p. 384 – 420, 1906.
- FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Quím. Nova**. v. 25, p. 1081 - 1085, 2002.
- FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S. M.; CELEBRONI, A.P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Quím. Nova**. v. 27, p. 582 - 585, 2004.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Quím.** v. 30, p. 31 - 35, 2005.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Quím. Nova**. v. 29, p. 735 - 740, 2006.
- FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; GROSCHE, L. C.; Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. **Desalin. Water Treat.** v. 2, p. 231 - 239, 2009a.
- FUNGARO, D. A.; REVA, J.; IZIDORO, J. C.; Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isoterma de equilíbrio. **Tchê Química**. v. 6, p. 25 - 32, 2009b.

- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J.; BRUNO, M.; Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Quim. Nova**. v. 32, p. 955 - 959, 2009c.
- FUNGARO, D. A.; GROSCHE, L. C.; PINHEIRO, A. S.; IZIDORO, J. C.; BORRELY S. I. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms. **Orbital**. v. 2, p. 235 - 247, 2010.
- FUNGARO, D. A.; BORRELY. S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, p. 77-83, 2012.
- FUNGARO, D. A.; MAGDALENA, C. P. Adsorption of Reactive Red 198 from aqueous solution by organozeolite from fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering Systems**. v. 3, p. 74 - 83, 2012.
- FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I.; CARVALHO, T. E. M. Surfactant Modified Zeolite from Cyclone Ash as Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution. **American Journal of Environmental Protection**. v. 1, n. 1, p. 1 - 9, 2013.
- GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- GARRIDO-BARSEBA, M.; REIF, R.; HERNANDEZ, F.; PONCH, M. Implementation of a knowledgebased methodology in a decision support system for the design of suitable wastewater treatment process flow diagrams. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 384 – 391, 2012.
- GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering Process Technologies**, v. 5, n. 1, 2014.
- GIANNETTO, G. **Zeólitas - características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Edit Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHUA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measumrement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc. London**, p. 3973 - 3993, 1960.

- GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. **Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process**. In: G. Lofrano (ed.), *Emerging Compounds Removal from Wastewater*. Cap. 2, 2012.
- GREGORY, A. R.; ELLIOTT, J.; KLUGE, P. Ames testing of Direct Black 38 parallels carcinogenicity testing. **J. Appl Toxicol.**, v. 1(6), p. 308 - 13, 1981.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71 - 78, 2000.
- GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. K.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; SUHAS. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. **Crit. Rev. Env. Sci. Technol.** v. 39, p. 783 – 842, 2009a.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. Environ. Managen.** v. 90, p. 2313 – 2342, 2009b.
- GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **J. Environ. Manage.** v. 118, p. 135 - 143, 2013.
- HAGGERLY, G. M.; BOWMAN, R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. **Environ. Sci. Technol.** v. 28, p. 452 - 458, 1994.
- HAMEED, B. H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as nonconventional low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, n. 1, p. 344 – 350, 2009.
- 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.
- HE, K.; CHEN, Y.; TANG, Z.; HU, Y. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, p. 2778 – 2788, 2016.
- HEMMINGS, R. T.; BERRY, E. E. Speciation in size and density fractioned fly ash. Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and Disposal. **Materials Research Society. Symposia Proceedings**. v. 113, p. 3 - 38, 1985.
- HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v. 33, p. 517-521, 1987.

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

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. B136, p. 681 - 689, 2006.

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

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

IEMI - INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira - Brasil Têxtil 2014. 14ª edição. São Paulo, 2014.

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

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

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em água. **Rev. Bras. Pesq. Des.** v. 9, p. 101 - 106, 2007.

IZQUIERDO, M.; QUEROL, X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. **Int. J. Coal Geol.**, v. 94, p. 54 - 66, 2012.

JAIN, R.; MATHUR, M.; SIKARWAR, S.; MITTAL, A. Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**. v. 85, p. 956 – 964, 2007.

JURAN, J. M.; GRYNA JR., F. M.; BINGHAM JR., R. S. **Quality control handbook**. 3ª Ed. New York, McGraw-Hill. Cap. 27, p. 1 – 49, 1951.

KANT, R., 2012. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**. v. 4, p. 22-26, 2012.

