



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ADSORÇÃO DE CORANTE REATIVO REMAZOL VERMELHO RB DE  
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO E  
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA SIMILIS***

**CARINA PITWAK MAGDALENA**

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

**Orientadora:  
Dra. Denise Alves Fungaro**

**SÃO PAULO**

**2010**



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ADSORÇÃO DE CORANTE REATIVO REMAZOL VERMELHO RB DE  
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO E  
AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA SIMILIS***

**CARINA PITWAK MAGDALENA**

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

**Orientadora:  
Dra. Denise Alves Fungaro**

**SÃO PAULO**

**2010**

## ***DEDICATÓRIA***

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

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me dar forças e saúde nesta longa caminhada.

À minha família pelo incentivo, paciência e compreensão: meu falecido pai, Marcos, que estaria presente neste dia com muita alegria e orgulho; minha mãe Eliana, por ter lutado comigo, me apoiado nesta etapa tão especial; minha irmã Cláudia, a quem me espelho para nunca desistir dos meus sonhos; ao meu noivo Ricardo, pela paciência, por estar ao meu lado sempre, pelo amor e carinho; a minha avó Tirza, avô Lenildo, madrinha Vânia e prima Natália obrigada pela força e orações.

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

À família do meu noivo: Gilson, Nice, Paula Gigek, Paula Salazar, Rogério, Rodrigo, Janete, Gianna, Edna e Noa obrigada pelo carinho, incentivo e compreensão nos momentos em que precisei estar ausente.

À Doutora Denise Alves Fungaro que me orientou durante esta dissertação de mestrado com muita dedicação, amizade, carinho e paciência. Além dos ensinamentos que me fizeram amadurecer muito nesta nova etapa de minha vida.

À banca examinadora composta pela Dra. Nilce Ortiz e pelo Dr. Camilo Dias Seabra, professor, amigo, a quem admiro muito como ser humano e pelos ensinamentos desde a faculdade e pelas oportunidades. As contribuições para este trabalho foram muito importantes.

À Dra. Sueli Ivone Borrely pela participação na banca do exame de capacidade e pelo constante apoio ao trabalho.

Ao Professor Afonso Aquino pelas dicas profissionais e incentivo.

As minhas amigas do CQMA: Viviane Soares, Renata Rodrigues, Camila Lange, Juliana Ikebe pelos momentos de distrações necessárias e o ótimo convívio, e em especial gostaria de agradecer a Patricia Cunico pela amizade, companheirismo, cumplicidade e pelo constante apoio sempre que necessários.

As amigas Juliana Izidoro e Terezinha pela grande amizade nestes 3 anos e pela grande ajuda para este trabalho.

Aos amigos do laboratório de ecotoxicologia do CQMA: Caio e Vanessa.

Aos amigos da Universidade Santa Cecília, do laboratório de Ecotoxicologia Aquática: Fernando Cortez, Augusto César e ao professor Aldo, por permitirem a realização dos meus experimentos e me apoiarem. Aos estagiários Monique e João Paulo por terem me ajudado nos testes ecotoxicológicos.

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

À amiga Marcela Higa e amigo Alexandro Pinheiro pelas contribuições para esta dissertação.

À Thaís Pedulo pelas correções da língua inglesa e pela amizade.

Aos amigos Roger, Freitas, Gladston e Nonozinho pela amizade e momentos de risadas.

As amigas Bruna, Renata, Sara e Agnes pela amizade desde a infância e pelo apoio sempre.

As amigas Joyce Mendes, Letícia Mesquita, Vivian Juns, Clarissa, Ana Carolina Bio, Aline Marconato, Andreia Fernandes, Lígia Maria e Lígia Rufino e aos amigos Mário Spinelli e Felipe Ebling pela força que muitas vezes foi necessária.

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

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

A Capes pelo incentivo financeiro por meio da bolsa de estudos.

Ao IPEN que forneceu toda a infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho.

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

Obrigada de coração.

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

Dalai Lama

# **ADSORÇÃO DE CORANTE REATIVO REMAZOL VERMELHO RB DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA SIMILIS***

**Carina Pitwak Magdalena**

## **RESUMO**

No presente estudo, a capacidade da zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão na remoção do corante remazol vermelho RB de solução aquosa foi investigada por meio de processo descontínuo. O equilíbrio foi alcançado após 360 min de tempo de contato. A velocidade de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. Os dados de equilíbrio obtidos se ajustaram à isoterma de adsorção de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de  $1,20 \text{ mg g}^{-1}$ . A eficiência de adsorção estava entre 75 a 91 % no tempo de equilíbrio.

Visando obter as melhores condições de remoção do corante, verificou-se a influência dos seguintes parâmetros: concentração inicial do corante, pH da solução aquosa, dose do adsorvente e temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados indicando que o processo de adsorção do remazol vermelho sobre a zeólita é de natureza espontânea.

Experimentos adicionando-se NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram realizados com o objetivo de simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento e avaliar a influência destes compostos químicos no fenômeno de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção do remazol vermelho sobre a zeólita foram alcançados em um tempo menor na presença de concentrações crescentes dos sais em solução e houve um aumento na capacidade de adsorção.

A eficiência do estudo como tratamento foi avaliada quanto à toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*.

**ADSORPTION OF REACTIVE REMAZOL RED RB DYE OF AQUEOUS SOLUTION  
USING ZEOLITE OF THE COAL ASH AND EVALUATION OF ACUTE TOXICITY  
WITH *DAPHNIA SIMILIS***

**Carina Pitwak Magdalena**

**ABSTRACT**

In this study, the capacity of zeolite synthesized from coal ash in the removal of Remazol Red dye aqueous solution was investigated by batch mode operation. The equilibrium was attained after 360 min of contact time. The adsorption rate followed the kinetic model of pseudo-second-order. The equilibrium data obtained fitted to Langmuir adsorption isotherm showing the adsorption capacity of up to 1.20mg g<sup>-1</sup>. The efficiency of adsorption was between 75 to 91% in the equilibrium time.

In order to obtain the best conditions for removal of this dye, the influence of the following parameters was: initial concentration of the dye, pH of the aqueous solution, dose of adsorbent and temperature.

The thermodynamic parameters were evaluated showing that the adsorption of Remazol red on the zeolite is of a spontaneous nature.

Experiments by adding NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were carried out to simulate the real conditions of the effluents from the dyeing bath and to evaluate the influence of these chemical compounds in the phenomenon of adsorption. The equilibrium data of adsorption of Remazol red on the zeolite was achieved in a shorter time in the presence of increasing concentrations of salts in solution and an increase in adsorption capacity.

The efficiency of the study was evaluated as a treatment for acute toxicity using *Daphnia similis* microcrustacean.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>6</b>
3.1 Corantes têxteis	6
3.2 Toxicologia dos corantes	8
3.3 Processos de tratamentos utilizados pela indústria têxtil	10
3.3.1 Coagulação/ Floculação	11
3.3.2 Degradação química	11
3.3.3 Eletroquímica	12
3.3.4 Fotoquímica	12
3.3.5 Biodegradação	12
3.3.6 Lodo ativado	13
3.3.7 Processo de adsorção	13
3.4 Cinzas de carvão	15
3.5 Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão	19
3.6 Corante remazol vermelho RB	23
3.7 Modelos cinéticos	29
3.7.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem	30
3.7.2 Modelo de pseudo-primeira-ordem	31
3.7.3 Modelo de difusão intrapartícula	32
3.8 Isotermas de adsorção	33
3.9 Termodinâmica de adsorção	38

3.10 Ecotoxicologia	40
3.10.1 Organismos-teste	42
3.10.2 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> (Crustacea, Cladocera)	45
3.11 Legislação pertinente	46
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>48</b>
4.1 Área de amostragem	48
4.2 Amostras de cinzas de carvão	50
4.3 Materiais utilizados	50
4.4 Síntese da zeólita a partir das cinzas de carvão	51
4.5 Estudos sobre a remoção da cor	52
4.6 Estabilidade do corante com o tempo	53
4.7 Parâmetros que influenciam a adsorção	54
4.7.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante	54
4.7.2 Influência da variação da dose da zeólita	54
4.7.3 Influência da temperatura	54
4.7.4 Influência da adição de sal	55
4.8 Estudos de dessorção	55
4.9 Teste de toxicidade	56
4.9.1 Cultivo e manutenção da <i>Daphnia similis</i>	56
4.9.2 Alimento	57
4.9.3 Teste de sensibilidade	57
4.9.4 Preparo das amostras	58
4.9.5 Teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	59
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>63</b>
5.1 Estudo com o corante	63

5.1.1 Espectro de varredura	63
5.1.2 Curva de calibração	64
5.2 Estudos cinéticos	65
5.2.1 Influência do tempo de agitação	65
5.2.2 Modelagem cinética	67
5.3 Estabilidade do corante com o tempo	68
5.4 Isotermas de adsorção	69
5.5 Parâmetros que influenciam a adsorção	75
5.5.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante	75
5.5.2 Influência da variação da dose da zeólita	76
5.5.3 Influência da temperatura	77
5.5.4 Influência da presença de sais no processo de adsorção	78
5.5.4.1 Efeito do tempo de agitação	78
5.5.4.2 Modelagem cinética	80
5.5.4.3 Isotermas de adsorção	84
5.6 Estudos de dessorção	87
5.7 Estudos de adsorção com as cinzas de carvão	89
5.7.1 Estudos cinéticos - efeito do tempo de agitação	89
5.7.2 Isotermas de adsorção	92
5.8 Teste não linear do Qui-quadrado	94
5.9 Avaliação da toxicidade aguda com o microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	95
5.9.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante diluído e com a zeólita	95
5.9.2 Avaliação da toxicidade aguda com o efluente tratado com as cinzas de carvão	98
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>100</b>
<b>7 SUGESTÕES</b>	<b>103</b>

<b>APÊNDICES</b>	<b>104</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>113</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>122</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Classificação dos corantes pela fixação a fibra têxtil	7
TABELA 2 - Características gerais do Remazol Vermelho RB	23
TABELA 3 - Valores característicos de variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ), de entropia ( $\Delta S^0$ ) e de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) para processos de adsorção espontâneos e não-espontâneos	40
TABELA 4 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV pela ZM2	68
TABELA 5 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre a ZM2	72
TABELA 6 - Comparação da capacidade de adsorção do RV em vários adsorventes	73
TABELA 7 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RV sobre ZM2	78
TABELA 8 - Tempo de equilíbrio da adsorção do RV sobre ZM2 na ausência e presença de sais	79
TABELA 9 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV sobre ZM2 na presença de NaCl	82
TABELA 10 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV sobre ZM2 na presença de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83
TABELA 11 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para o RV sobre a ZM2 adicionando-se NaCl e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85
TABELA 12 - Dessorção do corante RV sobre adsorvente saturado	88

TABELA 13 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV sobre a CM2	91
TABELA 14 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre adsorventes	93
TABELA 15 - Comparação entre o teste do Qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e o coeficiente de correlação (R) dos sistemas RV/ZM2 e RV/CM2	94
TABELA 16 - Teste de toxicidade aguda com amostra do corante RV diluída	96
TABELA 17 - Teste de toxicidade aguda com amostra do corante RV tratada com ZM2	97
TABELA 18 - Teste de toxicidade aguda com amostra do corante RV tratada com CM2	98

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante	8
FIGURA 2 - Disposição inadequada das cinzas de carvão	18
FIGURA 3 - Unidade formadora das zeólitas: Tetraedro de sílica ou alumina	20
FIGURA 4 - Fórmula estrutural do corante reativo Remazol Vermelho RB	23
FIGURA 5 - Isotermas de adsorção	34
FIGURA 6 - Classificação de isotermas de adsorção	35
FIGURA 7 - Conceituação de ecotoxicologia	41
FIGURA 8 - <i>Daphnia similis</i>	45
FIGURA 9 - Usina Termelétrica de Figueira	49
FIGURA 10 - Localização da Usina Termelétrica de Figueira- PR	49
FIGURA 11 - Filtro de mangas	50
FIGURA 12 - Esquema da síntese de zeólita	51
FIGURA 13 - Foto do material zeolítico de cinzas de carvão	52
FIGURA 14 - Cultivos de <i>Daphnia similis</i> mantidos em câmara de germinação	57
FIGURA 15 - Testes de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	59
FIGURA 16 - Diluição de uma amostra durante o ensaio de toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	61

FIGURA 17 – Relação concentração-resposta	62
FIGURA 18 - Espectro de absorção na região do visível do RV	64
FIGURA 19 - Curva de calibração para o corante RV	65
FIGURA 20 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do RV sobre a capacidade de adsorção da ZM2 (T= 25 °C; pH = 5)	66
FIGURA 21 - Solução aquosa de corante RV antes (a) e após (b) tratamento com zeólita	66
FIGURA 22 - Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do RV sobre ZM2: (a) cinética de pseudo-primeira-ordem; (b) cinética de pseudo-segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula	67
FIGURA 23 - Variação da absorbância e do pH do corante RV em função do tempo (T= 25°C; pH = 5; [RV]= 5,73 mg L <sup>-1</sup> )	69
FIGURA 24 - Isoterma de adsorção do RV sobre a ZM2 (T= 25°C; pH= 5; t <sub>agit</sub> =360min)	70
FIGURA 25 - Linearização das isotermas de adsorção do RV sobre a ZM2: (a) Langmuir e (b) Freundlich	71
FIGURA 26 - Influência do pH na adsorção do RV na ZM2 ([RV] = 2mg L <sup>-1</sup> ;T=25°C; t <sub>agit</sub> = 360min)	76
FIGURA 27 - Influência da dose de ZM2 na adsorção do RV ([RV] =2mg L <sup>-1</sup> ;T= 25°C; t <sub>agit</sub> =360min)	77

FIGURA 28 - Efeito do tempo de agitação na remoção do corante RV sobre a ZM2 na presença do NaCl e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ([RV] = 6 mg L <sup>-1</sup> ; T =25 °C; pH =5 )	79
FIGURA 29 - Modelos cinéticos da adsorção do RV sobre ZM2 na presença de NaCl	80
FIGURA 30 - Modelos cinéticos da adsorção do RV sobre ZM2 na presença de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81
FIGURA 31 - Isoterma de adsorção do RV sobre a ZM2 acrescentando-se NaCl e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (T= 25 °C; pH =5 )	84
FIGURA 32 - Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RV sobre a CM2 ([RV] = 13 mg L <sup>-1</sup> ; T =25° C; pH=5)	89
FIGURA 33 - Comparação dos modelos cinéticos de RV sobre a CM2	90
FIGURA 34 - Isoterma de adsorção do RV sobre a CM2 (T=25 °C; pH = 5; t <sub>agit</sub> 360min)	92
FIGURA 35 - Linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich de adsorção do RV sobre a CM2	93

## 1 INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais a sociedade está cada vez mais preocupada com os problemas ambientais, os quais estão se intensificando devido ao crescimento populacional desordenado e ao aumento das atividades industriais. Assim, o meio ambiente vem sofrendo mudanças catastróficas, atingindo o solo, o ar e a água.

Sem dúvida, se faz necessário buscar formas de amenizar estes problemas e, com este propósito, pesquisadores têm estudado alternativas de tratamento com novas tecnologias para prevenção de danos aos ecossistemas naturais.

A ISO 14000 tem o objetivo de proteger e conservar o meio ambiente resultando num grande interesse no desenvolvimento de técnicas de tratamentos adequados a todo tipo de efluente.

Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração, etc, estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil. Esta diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. Uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar acentuada mudança na coloração das águas em rios, além de interferir na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água) contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída a população (Guaratini e Zanoni, 2000).

A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas

causados comumente pelos corantes são: (1) afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução da penetração da luz solar; (2) podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto; (3) alguns são carcinogênicos e mutagênicos; (4) interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária municipal como a desinfecção com ultravioleta.

Os corantes azóicos são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais e que além da aplicação têxtil, é empregada pelas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos (Oliveira, 2005; Nigam et al., 1996). Estes corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos.

Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis (Kunz et al., 2002).

Ainda não existe um método para a descoloração de todos os efluentes aquosos da indústria têxtil que possa ser generalizado. A maior parte das indústrias realiza processos de oxidação biológica (lodo ativado) que não é efetivo na remoção da cor de muitos tipos de efluentes, mas é usado principalmente para reduzir a matéria orgânica.

O processo de adsorção é uma das técnicas que tem sido bastante utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes. Esta técnica envolve a transferência de massa de uma fase líquida para uma superfície sólida. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo. O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em países em desenvolvimento. É necessário, portanto, a busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente (Soares, 1998).

Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (Bhatnagar e Minocha, 2006).

Um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil são as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio (Henmi, 1987; Querol et al., 1997; Poole et al., 2000; Rayalu et al., 2000; Kolay et al., 2001; Murayama et al., 2002). O conteúdo de zeólita varia entre 20 - 99% dependendo das condições do processo.

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão poderá ser empregado como material adsorvente na remoção da cor de efluentes têxteis.

A Secretaria Estadual do Meio Ambiente, visando proteger os corpos receptores de efluentes no Estado de São Paulo, editou a Resolução SMA 03/2000 para reduzir a carga de toxicidade pelo lançamento de efluentes ao aprovar e fixar o "Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos". Essa resolução estabelece os limites de lançamento para garantir que, após a diluição do efluente no rio, este não sofra declínio na qualidade da água. No âmbito federal, o Conselho Nacional do Meio Ambiente editou a Resolução CONAMA 357/2005, e que passa a incluir a obrigatoriedade do Controle Ecotoxicológico para Efluentes, direcionando a exigência para o Órgão Ambiental Estadual.

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

A avaliação dos efeitos biológicos de poluentes químicos se baseia nos ensaios de toxicidade aguda e crônica. A letalidade e a imobilização em organismos jovens são os parâmetros mais usados nos ensaios de toxicidade aguda. Os ensaios

de toxicidade crônica permitem avaliar efeitos adversos após exposições prolongadas a concentrações subletais dos contaminantes aquáticos.

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

Este trabalho visa estudar a eficiência da zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão na remoção do corante reativo Remazol Vermelho RB (RV) de solução aquosa. Além de avaliar a eficiência da adsorção na redução da toxicidade induzida pelo efluente contaminado com corante utilizando o teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

A presente dissertação está estruturada em sete capítulos. No capítulo 1, é apresentada a introdução. No capítulo 2, são apresentados os objetivos. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os corantes têxteis, cinzas de carvão, zeólitas, processo de adsorção e a ecotoxicologia aquática. No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos. Os resultados obtidos e a discussão sobre estes são mostrados no capítulo 5. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e no capítulo 7 sugestões para os próximos trabalhos.

## 2 OBJETIVOS

### Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do material zeolítico sintetizado a partir de cinzas de carvão na remoção de corante usado na indústria têxtil de solução aquosa por processo de adsorção.

### Objetivos específicos

1. Sintetizar a zeólita de cinzas de carvão.
2. Estudar o processo de adsorção do azocorante Remazol Vermelho RB sobre zeólita de cinzas de carvão: modelagem cinética; modelagem de equilíbrio.
3. Estudar os principais parâmetros que afetam a adsorção: pH da solução inicial, dose do adsorvente, temperatura e presença de sais.
4. Avaliar a recuperação do corante e a reutilização do adsorvente por meio de processo de dessorção.
5. Comparar os resultados obtidos usando a zeólita de cinzas de carvão como material adsorvente com aqueles obtidos com a cinza de carvão que serviu como matéria-prima.
6. Avaliar a eficiência da adsorção na redução da toxicidade induzida pelo efluente contaminado com corante através do teste de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Corantes têxteis**

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

Os corantes são divididos em um grupo cromóforo que confere cor aos compostos e um grupo responsável pela fixação do corante à fibra. Podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o modo de fixação da molécula na fibra (Guaratini e Zanoni, 2000). As definições dos corantes classificados segundo o modo de fixação estão listadas na TAB.1.

TABELA 1 – Classificação dos corantes pela fixação a fibra têxtil

Classe do corantes	Características	Aplicações
Reativos	Contem um grupo eletrofílico capaz de formar ligação com a fibra celulósica	Algodão, linho
Diretos	Solúveis em água, contem mais de um grupo azo. Apresenta alto grau de exaustão e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito	Algodão, viscose
Azóicos	Solúveis em água;	Celulose
Ácidos	Aniônicos, solúveis em água	Lã, seda e poliamida sintética
Básicos	Catiônicos	Fibras acrílicas
À cuba	Insolúveis em água. São aplicados insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel. Ex: corante índigo	Algodão
Enxofre	Altamente insolúveis em água	Fibras celulósicas
Dispersivos	Insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão	Acetato de celulose, nylon, polyester.
Pré-metalizados	Possuem um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.	Fibras protéicas e poliamida

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni, 2000.

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

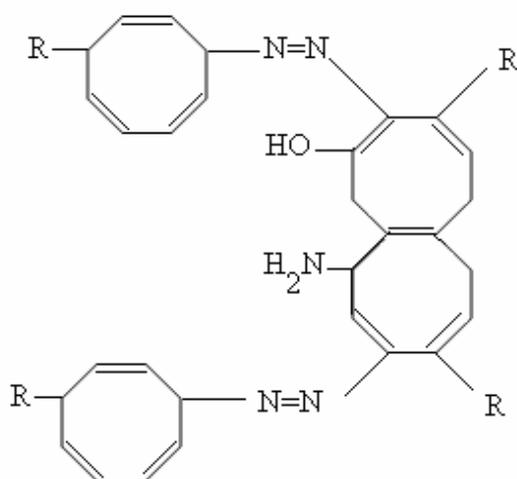


FIGURA 1 - Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (Kunz et al., 2002).

