

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**

FERNANDA PEDROSO GUTERRES

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR
DAS CINZAS LEVES DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE
CANDIOTÁ/RS**

**Bagé
2019**

FERNANDA PEDROSO GUTERRES

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR
DAS CINZAS LEVES DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE
CANDIOTA/RS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PPEng) da Universidade Federal do Pampa como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida.

**Bagé
2019**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

G983a Guterres, Fernanda Pedroso

Adsorção de azul de metileno por zeólita
sintetizada a partir das cinzas leves da gaseificação
do carvão mineral de Candiota/RS / Fernanda Pedroso
Guterres

119 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2019.

“Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida”.

1. Adsorção. 2. zeólitas. 3. cinzas de carvão.
4. azul de metileno. 5. tratamento de efluentes I.
título.

FERNANDA PEDROSO GUTERRES

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR
DAS CINZAS LEVES DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE
CANDIOTA/RS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PPEng) da Universidade Federal do Pampa como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Dissertação defendida e aprovada em 27 de agosto de 2019.


Banca examinadora:



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida (Orientador)
UNIPAMPA



Profª. Drª. Gabriela Silveira da Rosa
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcílio Machado Morais
UNIPAMPA



Prof. Dr. Lucas Meili

RESUMO

A indústria têxtil é considerada a mais poluidora dentre todos os setores industriais e o efluente gerado possui coloração visível como uma das características que compõem sua carga poluidora. Muitos métodos são utilizados para a remoção de corantes desses efluentes, sendo a adsorção o que oferece as melhores perspectivas de remoção. Os adsorventes utilizados são partículas sólidas porosas com redes de poros interligadas que forneçam uma grande área específica e que possibilitem a adsorção em um curto período de tempo. Resíduos industriais e agrícolas vêm sendo utilizados como adsorventes alternativos, como cinzas de carvão, argilas, casca de arroz, zeólitas de cinzas leves, entre outros materiais. As cinzas de carvão possuem um alto potencial de utilização como matéria-prima para a síntese de zeólitas, já que são constituídas majoritariamente por Si e Al. As zeólitas são um dos materiais mais utilizados como adsorventes em processos de adsorção. Zeólitas são minerais que possuem uma estrutura composta por canais e cavidades uniformes, o que proporciona uma transferência de massa seletiva quanto ao tamanho e à forma do adsorvato. Nesse sentido, foram escritos três artigos. O primeiro objetivou sintetizar uma zeólita utilizando as cinzas de carvão e uma fonte de alumínio como matérias-primas. O segundo artigo teve como propósito estudar a adsorção de azul de metileno pelo material zeolítico sintetizado somente utilizando as cinzas como matéria-prima. E por fim, o terceiro artigo teve como objetivo estudar a síntese de zeólitas sem adição de fonte de alumínio variando fatores da etapa de fusão alcalina da síntese, bem como realizar o estudo da adsorção de azul de metileno pelos materiais zeolíticos formados. No primeiro artigo, a zeólita sintetizada foi do tipo sodalita, com rendimento mássico de síntese de 44,6% e com características físicas dentro da faixa da literatura. No segundo artigo o rendimento mássico do processo de síntese foi de 29,1% e a capacidade de adsorção experimental de azul de metileno pelo material sintetizado foi de 36,03 mg g⁻¹. O terceiro artigo revelou que a razão NaOH/cinzas é o fator da fusão alcalina que mais influencia a síntese. A estrutura formada foi a da zeólita Na-X. Os estudos de adsorção revelaram que a convecção é o mecanismo que governa a transferência de massa global do processo. Além disso a capacidade de adsorção experimental de azul de metileno variou de 41,24 a 86,93 mg g⁻¹.

Palavras chave: Adsorção. Cinzas de carvão. Zeólita. Na-X. Fusão alcalina. DRX.

ABSTRACT

The textile industry is considered the most polluting among all industrial sectors and the effluent generated has visible coloration as one of the characteristics that make up its pollution load. Many methods are used to remove dyes from these effluents, with adsorption offering the best prospects for removal. The adsorbents used are porous solid particles with interconnected pore networks that provide a large specific area and allow adsorption in a short period of time. Industrial and agricultural waste has been used as alternative adsorbents, such as coal ash, clays, rice husk, fly ash zeolites, among other materials. Coal ash has a high potential for use as a raw material for the synthesis of zeolites, as they are mainly made of Si and Al. Zeolites are one of the most widely used materials as adsorbents in adsorption processes. Zeolites are minerals that have a structure consisting of channels and uniform cavities, which provides selective mass transfer for the size and shape of the adsorbate. That way, three articles were written. The purpose of the first article was to synthesize a zeolite using coal ashes and an aluminum source as raw materials. The second article was intended to study the adsorption of methylene blue by the synthesized zeolitic material using only the ash as raw material. Finally, the purpose of the third article was study the synthesis of zeolites without the addition of aluminum source by varying factors of the alkaline melting stage of the synthesis, as well as to study the adsorption of methylene blue by the zeolitic materials formed. In the first article, the synthesized zeolite was of sodalite type, with synthesis mass yield of 44.6% and physical characteristics within the literature range. In the second article the mass yield of the synthesis process was 29.1% and the experimental adsorption capacity of methylene blue by the synthesized material was 36.03 mg g⁻¹. The third article revealed that the NaOH/ash ratio is the alkaline melting factor that have the most influence synthesis. The structure formed was the zeolite Na-X. Adsorption studies have revealed that convection is the mechanism that governs the process overall mass transfer. In addition, the experimental adsorption capacity of methylene blue ranged from 41.24 to 86.93 mg g⁻¹.