- KARAMI, D.; ROHANI, S. Synthesis of Pure Zeolite Y Using Soluble Silicate, A Two-Level Factorial Experimental Design. **Chem. Eng. and Processing**, v. 48, n. 8, p. 1288 – 1292, 2009.
- KAYRANLI, B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**. v. 173, p. 782 – 791, 2011.
- KHAN, T. A.; ALI, I.; SINGH, V. V.; SHARMA, S. Utilization of Fly ash as Low-Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue, Malachite Green and Rhodamine B Dyes from Textile Wastewater. **Journal of Environmental Protection Science**, v. 3, p.11 – 22, 2009.
- KHARAT. D. S. Preparing agricultural residue based adsorbents for removal of dyes from effluents - a review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 1 - 12, 2015.
- KINNIBURGH, D. G. General purpose adsorption isotherms. **Environmental Science & Technology**. v. 20, n. 9, p. 895 – 904, 1986.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, p. 78 - 82, 2002.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.** v. 24, p. 1 - 39, 1898.
- LANCHANCE, G. R., CLAISSE, F. **Quantitative X-ray fluorescence analysis - Theory and Application**. London: Wiley, 1995.
- LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.
- LEE, W. K. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. **Colloids and Surfaces**. v. A 211, p. 115 – 126, 2002.
- LEWIS, D. M. Coloration for the next century. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**. v. 29, p. 23 - 28, 1999.
- LI, Z. Chromate extraction from surfactant-modified zeolite surfaces. **Journ. Environ. Quality**. v. 27, p. 240 - 242, 1998.
- LI, Z.; BOWMAN, R. S. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. **Environ. Sci. Technol.** v. 31, p. 2407 - 2412, 1997.

- LI, Z.; BOWMAN, R. S. Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2278 - 2282, 1998.
- LIN, J.; ZHAN, Y.; ZHU, Z.; XING, Y. Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. *J. Hazard. Mater.*, v. 193, p. 102 - 111, 2011.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. *Journal. Chem. Eng.* v. 54, p. 1981 – 1985, 2009.
- MACHADO, Ê. L.; DAMBROS, V. S.; KIST, L. T.; LOBO, E. A. A.; TEDESCO, S. B.; MORO, C. C. Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. *Water Air Soil Pollut.* v. 223, p. 1753 – 1764, 2012.
- MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis***. 2010. Mestrado (Dissertação). Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- MAGDALENA, C. P. **Síntese de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de Ácido Laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica**. 2015. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- MALL, R. K.; GUPTA, A.; SINGH, R.; RATHORE, L. S. Water Resources and Climate Change: An Indian Perspective. *Current Science*, v. 90, n. 12, pp. 1610-1626, 2006.
- MASTERS, A. F; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone, *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 142, p. 423 - 438, 2011.
- MATHUR, N., BHATNAGAR, P., SHARMA, P. Review of the Mutagenicity of Textile Dye Products. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, v. 2, 2: p. 1 - 18, 2012.
- MAURYA, N. S.; MITTAL, A. K.; CORNEL, P. Evaluation of adsorption potential of adsorbents: A case of uptake of cationic dyes. *Journal of Environmental Biology*, v. 29, n. 1, p. 31 – 36, 2008.
- MCCURDY, M. W. **Chemical Reduction and Oxidation Combined with Biodegradation for the Treatment of a Textile Dye Wastewater**. Masters Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA. 1991.

MCGREGOR, D. B.; BROWN, A. G.; HOWGATE, S.; MCBRIDE, D.; RIACH, C.; CASPARY, W. J. Responses of the I5178y mouse lymphoma cell forward mutation assay. 5.27 coded chemicals. ***Environmental and Molecular Mutagenesis***. v. 17, p. 196 – 219, 1991.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. <http://www.mma.gov.br/agua/agua-doce>. Acessado em: 10 de junho de 2016.

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

MONTGOMERY, D. C. ***Diseño y análisis de experimentos***. Trad. por: Jaime Delgado Saldivar. Mexico, Iberoamérica. 1991.

MONTGOMERY, D. C. ***Solutions from Montgomery, D. C.*** Design and Analysis of Experiments. Chapter 6: The 2^k Factorial Design Solutions. Eighth Edition. Arizona State University. Wiley, NY, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. ***Applied Statistics and Probability for Engineers***. Trad. por: Verônica Calado, D.Sc. Capítulo 14: Planejamento de Experimentos com Vários Fatores. 5ª Edição. LTC – GEN. John Wiley & Sons, Inc. Arizona State University. 2012.

MOUHTARIS, T.; CHARISTOS, D.; KANTIRANIS, N.; FILIPPIDIS, A.; KASSOLI-FOURNARAKI, A.; TSIRAMBIDIS, A. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. ***Microporous and Mesoporous Materials***. v. 61, p. 57 – 67, 2003.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. ***International Journal of Mineral Processing***. v. 64, p. 1 – 17, 2002.

NAMASIVAYAM, C.; KANCHANA, N.; YAMUNA, R. T. Waste banana pith as adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. ***Waste Management***. v. 13, p. 89 – 95, 1993.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. ***J. Hazard. Mater.*** v. 153, p. 207 – 212, 2008.

NCIBI, M. C., MAHJOUB, B., SEFTEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by Posidonia oceanic (L.) fibres. ***J. of Harz. Mat.*** v. 139, p. 280 – 285, 2007.