### 3.2 Toxicologia dos corantes

O descarte de efluentes contendo compostos coloridos e normalmente tóxicos representa um dos maiores problemas ambientais, pois tais substâncias apresentam alto grau de persistência, decorrente de sua composição química que normalmente envolve anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas e grupos sulfônicos.

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

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

A toxicidade aguda da maioria dos corantes azo, tal como definido pelos critérios da União Européia para a classificação de substâncias perigosas, é bastante baixo. Informações sobre a toxicidade oral aguda, incluindo a pele e irritação dos olhos, são apresentadas em forma de fichas de segurança disponíveis para muitos azo corantes comerciais (Ollgaard et al., 1998).

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

Assim, a única forma de verificar os efeitos que os efluentes causam aos organismos aquáticos é submetê-los aos testes de toxicidade desenvolvidos com organismos representativos das comunidades biológicas dos corpos receptores. Esses testes podem traduzir o resultado das ações das substâncias biodisponíveis

sobre os organismos, sejam elas ações aditivas, antagônicas e sinérgicas (Rand, 1995).

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

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução n° 357 de 17 de março de 2005 (artigos 14, 15 e 16) que não é permitida a presença, em corpos de água das classes 1, 2 e 3, de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

### **3.3 Processos de tratamento utilizados pela indústria têxtil**

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

O desenvolvimento de tecnologias adequadas é de grande interesse devido ao aumento da conscientização da população e o rigor das fiscalizações ambientais.

As principais técnicas utilizadas são precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, lodo ativado, adsorção e outras. Um resumo destas principais técnicas será descritas a seguir.

### **3.3.1 Coagulação/ Floculação**

A técnica de coagulação / floculação vem utilizando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos com grau variável de sucesso como tratamento terciário para a remoção da cor do efluente têxtil. O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente (Guaratini e Zanoni, 2000).

Esta técnica apresenta uma elevada eficiência na remoção do material particulado. No entanto, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente (Kunz et al.,2002).

### **3.3.2 Degradação química**

A degradação química baseia-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através de clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo (Guaratini e Zanoni, 2000).

### **3.3.3 Eletroquímica**

No sistema de processo de eletrólise ocorre à degradação da molécula eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com energia usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, tem diminuído a potencialidade do método (Guaratini e Zanoni, 2000).

### **3.3.4 Fotoquímica**

O método de degradação baseado em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez que os corantes sintéticos apresentam a princípio alta estabilidade quando submetidos á luz visível ou ultravioleta. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos capazes de promover degradação subseqüente mais rápida ou mais eficiente, tem sido empregado para melhorar sua aplicação como método de tratamento (Guaratini e Zanoni, 2000).

### **3.3.5 Biodegradação**

O método de biodegradação é muito promissor para o tratamento de efluentes. Entretanto, corantes sintéticos são em uma maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microorganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas (presença de ar), e sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente (Guaratini e Zanoni, 2000).

Segundo Kunz et al. (2002) existe uma busca contínua pelos pesquisadores para encontrarem microorganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional.

### **3.3.6 Lodo ativado**

Os processos biológicos são utilizados com frequência pelas indústrias. O processo utilizando o lodo ativado consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Ainda de acordo com Kunz et al. (2002), este processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (carga de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

### **3.3.7 Processo de adsorção**

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

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície.

As contribuições de van de Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984).

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é freqüentemente irreversível. Na quimissorção, as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas.

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

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

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.

Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente sua utilização torna-se onerosa. Além disso, segundo Kunz et al. (2002), apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante em função da sua superfície ser positiva.

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

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

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

### **3.4 Cinzas de carvão**

A cinza de carvão, a qual inclui as cinzas leves (volantes) e as cinzas pesadas, são conhecidas como cinzas de combustível pulverizado, e são um subproduto de usinas termelétricas devido a combustão do carvão pulverizado, com um baixo valor calorífico e com um elevado teor de cinzas (30-40%). É uma pozolana (um material silicoso e aluminoso) que possui em si mesma pouco ou nenhum valor

de cimento, mas, em forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio, à temperatura normal, para formar compostos que possuem propriedades cimentícias. A qualidade das cinzas produzidas depende principalmente da qualidade do carvão, da sua pulverização, da técnica de combustão, tratamento de cinzas, e das técnicas de coleta (Singh e Kolay, 2002).

Os primeiros projetos de aproveitamento do carvão mineral para a geração de energia elétrica no Brasil datam de fins dos anos 1950, em decorrência da sua substituição por óleo diesel e eletricidade no setor do transporte ferroviário. Naquela época, foram iniciados estudos e, em seguida, a construção das usinas termelétricas de Charqueadas, no Rio Grande do Sul, com 72 MW de potência instalada, Capivari, em Santa Catarina, com 100 MW, e Figueira, no Paraná, com 20 MW (Aneel, 2000).

No Brasil, o carvão representa, no entanto, pouco mais de 1,5% da matriz da energia elétrica. Em 2007, ano em que 435,68 TWh foram produzidos no País, o carvão foi responsável pela geração de 7,9 TWh (um terawatt-hora equivale a um milhão de megawatts-hora) a partir da operação de usinas termelétricas que estão localizadas na região Sul, nas proximidades das áreas de mineração, como Charqueadas, Figueira, Jorge Lacerda I e II, Jorge Lacerda III, Jorge Lacerda IV, Presidente Médici A, B e C e São Jerônimo (Aneel, 2008).

Em geral, para produzir eletricidade, estas usinas produzem aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas por ano, as quais são compostas por 65 a 85% de cinzas leves e 15 a 35% de cinzas pesadas.

As unidades termelétricas no Brasil são do tipo convencional, ou seja, carvão pulverizado, onde a combustão do carvão se dá a temperaturas superiores a 1400 °C.

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

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

Lewandowski e Kalkreuth (2009) estudaram as características químicas e petrográficas do carvão e as características químicas das cinzas leves e das cinzas pesadas da Usina Termelétrica de Figueira, PR.

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

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

Estas aplicações ainda ocorrem em pequena escala (~ 15 - 30%) e sem aumento de uso previsto. O pequeno nível de consumo das cinzas de carvão é inevitável devido à combinação de custos altos de transporte com produto de valor relativamente baixo no mercado.

As cinzas de carvão se forem dispostas de maneira inadequada a céu aberto podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas subterrâneas e superficiais devido à lixiviação de elementos tóxicos presentes em sua composição (FIG.2). Portanto, deve-se ter um critério para sua disposição, como por exemplo, escolher uma área em que não ocorram inundações, impermeabilizar o solo, o aterro deve ser localizado a uma distância mínima de qualquer curso d' água, a arborização deve ser adequada nas redondezas para evitar o espalhamento das cinzas.



FIGURA 2 - Disposição inadequada das cinzas de carvão

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

Jha et al. (2008) fizeram uma revisão sobre o uso de cinzas de carvão em produtos de valor agregado tais como vidro, cerâmica, filtros, zeólitas e geopolímeros. Eles apontaram que ainda existe pouca informação sobre os potenciais impactos ambientais das impurezas presentes no produto final associado com as cinzas. Até que estas questões ambientais sejam abordadas, muitas idéias promissoras não podem ser totalmente implementadas devido às restrições regulatórias.

### 3.5 Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão

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

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

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

As zeólitas são constituídas por tetraedros de alumina e sílica principalmente, ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio (Kerr, 1989), como mostrado na FIG.3. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros  $AlO_4$  dão à estrutura uma carga negativa, que é compensada por cargas positivas de cátions presentes nos canais da zeólita.

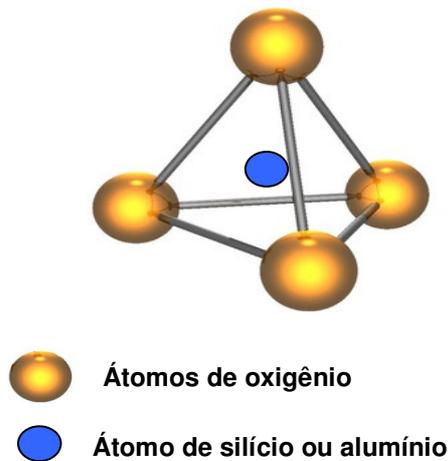


FIGURA 3 - Unidade formadora das zeólitas: Tetraedro de sílica ou alumina (Izidoro, 2008)

O que dá a variedade de zeólitas existentes é a maneira como os tetraedros se unem associado à possível substituição de silício por vários outros elementos, e o tipo de íon presente.

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

As zeólitas possuem três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise.

Zeólitas em geral possuem uma ampla extensão de aplicações industriais, entre elas: são usadas em substituição aos polifosfatos (causadores de eutrofização) nos detergentes (Benn e McAuliffe, 1981); na separação e purificação de radioisótopos (Shermam, 1984); na indústria de alimentos, são usadas em fase aquosa para separar frutose, da mistura frutose-dextrose-polissacarídeos (Flanigem, 1984); na área da saúde, como agente hemostático, para controlar hemorragia

(Alam, 2004); inativação de metais pesados tóxicos e/ou radioativos de solos (Umaña, 2002).

O termo hidrotérmico é de origem puramente geológica, o qual descreve como através da ação da água a elevadas temperaturas e pressões a crosta terrestre sofreu mudanças que levaram a formação de várias rochas e minerais. Para entender estas transformações minerais, a tecnologia hidrotermal foi desenvolvida.

Em 1892, esta tecnologia foi utilizada pela primeira vez industrialmente para beneficiamento de minério de ouro. Somente em 1948, foi sintetizada por R. Barrer, a primeira zeólita por processo hidrotérmico, de forma reprodutível e sem análogo natural, quando foi aberto um novo campo das ciências, qual seja o das peneiras moleculares (Ferret 2004 apud Byrappa e Yoshimura, 2001).

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

Muitos patentes e artigos técnicos têm proposto diferentes métodos de ativação hidrotérmica para sintetizar diferentes zeólitas a partir de cinza leve (Henmi, 1987; Mondragon et al., 1990; Shigemoto et al., 1992, 1993, 1995; Kolousek et al., 1993; Bang-Sup et al., 1995; Chang e Shih, 1995; Park e Choi, 1995; Querol et al., 1997, 2001; Singer e Bekgaut, 1996; Amrhein et al., 1996).

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

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

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

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

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

A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira (PR) e a utilização como material adsorvente têm sido avaliadas. O material zeolítico mostrou-se eficiente nos seguintes casos: remoção de íons metálicos em água e em efluentes de galvanoplastia (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro e Izidoro, 2004; Fungaro, 2004); remediação de solo contaminado com íon metálico (Fungaro et al., 2004), remoção de íons metálicos e azul de metileno em solução aquosa (Fungaro et al., 2005; Fungaro et al., 2009); tratamento de drenagem ácida de mina (Fungaro e Izidoro, 2006; Fungaro, 2006a); remoção de íons metálicos em solução aquosa (Fungaro e Izidoro, 2006b; Izidoro e Fungaro, 2007; Fungaro e Izidoro, 2008; Izidoro, 2008); remoção de azul de metileno de solução aquosa (Bruno, 2008; Fungaro e Bruno, 2009a , 2009b; Fungaro et al., 2009a); remoção de zinco em solução aquosa usando compósito de zeólita:óxido de ferro (Fungaro e Graciano, 2007); remoção de vermelho do congo em solução aquosa (Fungaro et al., 2009b); remoção de corante reativo laranja 16 em solução aquosa (Carvalho et al., 2010).

Revisões sobre a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão podem ser encontradas nos artigos de Rayalu et al. (2006) e Jha et al.(2008).

### 3.6 Corante remazol vermelho RB

Neste estudo foi utilizado o corante Remazol Vermelho RB grau 133% como adsorbato. É um corante bifuncional que possui a capacidade de se ligar à fibra têxtil por meio dos grupamentos monoclorotriazina e vinilsulfona. Ele está incluído na família dos azocorantes, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis. As suas características gerais encontram-se na TAB.2 e a sua estrutura molecular na FIG.4.

TABELA 2 - Características gerais do Remazol Vermelho RB

Nome genérico*	CI Reativo Vermelho 198
Cromóforo	Azo
Absorbância máxima no comprimento de onda	$\lambda_{max}$ , nm 514-518
Massa Molecular	984,82 g/mol
Fórmula Química	$C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$
Classe	Reativo
Sistema Reativo	Monoclorotriazina+ Vinilsulfona

(\*)CI = Número de Classificação em Português (Color Index em inglês)

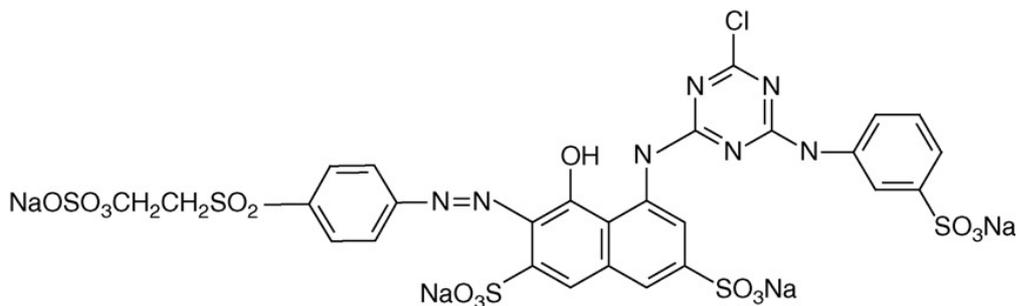


FIGURA 4 - Fórmula estrutural do corante reativo Remazol Vermelho RB

Alguns pesquisadores têm estudado tratamentos para a remoção do corante remazol vermelho de solução aquosa conforme resumos relatados a seguir.

Kaur e Singh (2007a) estudaram a degradação fotocatalítica de solução aquosa do azocorante reativo remazol vermelho pela irradiação ultra-violeta. O efeito da concentração inicial do corante, da quantidade de  $\text{TiO}_2$ , do pH e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre a velocidade de degradação foi avaliado e condições otimizadas para a máxima degradação foram determinadas. A velocidade da fotodegradação foi máxima em meio ácido com concentração ótima de  $\text{TiO}_2$  de  $0,3\text{g L}^{-1}$  para baixas concentrações do corante e com boa reciclagem do catalisador. Os experimentos sob a luz do sol mostraram que a mais alta eficiência da fotodegradação pode ser atingida sob as mesmas condições otimizadas. A cinética da degradação fotocatalítica seguiu a pseudo-primeira-ordem de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

A degradação sonofotocatalítica acelerada do corante reativo vermelho remazol vermelho sob a luz visível usando  $\text{TiO}_2$  sensibilizado por corante ativado por ultra-som foi estudada (Kaur e Singh, 2007b). A ativação ultrasônica à 47 kHz contribuiu através da cavitação produzindo um desdobramento da  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzida por ambas fotocatalise e sonólise. Isto resultou na formação espécies oxidativas, tais como os radicais oxigênio singlete e superóxido na presença de oxigênio. O ultra-som aumentou a quantidade de espécies radicalares reativas induzindo a oxidação do substrato mais rápida, a degradação de intermediários e também a desagregação do fotocatalisador, as quais são responsáveis pela sinergia observada. A cinética da fotodegradação seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood e dependeu da concentração do  $\text{TiO}_2$  e pH. Estes resultados mostraram que um corante convencional pode ser usado como um fotosensibilizador de  $\text{TiO}_2$  funcionando sob a luz visível e este fato foi demonstrado pela degradação do fenol. Esta metodologia tem a vantagem adicional da possibilidade de aproveitamento da luz visível da energia solar para a degradação de poluentes orgânicos em água.

A descoloração e a degradação do corante azo contendo anel triazínico pelo uso de fotorreator com  $\text{TiO}_2$  imobilizado foi investigada. Um método simples e fácil foi usado para a imobilização do fotocatalisador. O corante reativo vermelho 198

foi usado como uma substância modelo. As análises de ultravioleta-visível, cromatografia iônica e da demanda química de oxigênio químico (COD) foram empregados para avaliar os resultados da degradação fotocatalítica do remazol vermelho. A solução do corante foi completamente descolorida em um tempo curto de 35 min após a irradiação ultravioleta em combinação com peróxido de hidrogênio. Os resultados mostraram que todas as moléculas do corante foram destruídas. A descoloração do corante remazol vermelho seguiu o modelo cinético de primeira ordem ( $R = 0,99$ ) na concentração ótima de  $H_2O_2$  de  $450 \text{ mg L}^{-1}$ . Na degradação fotocatalítica do azo corante, a ligação azo foi quebrada e intermediários aromáticos substituídos foram produzidos, os quais foram oxidados e finalmente mineralizados para produzir  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc (Mahmoodi et al.,2006).

A remoção do remazol vermelho de solução aquosa foi realizada pelo uso de íons alumínio como um coagulante-floculante. O propósito deste estudo foi investigar os efeitos da temperatura, pH, concentrações de surfactantes catiônicos e concentração de eletrólito (NaCl) na velocidade de sedimentação do efluente têxtil simulado. No experimento, as características de um efluente têxtil tradicional como pH, temperatura, e concentração do corante foram considerados. Além disso, valores do índice volumétrico de lodo e de condutividade foram determinados. Os resultados mostraram que, na faixa de variáveis usadas no trabalho, houve 100% de descoloração do efluente. As condições para uma velocidade de sedimentação ótima foram as seguintes: temperatura baixa (273 K), concentração do surfactante de  $0,10 \text{ g L}^{-1}$ , concentração do eletrólito de  $0,10 \text{ g L}^{-1}$ , concentração do corante de  $0,025 \text{ g L}^{-1}$  e pH de 10,05. A velocidade de sedimentação foi de  $0,014 \text{ m min}^{-1}$  e o índice volumétrico de lodo foi de  $140 \text{ mL g}^{-1}$ , os quais são os valores médios de dois experimentos realizados sob condições ótimas (Gurses et al.,2003).

O estudo da oxidação do corante reativo remazol vermelho no eletrodo  $Ti/Ru_{0,3} Ti_{0,7}$ , do tipo ânodo dimensionalmente estável (ADE), foi realizado usando célula de fluxo (Catanho et al., 2006). Três diferentes técnicas foram aplicadas: fotocatalítica (interação da radiação ultra-violeta e a superfície do eletrodo), eletroquímica (aplicação de uma corrente constante) e fotoeletroquímica (aplicações

simultâneas de uma corrente constante e radiação ultra-violeta). O efeito da temperatura (30-45°C) e da densidade de corrente (5-89 mA cm<sup>-2</sup>) foram investigados. Um efeito significativo da temperatura não foi observado para as três técnicas usadas. Em baixas densidades de corrente (5-30 mA cm<sup>-2</sup>) foi observado que a taxa de remoção de cor e de carbono orgânico total obtidas pela técnica fotoeletroquímica (PhEC) foi simplesmente a soma das taxas dos processos fotocatalíticos e eletroquímicos. Entretanto, com o aumento da densidade de corrente, a taxa de remoção pela PhEC foi muito maior. Este fenômeno deve-se ao aumento da produção de O<sub>2</sub> no ânodo, o qual continua a interagir com a radiação ultra-violeta e causa a oxidação do corante. Tais observações indicam que aplicações simultâneas de radiação ultra-violeta com oxidação eletroquímica podem aumentar a eficiência da oxidação nos materiais ADE expandindo a sua utilização além do tradicional papel em células de eletrólise

Wu (2007) investigou a degradação sonocatalítica do corante remazol vermelho em sistemas baseados em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os efeitos do pH na descoloração do reativo remazol vermelho nos sistemas Ultrassom (US), Ultravioleta/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Ultrassom/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e Ultra-violeta-Ultrassom e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/ /US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram avaliados. Os resultados mostraram que os valores da velocidade de descoloração (k) dos sistemas US e US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentaram com pH, ao contrário dos sistemas UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que aumentaram com a diminuição do pH. No pH 7, os valores k do corante remazol vermelho seguiram a ordem UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO>US>US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wu utilizou (pó) de óxido de zinco que acelerou a descoloração do corante reativo remazol vermelho para o sistema US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Resultados experimentais relacionados ao sistema US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO sugeriram que o US acelerou a transferência de massa entre a fase da solução aquosa para a superfície do ZnO aumentando o valor de k de US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ZnO. A irradiação US promoveu a descoloração do reativo remazol vermelho nos sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por fotodegradação simultânea, sonodegradação e oxidação por ozônio.

O poli (tereftalato de etileno) pós-consumo, PET<sub>SP</sub>, foi modificado quimicamente através de reação com ácido sulfúrico em diferentes tempos

(Alonso et al., 2005). Verificou-se que a intensidade relativa do isômero *trans* diminui enquanto do isômero *gauche* aumenta para tempos de reação entre 0 a 60 minutos indicando que houve modificação na estrutura do material. O PET<sub>SP</sub> modificado possui capacidade de troca iônica comparável com as das resinas ácidas comerciais. Os valores de capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , e do parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorbato,  $K$ , (531,91 mg de corante/100g de adsorvente e 111,18 ppm, respectivamente) para a adsorção do corante remazol vermelho na amostra quimicamente modificada por 30 minutos foram calculados a partir da isoterma de adsorção de Langmuir. A porcentagem de corante retido no PET<sub>sp</sub> modificado indica que esse material possui boas características adsorventes podendo vir a ser utilizado para tratamento de efluente têxtil, agregando valor ao material reciclado.