Key words: Adsorption. Coal ashes. Zeolites. Na-X. Alkaline melting. XRD.

LISTA DE SIGLAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

BET	<i>Brunauer, Emmet e Teller</i>
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
LEC	Laboratório de Energia e Carboquímica
<i>M</i>	Cátion
PPEng	Programa de Pós-Graduação em Engenharia
SBU	<i>Second Building Unit</i>
UNIPAMPA	Universidade Federal do Pampa
<i>v</i>	Valência do cátion
<i>w</i>	Número de moléculas de água
<i>x</i>	Número total de tetraedros
<i>y</i>	Número total de tetraedros

NOMENCLATURA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Símbolo	Variável	Dimensão
C	Constante do modelo de difusão intrapartícula	$[M M^{-1}]$
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio	$[M L^{-3}]$
k_1	Constante de velocidade de pseudo primeira ordem	$[T^{-1}]$
k_2	Constante de velocidade de pseudo segunda ordem	$[M M^{-1} T^{-1}]$
k_{dif}	Coeficiente de difusão intrapartícula	$[M M^{-1} T^{-0,5}]$
k_F	Constante da isoterma de Freundlich	$[(M M^{-1}) (L M^{-1})^n]$
k_L	Constante da isoterma de Langmuir	$[L^3 M^{-1}]$
k_{RP}	Constante da isoterma de Redlich-Peterson	$[L^3 M^{-1}]$
k_S	Constante da isoterma de Sips	$[(M L^{-3})^{-1/n_S}]$
n	Constante da isoterma de Freundlich	$[-]$
n_S	Constante da isoterma de Sips	$[-]$
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	$[M M^{-1}]$
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção	$[M M^{-1}]$
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	$[M M^{-1}]$
t	Tempo	$[T]$
α_{RP}	Constante da isoterma de Redlich-Peterson	$[L^3 M^{-1}]$
β_{RP}	Constante da isoterma de Redlich-Peterson	$[-]$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivos específicos.....	13
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	Indústria têxtil e corantes têxteis.....	15
3.2	Adsorção	18
3.2.1	Isotermas de adsorção.....	20
3.2.2	Cinética de adsorção.....	25
3.2.3	Materiais adsorventes	29
3.3	Zeólitas	31
3.3.1	Definição e estrutura	31
3.3.2	Tipos e classificação.....	34
3.3.3	Síntese.....	38
3.3.4	Aplicações.....	43
4	ARTIGOS	46
4.1	Artigo 1	46
4.2	Artigo 2	62
4.3	Artigo 3	73
5	DISCUSSÃO	95
6	CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS.....	100

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é considerada a mais poluidora dentre todos os setores industriais devido ao volume e à composição do efluente gerado. São águas residuais com elevadas demanda química e biológica de oxigênio, altos teores de sólidos suspensos e possuem coloração visível (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; VANDEVIVERE *et al.*, 1998; O'NEILL *et al.*, 1999; KUNZ *et al.*, 2002; AKSU, 2005; LIU *et al.*, 2012). Cerca de 1 a 15% dos corantes são perdidos no efluente durante a etapa de tingimento (NIGAM *et al.*, 1996; GALINDO *et al.*, 2001; SAUER *et al.*, 2002; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005).

Muitos métodos físicos e químicos são utilizados para a remoção de corantes de águas residuais, como adsorção, precipitação, filtração, ozonização, troca iônica, osmose reversa, coagulação, oxidação, entre outros. Dentre todos os métodos, o processo de adsorção é o que oferece as melhores perspectivas de remoção (NAWAR; DOMA, 1989; NIGAM *et al.*, 1996; ANNADURAI *et al.*, 2002; AKSU, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A adsorção é um processo de separação superficial entre uma fase fluida e uma fase sólida (adsorvente), no qual determinados componentes presentes na fase fluida (líquida ou gasosa), chamados de adsorvatos, são transferidos para a superfície do sólido adsorvente. A maioria dos materiais adsorventes são altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros das partículas (MCCABE *et al.*, 1993; SILVA, 2005; SEADER; HENLEY, 2006).

Um material adsorvente deve possuir uma elevada área específica, alta seletividade para permitir separações efetivas e alta capacidade de adsorção para minimizar a quantidade de material empregada. São utilizadas partículas sólidas porosas com redes de poros interligadas que fornecem uma grande área específica ao material e que possibilitam uma adsorção rápida e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo (MALL *et al.*, 2006; SEADER; HENLEY, 2006).

Os quatro materiais adsorventes mais utilizados são o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada (SEADER; HENLEY, 2006). Na busca por materiais adsorventes alternativos que possuam um custo de obtenção menor do que os materiais convencionais, resíduos industriais e agrícolas vêm sendo utilizados, como cinzas de carvão, argilas, resíduos de algodão, casca de arroz, zeólitas de cinzas leves, entre diversos outros materiais. As cinzas de carvão são um material com

elevado potencial para adsorção, tanto sem tratamento, quanto usadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas, já que possuem Si e Al como compostos majoritários em sua composição (CHATTERJEE *et al.*, 2007; GUTERRES *et al.*, 2017).

Zeólitas são minerais que possuem estruturas cristalinas bem definidas, microporosas e hidratadas. Sua estrutura é composta por tetraedros do tipo TO_4 , sendo os aluminossilicatos as zeólitas mais comuns. Tais tetraedros são ligados de modo a formar uma estrutura que contém canais e cavidades uniformes, resultando em uma porosidade de dimensões regulares. Essa característica proporciona uma transferência de massa seletiva quanto ao tamanho e à forma do adsorvato (LUZ, 1995; GIANNETO *et al.*, 2000; AGUIAR *et al.*, 2002; PAYRA; DUTTA, 2003; SHINZATO, 2007; SIMÕES *et al.*, 2011).