- NEEDLES, H. L. **Preparation, Dyeing, and Finishing Processes In:_____**. Textile Fibers, Dyes, Finishes, And Processes: a concise guide. Nova Jersey: Noyes publications, 1986, p. 154 - 211.
- NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H., MCKAY, G. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 255, p. 64 – 74, 2002.
- NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; SINGH, T. S. A. Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column. **J. Urban and Environ. Eng**. v. 6, n. 1, p 18 - 29, 2012.
- OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin Materials Science**. v. 27, p. 555-564, 2004.
- OLIVEIRA, L. C. **Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo**. 1999. Mestrado (Dissertação) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**. v. 155, n. 3, p. 507 – 512, 2008.
- PANDA, G. C.; DAS, S. K.; GUHA, A. K. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and Rhodamine B from their aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. v. 164, n. 1, p. 374 – 379, 2009.
- PANJWANI, B.; VERMA, K. Remediation of Methylene blue and Rhodamine B using various adsorbents - A Review. **Recent Research in Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 22 - 26, 2014.
- 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.
- PATHAK, C. Y.; ROY, D.; DAS, S. Utilization of fly ash byproduct in synthetic zeolites. *World Journal of Civil Engineering and Construction Technology*, v. 1, n. 1, p. 002 - 0011, 2014.
- PICCHIAI, D.; FARIAS, R. M. A visão sistêmica da Lavanderia Hospitalar: Limites e Propostas. **Revista de Gestão em Sistemas de Saúde**, v. 2, n. 2, p. 124 - 147. 2013.

- PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**. v. 60, p. 57 – 72, 2004.
- PONNUSAMI, V.; KRITHIKA, V.; MADHURAM, R.; SRIVASTAVA S. N. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, p. 397 – 403, 2007.
- PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guaiava*) leaf powder: Novel adsorbent for removal of Methylene Blue from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 152, n. 1, p. 276 – 286, 2008.
- 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.
- POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**. v, 55, n. 2, p. 1713 – 1723, 2016.
- PRASAD, A. L.; SANTHI, T.; MANONMANI, S. Recent developments in preparation of activated carbons by microwave: Study of residual errors. **Arabian Journal of Chemistry**, in press, 2011.
- QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**. v. 76, p. 793 – 799, 1997.
- QUEROL, X.; UMANÁ, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M.J.; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale: examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, p. 857-865, 2001.
- QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANÁ, 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.
- QUISPE, D.; PEREZ-LOPEZ, R.; SILVA, L. F.; NIETO, J. M. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**. v. 94, p. 495 - 503, 2012.
- REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. **Sep. Sci. Technol.** v. 28, p. 2179 - 2195, 1993.

- RICHARDSON, S. D.; WILSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. **Ground Water**. v. 42. n. 5, p. 678 – 688, 2004.
- ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SANTOS, S. C. A.; SOUZA, C. A. G.; ANGÉLICA, R. S.; Neves, R. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.
- ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N. I. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC. v. 1, p. 202, 2006.
- SALEH, S. M. A. A. **HPLC Determination of Four Textile Dyes and Studying Their Degradation Using Spectrophotometric Technique**. Mestrado (Dissertação). 2005. Faculty of Graduate Studies, at An-Najah National University, Nablus, Palestine.
- SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138 - 157, 2011.
- SARBAK, Z.; STANCZYK, A.; KRAMER-WACHOWIACK, M. Characterization of surface properties of various fly ashes. **Powder Technol.**, v. 145, p. 82 - 87, 2004. SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SATHISHKUMAR, P.; PUGAZHENTHIRAN, N.; MANGALARAJA, R. V.; ASIRI, A. M.; ANANDAN, S. ZnO supported CoFe₂O₄ nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252 – 253, p. 171 – 179, 2013.
- SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- SCHNEIDER, I. A. H.; PIZZOLATO, T. M.; MACHADO, Ê. L. E CARISSIMI, E. I-028 - Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Porto Alegre-RS. Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Proceedings...** Rio de Janeiro: ABES, 2000.

- SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARN SUK, K.; THABUOT, M.; AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 77, p. 63 - 69, 2001.
- SHAILA, K.; NISHA, D.; PRALHAD, P.; DEEPA, P. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature. **International Research Journal of Environment Sciences**, v. 4, n. 3, p. 93 - 99, 2015.
- SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYUARA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. **J. Mater. Sci.**, v. 28, p. 4781-4786, 1993.
- SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH, F. P. Inter individual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens, toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese, 30 Caucasians. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapy**, v. 270, p. 414 - 423, 1994.
- SHOUMKOVA, A. Zeolites for water and wastewater treatment: an overview 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials. **Special Issue on Global Fresh Water Shortage**. v. 2, p. 10 - 70, 2011.
- SHOUMKOVA, A.; STOYANOVA, V. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station "Maritsa 3", Bulgaria. **Fuel**, v.103, p. 533 - 541, 2013.
- SIJAKOVA-IVANOVA, T.; PANOV, Z.; BLAZEVA, K.; ZAJKOVA-PANEVA, V. Investigation of fly ash heavy metals content and physico chemical properties from thermal power plant, Republic of Macedonia. **Int. J. Eng. Sci. Technol.**, v. 3, p. 8219-8225, 2011.
- SILVA, L. F. O.; WARD, C. R.; HOWER, J. J.; IZQUIERDO, M.; WAANDERS F.; OLIVEIRA, M. L. S.; LI, Z.; HATCH, R. S.; QUEROL, X. Mineralogy and Leaching Characteristics of coal Ash from a Major Brazilian Power Plant. **Coal Combustion and Gasification Products**, v. 2, p. 51-65, 2010.
- SINDFIATEC – SINDICATO DE FIAÇÃO E TECELAGEM EM GERAL – CAMPINAS E REGIÃO. Apresentado mapeamento inédito do setor têxtil em São Paulo. Disponível em <http://www.sindfiatec.com.br/home/index.php?option=com_content&view=article&id=111:apresentado-mapeamento-inedito-do-setor-textil-em-saopaulo&catid=21:noticias&Itemid=165> Acesso em 25 mar. 2013.
- SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.** v. 29, p. 1748 - 1753, 1995.

- SMELCEROVIC, M.; DJORDJEVIC, D.; CAKIC, M.; UROSEVIC, S. Low cost removal of direct dye from aqueous solution using waste ashes. **Working and Living Environmental Protection**, v. 12, n. 3, p. 301 – 310, 2015.
- SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Minas Gerais.
- SWAIN, S. K.; MISHRA, S.; SHARMA, P.; PATNAIK, T.; SINGH, V. K.; JHA, U.; PATEL, R. K.; DEY, R. K. Development of a New Inorganic-Organic Hybrid Ion-Exchanger of Zirconium(IV)-Propanolamine for Efficient Removal of Fluoride from Drinking Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 9846 – 9856, 2010.
- TABATABAEE, M.; ROOZBEH, M.; ROOZBEH, M. Catalytic effect of lucunary heteropolyanion containing molybdenum and tungsten atoms on decolorization of direct blue 71. **Chinese Chemical Letters**, v. 22, p. 1501 – 1504, 2011.
- TANAKA, H.; SAKAI, Y.; HINO, R. Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. **Materials Research Bulletin**. v. 37, p. 1873 – 1884, 2002.
- TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Miner. Eng.**, v. 23, p. 771 - 779, 2010.
- TECHNOPAK. **New Challenges in the Fashion System** – July 2014. IAF – International Appareal Federation. Nova Delhi: Technopak Adivirsors Pvt. Ltda, 2014. p. 27.
- TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on non homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. **Zh. Fiz. Chim.** v. 15, p. 296 – 332, 1941.
- TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; MADZIVIRE, G.; PETRIK, L. F. A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water. **Water, Air, Soil & Pollution**, v. 225, p. 2102, 2014.
- TUNÇ, S.; GURKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 181 – 182, p. 431 – 442, 2012.

- UMANÃ-PENÃ, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese (Doutorado) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.
- UMBUZEIRO, G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S. H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAQ, 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.
- VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Elsevier: Amsterdam, 1991.
- VELICKOVIC, Z.; VUKOVIC, G. D.; MARINKOVIC, A. D.; MOLDOVAND, M-S.; PERIC-GRUJIC, A. A.; USKOKOVIC, P. S.; RISTI, M. Đ. Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 181 – 182, p. 174 – 181, 2012.
- VENTURA-CAMARGO, B. C.; MARIN-MORALES, M. A. Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology**, v. 2 (2), p. 85 – 103, 2013.
- VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 3, n. 1, p. 157 - 170, 2012.
- XIE, J.; MENG, W.; WU, D.; ZHANG, Z.; KONG, H. Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. **J. Hazard Mater**, v. 231 - 232, p. 57– 63, 2012.
- YAVUZ, Ö.; AYDIN, A. H. Removal of Direct Dyes from Aqueous Solution Using Various Adsorbents. **Polish Journal of Environmental Studies**. v. 15, n. 1, p. 155 - 161, 2006.
- WANG, S.; LI, H.; XU, L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 71 – 78, 2006.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. ***Journal of Hazardous Materials***. v. B136, p. 946 – 952, 2006.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolisis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. ***Water Res.*** v. 27, p. 63 - 67, 1993.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHERTY, W. O. S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. ***Industrial Crops and Products***, v. 42, p. 41 – 49, 2013.

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

ZOLLINGER, H., “**Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**”, 2a Ed., Editora VCH, p. 496, 1991.