O lodo de esgoto foi usado para desenvolver um potencial adsorvente para a remoção de corante por pirólise sob qualquer uma das duas atmosferas, N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, (Jindarom et al., 2007). Os resultados mostraram que a área da superfície do resíduo carbonáceo aumentou com o aumento da temperatura da pirólise sob a atmosfera do CO<sub>2</sub>. As capacidades de adsorção máximas dos corantes ácidos e básicos aumentaram com o crescimento da temperatura de pirólise enquanto aquela do corante reativo não apresentou correlação com a temperatura. O mecanismo de adsorção foi governado pela combinação de interações eletrostáticas e interações dispersivas. Os dados ajustaram-se ao modelo de Langmuir sugerindo uma cobertura de monocamada covalente de moléculas de corante sobre a superfície externa dos resíduos carbonáceos do lodo de esgoto. As máximas capacidades de adsorção dos corantes amarelo ácido 49, azul básico 41 e vermelho reativo 198 obtidas foram 116, 588 e 25 mg g<sup>-1</sup> do resíduo carbonáceo, respectivamente.

Dizge et al. (2007) realizaram estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção de 3 corantes reativos: Azul brilhante de Remazol (RB), Remazol vermelho 133 (RR) e Reativo Amarelo IIED (RY) de solução aquosa com várias concentrações iniciais de corante (100-500 mg L<sup>-1</sup>), pH (2-8), tamanho da partícula (45-112,5 µm) e temperatura (293-323°K) sobre cinzas de carvão em processo descontínuo. O

resultado mostrou que a quantidade adsorvida dos corantes reativos aumentou com aumento da concentração inicial do corante e o tempo de contato. A transferência de massa externa e a difusão intrapartícula eram os fatores limitantes de velocidade do processo de remoção. Os dados de equilíbrio adequaram-se aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. As constantes de Langmuir e Freundlich aumentaram com o aumento da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção era de natureza espontânea e endotérmica.

AKAR et al. (2009) testaram a biossorção do corante reativo remazol vermelho (RR 198) de solução aquosa utilizando uma biomassa de resíduo agrícola *Phaseolus vulgaris L.* como um material bioadsorvente alternativo. O pH ótimo e a dosagem do bioadsorvente foram determinados como 2,0 e 1,6 g dm<sup>-3</sup>, respectivamente, para o processo de remoção de cor. Os dados de equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. O processo seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem e os parâmetros termodinâmicos mostraram que a biossorção do corante RR 198 foi favorável, espontâneo e de natureza exotérmica. Os resultados indicaram que *P.vulgaris L.* pode ser usado como um bioadsorvente eficiente e barato para remoção do RR 198 de solução aquosa.

Segundo Faraji et al. (2010), investigaram a utilização de nanopartículas de magnetita modificadas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) com um surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como um adsorvente eficaz para remover os corantes reativo preto 5 (RBBA), reativo vermelho 198 (RRR) e reativo azul (RTB) de soluções aquosas. Os parâmetros que afetam a adsorção foram otimizados usando um projeto matriz ortogonal (OAD) e os resultados da ANOVA mostraram que quantidades de CTBA e NaCl afetam significativamente a eficiência de remoção dos corantes. Os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda-ordem o qual pode ser confirmado pelo mecanismo de quimissorção. Além disso, os dados experimentais de adsorção no estado de equilíbrio foram ajustados pelo modelo de Langmuir. Com base nos estudos de dessorção, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs podem ser regeneradas e reutilizadas após a sua eluição por metanol. A capacidade máxima de adsorção em

monocamada,  $q_{max}$ , obtidos a partir de Langmuir foi 312.5, 163.9, 556.2 mg g<sup>-1</sup> para RBBA, RRR e RTB, respectivamente. Além disso, as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs utilizadas como adsorventes podem ser facilmente sintetizadas e regeneradas. Os resultados obtidos no presente estudo indicaram que a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs revestida com CTAB pode ser um material adsorvente eficiente para remoção dos corantes reativos de soluções aquosas.

### 3.7 Modelos cinéticos

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

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

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

- Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;

- Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (Soares, 1998).

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

### 3.7.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo-primeira-ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (Lagergren, 1898). Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação cinética de Lagergren é a mais usada para a adsorção de um adsorbato de uma solução aquosa (Ho e Mckay, 1998a).

A equação geral é expressa como:

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

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

$\log_{10} (q_e - q)$  versus  $t$ .

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

### 3.7.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem

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

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

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

A partir das retas do gráfico de  $t/q$  versus  $t$ , os valores das constantes  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) podem ser calculados. Ao contrário do modelo cinético de primeira-ordem, não há necessidade do conhecimento de algum parâmetro prévio e este modelo prevê o comportamento sobre o período completo

da adsorção e está de acordo com um mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade (Ho e McKay, 1999)

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

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

### 3.7.3 Modelo de difusão intrapartícula

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

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

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

O valor de  $k_{\text{dif}}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) *versus*  $t^{0,5}$  ( $\text{min}^{0,5}$ ). Os valores de  $C$  dão uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite. Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (Allen et al., 1989). Quando o gráfico apresentar multi-linearidade, o valor de  $C$  é calculado pela primeira porção linear.

### **3.8 Isotermas de adsorção**

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

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

As isotermas relacionam a concentração de adsorbato na fase fluida e na fase sólida em uma determinada temperatura e são representadas na forma de gráficos, apresentando-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção. As formas mais comuns de isotermas são representadas na FIG.5.

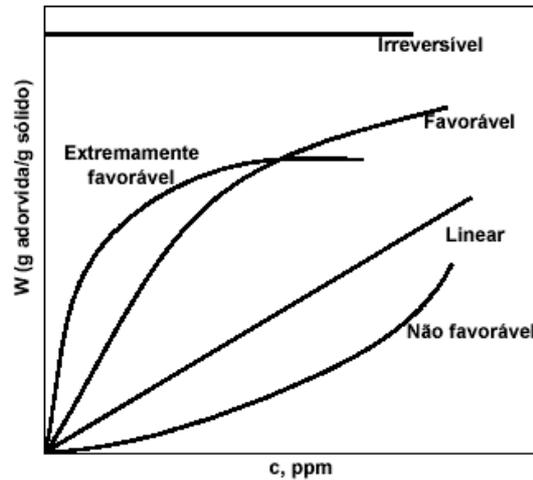


FIGURA 5 - Isothermas de adsorção (McCabe et al., 2003)

A análise dos dados da isoterma é importante para desenvolver uma equação que represente realmente os resultados e que possa ser usada para propósitos de dimensionamento de equipamentos a serem utilizados na remoção de poluentes.

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

Giles et al. (1960) dividiram as isothermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isothermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”) e estão apresentadas na FIG.6.

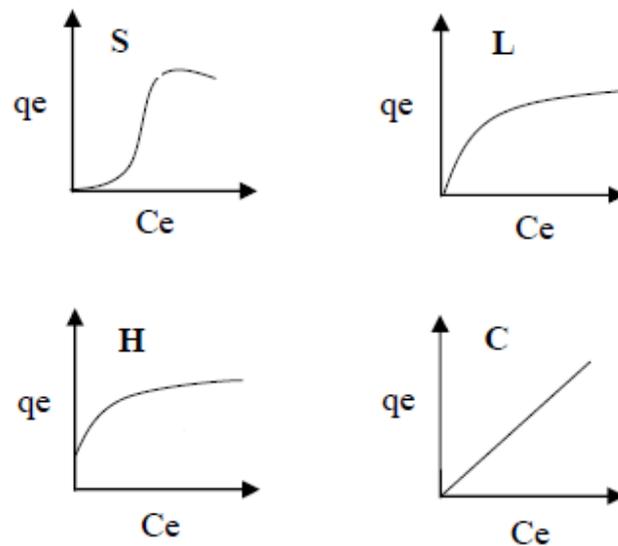


FIGURA 6 - Classificação de isothermas de adsorção (Giles et al., 1960)

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

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

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

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isothermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

As classes são divididas nos subgrupos 1, 2, 3, 4 ou máximo, de acordo

com a presença de patamares, aclives, pontos de inflexão, pontos de máximo ou mínimo.

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

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção de monocamada na superfície contendo um número finito de sítios idênticos. O modelo assume energias uniformes de sorção na superfície e que não há transmigração do adsorbato no plano da superfície.

A expressão linear de Langmuir é:

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

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

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

A isoterma de Freundlich é usada para energias de superfície heterogêneas, onde o termo energia na equação de Langmuir varia como uma função da cobertura da superfície estritamente como um resultado das variações no calor de adsorção.

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

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

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

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

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

O teste não linear ou Qui-quadrado ( $X^2$ ) é empregado como um critério para encontrar o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio devido à inerente tendenciosidade resultante da linearização dos modelos de isotermas. A análise estatística é baseada na soma das raízes quadradas das diferenças entre o dado experimental e o dado calculado pelos modelos. O teste do Qui-quadrado pode ser representado pela seguinte equação (Ho, 2004):

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

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

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

### 3.9 Termodinâmica de adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química.

É importante conduzir experimentos de adsorção em uma faixa de temperaturas devido ao impacto significativo que as mudanças causam na extensão e na velocidade dos processos de adsorção. A temperatura das águas naturais, sistemas solo e sedimentos podem variar bastante entre o inverno e verão. Em processos industriais, a temperatura da água que sai pode ser significativamente maior do que daquela captada.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), entalpia ( $\Delta H^0$ ) e entropia ( $\Delta S^0$ ), podem ser calculados pelas seguintes equações:

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

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

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

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

Na equação,  $K_C$  é a constante de equilíbrio em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados (Khan e Sing, 1987);  $C_A$  é a concentração do corante adsorvido no adsorvente no equilíbrio;  $C_s$  é a concentração do corante em solução no equilíbrio;  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$ ,  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas em Kelvin;  $K_C$ ,  $K_{C_1}$  e  $K_{C_2}$  são as constantes de equilíbrio nas temperaturas  $T$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente.

A TAB.3 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos característicos para processos de adsorção espontâneos e não espontâneos.

TABELA 3 - Valores característicos de variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ), de entropia ( $\Delta S^0$ ) e de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) para processos de adsorção espontâneos e não-espontâneos

$\Delta H^0$	$\Delta S^0$	$\Delta G^0$	Processo
< 0	>0	<0	Espontâneo
> 0	<0	>0	Não-espontâneo
<0	<0	<0 a T baixa	Espontâneo
<0	<0	>0 a T alta	Não-espontâneo
>0	>0	>0 a T baixa	Não-espontâneo
>0	>0	<0 a T alta	Espontâneo

### 3.10 Ecotoxicologia

Hoje em dia os sinais de poluição, principalmente aquática, vêm se evidenciando cada vez mais devido ao aumento populacional e, como consequência, ocorre um maior descarte de elementos químicos nos corpos d'água receptores. O interesse do homem pelo meio ambiente torna-se de grande responsabilidade para com o mundo em que vivemos. Efeitos adversos no ambiente manifestam o desequilíbrio na estrutura e no funcionamento do ecossistema.

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

De acordo com Blaise (1984, apud Zagatto, 2006), Ecotoxicologia é uma

ciência que estuda os efeitos dos poluentes aos organismos e como esses interagem com seus habitats (FIG.7).

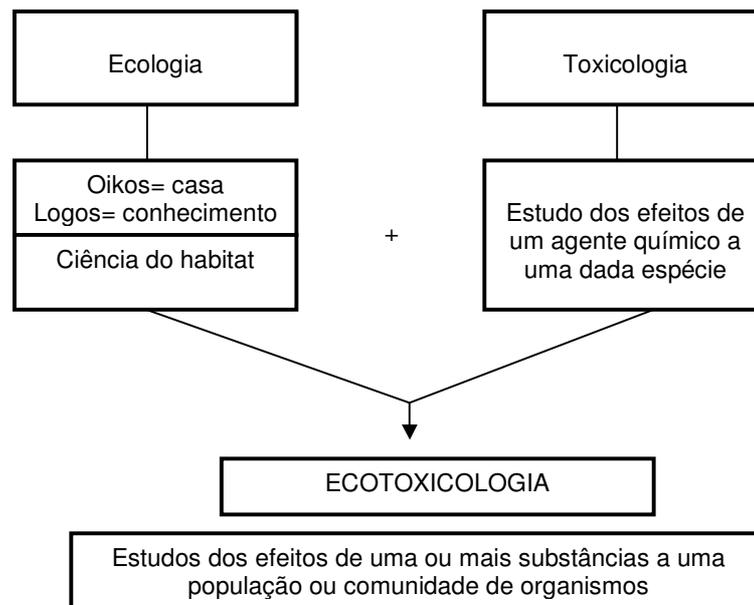


FIGURA 7 - Conceituação de ecotoxicologia (Blaise, 1984 apud Zagatto, 2006)

Os estudos ecotoxicológicos podem ser empregados com diversas finalidades, dentre os quais se destacam: 1) o conhecimento da qualidade de águas, sedimentos, solos e do ar; 2) os fins de regulação e a definição de limites máximos permissíveis para o lançamento de efluentes e substâncias químicas; 3) as estimativas do efeito de descargas de contaminantes sobre as populações naturais; 4) a definição de áreas críticas; 5) análises de risco ecológico; 6) como integrantes em programas de monitoramento ambiental; 7) a detecção dos primeiros sinais de impacto devido a compostos químicos (“early warning”); 8) fornecer significado biológico para dados de contaminação; 9) servir como prova legal (Abessa, 2002).

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

Segundo Chapman (2002), a toxicologia em geral (incluindo a toxicologia ambiental e a ecotoxicologia), inclui a compreensão dos tipos de efeitos causados por processos químicos, bioquímicos e fisiológicos responsáveis por efeitos adversos às comunidades aquáticas, além de avaliar a sensibilidade em relação a diferentes tipos de organismos a exposições químicas, e a toxicidade relativa de diferentes classes de produtos químicos.

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

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

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

### **3.10.1 Organismos-teste**

Várias espécies de organismos vêm sendo empregadas em ensaios de ecotoxicidade, gerando subsídios importantíssimos para uma melhor avaliação e caracterização dos efeitos agudos e crônicos de substâncias e de matrizes ambientais.

Dentre os principais grupos de organismos, utilizados em ensaios laboratoriais, destacam-se bactérias, microalgas, microcrustáceos, equinóides e peixes.

Conforme Knie e Lopes (2004) a utilização de cladóceros como organismo-teste em ensaios biológicos fundamenta-se principalmente nos seguintes critérios:

- seus descendentes são geneticamente idênticos, o que assegura certa uniformidade de respostas nos ensaios;

- cultivar estes organismos em laboratório sob condições controladas é fácil e sem grandes dispêndios;

- os organismos reagem sensivelmente a uma ampla gama de reagentes nocivos, além disso, são adequados para testes estáticos, semi-estáticos ou de fluxo contínuo;

- o ciclo de vida e de reprodução é suficientemente curto, o que permite avaliar testes crônicos.

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

Desde o desenvolvimento de métodos de testes de toxicidade, muitos pesquisadores têm encontrado dificuldades em manter culturas estáveis de organismos utilizados, podendo implicar na perda de validade dos testes. O estabelecimento de culturas saudáveis, que assegurem a eficiência dos resultados e permitam calibrações intra e interlaboratoriais, é condicionado por uma série de fatores, entre eles, o meio de cultivo, já que em diversos laboratórios utilizam água de diferentes procedências e tipos, entre elas, naturais e reconstituídas (Campagna et al., 2002).

Da mesma forma que se necessita de um meio de boa qualidade, é preciso garantir que alguns parâmetros básicos, que possam ser fatores limitantes

para os organismos cultivados, estejam em conformidade com exigência de cada organismo e se mantenham constantes no cultivo, evitando, assim, efeitos inusitados durante a execução dos testes. Tais parâmetros incluem principalmente o teor de oxigênio dissolvido, o pH, a temperatura, a condutividade, a dureza e a luminosidade incidente na cultura (tanto em termos de quantidade como qualidade e duração (Domingues e Bertolotti, 2006).

*Daphnia similis* Claus, 1876 (Crustacea, Cladocera) é um microcrustáceo planctônico de água doce, com comprimento máximo de 3,5 mm, organismo que atua na cadeia alimentar como consumidor primário e, entre os metazoários, é um filtrador de material orgânico particulado, principalmente de algas unicelulares (FIG.8). Em condições ambientais favoráveis reproduz-se por partenogênese, originando apenas fêmeas. Condições desfavoráveis no ambiente da cultura, tais como variações fora dos limites na temperatura e no fotoperíodo, excesso ou falta de alimento e superpopulação, interferem na reprodução das daphnias, favorecendo o aparecimento de machos e conseqüentemente de efípios (espessamento de coloração escura contendo ovos de resistência), resultantes da reprodução sexuada. Se dois ou mais efípios surgirem em um lote, os organismos jovens produzidos neste lote não devem ser utilizados no ensaio e o procedimento do cultivo deve ser reavaliado (ABNT 12713, 2004; Knie e Lopes, 2004).



FIGURA 8 - *Daphnia similis* (www.rc.unesp.br)

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

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

O teste de toxicidade aguda consiste em expor indivíduos da espécie *Daphnia similis* em diversas concentrações de amostra, num período de 48 horas numa câmara de germinação a 20°C de acordo com as normas da ABNT NBR 12713. Após esse período de exposição, a mobilidade e mortalidade dos organismos são analisadas. O resultado é expresso através da concentração letal mediana (CL<sub>50</sub>), ou seja, a concentração do agente tóxico que causa letalidade a 50% dos organismos após o período de exposição, ou através da concentração efetiva mediana (CE<sub>50</sub>), que é a concentração do agente tóxico que causa imobilidade a 50% dos organismos expostos.

Periodicamente a sensibilidade dos organismos-teste é avaliada através do teste de sensibilidade, utilizando uma substância referência, o cloreto de potássio

(KCI). Assim para se obter informações quantitativas ao final do teste, são analisados os números de neonatas afetadas, esses dados são armazenados em fichas específicas que ficam arquivadas. Nestas fichas é anotado o número de organismos mortos ou imobilizados em cada concentração, através desses dados se obtém um gráfico. Baseado nesse gráfico se realiza cálculos matemáticos estabelecidos pela norma, obtendo-se assim o resultado final.

### **3.11 Legislação pertinente**

Na Europa existem diversas leis de controle de poluição das águas. A Alemanha e França, por exemplo, possuem leis específicas para limites permissíveis de toxicidade estabelecidos para as diferentes categorias industriais e corpos receptores. Embora em alguns países como Holanda, Inglaterra, Itália, Portugal e Suécia, o nível de implementação dos ensaios de ecotoxicidade no controle da poluição industrial seja baixo, todos possuem programas de monitoramento ambiental no qual utilizam testes ecotoxicológicos com peixes, microcrustáceos e algas.

No Brasil existem diversas regiões com vários habitats e climas diferentes. Desta forma, os limites deveriam ser implementados baseando-se em trabalhos realizados por nossas instituições, pois temos condições e conhecimento suficiente para obter dados que correspondam de maneira mais significativa aos nossos ecossistemas, e instituir valores adequados à legislação do nosso país. Deve-se ressaltar ainda que, em um determinado país, o conhecimento científico deve estar contemplado na esfera federal, onde a adoção de padrões de qualidade pode ser mais ou menos restritiva, dependendo das situações locais (Pusceddu, 2009).

Atualmente a Resolução CONAMA N.º 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Entre elas, esta resolução passa a exigir os ensaios ecotoxicológicos no controle de efluentes líquidos e a avaliação dos corpos hídricos.

Portanto, os testes de toxicidade são de extrema importância na determinação dos efeitos adversos provocados às comunidades aquáticas causados pela emissão de substâncias tóxicas complexas, sem a preocupação de identificá-las isoladamente. A utilização destes testes oferece um controle da poluição ambiental para uma avaliação direta de um efluente industrial ou de uma determinada amostra de forma prática, econômica e eficiente.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

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

### **4.1 Área de amostragem**

A área de amostragem é a Usina Termelétrica de Figueira (UTF) (FIG.9) localizada na região denominada vale Rio do Peixe, onde se localiza a principal bacia carbonífera do Paraná, no município de Figueira, no nordeste do Estado (FIG.10).

A UTF é a única termelétrica a base de carvão do Estado do Paraná, com 20 MW de potência. Está em operação desde 1963 e pertence à Companhia Paranaense de Energia (COPEL). Atualmente é operada pela Companhia Carbonífera do Cambuí, possuindo um terreno de 42.600m<sup>2</sup>, sendo 8.000 m<sup>2</sup> de área construída.



## 4.2 Amostras de cinzas de carvão

As cinzas leves provenientes do processo de combustão do carvão para geração de energia na usina termelétrica em estudo foram coletadas em filtro do tipo manga que retêm as frações dos grãos das cinzas antes de serem liberados para a atmosfera pela chaminé. O filtro manga retém as partículas com dimensão inferior a 0,10 mm, sendo que 50% possuem diâmetro de 0,01 mm (FIG.11). As cinzas do filtro de mangas (CM2) foram usadas como matéria prima na síntese da zeólita (ZM2).



FIGURA 11 - Filtro de mangas

## 4.3 Materiais utilizados

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M, agitador mecânico com temperatura controlada Ética - Modelo 430, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE – Varian foram utilizados. Os pHs das soluções do corante foram medidos com papel indicador Merck e ajustados com soluções de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$  conforme necessidade do ensaio a ser realizado. O azocorante Remazol

Vermelho RB grau 133% (RV) foi fornecido pela empresa DyStar (grau de pureza 75%).