A síntese convencional de zeólitas se dá pelo tratamento hidrotérmico de soluções de compostos de Si e Al (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001). As cinzas de carvão contêm Si e Al em sua composição e podem ser utilizadas como fonte alternativa na síntese de zeólitas (FUNGARO; SILVA, 2002). Um método mais eficaz de síntese é utilizar a fusão alcalina das cinzas como etapa adicional antes da reação hidrotérmica. Esta etapa, que consiste na fusão de uma mistura das cinzas e NaOH, tem por objetivo converter as fases cristalinas de Si e Al das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis e mais reativos (SHIGEMOTO *et al.*, 1993; IZIDORO *et al.*, 2013).

A utilização das cinzas de carvão mineral como matéria-prima para síntese de zeólitas contribui para a redução dos danos ambientais do descarte deste resíduo que é abundante e geralmente descartado. Além disso, proporciona um fim nobre para as cinzas, transformando-as em um produto com valor agregado e utilizado em diversos setores da indústria química. Em vista disso, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão e sua aplicação em processos de adsorção do corante azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar a síntese de zeólitas utilizando as cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS como matéria-prima com e sem a utilização de fontes de alumínio e o estudo da adsorção de azul de metileno pelos materiais sintetizados.

2.1.1 Artigo 1 (Artigo na formatação exigida pela revista *Advances In Applied Ceramics*)

Sintetizar e caracterizar uma zeólita utilizando as cinzas leves do processo de gaseificação do carvão de Candiota/RS e aluminato de sódio como matérias-primas, a partir do tratamento hidrotérmico destas cinzas.

2.1.2 Artigo 2 (Artigo publicado na Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega URCAMP)

Sintetizar uma zeólita utilizando as cinzas leves do processo de gaseificação do carvão de Candiota/RS e avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

2.1.3 Artigo 3 (Artigo na formatação exigida pela Revista *Eclética Química*)

Realizar um delineamento experimental variando os fatores da fusão alcalina para sintetizar estruturas zeolíticas e realizar um estudo de cinética e isoterma de adsorção de azul de metileno pelos materiais zeolíticos sintetizados através do ajuste de modelos cinéticos e de isotermas.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Artigo 1 (Artigo na formatação exigida pela revista *Advances In Applied Ceramics*)

Caracterizar as partículas de cinzas leves e a zeólita sintetizada quanto:

- a) diâmetro médio;
- b) massa específica real e aparente;
- c) área específica;
- d) fases cristalinas, e
- e) morfologia.

2.2.2 Artigo 2 (Artigo publicado na Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega URCAMP)

Estudar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção através do ajuste de modelos cinéticos e de isotermas. Os modelos de cinética ajustados foram os de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Os modelos de isotermas ajustados foram os de Freundlich, Langmuir e Sips.

2.2.3 Artigo 3 (Artigo na formatação exigida pela Revista *Eclética Química*)

- a) caracterizar as partículas de cinzas leves quanto sua composição química, fases cristalinas e diâmetro médio;
- b) realizar um delineamento experimental com as variáveis tempo, temperatura e razão NaOH/cinzas da etapa de fusão alcalina, caracterizar os materiais quanto ao seu diâmetro médio e avaliar em quais experimentos foram formadas estruturas zeolíticas;
- c) realizar estudo de cinética de adsorção de azul de metileno pelos materiais zeolíticos formados através do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula;

- d) realizar estudo de isothermas de adsorção de azul de metileno pelos materiais zeolíticos formados através do ajuste dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, e
- e) comparar as capacidades de adsorção experimentais obtidas com valores encontrados na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Indústria têxtil e corantes têxteis

A indústria têxtil é um dos mercados de consumo de produtos químicos mais significativos e é considerada a mais poluidora dentre todos os setores industriais, devido tanto ao volume de efluente gerado, quanto a sua composição (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; VANDEVIVERE *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 2012).

Pode-se definir poluição como sendo qualquer alteração física, química ou biológica devido à presença, lançamento ou liberação nas águas, ar ou solo, de toda e qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade, quantidade, concentração ou características em desacordo com os padrões ambientais, que causem modificações no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio, causando alterações ecológicas na relação entre seres vivos que prejudique direta ou indiretamente a vida ou o bem estar do ser humano (AGUIAR *et al.*, 2002; NASS, 2002; FELLEBERG, 2003; DERISIO, 2017).

Segundo Alcântara e Daltin (1996), o processamento têxtil envolve quatro etapas, conforme pode ser observado no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 – Etapas do processamento têxtil

Obtenção das fibras têxteis	Naturais (lã, seda, algodão, linho), artificiais (viscose, acetato) ou sintéticas (poliamida, poliéster, acrílico).
Fiação	Produção de fios a partir das fibras naturais ou sintéticas.
Tecelagem	Consiste no entrelaçamento de dois sistemas de fios para formação da trama (tecido).
Beneficiamento	Beneficiamento primário: preparação do tecido para as etapas seguintes.
	Tingimento: aplicação de corantes aos tecidos.
	Estamparia: impressão de desenhos coloridos aos tecidos.
	Acabamento final: aplicação de resinas para aumentar o brilho e a resistência, evitar ataques microbiológicos, conferir estabilidade e impermeabilização.

Fonte: Alcântara; Daltin (1996); Gorini; Siqueira (1998); Yamane (2008)

Para uma única operação de tingimento são necessárias diversas operações químicas de processo úmido, além de utilizar um número elevado de corantes, o que resulta em efluentes cuja carga poluidora surge não somente dos corantes residuários, mas também de remoção de impurezas das matérias-primas e dos reagentes utilizados no processo (CORREIA *et al.*, 1994; O'NEILL *et al.*, 1999). Os efluentes da indústria têxtil são águas residuais com elevada demanda química e biológica de oxigênio, altos teores de sólidos suspensos e possuem coloração visível devido aos corantes que não se fixaram na fibra têxtil durante a etapa de tingimento (O'NEILL *et al.*, 1999; KUNZ *et al.*, 2002; AKSU, 2005). Estima-se que cerca de 1 a 15% dos corantes são perdidos no efluente durante a etapa de tingimento (NIGAM *et al.*, 1996; GALINDO *et al.*, 2001; SAUER *et al.*, 2002; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005).

Ainda que em pequenas concentrações, a presença de corantes e de outras substâncias químicas em corpos d'água pode causar bioconcentração, além de interferir na penetração da luz solar nos corpos d'água, alterando ciclos biológicos, como a fotossíntese (BOE, 1993; GUARATINI; ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002). A alta solubilidade em água, estabilidade, solidez e resistência desses corantes à degradação dificultam sua remoção das águas residuais têxteis, o que leva, na maioria dos casos, à liberação dos efluentes ao meio ambiente ainda coloridos (MICHELSEN *et al.*, 1993; ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; O'NEILL *et al.*, 1999). Alguns tipos de corantes possuem propriedades xenobióticas, além de influência mutagênica e carcinogênica em seres humanos (CHUNG; CERNIGLIA, 1992; BROWN; DE VITO, 1993; HOUK, 1992; KUNZ *et al.*, 2002; BHATTACHARYA; SHARMA, 2005; PARIDA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012).

Os corantes são moléculas com uma complexa estrutura aromática que absorvem luz visível e são capazes de se fixar entre as fibras dos tecidos (VANDEVIVERE *et al.*, 1998; PARIDA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012). Uma das classificações mais utilizadas dos corantes é de acordo com o método de fixação à fibra têxtil, conforme está exposto no Quadro 3.2.

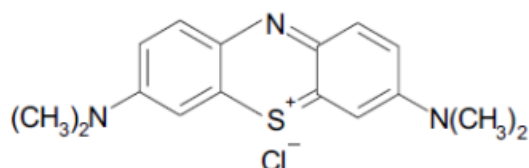
Quadro 3.2 – Classificação dos corantes quanto ao método de fixação à fibra têxtil

Tipo	Descrição	Exemplo
Corantes reativos	Contém um grupo eletrofílico reativo que forma ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e com os grupos amino das poliamidas.	Azul de metileno, Azul Marinho Drimarene X-GN 150
Corantes diretos	Se liga às fibras de celulose através de interações de <i>van der Waals</i> .	Vermelho do congo
Corantes azoicos	São sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.	Amarelo metanil
Corantes ácidos	Se liga às fibras através de troca iônica envolvendo os elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas.	Violeta, Alaranjado II
Corantes à cuba	São fixados à fibra através de uma reação de redução, que os torna solúveis.	Azul índigo
Corantes de enxofre	Se fixam à fibra formando pontes de polissulfeto.	Preto sulfuroso
Corantes dispersivos	São aplicados nas fibras através de suspensão com partículas de 1 a 4 μm .	Vermelho de lonamina
Corantes pré-metalizados	Há a formação de complexos com íons metálicos, os quais interagem com elétrons livres dos grupos funcionais das fibras.	(VII) cromo/corante 1:1

Fonte: Yoshida *et al.* (1993); Esteves; Amorim (1999); Guaratini; Zanoni (2000); Araujo *et al.* (2006); Sleiman *et al.* (2007)

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico, de massa molecular de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, utilizado como composto modelo para remoção e avaliação da capacidade de adsorção de corantes e de contaminantes orgânicos de soluções aquosas, devido à sua forte adsorção em sólidos (POTGIETER, 1991; LONGHINOTTI *et al.*, 1996; HAMEED *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Estrutura molecular do corante azul de metileno



Fonte: Bhattacharya; Sharma (2005)

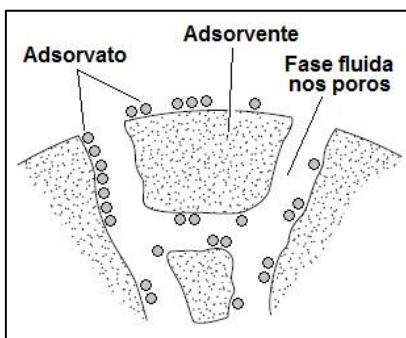
Embora não seja considerado fortemente perigoso e não tão tóxico quanto os metais pesados, o azul de metileno pode causar efeitos prejudiciais à saúde. Se ingerido, pode causar irritação no trato intestinal e causar náuseas, vômitos e diarreia; se inalado pode causar dispneia, taquicardia, cianose, metemoglobinemia e convulsões, além de necrose da pele, queimadura e lesões permanentes nos olhos (BHATTACHARYA; SHARMA, 2005; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005; HAMEED *et al.*, 2007; SHENG *et al.*, 2009; PARIDA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Além disso, esse corante é bastante resistente à decomposição por tratamentos biológicos, físicos e químicos (SHENG *et al.*, 2009).