#### 4.4 Síntese da zeólita a partir das cinzas de carvão

O procedimento para a preparação da zeólita foi feito pelo tratamento hidrotérmico alcalino descrito a seguir: a amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa à 100°C, por 24h com 160 mL de NaOH 3,5 mols L<sup>-1</sup>. A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter o pH~10, e seco em estufa a 50°C por 12h. A solução de hidróxido de sódio produzida no processo de lavagem pode conter substâncias tóxicas provenientes da cinza. Essa solução foi encaminhada para tratamento, mas pode também ser reutilizada reduzindo o custo de sínteses posteriores. A FIG.12 mostra um esquema da síntese da zeólita.

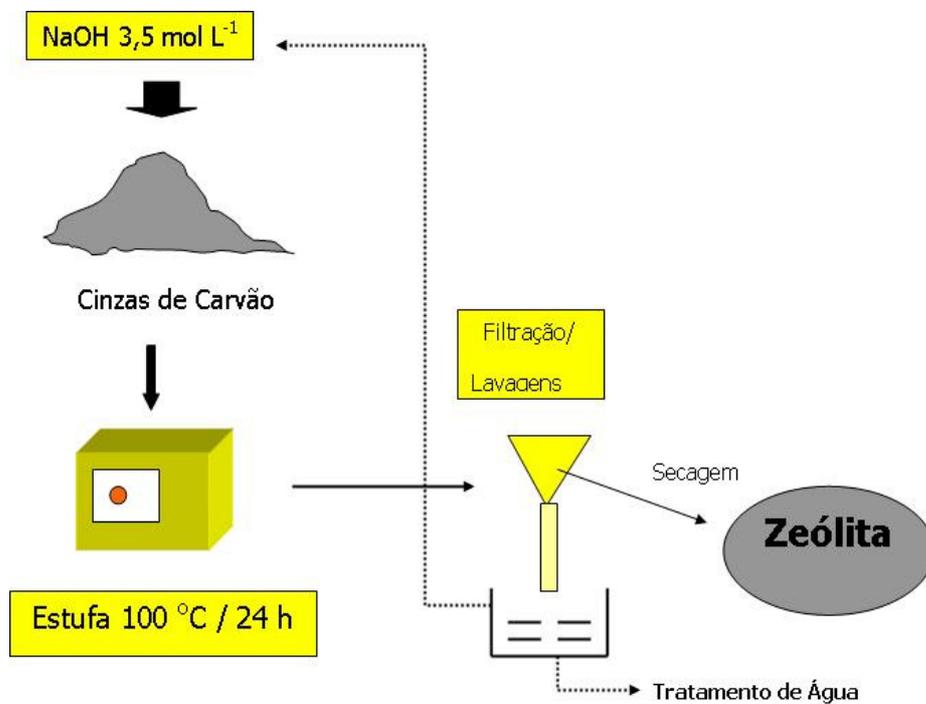


FIGURA 12 - Esquema da síntese de zeólita

O produto zeolítico formado foi identificado por Difração de Raios-X como hidroxi-sodalita (FIG.13). Observou-se também a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico. As caracterizações da zeólita encontram-se nos ANEXOS A a H.



FIGURA 13 - Foto do material zeolítico de cinzas de carvão

#### **4.5 Estudos sobre a remoção de cor**

O estudo da remoção do corante pela zeólita foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Alíquotas da solução do corante de 25 mL com concentrações entre 2 a 7 mg L<sup>-1</sup> foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por intervalos de tempo entre 60 a 1440 min. Após um intervalo de tempo determinado, o sobrenadante de uma amostra foi separado por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria em  $\lambda = 518$  nm após ajuste de pH ao valor 5.

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

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

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

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

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

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

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,25 g do adsorvente em 25 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 1,95 a 11,5  $\text{mg L}^{-1}$ , agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

Os mesmos procedimentos usados nos estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção foram repetidos com a amostra de cinzas de carvão. A concentração inicial do corante foi de 13,0  $\text{mg L}^{-1}$  no estudo cinético e no estudo de equilíbrio de adsorção foi utilizada uma faixa de concentração do corante entre 2,61 a 13,8  $\text{mg L}^{-1}$ .

#### 4.6 Estabilidade do corante com o tempo

O estudo sobre a estabilidade do corante foi realizado utilizando 25 mL da solução do corante a uma concentração de 5,73  $\text{mg L}^{-1}$ . A solução foi agitada a 120

rpm por intervalos de tempo entre 60 a 360 min. A cada 60 minutos foi retirada uma alíquota da solução e realizou-se a leitura da absorvância e do pH.

#### **4.7 Parâmetros que influenciam na adsorção**

##### **4.7.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante**

Os pHs de soluções de 25 mL do RV  $2 \text{ mg L}^{-1}$  foram ajustados nos valores 2, 3 e 4 utilizando-se  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e nos valores 8, 9 e 10 com  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Após o ajuste, as soluções foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres e as suspensões foram agitadas por um período de 360 min a 120 rpm. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas.

##### **4.7.2 Influência da variação da dose da zeólita**

Alíquotas de 25 mL da solução do RV  $2 \text{ mg L}^{-1}$  foram colocadas com diferentes massas de zeólita na faixa de 0,05 a 0,5 g (dose =  $2 - 20 \text{ g L}^{-1}$ ). As suspensões foram agitadas a 120 rpm por 360 min. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas.

##### **4.7.3 Influência da temperatura**

Os experimentos para determinação dos parâmetros termodinâmicos foram realizados em um agitador mecânico com termostato (Ética – mod. 430) a 25, 30 e  $40^\circ\text{C}$ , sob agitação de 120 rpm no tempo de equilíbrio do sistema

adsorvente/corante, utilizando 0,25 g do adsorvente e 25 mL de solução de corante  $3,38 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### **4.7.4 Influência da adição de sal**

Visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento, diferentes quantidades de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) foram adicionadas na solução do corante. Em um balão volumétrico com 250 mL do RV  $5,68 \text{ mg L}^{-1}$  foram adicionados os sais nas quantidades de 1%, 5% e 10% em massa separadamente. Alíquotas de 25 mL destas soluções foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm. Estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados com estas amostras.

#### **4.8 Estudos de dessorção**

Para a realização dos estudos de dessorção, em um primeiro estágio o adsorvente foi saturado com o corante. Para tal fim, alíquotas de 25 mL da solução do RV  $10 \text{ mg L}^{-1}$  foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por 360 min. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas para obtenção da concentração do corante adsorvido. As amostras de zeólita foram separadas do líquido por filtração e deixadas para secar a temperatura ambiente em béqueres separadamente.

Em um segundo estágio, as amostras de zeólita depois de secas foram pesadas para determinar a massa de adsorvente saturado de corante e foram misturadas com as seguintes soluções: água; etanol; misturas de água e etanol (etanol 10%, 20% e 50%); ácido nítrico (pH 3) e hidróxido de sódio (pH 10). As suspensões foram agitadas a 120 rpm por 360 min. Os sobrenadantes foram separados por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e as concentrações do corante

nestas soluções foram determinadas para obtenção da concentração do corante dessorvido.

## **4.9 Teste de toxicidade**

### **4.9.1 Cultivo e manutenção da *Daphnia similis***

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

Os cultivos foram mantidos utilizando-se cristalizadores com 1,5 L de água reconstituída, sendo que cada recipiente continha 40 organismos de *Daphnia similis*, como mostrado na FIG.14.

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

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

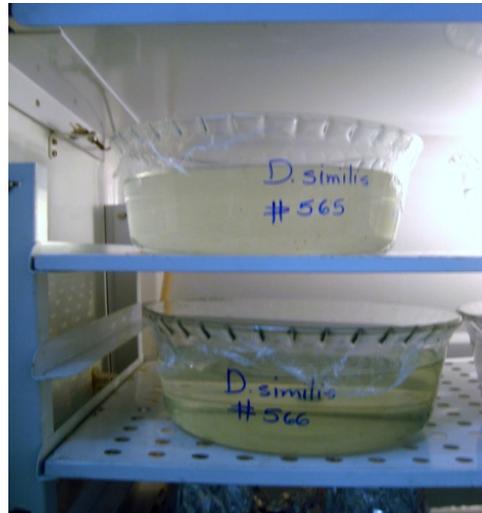


FIGURA 14 - Cultivos de *Daphnia similis* mantidos em câmara de germinação

#### 4.9.2 Alimento

O alimento utilizado para a manutenção das daphnias foi a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* ( $2,77 \times 10^4$  células por organismos, aproximadamente) complementado com 1,5 mL de ração a base de peixe.

#### 4.9.3 Teste de sensibilidade

O teste de sensibilidade foi realizado mensalmente pelo Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni da Universidade Santa Cecília – Santos/SP para um maior controle da qualidade dos organismos de acordo com a norma ABNT NBR 12713 (2004). A substância de referência utilizada foi o cloreto de potássio (KCl). O valor obtido em cada ensaio de sensibilidade deve estar compreendido num intervalo de  $\pm 2$  desvios-padrão em relação aos valores médios anteriormente obtidos para a mesma espécie. Um grupo de 20 ensaios com a substância de referência irá compor a carta-controle. Após isso, calcula-se o valor

médio ( $\bar{X}$ ), o desvio padrão ( $\sigma$ ) e o coeficiente de variação (CV). O ensaio de sensibilidade deve ser realizado conforme as condições do ensaio definitivo.

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

#### **4.9.4 Preparo das amostras**

A solução aquosa do corante RV com água deionizada foi preparada com uma concentração de  $21 \text{ mg L}^{-1}$ , pois de acordo com ensaios preliminares realizados no Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP, a concentração que causa efeito agudo aos organismos está entre  $20 \text{ mg L}^{-1}$  à  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de corante.

Para a realização do processo de adsorção foram feitas 6 réplicas utilizando béqueres contendo 50 mL da solução do corante com 2g de zeólita em cada réplica. A suspensão foi agitada por 360 min a 170 rpm. Após este período, o sobrenadante foi retirado e centrifugado por 30 min a 2000 rpm para a determinação da concentração do corante na amostra tratada. Uma filtração foi feita com o restante da amostra para retirar os resíduos de zeólita.

O mesmo procedimento foi realizado para o processo de adsorção com as cinzas de carvão.

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

#### 4.9.5 Teste de toxicidade com *Daphnia similis*

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

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

Os indivíduos jovens de *Daphnia similis* (Cladocera) de 6 a 24 horas foram expostos as várias concentrações das amostras brutas, que consiste em corante em água, amostras tratadas com zeólita e com as cinzas de carvão, por um período de 48 horas, utilizando-se quatro réplicas para cada concentração da amostra e quatro controles, totalizando 20 organismos por concentração. Durante as exposições, os organismos foram mantidos a 20°C ( $\pm 2$ ), sem alimentação e no escuro (FIG.15).



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

A diluição das amostras foi feita com água natural coletada no Rio Jurubatuba em Cubatão-SP. A dureza foi ajustada entre 42 - 46 mg L de CaCO<sub>3</sub> e pH entre 7,0 a 7,6.

A amostra do corante sem tratamento considerada a amostra bruta foi diluída a partir de  $21 \text{ mg L}^{-1}$  (21,0; 10,5; 5,25; e  $2,62 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os seguintes testes foram realizados com amostras do corante tratadas com zeólita, onde a concentração final depois do processo de adsorção foi de 8,35 e  $8,87 \text{ mg L}^{-1}$  : 2 testes com diluições da concentração a partir de  $8,35 \text{ mg L}^{-1}$  (8,35; 4,17; 2,08 e  $1,04 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 1 teste com a diluição a partir de  $8,87 \text{ mg L}^{-1}$  (8,87; 4,4; 2,2 e  $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando o fator de diluição 2. E com as amostras tratadas com a cinza de carvão partiu-se de uma concentração de  $21 \text{ mg L}^{-1}$  e após o processo de adsorção a concentração final foi zero, já que a cinza removeu 100% do corante, assim os testes de toxicidade aguda foram realizados sem diluições da amostra.

Os testes foram realizados utilizando amostras com ajuste de pH e sem o ajuste de pH.

O pH foi medido pelo método potenciométrico em um medidor da marca Micronal, modelo B474, previamente calibrado com solução padrão de pH 7,0 e pH 4,0 a uma temperatura de  $24,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $25,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

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



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

A partir do número de organismos imóveis por concentração da amostra foram calculadas as concentrações que causaram imobilidade a 50% dos organismos [CE(I)50]. Para os cálculos dos valores de CE(I)50 utilizou-se o método estatístico Trimmed Spearman Karber (Hamilton et al., 1977). Este método possui boas propriedades estatísticas, fácil de usar e é recomendado para o cálculo exato e preciso de valores da CE50 e seus intervalos de confiança. Os métodos mais utilizados para estimar a concentração letal média de uma substância tóxica são baseados tanto nos modelos da integral normal (probitos) ou logística. Estes modelos geralmente descrevem a relação entre a mortalidade média e a concentração de substância tóxica.

Os resultados dos ensaios de toxicidade podem ser colocados em gráficos, em que as porcentagens de organismos que exibem respostas específicas são representadas no eixo y (variável dependente) e as concentrações de exposição, no eixo X (variável independente). Em geral, respostas mais severas (efeitos agudos) ocorrem em concentrações mais elevadas do agente tóxico (FIG.17).

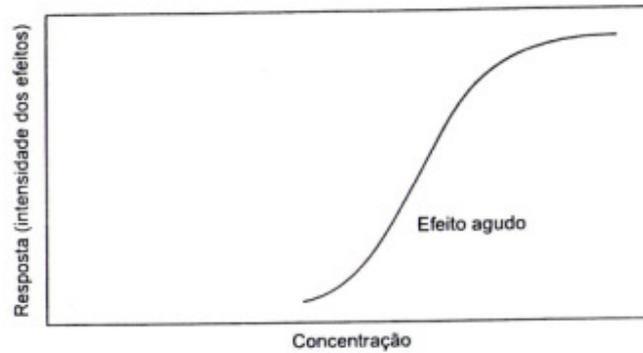


FIGURA 17 – Relação concentração – resposta (Buratini e Bertoletti, 2006 apud Usepa, 2000)

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

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

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

### **5.1 Estudos com o corante**

#### **5.1.1 Espectro de varredura**

A varredura do espectro de absorção na região do visível de solução aquosa do RV apresentou um comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{\max}$ ) em 518 nm (FIG.18).

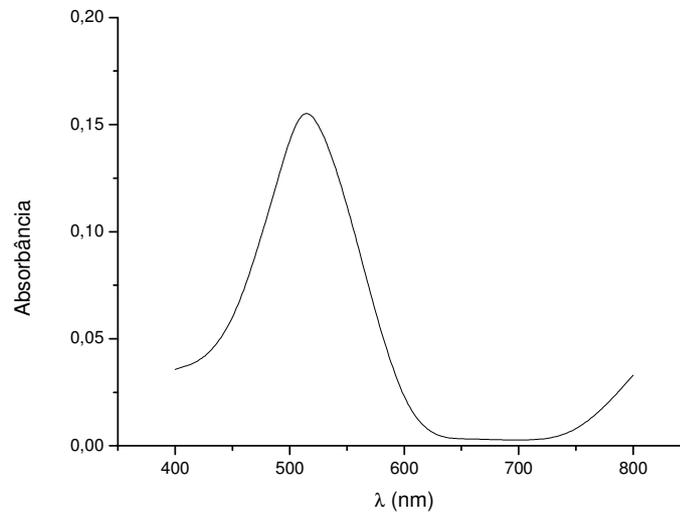


FIGURA 18 - Espectro de absorção na região do visível do RV

### 5.1.2 Curva de calibração

Uma curva de calibração, Absorbância *versus* Concentração do corante, foi construída para os experimentos utilizando o corante RV (FIG.19). Utilizando-se esta curva pode-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção.

A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na equação 14.

$$\text{Abs} = 0,00746 + 0,02983C_e \quad (14)$$

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

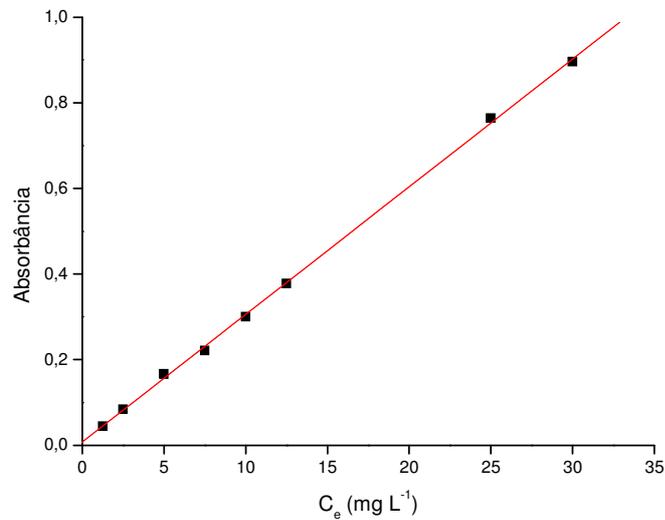


FIGURA 19 - Curva de calibração para o corante RV

## 5.2 Estudos cinéticos

### 5.2.1 Influência do tempo de agitação

O estudo do efeito do tempo de agitação está relacionado com a dependência da eficiência de adsorção com o tempo de agitação. O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do RV pela ZM2 foi investigado (FIG.20). O tempo de equilíbrio foi de 360 min e a eficiência de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RV pela superfície da zeólita. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de RV pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

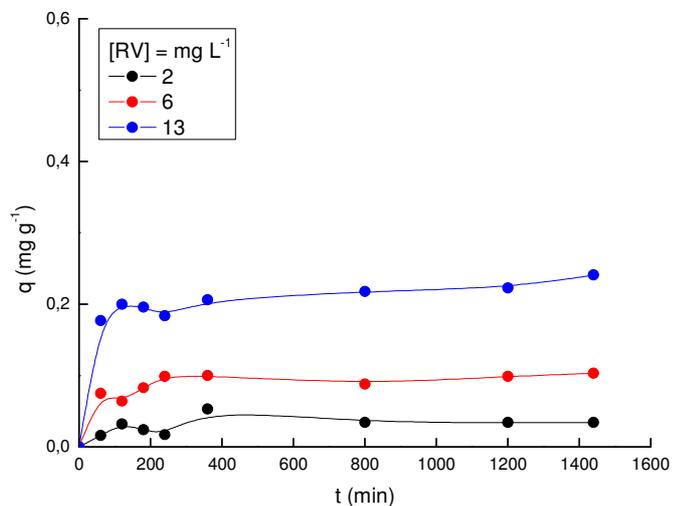


FIGURA 20 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do RV sobre a capacidade de adsorção da ZM2 ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 5$ )

A FIG.21 mostra a solução aquosa do corante RV na concentração de  $6\text{ mg L}^{-1}$  antes e após o contato de 360 min com a zeólita ZM2.



(a)



(b)

FIGURA 21 - Solução aquosa de corante RV antes (a) e após (b) tratamento com zeólita

### 5.2.2 Modelagem cinética

A FIG.22 mostra os ajustes dos resultados do processo de adsorção do RV sobre a ZM2 aos vários modelos cinéticos e os parâmetros do modelo da pseudo-segunda ordem se encontram na TAB.4.

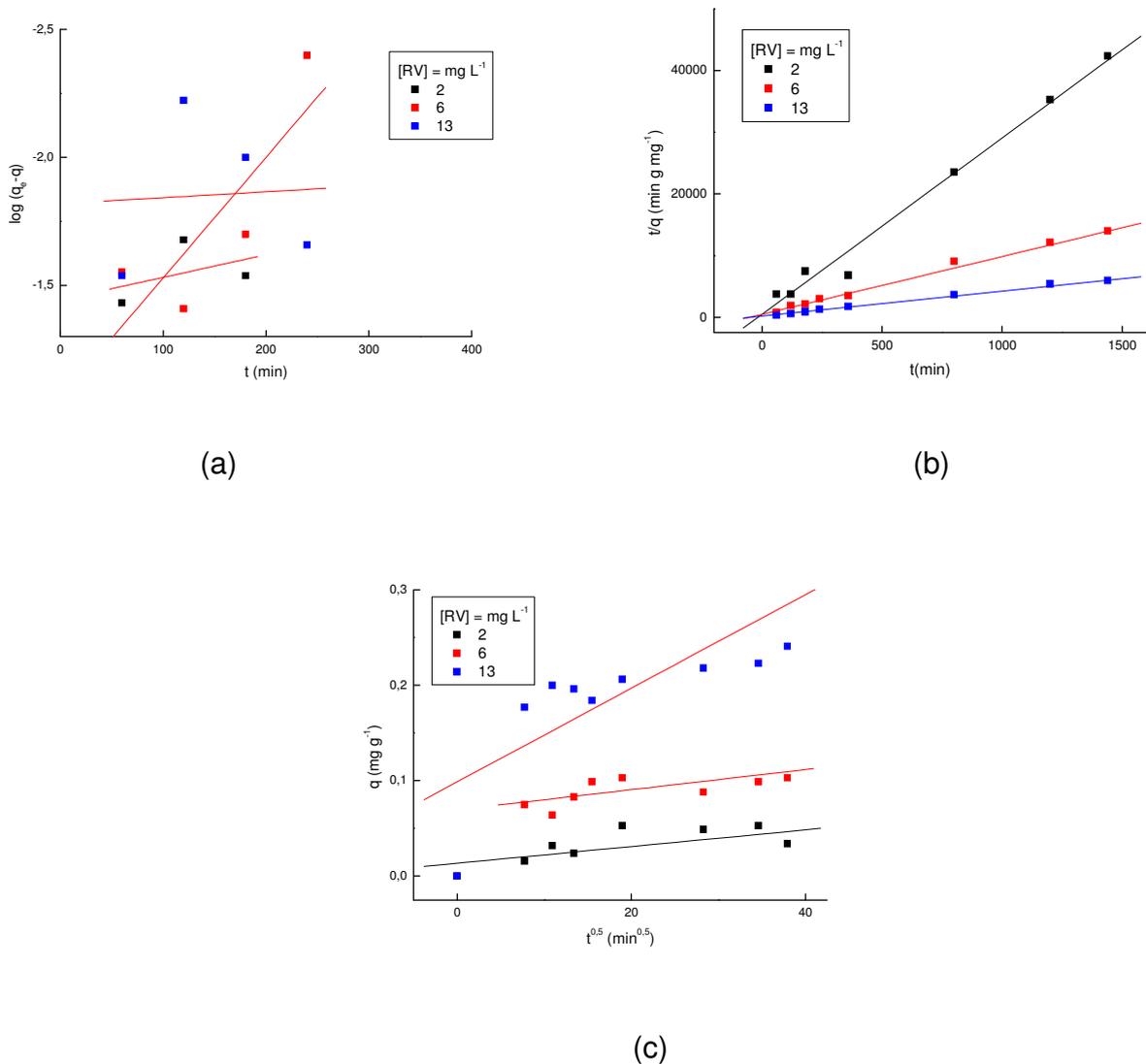


FIGURA 22 - Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do RV sobre ZM2: (a) cinética de pseudo-primeira-ordem; (b) cinética de pseudo-segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula

TABELA 4 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV pela ZM2

[RV] (mg L <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	R <sub>i</sub> <sup>(2)</sup>	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>
2	0,429	0,631	17,6 x 10 <sup>-1</sup>	2,13 x 10 <sup>-3</sup>	0,0348	0,993
6	0,832	0,694	1,82 x 10 <sup>-1</sup>	1,95 x 10 <sup>-3</sup>	0,104	0,996
13	0,0568	0,739	0,896 x 10 <sup>-1</sup>	5,14 x 10 <sup>-3</sup>	0,239	0,998

(1) R<sub>1</sub> = Fator de correlação do modelo de pseudo-primeira-ordem; (2) R<sub>i</sub> = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula; (3) R<sub>2</sub> = Fator de correlação do modelo de pseudo-segunda-ordem

A avaliação quantitativa dos modelos requer que os coeficientes de correlação dos gráficos sejam comparados (R). Os valores dos coeficientes de correlação do modelo pseudo-primeira-ordem estavam na faixa de 0,057 a 0,832 indicando que o modelo não é aplicável ao processo de adsorção do RV pela ZM2. Esta afirmação também é válida para o modelo da difusão intrapartícula, o qual apresentou valores de coeficientes de correlação na faixa de 0,631 a 0,739. Um modelo é aplicável quando o coeficiente de correlação do seu respectivo gráfico linear é > 0,9.

O processo de adsorção do RV pela ZM2 se ajustou ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação > 0,99 e no sistema corante/zeólita deve estar envolvido um mecanismo de adsorção ativada ou quimissorção (Ho e McKay, 1998b). A adsorção ativada é um tipo de adsorção de caráter intermediário entre a adsorção física e a química.

### 5.3 Estabilidade do corante com o tempo

O estudo de estabilidade do corante RV foi realizado com o objetivo de avaliar possíveis mudanças na sua estrutura durante o processo de adsorção. A FIG.23 apresenta o gráfico da variação da absorbância e do pH com o tempo. O tempo máximo estudado foi o tempo de equilíbrio usado nos estudos de adsorção, ou seja, 360 min.

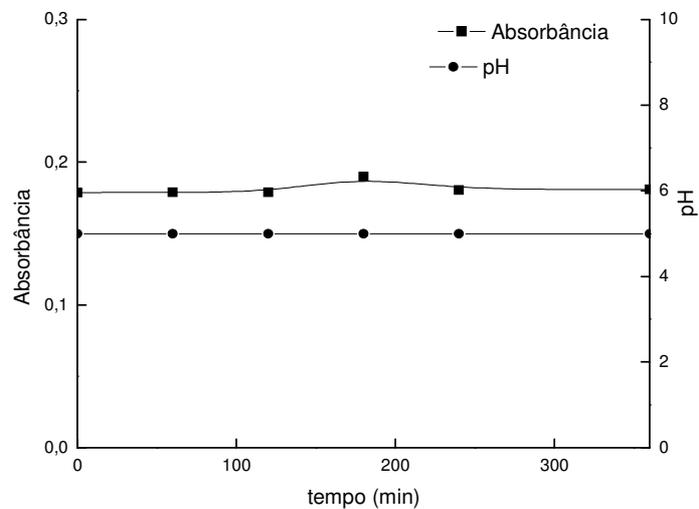


FIGURA 23 - Variação da absorvância e do pH do corante RV em função do tempo ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $[\text{RV}] = 5,73 \text{ mg L}^{-1}$ )

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

#### 5.4 Isotermas de adsorção

A FIG.24 mostra as isotermas de adsorção do RV sobre a ZM2 obtida após 360 min de agitação, onde  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção do adsorvente. Os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

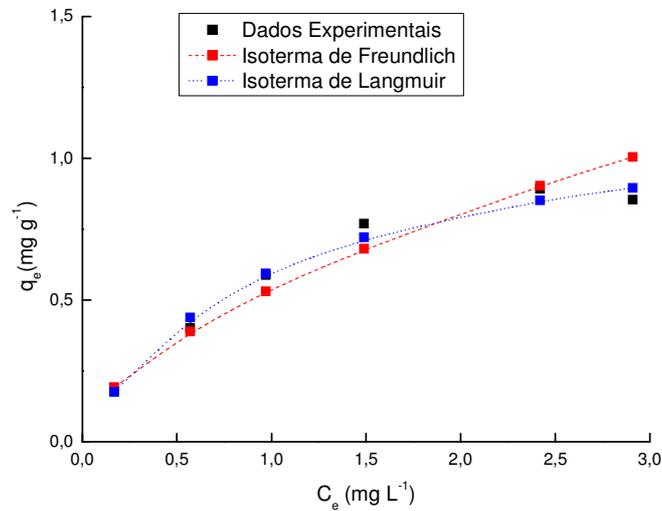


FIGURA 24 - Isoterma de adsorção do RV sobre a ZM2 ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $t_{\text{agit}} = 360\text{min}$ )

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

A FIG.25 mostra as isothermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas e as respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e estão listadas na TAB.5.

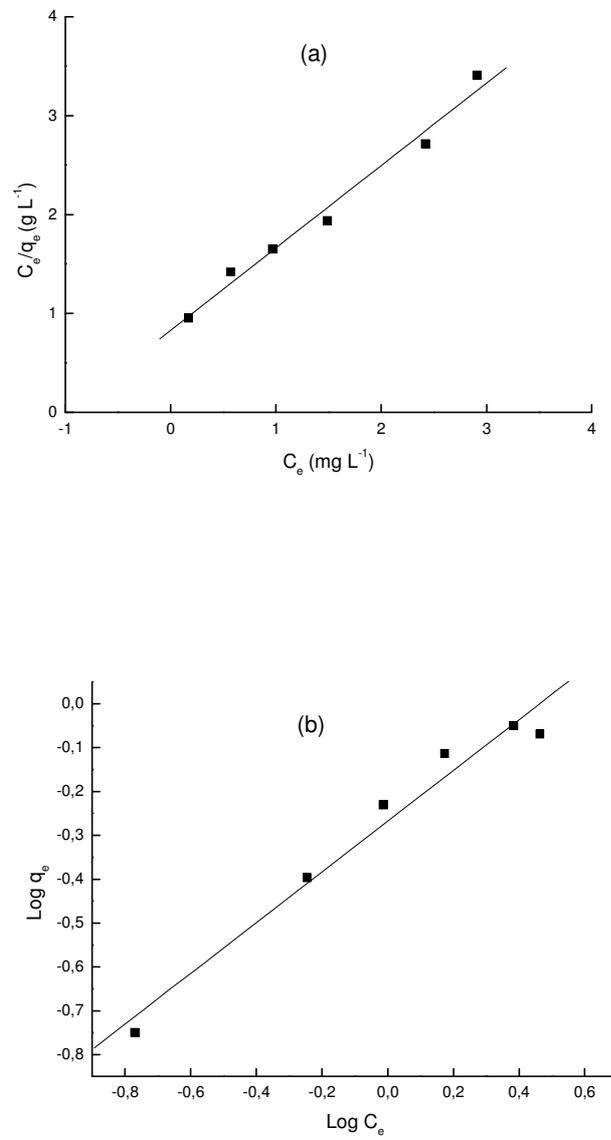


FIGURA 25 - Linearização das isotermas de adsorção do RV sobre a ZM2: (a) Langmuir e (b) Freundlich

TABELA 5 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre a ZM2

Langmuir		Freundlich			
$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R	$K_f$ (*)	n	R
1,20	1,01	0,991	0,540	1,72	0,984

(\*) (mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados de adsorção se ajustaram mais adequadamente ao modelo de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de 1,20 mg g<sup>-1</sup>. A eficiência da adsorção estava entre 74 a 91% no tempo de equilíbrio.

A TAB.6 compara a capacidade de adsorção máxima segundo Langmuir ( $Q_0$ ) do corante RV sobre a ZM2 encontrada neste estudo com àquelas de outros adsorventes relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

TABELA 6 - Comparação da capacidade de adsorção do RV em vários adsorventes

<b>Adsorvente</b>	<b>Condições</b>	<b>Q<sub>0</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referências</b>
Cinza leve	100 - 500 mg L <sup>-1</sup> Tagit= 48 h 20 °C	47,26	Dizge et al.,2008
Carvão derivado do lodo de esgoto	10 - 750 mg L <sup>-1</sup> Tagit= 48 h	12,7 - 25	Jindarom et al.,2007
poli(Tereftalato de Etileno) pós-consumo	5 - 5000 mg L <sup>-1</sup> Tagit= 24 h 30 °C	5,3191	Alonso et al., 2005
ZM2	1,95 - 11,5 mg L <sup>-1</sup> Tagit = 360 min	1,20	<b>Este estudo</b>

Tagit = tempo de agitação

Uma maneira de se comparar a eficiência de diferentes adsorventes é pela análise da capacidade que eles têm de remover os adsorbatos de solução aquosa. A capacidade de adsorção máxima (Q<sub>0</sub> segundo modelo de Langmuir) é expressa em quantidade removida de corante por quantidade utilizada de adsorvente (mg g<sup>-1</sup>). Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente e, por isso, a comparação deverá ser criteriosa.

A retenção dos corantes pelos materiais adsorventes envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e

ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças atuarão no processo de adsorção.

O adsorvente deste estudo é formado predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. Por outro lado, o corante RV contém grupos sulfonatos em sua molécula ( $-\text{SO}_3^-$ ) e, portanto, é um corante aniônico em solução aquosa. Assim, a interação eletrostática não ocorrerá no sistema adsorvente/adsorbato estudado. Provavelmente, as interações que ocorrem são por ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do adsorvente e os grupos  $-\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}=\text{N}$  e grupos aromáticos do corante, fato este comprovado pelos espectros Infravermelho dos materiais (ANEXOS E, F e G). Esta é uma das razões para a baixa capacidade de adsorção do RV sobre ZM2 em relação aos adsorventes apresentados na TAB. 6.

No caso do trabalho com cinzas leve de carvão, os autores utilizaram no processo de adsorção do corante apenas as partículas de cinzas com tamanho de 45  $\mu\text{m}$  obtidas após peneiramento. Eles usaram um tempo de agitação de 48 h à 250 rpm e acerto de pH no valor de 6 (Dizge et al.,2007). Estas condições experimentais possibilitaram um valor alto de capacidade de adsorção.

O lodo de esgoto sofreu um tratamento que o transformou em carvão ativado. Portanto, a sua alta capacidade de adsorção está associada à distribuição de tamanho de poros, à grande área superficial específica e ao grande volume de poros. Porém, um tempo de agitação bastante longo também foi empregado (Jindarom et al.,2007).

O poli (Tereftalato de Etileno) pós-consumo,  $\text{PET}_{\text{sp}}$ , foi modificado quimicamente com ácido sulfúrico. O  $\text{PET}_{\text{sp}}$  modificado apresentou capacidade de troca catiônica comparável com resina ácida comercial e, portanto, a afinidade pelo corante RV aniônico não é por atração eletrostática.

## 5.5 Parâmetros que influenciam a adsorção

### 5.5.1 Influência da variação do pH inicial da solução de corante

O pH inicial da solução aquosa do corante é um parâmetro controlador importante no processo de adsorção e particularmente na capacidade de adsorção do material adsorvente. O pH afeta a estrutura química das moléculas do corante e a superfície do adsorvente. Os corantes iônicos se dissociam produzindo moléculas coloridas aniônicas ou catiônicas em solução aquosa.

O efeito do pH inicial na remoção do RV foi determinado para uma concentração fixa de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , massa do adsorvente de 0,25 g, volume de 25 mL de solução e tempo de agitação de 360 min sobre uma faixa de pH de 2 a 10. A capacidade de adsorção apresentou uma pequena variação com valores entre 0,06 a  $0,08 \text{ mg g}^{-1}$  (FIG.26).

Na faixa de pH onde a capacidade de adsorção permanece aproximadamente constante deve ocorrer um mecanismo de interação eletrostática fraca entre as moléculas do corante e os sítios ativos do adsorvente ou um mecanismo de ligação superficial por ponte de hidrogênio (Sharma e Bhattacharyya, 2005).

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

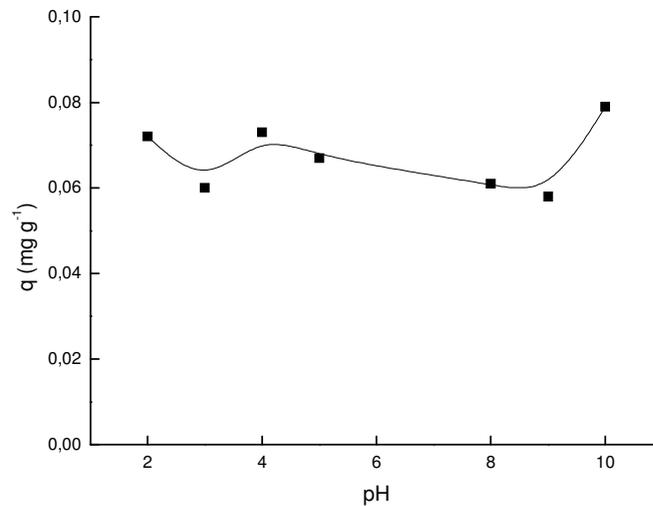


FIGURA 26 - Influência do pH na adsorção do RV na ZM2 ( [RV] = 2mg L<sup>-1</sup>; T=25 °C; t<sub>agit</sub> = 360min)

### 5.5.2 Influência da variação da dose da zeólita

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

A FIG.27 mostra o efeito da dose de ZM2 na eficiência de remoção do RV 2 mg L<sup>-1</sup>, volume de 25 mL de solução e tempo de agitação de 360 min. A eficiência de remoção de cor aumentou linearmente de 2,5 a 65,8% com o crescimento da dose de ZM2 de 5 a 20 g L<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção tendeu a um valor aproximadamente constante entre 0,062 a 0,080 mg g<sup>-1</sup> após 10 g L<sup>-1</sup> do adsorvente.

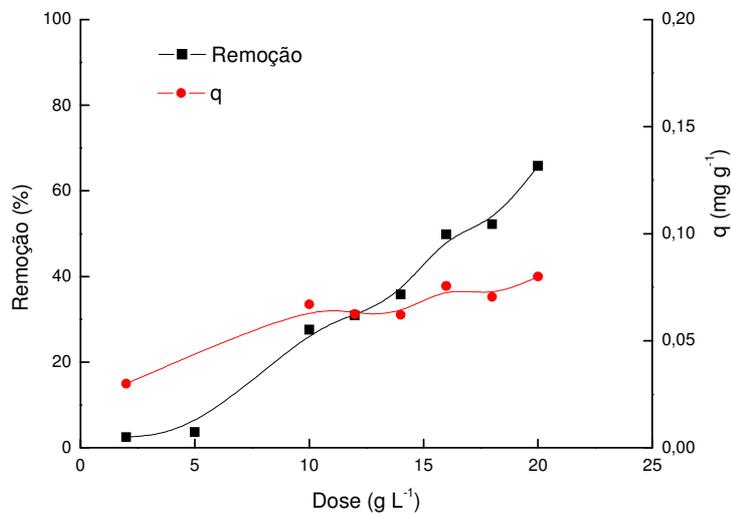


FIGURA 27 - Influência da dose de ZM2 na adsorção do RV ( $[RV] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{agit}} = 360 \text{ min}$ )

### 5.5.3 Influência da temperatura

A influência da temperatura na adsorção de corante sobre zeólita pode ser analisada por meio de parâmetros da termodinâmica, os quais são: variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Esses parâmetros indicam quando a reação é espontânea e se o processo terá algum uso prático. Processos espontâneos devem apresentar variações negativas para  $\Delta G^\circ$  quando a temperatura aumenta.

A TAB.7 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos característicos para os processos de adsorção dos corantes sobre a ZM2.

TABELA 7 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RV sobre ZM2

T (°C)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
25	-1,49	-77,9	-256,3
30	-0,217	-2,50	-7,49
40	-0,139	-	

Os valores negativos de  $\Delta G^{\circ}$  em diferentes temperaturas indicaram que a natureza do processo de adsorção do RV sobre a zeólita é espontânea. Os valores negativos de  $\Delta H^{\circ}$  confirmaram a natureza exotérmica da adsorção. Os valores negativos de  $\Delta S^{\circ}$  sugeriram a diminuição da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção do corante sobre a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.

#### 5.5.4 Influência da presença de sais no processo de adsorção

##### 5.5.4.1 Efeito do tempo de agitação

Na FIG.28 é mostrado a dinâmica do processo de adsorção do corante RV sobre zeólita de cinza de carvão acrescentando-se NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em solução aquosa com diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m:m). O tempo de equilíbrio de adsorção foi alcançado em um tempo menor na presença de concentrações crescentes dos sais NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em solução como mostrado na TAB.8, e houve um aumento na capacidade de adsorção do RV sobre a ZM2.

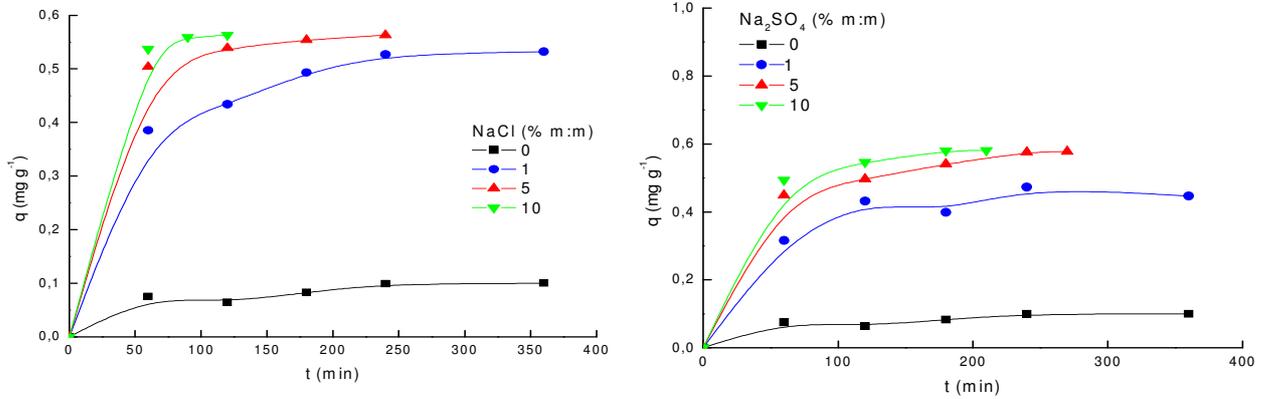


FIGURA 28 - Efeito do tempo de agitação na remoção do corante RV sobre a ZM2 na presença do NaCl e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $[\text{RV}] = 6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 5$ )

TABELA 8 - Tempo de equilíbrio da adsorção do RV sobre ZM2 na ausência e presença de sais

Sal	$t_e$ /min
<b>NaCl (%m:m)</b>	
0	360
1	240
5	240
10	120
<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> (%m:m)</b>	
0	360
1	240
5	240
10	180

### 5.5.4.2 Modelagem cinética

Na FIG.29 e na FIG.30 são mostrados os gráficos das modelagens cinéticas do sistema RV/ZM2 na presença de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (TAB. 9 e 10).