Muitos métodos físicos e químicos são utilizados para a remoção de corantes de águas residuais, como adsorção, precipitação, filtração, ozonização, troca iônica, osmose reversa, coagulação, oxidação, entre outros. Dentre todos os métodos, o processo de adsorção é o que oferece as melhores perspectivas de remoção (NAWAR; DOMA, 1989; NIGAM *et al.*, 1996; ANNADURAI *et al.*, 2002; AKSU, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

3.2 Adsorção

A adsorção é um processo de separação físico-químico que acontece na interface entre uma fase fluida e uma fase sólida, no qual determinados componentes presentes na fase fluida (líquida ou gasosa), chamados de adsorvatos, são transferidos para a superfície de um sólido, chamado de adsorvente. A maioria dos materiais adsorventes são altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em locais específicos no interior da partícula. Uma ilustração do processo de adsorção pode ser observada na Figura 3.2 (MCCABE *et al.*, 1993; SILVA, 2005; SEADER; HENLEY, 2006).

Figura 3.2 – Ilustração do processo de adsorção



Fonte: Seader e Henley (2006) (adaptado)

A separação ocorre, porque diferenças no peso molecular, na forma ou na polaridade fazem com que algumas moléculas sejam retidas mais fortemente na superfície do que outras (MCCABE *et al.*, 1993). A força motriz desse processo é a diferença de concentração do adsorvato no fluido e na superfície do adsorvente. Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície, a eficiência de adsorção aumenta quanto maior for a área de superfície disponível. Por isso são utilizadas partículas sólidas porosas, com poros interligados, que fornecem uma grande área de superfície para a adsorção (RUTHVEN, 1984; BORBA, 2006; SEADER; HENLEY, 2006).

Para soluções diluídas, o tratamento é semelhante ao da adsorção gasosa, a qual pode ser entendida a partir de duas perspectivas distintas. Na primeira, a adsorção é confinada a uma monocamada próxima da superfície e o mecanismo é semelhante à quimissorção de gases, que surge sob a suposição de que as interações soluto-sólido decaem muito rapidamente com a distância. No entanto, ao contrário da quimissorção de gases, o calor de adsorção da solução é geralmente pequeno, comparável à calores de solução e não a energias de ligações químicas. Na segunda perspectiva considera-se que uma camada ou região com um campo de forças que atrai e aprisiona as moléculas do adsorvato persiste ao longo de vários diâmetros moleculares, devido a um potencial de interação que decai mais lentamente com a distância. O mecanismo é parecido com a fisissorção de vapores, o qual pode ser mono ou multicamada (ADAMSON; GAST, 1997; DĄBROWSKI, 2001).

A fisissorção, ou adsorção física, acontece quando as forças atrativas intermoleculares entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato são maiores do que aquelas entre o adsorvato e o fluido. Essas forças, do tipo *van der Waals*, são semelhantes em natureza às de processos de condensação, são de longo alcance, porém fracas. A fisissorção ocorre rapidamente, é reversível e pode ser mono ou multicamada. É um processo exotérmico, com energia liberada da mesma ordem de grandeza que entalpias de condensação, na faixa de 20 kJ mol^{-1} , não suficiente para romper ligações, de modo que as moléculas adsorvidas mantêm sua identidade (RUTHVEN, 1984; ADAMSON; GAST, 1997; SEADER; HENLEY, 2006; ATKINS e PAULA, 2008).

Na quimissorção, ou adsorção química, o adsorvato adere à superfície do adsorvente formando ligações químicas, geralmente covalentes, com interações e energia envolvida muito maiores do que na adsorção física. Ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons do adsorvato com a superfície, havendo a formação de

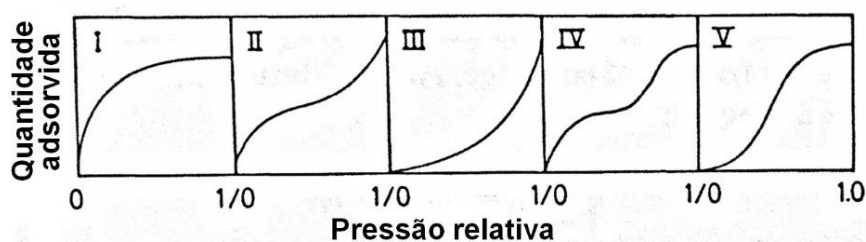
um composto químico de superfície ou de um complexo de adsorção. É limitada à monocamada, ocorrendo somente em temperaturas superiores a 200°C, é lenta e irreversível. É um processo exotérmico, no qual o calor de adsorção é maior do que o calor de vaporização, na faixa de 200 kJ mol⁻¹, energia que pode ocasionar a decomposição das moléculas quimicamente adsorvidas (RUTHVEN, 1984; ALMEIDA, 2005; SILVA, 2005; BORBA, 2006; SEADER; HENLEY, 2006; ATKINS; PAULA, 2008).

3.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam a distribuição do adsorvato entre a solução e a superfície do adsorvente no equilíbrio, expressa em termos de (1) concentração, se o fluido é um líquido, ou em pressão parcial, se o fluido é um gás e (2) carga/concentração de soluto no adsorvente, expressa em quantidade de adsorvato por quantidade de adsorvente, também chamada de capacidade de adsorção (DĄBROWSKI, 2001; SEADER; HENLEY, 2006). Através do formato das isotermas de adsorção é possível a determinação do mecanismo de adsorção, além de obter informações sobre a natureza física tanto do soluto quando do adsorvente (GILES *et al.*, 1960).