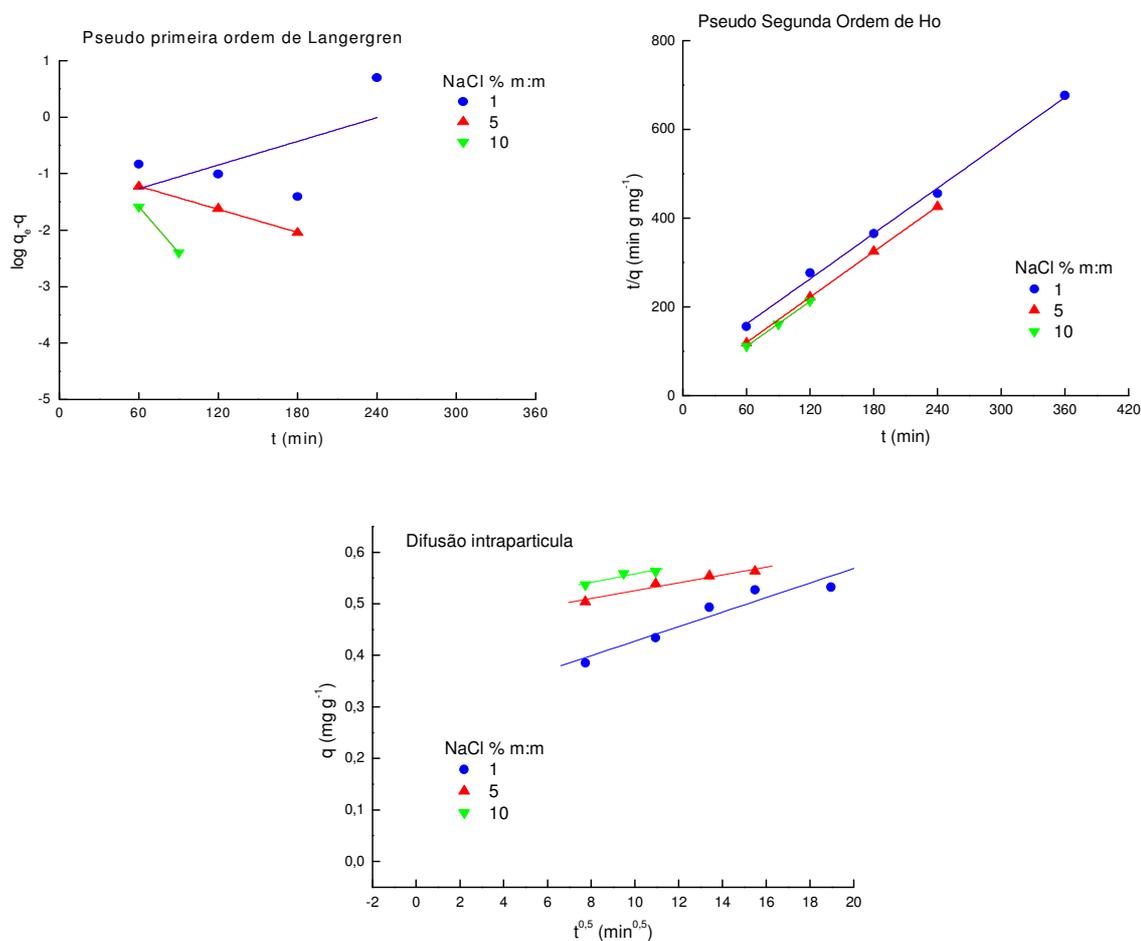


FIGURA 29 - Modelos cinéticos da adsorção do RV sobre ZM2 na presença de NaCl

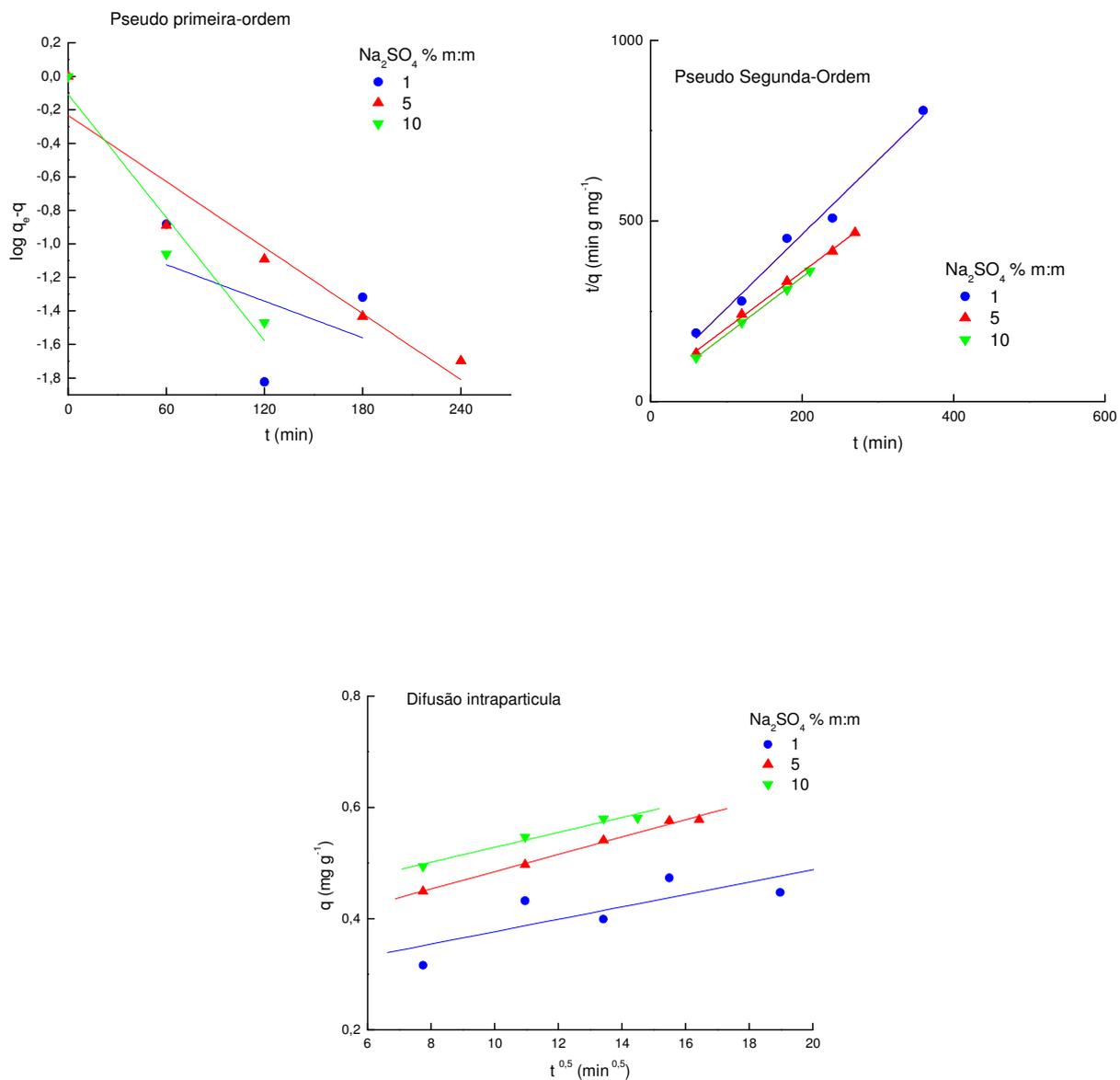


FIGURA 30 - Modelos cinéticos da adsorção do RV sobre ZM2 na presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

TABELA 9 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV sobre ZM2 na presença de NaCl

<b>NaCl</b>	<b>Pseudo-primeira-ordem</b>			
(% m:m)	$K_1(\text{min})^{-1}$			$R_1^{(1)}$
1	-			-
5	$1,56 \times 10^{-2}$			0,998
10	$6,24 \times 10^{-2}$			0,999
	<b>Pseudo-segunda-ordem</b>			
	$K_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$h(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	$R_2^{(3)}$
1	$4,90 \times 10^{-2}$	0,0160	0,587	0,996
5	$1,69 \times 10^{-1}$	0,0580	0,586	0,999
10	$2,90 \times 10^{-1}$	0,101	0,592	0,999
	<b>Difusão intrapartícula</b>			
	$K_i(\text{mg g min}^{0,5})$			$R_i^{(2)}$
1	$2,8 \times 10^{-2}$			0,851
5	$1,0 \times 10^{-3}$			0,450
10	$4,84 \times 10^{-3}$			0,703

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

TABELA 10 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV sobre ZM2 na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% m:m)	Pseudo- primeira-ordem			
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>		
1	8,36 x 10 <sup>-3</sup>	0,463		
5	21,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,945		
10	37,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,948		
	Pseudo-segunda-ordem			
	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>
1	79,4 x 10 <sup>-3</sup>	18,9 x 10 <sup>-3</sup>	0,488	0,993
5	52,1 x 10 <sup>-3</sup>	21,4 x 10 <sup>-3</sup>	0,641	0,998
10	93,8 x 10 <sup>-3</sup>	37,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,630	0,999
	Difusão intrapartícula			
	K <sub>i</sub> (mg g min <sup>0,5</sup> )	R <sub>i</sub> <sup>(2)</sup>		
1	1,11 x 10 <sup>-2</sup>	0,005		
5	1,56 x 10 <sup>-2</sup>	0,996		
10	1,34 x 10 <sup>-2</sup>	0,986		

(1) R<sub>1</sub> = Fator de correlação do modelo de pseudo-primeira-ordem; (2) R<sub>i</sub> = Fator de correlação do modelo de difusão intrapartícula; (3) R<sub>2</sub>= Fator de correlação do modelo de pseudo-segunda-ordem

Os valores dos coeficientes de correlação (R) foram comparados. Os resultados mostraram que o modelo pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são aplicáveis ao processo de adsorção do RV pela zeólita na presença de NaCl nas concentrações de 5% e 10%. No caso de NaCl 1%, os dados não se ajustaram ao modelo pseudo-primeira-ordem por apresentar uma constante de velocidade de adsorção com valor negativo.

O processo de adsorção do RV pela ZM2 na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação > 0,99 para todas as concentrações de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 5.5.4.3 Isotermas de adsorção

Na FIG.31 são mostradas as isotermas de adsorção do RV sobre a ZM2 na presença de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1%, 5% e 10% m:m) obtidas após 360 min de agitação, onde  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção do adsorvente.

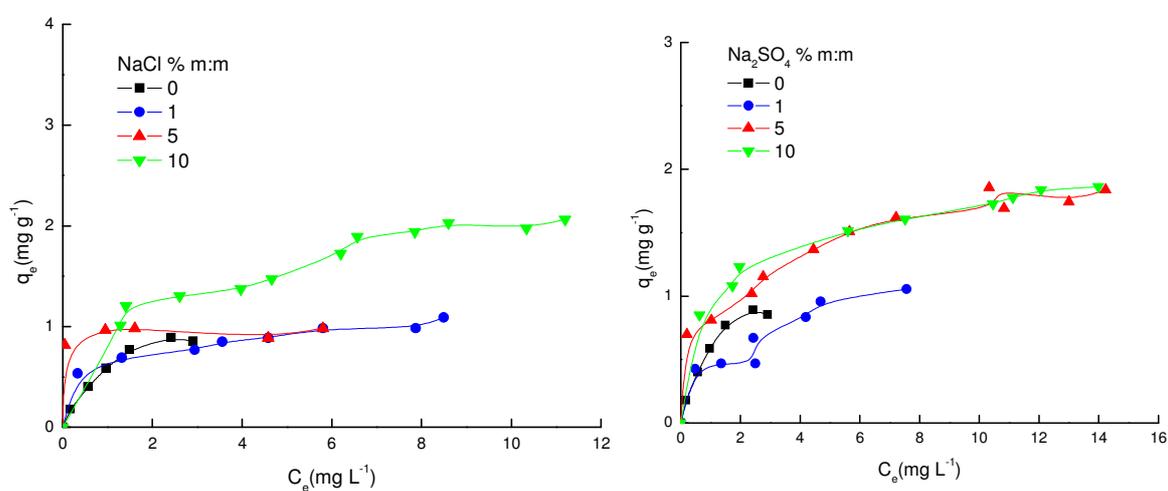


FIGURA 31 - Isoterma de adsorção do RV sobre a ZM2 acrescentando-se NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (T= 25 °C; pH =5 )

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas e estão listados na TAB.11.

TABELA 11 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para o RV sobre a ZM2 adicionando-se NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

NaCl (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R	K <sub>f</sub> <sup>*</sup>	N	R
0	1,20	1,01	0,991	0,54	1,73	0,984
1	1,13	1,07	0,990	0,655	4,78	0,984
5	0,946	164,14	0,997	0,920	32,8	0,719
10	2,42	0,461	0,988	0,976	3,18	0,968

Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R	K <sub>f</sub> <sup>*</sup>	N	R
0	1,20	1,01	0,991	0,54	1,73	0,984
1	1,27	0,410	0,878	0,466	2,92	0,861
5	1,99	0,628	0,993	0,921	3,87	0,971
10	1,99	0,737	0,997	0,972	3,98	0,994

(\*)[(mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>]

Os dados experimentais se ajustaram mais adequadamente ao modelo da isoterma de Langmuir para os dois sais, ou seja, existe a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes de adsorção.

O valor da capacidade de adsorção máxima segundo Langmuir (Q<sub>0</sub>) decresceu na seguinte ordem:

Para NaCl: 10% > 0 ~ 1% > 5%

Para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 10% = 5% > 1% > 0

De maneira geral, houve um aumento da capacidade máxima de adsorção à medida que se aumentou a concentração dos sais em solução, comportamento este também verificado nos ensaios cinéticos. O maior efeito foi verificado com adição de 10% em massa dos sais com um aumento entre 40-50%.

Estudos têm mostrado que sais dissolvidos em meio aquoso podem influenciar a capacidade de adsorção de muitas substâncias orgânicas sobre carvão

ativado (Arafat et al., 1999). Esta influência é particularmente importante em aplicações onde os sais existem naturalmente na água, tais como, nos sistemas de tratamento de água potável. Tem sido sugerido que os sais estão envolvidos em uma variedade de mecanismos incluindo interações com o adsorbato em solução e presente na superfície do carbono, e na alteração de carga da superfície do carbono. Espera-se, portanto, que a influência do sal na capacidade de adsorção irá mudar de acordo com a natureza iônica, hidrofobicidade, tamanho e solubilidade do adsorbato.

Uma revisão da literatura mostra que, em geral, quando aumenta a concentração de sal em solução, aumenta a capacidade de adsorção de um adsorvente (Arafat et al., 1999).

Diferentes explicações foram propostas para interpretar o efeito de sal no mecanismo de adsorção. Assim, foi sugerido que os cátions do sal neutralizam as cargas negativas da superfície do carbono permitindo que este material adsorva mais moléculas aniônicas do adsorbato.

Outra explicação relata que os cátions do sal agem diretamente sobre os íons negativos do adsorbato. Isso poderia ocorrer de duas formas: (1) os cátions do sal poderiam emparelhar com o ânion e reduzir a repulsão iônica das moléculas a serem adsorvidas sobre a superfície do carbono ou (2) poderiam agir como um campo de força (devido a sua carga positiva) entre moléculas adjacentes negativas do adsorbato.

O estudo de adsorção do corante direto Laranja 39 sobre carbono ativado na presença de sulfato de sódio foi realizada. Este corante, embora seja classificado como direto, em solução torna-se aniônico e este fato ocasiona uma repulsão entre os ânions do corante e os grupamentos da superfície do carbono. Segundo McKay (1982), a adição de sulfato de sódio conferiu à solução uma alta concentração de íons sódio que neutralizou os ânions da superfície do carvão, ocasionando uma compressão da dupla camada elétrica. Isso fez com que os ânions do corante se aproximassem mais intensamente da superfície do adsorvente possibilitando um aumento na quantidade de corante adsorvida.

No presente estudo, a zeólita usada como material adsorvente possui carga superficial negativa resultante da substituição isomórfica de cátions  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina. O corante RV é um ânion em solução aquosa e por isso, não há interação eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície da zeólita. As mesmas explicações dadas em literatura sobre o efeito da adição do sal no mecanismo de adsorção de substâncias orgânicas sobre o carvão ativado (McKay 1982; Araft et al., 1999) podem ser consideradas para o presente estudo do sistema ZM2 /RV.

## **5.6 Estudos de dessorção**

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

Na TAB.12 são mostrados os resultados obtidos na dessorção do corante RV sobre ZM2 saturada. As seguintes soluções regenerantes foram avaliadas no estudo: água, substância orgânica (etanol), misturas de água e etanol, solução aquosa ácida e solução aquosa alcalina.

TABELA 12 - Dessorção do corante RV sobre adsorvente saturado

<b>Solução Regenerante</b>	<b>C adsorvida (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>C desorvida (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dessorção (%)</b>
Água	2,25	0,38	16,8
Etanol 10%	1,91	0,31	16,2
Etanol 20%	1,66	0,85	51,20
Etanol 50%	2,39	1,83	76,56
Etanol 100%	2,04	0,03	1,47
NaOH/pH 10	2,5	0,33	13,2
HNO <sub>3</sub> /pH 3	2,52	0	0

A adsorção do corante RV sobre ZM2 só foi efetiva com a mistura de 50% de água e etanol. Observou-se que à medida que a concentração do etanol na mistura aumentou, a eficiência de dessorção do corante também aumentou.

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

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

Uma baixa eficiência de dessorção do corante que não se alterou com a mudança de pH indicou que forças físicas como ligação de hidrogênio e força de van der Waals apresentam um papel predominante na remoção do corante RV pelo adsorvente (ZM2). A mudança no pH afeta a carga da superfície do adsorvente e portanto, a interação eletrostática não deve estar envolvida nos processos de adsorção/dessorção do RV sobre zeólita. (Chatterjee et al., 2007).

A dessorção do RV sobre ZM2 saturada com outros regenerantes deverá ser investigada para que a remoção de cor utilizando-se zeólita seja um processo mais ecológico e econômico.

## 5.7 Estudos de adsorção com as cinzas de carvão

### 5.7.1 Estudos cinéticos - efeito do tempo de agitação

O efeito do tempo de agitação na adsorção do RV pela CM2 foi investigado (FIG.32). O tempo de equilíbrio foi de 360 min, o mesmo tempo de equilíbrio encontrado no processo de adsorção do RV sobre a ZM2 sintetizada usando a mesma cinza como matéria-prima (Magdalena et al., 2008). A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RV na superfície da CM2.

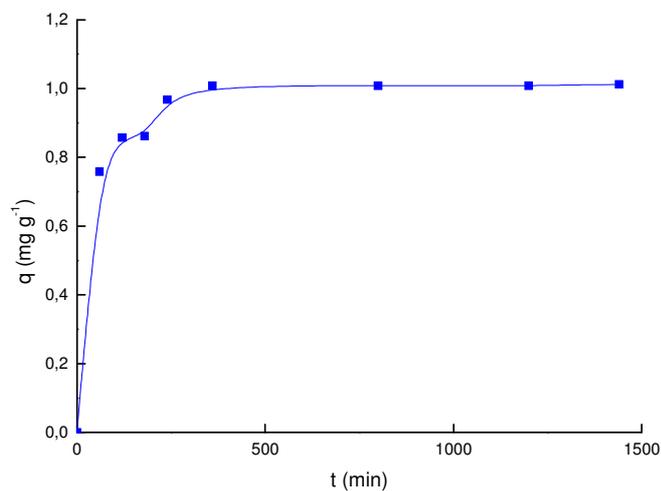


FIGURA 32 - Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RV sobre a CM2 ( $[\text{RV}] = 13 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ ;  $\text{pH} = 5$ )

O comportamento transiente do processo de adsorção do RV sobre CM2 foi analisado usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem de Lagergren, pseudo segunda-ordem de Ho e Mckay (1998b) e modelo da difusão intrapartícula. A validade destes modelos pode ser avaliada pelos gráficos lineares de cada equação:  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  para o modelo da pseudo primeira-ordem,  $t/q_t$  versus  $t$  para o modelo de pseudo segunda-ordem e  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  para a difusão intrapartícula (FIG.33). Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do RV sobre CM2 foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (TAB.13).

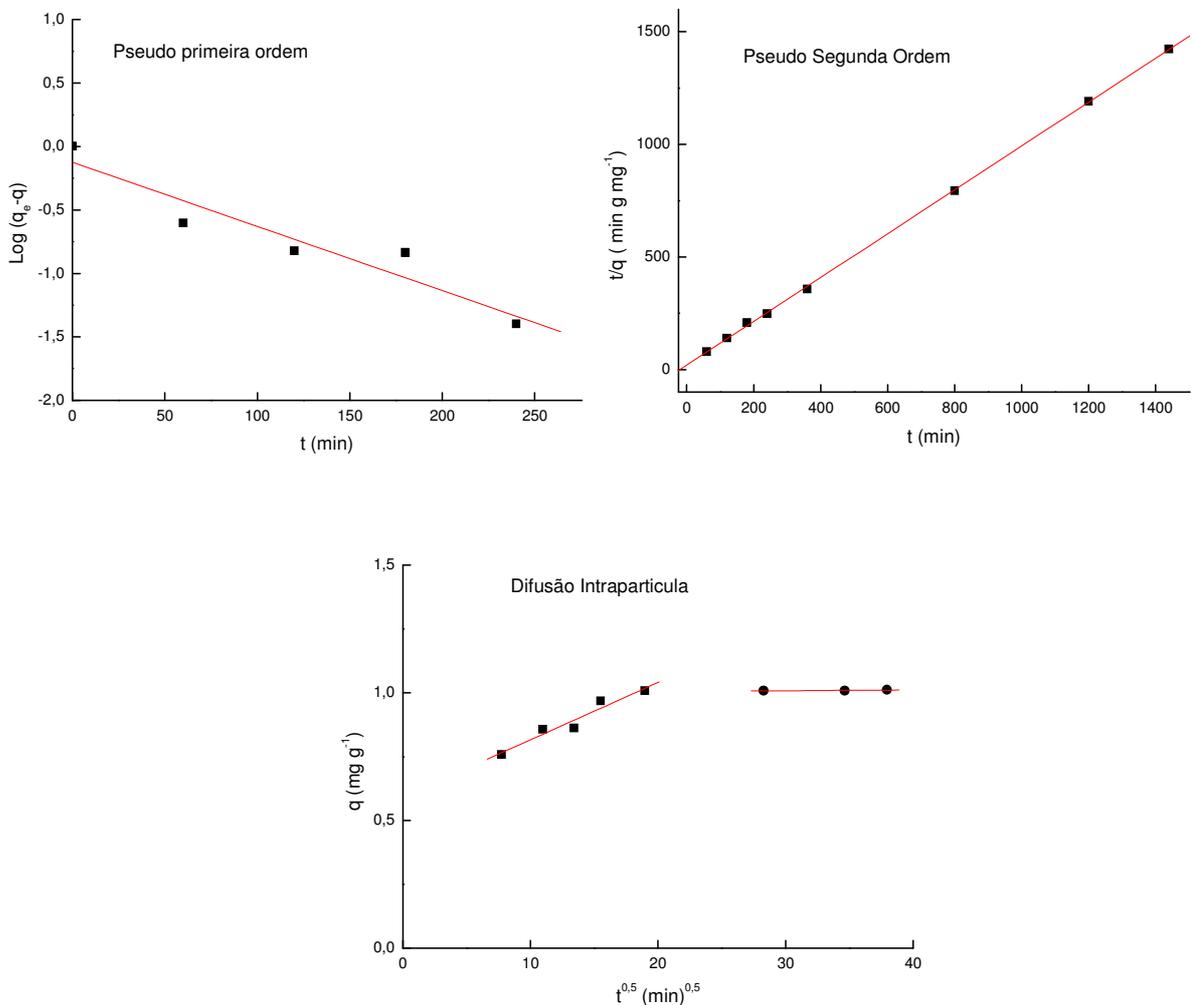


FIGURA 33 - Comparação dos modelos cinéticos de RV sobre a CM2

TABELA 13 - Parâmetros cinéticos para a remoção do RV sobre a CM2

<b>Pseudo-primeira-ordem</b>			
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R_1$ <sup>(1)</sup>		
$11,7 \times 10^{-3}$	0,951		
<b>Pseudo-segunda-ordem</b>			
$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R_2$ <sup>(3)</sup>
$47,2 \times 10^{-3}$	$50,1 \times 10^{-3}$	1,03	0,998
<b>Difusão Intrapartícula</b>			
$K_i$ ( $\text{mg g min}^{0,5}$ )	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R_i$ <sup>(2)</sup>	
$22,5 \times 10^{-3}$	0,591	0,970	

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

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação. O valor de  $R_2$  foi maior que aqueles de  $R_1$  e  $R_i$  confirmando que o processo de adsorção do RV sobre a CM2 se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem. As mesmas conclusões relatadas sobre o mecanismo de adsorção do RV sobre a zeólita sintética são válidas para a cinza que serviu de matéria-prima. A CM2 apresentou uma constante de velocidade de adsorção menor e uma velocidade inicial de adsorção mais lenta em comparação com a adsorção do RV sobre a ZM2.

O gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$  apresentou dois estágios. A primeira porção é uma reta ascendente que não passa pela origem. Este estágio está relacionado com os efeitos da camada limite de difusão e indica que a difusão intrapartícula não é a etapa controladora da velocidade (Weber e Morris, 1963). O segundo estágio, onde a reta é paralela ao eixo x, é o equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a diminuir de velocidade devido à baixa concentração do corante em solução. O parâmetro da difusão intrapartícula ( $K_i$ ) foi calculado da inclinação da primeira porção do gráfico e o valor de C a partir da intersecção e estão apresentados na TAB.13.

### 5.7.2 Isotermas de adsorção

A FIG.34 mostra a isoterma de adsorção do RV sobre a CM2 obtida após 360 min de agitação, onde são apresentados os valores obtidos experimentalmente e àqueles alcançados a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

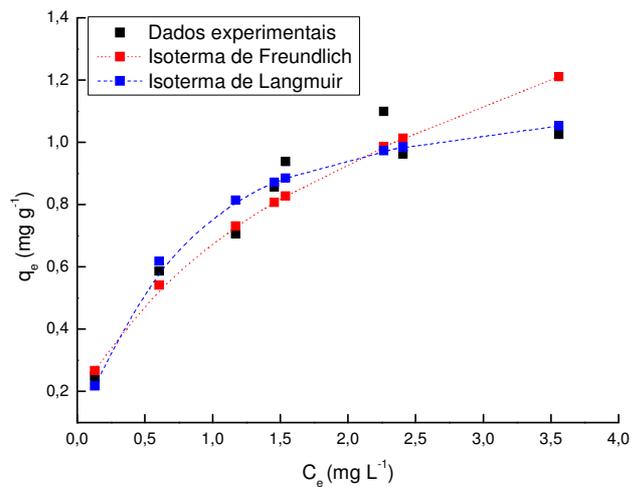


FIGURA 34 - Isoterma de adsorção do RV sobre a CM2 (T=25 °C; pH = 5;  $t_{agit} = 360\text{min}$ )

A isoterma de equilíbrio da cinza de carvão apresentou curva na forma sigmoidal com comportamento corresponde á isoterma Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre na superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação (Giles et al., 1960). O mesmo comportamento foi observado com a zeólita ZM2.

A FIG.35 mostra as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas. As respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e estão listadas na TAB.14, onde estão apresentados os resultados obtidos com a ZM2 para comparação.

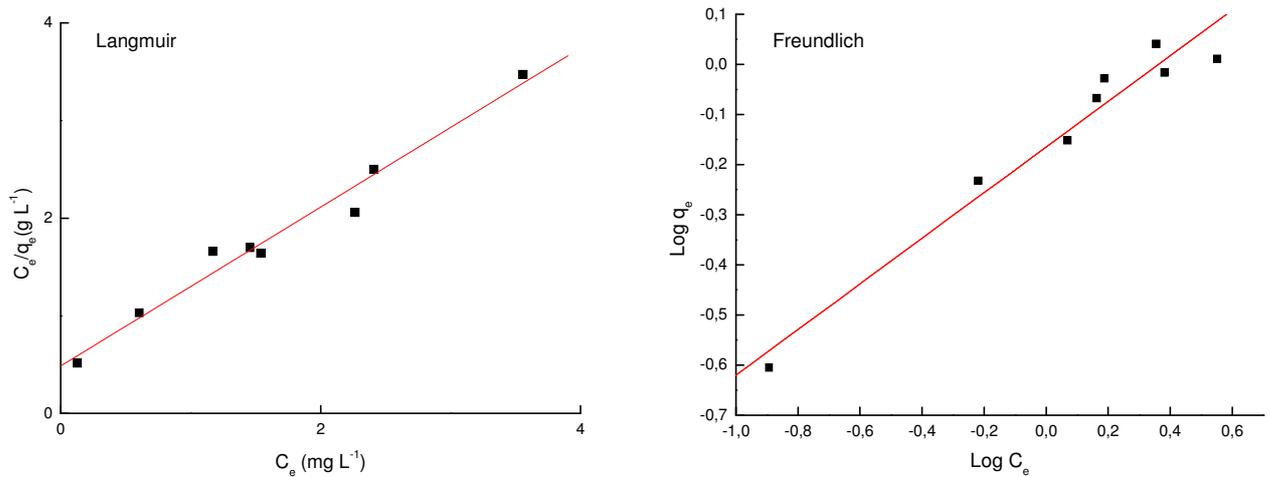


FIGURA 35 - Linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich de adsorção do RV sobre a CM2

TABELA 14 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre adsorventes

Adsorvente	Langmuir		
	$Q_0$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	R
ZM2	1,20	1,01	0,991
CM2	1,23	1,67	0,986
Adsorvente	Freundlich		
	$K_f$	$n$	R
ZM2	0,54	1,73	0,984
CM2	0,68	2,20	0,977

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

A comparação dos coeficientes de correlação (R) dos gráficos lineares mostrou que o modelo de Langmuir foi o mais compatível com os dados do sistema

RV/CM2 apresentando capacidade de adsorção máxima de 1,23 mg g<sup>-1</sup>. A eficiência de adsorção estava entre 74 a 95 % no tempo de equilíbrio.

Os valores das capacidades de adsorção máxima do RV sobre a zeólita e sobre a cinza de carvão usada como matéria-prima na síntese foram praticamente iguais. O problema da utilização da cinza de carvão como material adsorvente é que estudos recentes demonstraram que as cinzas de carvão provenientes da Usina termelétrica de Figueira continham altos teores dos elementos As, U, Mo, Hg, Pb e Cd que foram facilmente lixiviados pela água (Depoi et al., 2007). Assim estes elementos irão contaminar o efluente que contém corante inviabilizando o seu tratamento. Já no processo de síntese da zeólita, as substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento e/ou re-aproveitamento posterior.

### 5.8 Teste não linear do Qui - quadrado

A TAB.15 mostra a estatística obtida pelo método Qui-quadrado e os resultados dos coeficientes de correlação (R) dos sistemas RV/ZM2 e RV/CM2.

TABELA 15 - Comparação entre o teste do Qui-quadrado ( $X^2$ ) e o coeficiente de correlação (R) dos sistemas RV/ZM2 e RV/CM2

Adsorvente	Langmuir		Freundlich	
	R	$X^2$	R	$X^2$
ZM2	0,991	0,010	0,984	0,042
CM2	0,987	0,020	0,977	0,068

Um melhor ajuste à isoterma de Langmuir foi estatisticamente confirmado pelo valor mais baixo de  $X^2$  para ambos os sistemas corante/adsorvente. Esta

conclusão foi também corroborada pelo valor mais próximo da unidade do coeficiente de correlação (R) de Langmuir em relação ao valor de Freundlich.

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

A avaliação da toxicidade aguda foi empregada neste trabalho para simular o efeito do corante RV sobre organismos quando lançado ao ambiente aquático pela liberação de efluentes industriais. Desta forma, os organismos foram expostos a várias amostras de solução aquosa do corante RV antes e após serem tratadas com zeólita de cinza de carvão com a finalidade de avaliar o potencial tóxico do efluente em conjunto com a eficiência de remoção da cor causada pelo tratamento.

Os testes descritos abaixo foram realizados de acordo o procedimento descrito no item 4.9.5, no capítulo 4.

#### **5.9.1 Avaliação da toxicidade aguda do corante diluído e com a zeólita**

Os valores de toxicidade aguda determinados para a solução aquosa do corante RV diluído com o ajuste do pH (~7,3) e sem o ajuste do pH (5,0) estão apresentados na TAB.16. Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos pela leitura dos números de organismos imóveis e o cálculo foi feito pela  $CE_{50}$  (concentração efetiva mediana que induz efeito em 50% dos organismos expostos).

Os resultados, como era esperado, mostraram que ocorreu uma maior toxicidade aguda com a amostra sem o ajuste do pH, pois o pH adequado para sobrevivência da *Daphnia similis* de acordo com a norma ABNT 12713: 2004 está entre 7,0 a 7,6.

Nos APÊNDICES A, B, C e D estão os valores da  $CE_{50}$  de cada teste realizado para cada amostra e todos os valores dos parâmetros físico-químicos (pH e OD), sendo que estes estão de acordo com a sensibilidade da *Daphnia similis*.

TABELA 16 - Teste de toxicidade aguda com amostra do corante RV diluída

AMOSTRA: Corante diluído com ajuste do pH			
Teste	1	2	3
CE <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	12,4(10,31 - 14,92)	15,2(13,78 - 16,76)	12,78(9,47 - 17,25)
Média (mg L <sup>-1</sup> )	13,56		
Desvio padrão	1,518		
Coeficiente de variação	11%		

AMOSTRA: Corante diluído sem o ajuste do pH			
CE <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	12,99(11,01 - 5,32)	11,25(9,49 - 13,33)	9,13(7,48 - 11,14)
Média (mg L <sup>-1</sup> )	11,12		
Desvio padrão	1,93		
Coeficiente de variação	17%		

A TAB.17 mostra os resultados da toxicidade aguda determinados para as amostras do corante após tratamento com a zeólita com o ajuste do pH (~7,3) e sem o ajuste do pH (10). Após o tratamento com zeólita e com o ajuste do pH, os resultados mostraram que não ocorreu efeito tóxico para *Daphnia similis*. Já com a amostra tratada com ZM2 sem o ajuste do pH, os resultados mostraram efeito tóxico observado pelo valor da média da CE<sub>50</sub> igual a 3,88 mg L<sup>-1</sup>. Este efeito tóxico pode ter sido causado em decorrência do pH do efluente que após ser tratado com a ZM2 não ser adequado para os organismos conforme já foi citado acima.

TABELA 17 - Teste de toxicidade aguda com amostra do corante RV tratada com ZM2

AMOSTRA: tratada com zeólita com o ajuste do pH			
Não tóxica			
AMOSTRA: tratada com zeólita sem o ajuste do pH			
Teste	1	2	3
CE <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	2,54(2,10 - 3,08)	4,32(3,70 - 5,04)	4,79(4,12 - 5,57)
Média (mg L <sup>-1</sup> )	3,88		
Desvio padrão	1,18		
Coeficiente de variação	30,41%		

A eficiência de remoção da solução do corante RV 21 mg L<sup>-1</sup> pela ZM2 foi de 60%. Assim, o tratamento usando a zeólita além de remover a cor, que é uma característica física causadora de impacto aos ambientes aquáticos, também eliminou a toxicidade do efluente contaminado com corante desde que seja ajustado o pH. É importante ressaltar que o pH permitido para descarte de efluente em corpos d'água está entre 5-9 (Resolução CONAMA N°357/2005) devendo ser ajustado.

Os testes ecotoxicológicos têm sido bastante utilizados no monitoramento da qualidade das águas. Por isso, o estudo realizado é de grande valia por mostrar a eficiência da utilização da zeólita no tratamento de solução aquosa contendo corante ao reduzir a toxicidade para os organismos aquáticos diminuindo o impacto causado quando este efluente é lançado em corpos receptores de forma inadequada sem um tratamento prévio. Não foram encontrados dados na literatura sobre a ecotoxicidade do corante RV.

### 5.9.2 Avaliação da toxicidade aguda com o efluente tratado com as cinzas de carvão

Nos experimentos com o tratamento da solução do corante RV 21 mg L<sup>-1</sup> utilizando CM2 obteve-se uma eficiência de 100% de remoção de cor. Porém, os resultados da toxicidade aguda (TAB.18) mostraram que o efluente obtido após o tratamento com a cinza foi extremamente tóxico, causando uma mortalidade de 100% dos organismos. Isso se deve ao alto teor de substâncias tóxicas presentes na cinza que durante o processo de adsorção do RV acabam sendo lixiviadas para o efluente aquoso.

TABELA 18 - Teste de toxicidade aguda com amostra do corante RV tratada com CM2

Amostra: Cinzas de carvão com o pH ajustado (7,38)					
Réplicas	1	2	3	4	Total de Imóveis
Teste 1	5	5	5	5	20/20
Teste 2	5	5	5	5	20/20
Teste 3	5	5	5	5	20/20
Controle	0	0	0	0	0/20
Amostra: Cinzas de carvão com o pH sem ajuste (7,81)					
Réplicas	1	2	3	4	Total de imóveis
Teste 1	5	5	5	5	20/20
Teste 2	5	5	5	5	20/20
Teste 3	5	5	5	5	20/20
Controle	0	0	0	0	0/20

As cinzas leves e a zeólita sintetizada foram submetidas à análise por ativação de nêutrons, uma vez que esta técnica não sofre influência da matriz e fornece resultados absolutos dos elementos analisados. Observou-se pelos

resultados obtidos (ANEXO H) que os elementos analisados apresentam-se em quantidades superiores na cinza em relação à zeólita, exceto o Na, o que é esperado já que a síntese da zeólita é feita com a ativação da cinza leve com NaOH. No caso do As, por exemplo, a diminuição da concentração da CM2 para a ZM2 foi de 98%. Os estudos da toxicidade confirmaram que os elementos tóxicos presentes em altos teores nas cinzas leves acabam contaminando o efluente submetido ao processo de adsorção, o que não ocorre quando a zeólita é utilizada como material adsorvente.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho realizado, conclui-se que:

- A zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do corante reativo RV em solução aquosa utilizando o processo de adsorção. A mitigação dos impactos ambientais e dos prejuízos à saúde humana causados pela atividade de complexos carboelétricos com a transformação de um rejeito poluidor em matéria-prima de um produto aplicável no tratamento de efluentes industriais é a grande contribuição do presente estudo.
- Estudos cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção do RV sobre a ZM2 e sobre a CM2 foi de 360 min. A eficiência de adsorção apresentou um crescimento com o aumento da concentração do corante e com o tempo de agitação.
- O processo de adsorção do RV sobre ZM2 e CM2 se ajustou ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação  $\geq 0,99$ .
- As isotermas de adsorção para ZM2 e para a CM2 mostraram um comportamento geral concordante com o Tipo L2, onde ocorre a formação de uma monocamada do adsorbato sobre a superfície do adsorvente.
- Os parâmetros das isotermas de adsorção obtidos usando-se as equações de Langmuir e Freundlich mostraram que o modelo que mais se ajustou foi o de Langmuir para a ZM2 e para a CM2, apresentando capacidade de adsorção máxima igual no valor de  $1,2 \text{ mg g}^{-1}$ . A eficiência de adsorção estava entre 75 a 91 % para a zeólita e de 74 a 95% para cinza no tempo de equilíbrio.

- A capacidade de adsorção permaneceu praticamente inalterada entre pH 2 a 9 e apresentou um aumento em pH 10 para zeólita.
- A capacidade de adsorção tendeu a um valor aproximadamente constante entre 0,062 a 0,080 mg g<sup>-1</sup> para dose do adsorvente ≥ 10 g L<sup>-1</sup>.
- Os estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção do corante sobre a ZM2 é de natureza espontânea.
- Nos estudos de adsorção na presença de sais o tempo de equilíbrio de adsorção foi alcançado em um tempo menor na presença de concentrações crescentes dos sais NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em solução e houve um aumento na capacidade de adsorção do RV sobre a ZM2.
- Os resultados mostraram que o modelo pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são aplicáveis ao processo de adsorção do RV pela ZM2 na presença de NaCl nas concentrações de 5% e 10%.
- O processo de adsorção do RV pela ZM2 na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação > 0,99 para todas as concentrações de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Os dados experimentais se ajustaram mais adequadamente ao modelo da isoterma de Langmuir para os dois sais, ou seja, existe a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes de adsorção.
- Os estudos de dessorção mostraram que a adsorção do corante RV sobre ZM2 só foi efetiva com a mistura de 50% de água e etanol. Observou-se que à medida que a concentração do etanol na mistura aumentou, a eficiência de dessorção do corante também aumentou.
- A regeneração não foi efetiva com a água e com o etanol puros indicando que a interação intermolecular água-etanol por meio de ponte de hidrogênio é importante no mecanismo de dessorção.

- Os resultados da toxicidade aguda mostraram que o efluente obtido após o tratamento para remoção do corante RV com a cinza foi extremamente tóxico, causando uma mortalidade de 100% dos organismos.
- Os estudos ecotoxicológicos foram de grande valia, pois mostraram que na amostra de corante tratada com zeólita e pH ajustado ocorreu a eliminação da toxicidade aguda para os organismos aquáticos diminuindo o impacto causado quando este efluente é lançado em corpos receptores.

## 7 SUGESTÕES para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Já que há pouca literatura referente ao tratamento do corante reativo RV de solução aquosa por processo de adsorção, realizar estudos usando-se zeólita modificada para aumentar a eficiência de remoção.
- Avaliar novas soluções para regeneração do adsorvente e dessorção do corante.
- Estudar o processo de adsorção do corante por meio de coluna de leito fixo.
- Nos estudos relacionados à ecotoxicologia, realizar testes crônicos com *Ceriodaphnia dubia* com a solução do corante RV antes e após tratamento com as cinzas de carvão e a zeólita.
- Realizar testes com diferentes níveis tróficos para se obter uma maior relevância ecológica de dados em relação à contaminação ambiental pelo corante RV.
- Estudos que determinem o efeito do corante RV na coluna d'água.