Existem duas classificações para os tipos de isotermas, uma que classifica as isotermas de adsorção gasosa, descrita por Brunauer *et al.* (1940), e outra que classifica as isotermas para adsorção líquida, apresentada por Giles *et al.* (1960). Na Figura 3.3 pode-se observar os tipos de isotermas para adsorção gasosa, as quais são divididas em cinco tipos, e no Quadro 3.3, as características de cada um dos tipos.

Figura 3.3 – Tipos de isotermas de adsorção gasosa



Fonte: Ruthven (1984) (adaptado)

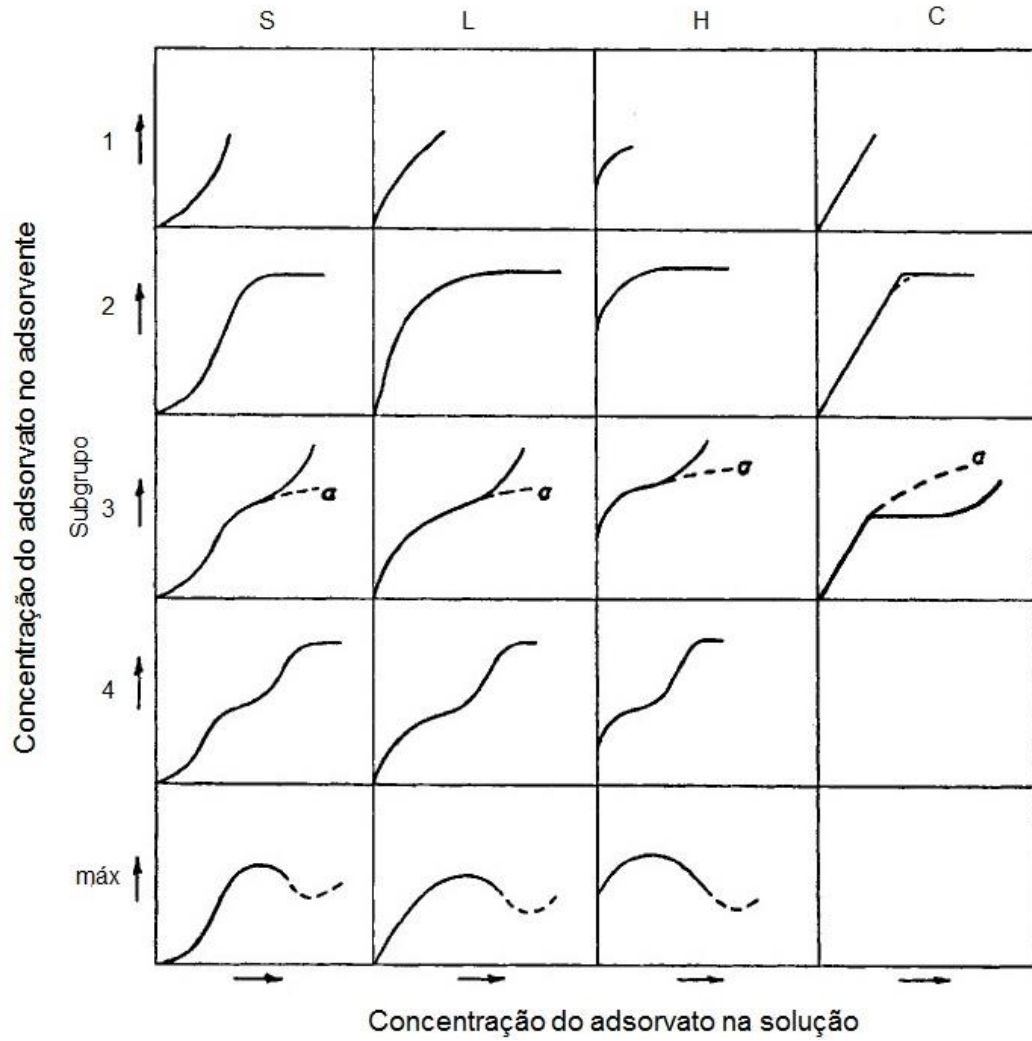
Quadro 3.3 – Características dos tipos de isotermas para adsorção gasosa

Tipo de isoterma	Características
Tipo I	<ul style="list-style-type: none"> - côncava e desejável; - adsorção unimolecular; - caracterizada por um limite máximo na quantidade adsorvida; - descreve adsorção de gases a temperaturas superiores a temperatura crítica, e - forte adsorção.
Tipo II	<ul style="list-style-type: none"> - côncava e desejável; - adsorção multimolecular; - tipo BET; - descreve adsorção de gases a temperaturas inferiores a temperatura crítica e a pressões inferiores, porém próximas da pressão de saturação; - calor de adsorção para a primeira camada é maior do que para as camadas seguintes, e - forte adsorção.
Tipo III	<ul style="list-style-type: none"> - convexa e indesejável; - adsorção multimolecular; - tipo BET; - baixa extensão de adsorção, exceto em altas pressões, e - calor de adsorção para a primeira camada é menor do que para as camadas seguintes.
Tipos IV e V	<ul style="list-style-type: none"> - adsorção multimolecular; - número de camadas é restrito pelo tamanho dos poros; - ocorre condensação capilar, e - pode ocorrer histerese devido a ocorrência simultânea de adsorção multimolecular e condensação capilar.

Fonte: Brunauer *et al.* (1940); Seader; Henley (2006)

Na Figura 3.4 estão expostos os tipos de isotermas para adsorção em solução, as quais são divididas em quatro classes (S, L, H e C) e cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e máx) e no Quadro 3.4 as características de cada classe.

Figura 3.4 – Tipos de isotermas de adsorção em solução



Fonte: Giles *et al.* (1960) (adaptado)

Quadro 3.4 – Características dos tipos de isotermas para adsorção em solução

Tipo de isoterma	Características
Tipo S	- quanto mais soluto é adsorvido na superfície, mais fácil será a fixação de quantidades adicionais, e - adsorção é cooperativa, o que significa que há uma interação/associação entre moléculas adsorvidas.
Tipo L	- quanto mais soluto é adsorvido na superfície há menos chances de que quantidades adicionais de adsorvato encontrem um sítio ativo livre; - para adsorção de quantidade adicional, a concentração da solução deve ser aumentada, e - a afinidade entre adsorvato e adsorvente é relativamente alta.
Tipo H	- caso especial do tipo L, e - a afinidade entre adsorvato e adsorvente é alta.
Tipo C	- a disponibilidade de sítios ativos de adsorção permanece constante em todas as concentrações, e - é caracterizado por uma constante de partição do adsorvato entre solução e adsorvente até adsorção máxima possível, onde ocorre uma mudança abrupta para um platô horizontal.

Fonte: Giles *et al.* (1960); Giles e Smith (1974)

Existem diversos modelos de equações de isotermas. No Quadro 3.5 estão expostos os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, descritos pelas Equações 3.1 a 3.4, respectivamente, nas quais q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) é capacidade máxima de adsorção, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de adsorvato no fluido no equilíbrio, k_L (L mg^{-1}) é uma constante da isoterma de Langmuir, k_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^n$) e n são constantes da isoterma de Freundlich, k_S ($(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$) e n_S são constantes da isoterma de Sips e k_{RP} (L g^{-1}), α_{RP} e β_{RP} são constantes da isoterma de Redlich-Peterson.

Quadro 3.5 – Modelos de isotermas de adsorção

Modelo	Equação	Número
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + (k_L \cdot C_e)}$	3.1
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^n$	3.2
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot (k_S \cdot C_e)^{n_S}}{1 + (k_S \cdot C_e)^{n_S}}$	3.3
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + (\alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}})}$	3.4

Fonte: Freundlich (1907); Langmuir (1918); Sips (1948); Redlich; Peterson (1959)

A isoterma de Langmuir, descrita pela Equação 3.1, descreve a adsorção na interface sólido/gás e segue uma série de suposições, dentre elas (1) todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes e a energia de adsorção é igual para todas as moléculas adsorvidas; (2) a superfície é uniforme; (3) a adsorção ocorre em locais homogêneos dentro do adsorvente; (4) uma molécula de adsorvato se liga a um sítio independentemente dos demais, não havendo interação entre moléculas vizinhas; (5) as forças intermoleculares diminuem rapidamente com a distância, portanto a adsorção é em monocamada; (6) uma vez que um sítio do adsorvente é ocupado, não ocorre mais adsorção nesse local, e (7) o adsorvente tem um número finito de sítios, portanto quando todos os sítios são ocupados, há um valor de saturação ($q_{máx}$), além do qual nenhuma adsorção adicional pode ocorrer. A constante k_L do modelo de Langmuir é a constante de equilíbrio de adsorção e está relacionada com a energia da ligação no processo. É um modelo termodinamicamente consistente e em baixas concentrações se reduz à Lei de Henry (LANGMUIR, 1918; RUTHVEN, 1984; EASTOE; DALTON, 2000; ALLEN *et al.*, 2003; MALL *et al.*, 2006; CHATTERJEE *et al.*, 2007; DIZGE *et al.*, 2008; CARVALHO *et al.*, 2010);.

O modelo de Freundlich, descrito pela Equação 3.2, se originou como uma equação empírica, porém pode ser derivado teoricamente por um modelo que considera que a entalpia de adsorção varia exponencialmente com a cobertura da superfície. Descreve o equilíbrio de adsorção assumindo superfícies heterogêneas com uma distribuição não-uniforme de calores de adsorção, portanto não é restrito à adsorção em monocamada. A relação entre a quantidade de soluto adsorvido em uma dada massa de adsorvente e a concentração do soluto na solução não é constante em diferentes concentrações de solução. Assume que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta, a concentração de adsorvato na superfície também aumenta, portanto teoricamente uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer. Concorda com o modelo de Langmuir em concentrações moderadas, porém é mais preciso para uma ampla variedade de sistemas heterogêneos. Não condiz com a Lei de Henry em baixa cobertura de superfície. A constante k_F é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente, quanto maior seu valor, maior é a capacidade de adsorção. O parâmetro n é o fator de heterogeneidade da superfície, que varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de zero, mais heterogênea é a superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1907; MCKAY, 1995; EASTOE; DALTON, 2000;

ANNADURAI *et al.*, 2002; ALLEN *et al.*, 2003; MALL *et al.*, 2006; CHATTERJEE *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2010).

A isoterma de Sips, descrita pela Equação 3.3, foi desenvolvida a fim de descrever o equilíbrio de adsorção em catalisadores que possuem a superfície ativa constituída por um conjunto de sítios ativos, cada um dos quais é caracterizado por uma energia de adsorção distinta. Também chamado de modelo Langmuir-Freundlich, a equação é uma junção das equações de Langmuir e Freundlich, a qual em baixas concentrações de soluto se reduz à isoterma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações delimita o modelo de Langmuir. k_S é a constante de equilíbrio, a qual está relacionada com a energia de adsorção e n_S é o fator de heterogeneidade, que está relacionado com a afinidade da superfície com o adsorvato. Quando n_S é igual a um, a isoterma de Sips se reduz à isoterma de Langmuir (SIPS, 1948; HO *et al.*, 2002; RAJIC *et al.*, 2010).