**APÊNDICES**

APÊNDICE A - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* utilizando amostra tratada com zeólita com ajuste de pH

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 1 com a amostra tratada com zeólita – pH ajustado para 7,3</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico - Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,1	0	0	0	0	0/20	7,81	8,0
2,2	0	0	0	0	0/20	7,50	7,1
4,4	0	0	0	0	0/20	7,48	5,8
8,87	1	1	0	0	2/20	7,71	5,5
Controle	0	0	0	1	1/20	7,44	8,3
<b>Não tóxica</b>							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 2 com a amostra tratada com zeólita – pH ajustado para 7,3</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,04	0	0	0	0	0/20	7,94	8,8
2,08	0	0	0	0	0/20	8,0	8,7
4,17	0	0	1	0	1/20	7,92	8,2
8,35	0	1	0	0	1/20	8,21	8,8
Controle	0	0	2	0	2/20	7,24	8,3
<b>Não tóxica</b>							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 3 com a amostra tratada com zeólita – pH ajustado para 7,3</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,04	0	0	0	0	0/20	7,93	8,9
2,08	0	0	0	0	0/20	8,0	8,8
4,17	0	0	0	1	1/20	8,12	8,6
8,35	0	0	0	1	1/20	8,3	8,9
Controle	2	0	0	0	2/20	7,51	8,9
<b>Não tóxica</b>							

APÊNDICE B - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* utilizando amostra tratada com zeólita sem ajuste de pH

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 1 com a amostra tratada com zeólita sem ajuste do pH (pH 10)</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,1	0	0	0	1	1/20	9,26	7,9
2,2	1	2	3	1	7/20	9,46	8,0
4,4	4	4	5	5	18/20	9,97	7,5
8,87	5	5	5	5	20/20	10,0	7,2
Controle	1	1	0	0	2/20	7,56	8,3
CE <sub>50</sub> 2,54 mg L <sup>-1</sup> (2,10 – 3,08)							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 2 com a amostra tratada com zeólita sem ajuste do pH (pH 10)</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,04	0	0	0	0	0/20	9,38	8,7
2,08	0	0	0	0	0/20	9,66	8,7
4,17	3	2	2	2	9/20	10,0	8,7
8,35	5	5	5	5	20/20	9,85	8,9
Controle	0	0	0	0	0/20	7,58	8,6
CE <sub>50</sub> 4,32 mg L <sup>-1</sup> (3,70 – 5,04)							

Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>							
Teste 3 com a amostra tratada com zeólita sem ajuste do pH (pH 10)							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
1,04	0	0	0	0	0/20	8,23	8,6
2,08	1	0	0	0	1/20	9,06	8,6
4,17	0	0	2	3	5/20	9,29	8,1
8,35	5	5	5	5	20/20	9,83	8,9
Controle	0	0	0	0	0/20	7,89	9,0
CE <sub>50</sub> 4,79 mg L <sup>-1</sup> (4,12 – 5,57)							

APÊNDICE C - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* utilizando amostra bruta diluída com ajuste de pH

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 1 com a amostra bruta diluída com ajuste do pH 7,35</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
2,62	0	0	0	0	0/20	7,46	8,7
5,25	0	2	0	1	3/20	7,40	8,7
10,5	0	1	1	2	4/20	7,25	8,6
21	5	5	4	5	19/20	6,72	8,7
Controle	0	0	0	0	0/20	7,55	8,8
CE <sub>50</sub> 12,40 mg L <sup>-1</sup> (10,31 – 14,92)							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 2 com a amostra bruta diluída com ajuste do pH 7,32</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
2,62	0	0	0	0	0/20	7,61	9,0
5,25	1	1	0	0	2/20	7,48	9,0
10,5	2	0	0	0	2/20	7,31	8,4
21	5	4	3	5	17/20	7,12	8,4
Controle	0	0	0	0	0/20	7,46	8,9
CE <sub>50</sub> 15,20 mg L <sup>-1</sup> (13,78 – 16,76)							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 3 com a amostra bruta diluída com ajuste do pH 7,29</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
2,62	0	0	0	0	0/20	7,50	8,8
5,25	1	0	3	1	5/20	7,50	8,9
10,5	1	2	1	2	6/20	7,37	8,7
21	3	4	5	4	16/20	7,17	8,5
Controle	0	0	0	0	0/20	7,43	8,8
CE <sub>50</sub> 12,78 mg L <sup>-1</sup> (9,47 – 17,25)							

APÊNDICE D - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* utilizando amostra bruta diluída sem ajuste de pH

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 1 com a amostra bruta diluída sem ajuste (pH 5,0)</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
2,62	0	0	1	0	1/20	7,61	8,7
5,25	0	0	1	1	2/20	7,52	8,7
10,5	0	1	1	1	3/20	7,42	8,8
21	5	5	5	5	20/20	6,71	8,7
Controle	1	0	1	0	2/20	7,62	8,7
CE <sub>50</sub> 12,99 mg L <sup>-1</sup> (11,01 – 15,32)							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 2 com a amostra bruta diluída sem ajuste (pH 5,0)</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
2,62	0	0	0	0	0/20	7,51	9,1
5,25	0	0	0	2	2/20	7,31	8,8
10,5	1	0	3	2	6/20	7,15	8,5
21	5	5	5	5	20/20	6,61	8,8
Controle	0	0	0	0	0/20	7,46	8,9
CE <sub>50</sub> 11,25 mg L <sup>-1</sup> (9,49 – 13,33)							

<b>Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i></b>							
<b>Teste 3 com a amostra bruta diluída sem ajuste (pH 5,0)</b>							
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Imóveis				Total de imóveis (48h)	Parâmetros Físico- Químicos	
	Réplicas					pH	Oxigênio Dissolvido (OD)
2,62	0	0	0	0	0/20	7,52	9,0
5,25	1	0	1	2	4/20	7,25	8,1
10,5	2	2	2	4	10/20	7,20	8,3
21	5	5	5	5	20/20	6,52	8,5
Controle	0	0	0	0	0/20	7,54	8,9
CE <sub>50</sub> 9,13 mg L <sup>-1</sup> (7,48– 11,14)							

**ANEXOS**

ANEXO A - Propriedades físico-químicas da cinza de carvão (CM2) e sua respectiva zeólita (ZM2)

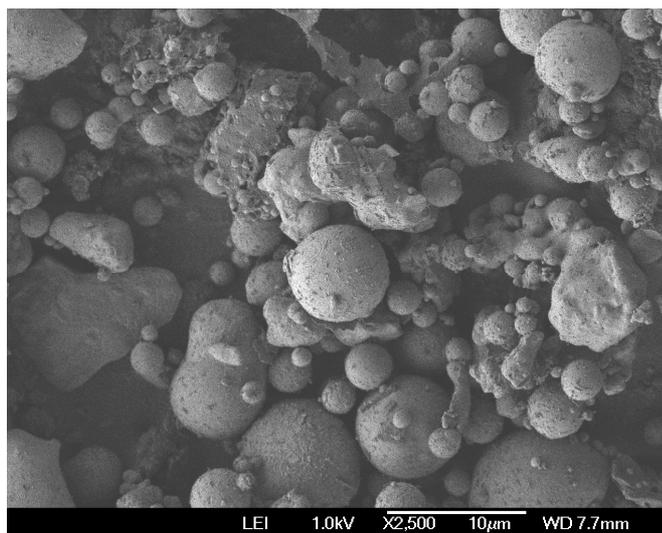
	CM2	ZM2
pH 1% de suspensão em água	8,11	10,07
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	279	-
Área Superficial Específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	-	69,3119
Massa específica ( $\text{g cm}^{-3}$ )	-	2,51
Densidade aparente ( $\text{g mL}^{-1}$ )	0,827	-

ANEXO B - Composição química dos elementos principais presentes na cinza de carvão (CM2) e sua respectiva zeólita (ZM2) determinada por Fluorescência de Raios-X

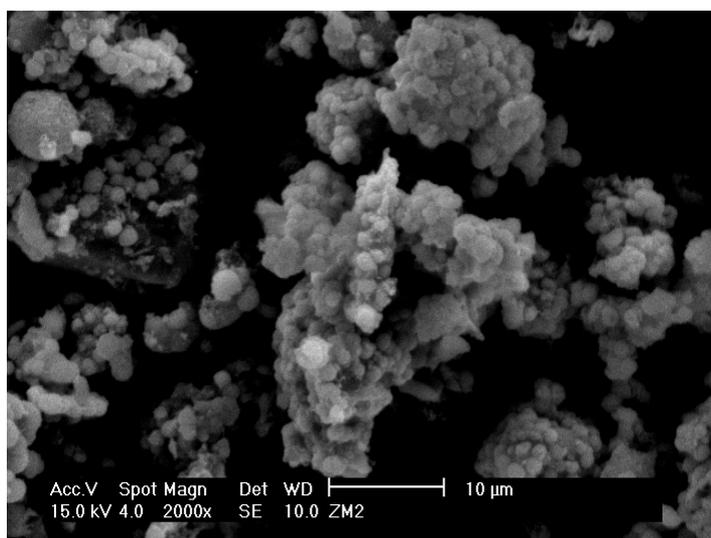
Óxidos	(% em massa)	
	CM2	ZM2
SiO <sub>2</sub>	42,4	40,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5	24,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,38	11,72
Na <sub>2</sub> O	1,18	10,87
CaO	1,09	5,03
K <sub>2</sub> O	2,82	2,31
TiO <sub>2</sub>	0,868	1,60
SO <sub>3</sub>	0,4	1,26
MgO	0,539	1,07
ZnO	0,181	0,30
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,178	-
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,42	1,68

ANEXO C - Caracterização morfológica da cinza de carvão (CM2) e zeólita de cinzas de carvão (ZM2) determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura

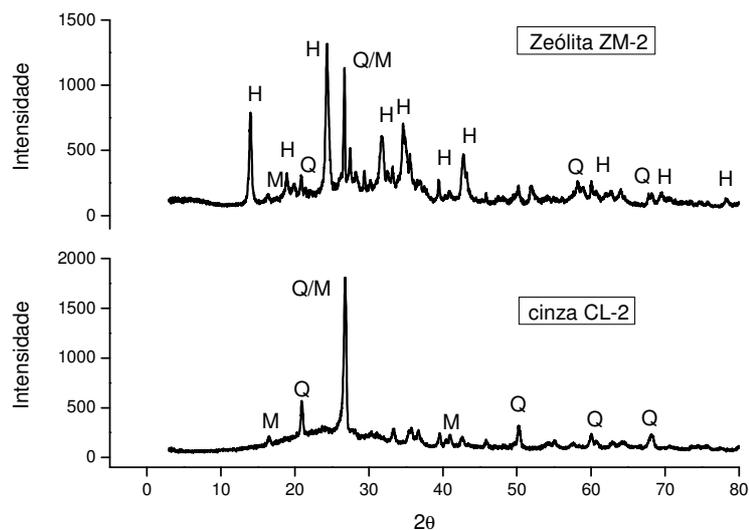
CM2



ZM2



ANEXO D - Composição mineralógica da cinza de carvão (CM2) e sua respectiva zeólita (ZM2) determinada por Difração de Raios-X: (a) difratogramas, Q=quartzo; M=mulita; H=Hidroxisodalita; (b) Padrão de difração JCPDS

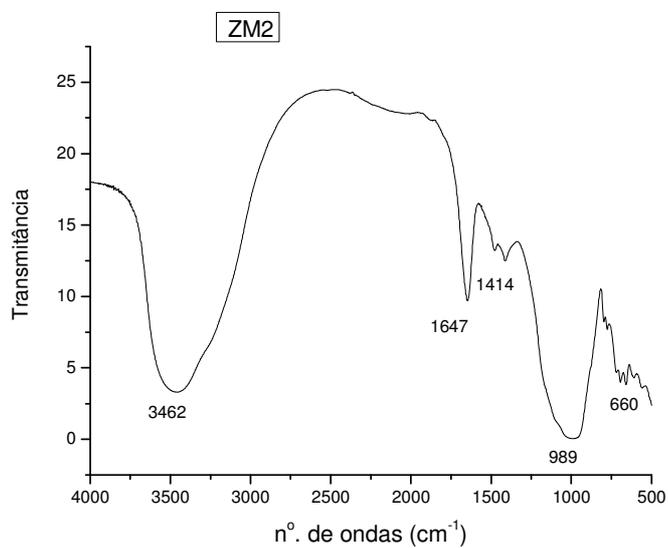
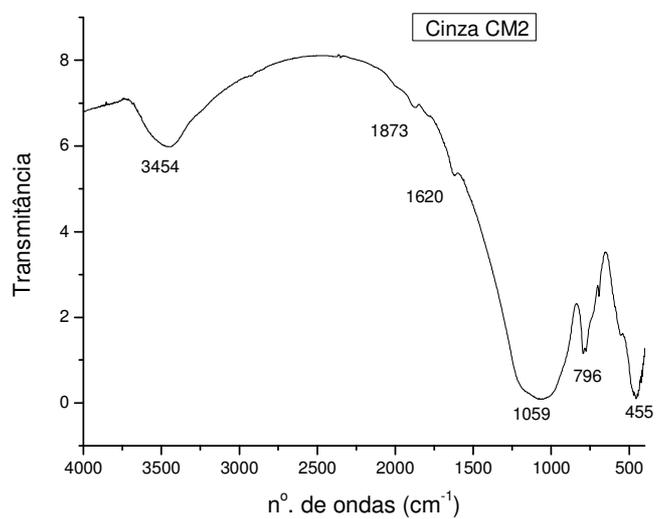


(a)

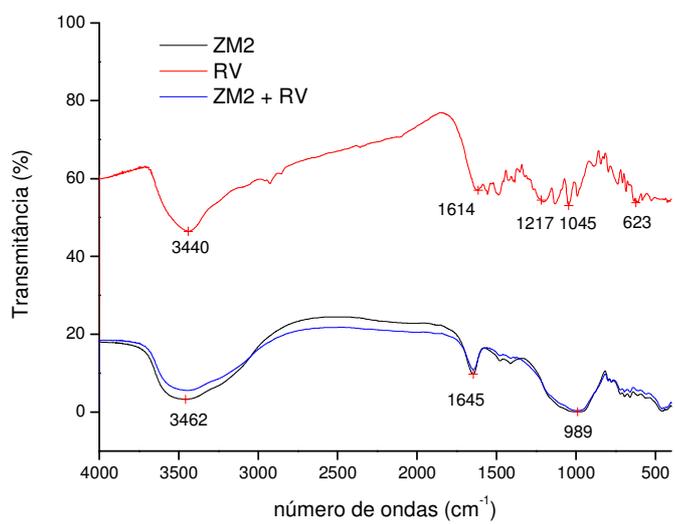
(b) Fases cristalinas identificadas e seus respectivos padrões de difração

Fases cristalinas	Padrão de difração	Fórmula química
Quartzo	001-0649	SiO <sub>2</sub>
Mulita	002-0430	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Hidroxisodalita	011-0401	Na <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)

ANEXO E - Espectros na região do infravermelho da cinza de carvão CM2 e da zeólita ZM2



ANEXO F - Espectros na região do infravermelho da zeólita ZM2, do corante RV e da zeólita saturada com corante



## ANEXO G - Atribuições das bandas do espectro Infravermelho para os materiais

	Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
<b>Cinza CM2</b>		
O-H	estiramento simétrico e assimétrico	3454
O-H	modo de vibração de estiramento	1873
H <sub>2</sub> O	modo de vibração de flexão	1620
→OTO→	estiramento assimétrico das ligações	1059
←OTO→	estiramento simétrico	796
T-O	deformação angular da sílica amorfa	455
<b>Zeólita ZM2</b>		
O-H	Presença de hidroxila na cavidade da sodalita	3462
H <sub>2</sub> O	Modo de vibração de flexão	1647
C-O	Estiramento assimétrico da calcita	1414
→OTO→	estiramento assimétrico das ligações da estrutura da zeólita hidroxisodalita	989
T-O	estiramento simétrico das ligações da estrutura da zeólita hidroxisodalita	660
<b>Corante RV</b>		
O-H	estiramento simétrico e assimétrico	3440
grupos SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e --N=N-	estiramento S=O e --N=N- e vibração do esqueleto aromático	623 a 1614

ANEXO H - Elementos presentes na cinza de carvão (CM2) e sua respectiva zeólita (ZM2) determinados por análise por ativação de nêutrons

Elemento ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CM2	ZM2
As	1627 $\pm$ 48	29 $\pm$ 5
Co	21,5 $\pm$ 2,9	16,5 $\pm$ 0,2
Fe	77194 $\pm$ 32407	46727 $\pm$ 819
La*	114 $\pm$ 1	82 $\pm$ 16
Mo*	672 $\pm$ 14	368 $\pm$ 84
Na	9862 $\pm$ 174	69382 $\pm$ 20299
Sb	20,5 $\pm$ 0,1	4,2 $\pm$ 0,5
Sc	32,8 $\pm$ 4,4	23,0 $\pm$ 0,1
Sm	33,6 $\pm$ 1,6	22,0 $\pm$ 5,4
Th	533 $\pm$ 81	383 $\pm$ 6
U	345 $\pm$ 1	225 $\pm$ 43
Zn	2318 $\pm$ 321	1468 $\pm$ 53

Média e desvio padrão de duas determinações  
 (\*) elementos que podem ser produtos de fissão

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM- Associação Brasileira de Indústria Química. Corantes e pigmentos. Disponível em [http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp). Acessado em 22/03/2010.

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

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

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

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

AKAR, S.T.; OZCAN, A.S.; AKAR, T.; OZCAN, A.; KAYNAK, Z. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-aste. ***Desalination***,v.249, p.757-761, 2009.

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

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

ALONSO, J.G.; MOLINA E.C.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F.; CARVALHO, G.M. Modificação química de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo por reação com ácido sulfúrico: estrutura e propriedades. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 27-32, 2005.

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

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica - <<http://www.aneel.gov.br>>. Acessado em 2/05/2010.

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

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

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

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

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

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

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

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

CAMPAGNA, A. F.; PASCHOAL, C. M. R. B.; MASUTTI, M. B. **Adição de EDTA ao meio de cultivo de *Daphnia similis* - Efeitos sobre sua longevidade e reprodução**. In: VII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia - V Reunião da SETAC Latino Americana, 2002, Vitória – ES.

CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P.; MOTHCO, A.J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DAS electrodes. **Appl. Catal, B**,v. 62, p. 193-200, 2006.

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

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

CHAPMAM, P.M. Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology. **Mar. Pollut. Bull.**,v. 44, p.7-15, 2002.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B. P.; GUHA, A. K.. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects**,v. 299, p.146-152, 2007.

CHERN, J.M; WU, C.Y.Desorption of dye from activated carbon beds: effect of temperature,pH and alcohol. **Water Res.**, v.35, p.4159-4165, 2001.

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.

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

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

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

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

DOMINGUES D.F.;BERTOLETTI, E. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, P.A. e BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima. 2006. 478 p.

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

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

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

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

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

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

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

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão para remoção de azul de metileno em água. ***Orbital***,v.1, p.49-63, 2009a.

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

FUNGARO, D. A.; 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.; 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.; GRACIANO, J. E. A. Adsorption of Zinc Ions from Water Using Zeolite/Iron Oxide Composites. ***Adsorpt. Sci. Technol.***, v. 10, p. 729 -740, 2007.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: ***Água – Fonte da Vida/ Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro***. Porto Alegre, RS: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, 2004, p. 129-143.

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

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

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

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Modelagem cinética da remoção de  $Cd^{2+}$  por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, v.25, n. 16, p. 9-13, 2008.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Ecl. Quím.**, v.34, p. 45-50, 2009.

FUNGARO, D. A.; REVA, J.; IZIDORO, J. C. Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isothermas de equilíbrio. **Tché Quím.**, v.6, p. 25-32, 2009b.

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

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

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

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

GUPTA, V.K; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. Environ. Manage.**, v. 90, p. 1-30, 2009.

GURSES, A.; YALCIN, M.; DOGAR, C. Removal of remazol red RB by using AL(III) as coagulant-floculant: Effect of some variables on settling velocity. **Water Air Soil Pollut.**, v. 146, p. 297-318, 2003.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environ. Sci. Technol.**, New York, v. 11, p. 714-719, 1977.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

JINDAROM C.; MEEYOO V.; KITIYANAN B.; RIRKSOMBOON T.; RANGSUNVIGIT P. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. **Chem. Eng. J.**, v. 133, p. 239-246, 2007.

KHAN, A. A.; SINGH, R.P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in  $H^+$ ,  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  forms. **Colloids Surf.**, v. 24, p. 33-42, 1987.

KAUR, S.; SINGH, V.  $TiO_2$  Mediated photocatalytic degradation studies of reactive red 198 by UV irradiation. **J. Hazar. Mater.**, p.203-236, 2007a.

KAUR, S.; SINGH, V. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using sensitized  $TiO_2$ . **Ultrason. Sonochem.**, v.14, p.531-537, 2007b.

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

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

KOLAY, P. K.; SINGH, D.N.; MURTI, M. V. R. Synthesis of zeolites from a lagoon ash. **Fuel**, v.80, p.739-745, 2001.

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

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

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

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

MAGDALENA, C.P.; CUNICO, P.; CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A. Remoção de Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão. In: 7<sup>o</sup> Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 25-27 julho, 2008, Campina Grande. **Proceedings...** Campina Grande: 1 CD-ROM.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N.Y. Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (reactive red 198) by using immobilized TiO<sub>2</sub> photoreactor: Bench scale study. **J. Hazar. Mater.**, v.B133, p. 133-118, 2006.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-productInternational. **Journal of Coal Geology**, v. 60, p.57-72, 2004.

POOLE, C.; PRIJATAMA, H.; RICE, N. M. Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes - a comparative study. **Miner. Eng.**, v.13, p.831-842, 2000.

PUSCEDDU, F.H. **Avaliação ecotoxicológica do fármaco Triclosan para invertebrados de água doce com ênfase em ensaios com sedimento marcado (“spiked sediment”)**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

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

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

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

RAYALU, S.S.; BANSIWAL, A.K.; MESHARAM S.U.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environmental conservation. *Catal.Surv.Asia.*, v. 10,p.74 – 88, 2006.

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

ROHDE, G.M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N.I.W. **Cinzas de carvão Fóssil no Brasil**: Aspectos técnicos e Ambientais. v.1, Porto Alegre: CIENTEC, 2006.

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

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

SÃO PAULO. **Resolução SMA Nº 3**. Secretaria do Meio Ambiente, de 22 de fevereiro de 2000. Dispõe sobre controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo.

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

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

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

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

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

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

SINGH, D.N.; KOLAY, P.K. Simulacion of ash – water interaction and its influence on ash characteristics. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v. 28, p.267-299, 2002.

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

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

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.

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

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

WU, C. H. Sonocatalytic degradation of C.I. reactive red 198 in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based systems. **React.Kinet.Catal.Lett.**, v. 92, p. 377-384, 2007.

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

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

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