O modelo de Redlich Peterson, descrito pela Equação 3.4, é uma equação empírica que incorpora três parâmetros (k_{RP} , α_{RP} e β_{RP}), a qual tem dependência linear com a concentração de soluto no fluido no numerador e dependência exponencial no denominador. Também é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que utiliza a equação de Freundlich para altas concentrações e a de Langmuir para baixas concentrações. Devido sua alta versatilidade, pode ser aplicada para descrever o equilíbrio tanto de sistemas homogêneos, quanto heterogêneos em uma ampla faixa de concentrações. Se aproxima de uma isoterma linear (Lei de Henry) com baixa cobertura superficial, em altas concentrações de soluto se aproxima da isoterma de Freundlich e, quando β_{RP} é igual a um, se reduz à isoterma de Langmuir (REDLICH; PETERSON, 1959; ALLEN *et al.*, 2003; MALL *et al.*, 2006).

3.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção do adsorvato da solução e fornece informações sobre o mecanismo de adsorção. Além disso, é utilizada para determinar o tempo necessário para que o processo atinja o equilíbrio. Uma rápida adsorção de poluentes e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo indicam a eficácia do material adsorvente (HO; MCKAY, 1999a; SINGH *et al.*, 2001; MALL *et al.*, 2006; COELHO *et al.*, 2014).

O mecanismo de adsorção é regido por processos consecutivos de transferência de massa, divididos entre transferência de massa externa e interna. No Quadro 3.6 pode-se observar as quatro etapas básicas do mecanismo de adsorção.

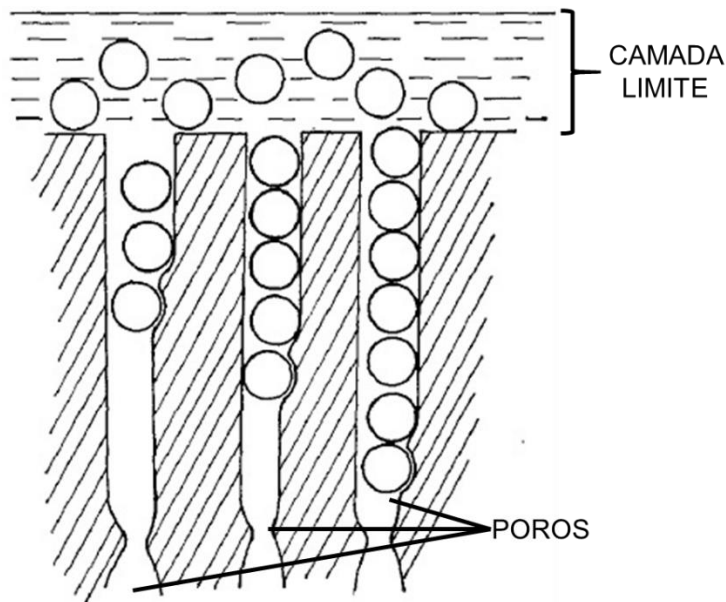
Quadro 3.6 – Mecanismo de adsorção

Etapa	Descrição	
1	Transporte do adsorvato por convecção através das partículas do adsorvente.	Transporte externo
2	Difusão do adsorvato através da camada limite que envolve as partículas do adsorvente (difusão externa).	
3	Difusão do soluto dentro dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula).	Transporte interno
4	Interação das moléculas com os sítios ativos de adsorção no interior das partículas.	

Fonte: Zogorski *et al.* (1976); Ho *et al.* (1996); Singh *et al.* (2001); Sivaraj *et al.* (2001); Seader; Henley (2006)

Uma representação da camada limite, na qual ocorre a etapa 2 citada no Quadro 3.6 e dos poros do adsorvente, onde ocorrem as etapas 3 e 4, pode ser visualizada na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Representação da camada limite e dos poros do adsorvente



Fonte: Giles; Smith (1974) (adaptado)

A etapa 4, que é a adsorção em si, é muito rápida e não representa o passo limitante do processo. Geralmente tem taxa suficientemente alta de modo que a taxa total de adsorção é controlada pela resistência à transferência de massa e não pela

cinética intrínseca de adsorção (ZOGORSKI *et al.*, 1976; RUTHVEN, 1984). As etapas do transporte externo são responsáveis pela taxa inicial de adsorção, a qual pode ser calculada a partir da inclinação inicial de curvas de concentração em função do tempo (MCKAY; POOTS, 1980; FORSTER *et al.*, 1985; HO *et al.*, 1996). Tendo em vista as etapas do processo de adsorção expostas no Quadro 3.6, podem ocorrer três casos distintos em relação às taxas de adsorção e o mecanismo que governa a transferência global de massa do processo, conforme Quadro 3.7.

Quadro 3.7 – Taxas de adsorção e mecanismo que governa a transferência global de massa

Transporte externo	>	Transporte interno	- O gradiente de concentração é dentro dos poros das partículas; - A transferência de massa global é governada pelo transporte interno.
Transporte externo	<	Transporte interno	- Não existe gradiente de concentração significativo dentro dos poros das partículas; - A transferência de massa global é governada pelo transporte externo.
Transporte externo	≈	Transporte interno	- As taxas de transferência dos dois processos são semelhantes.

Fonte: Zogorski *et al.* (1976)

O transporte externo é a etapa limitante da taxa em sistemas que possuem mistura inadequada, baixa concentração de adsorvato na fase fluida, partículas pequenas de adsorvente e alta afinidade entre adsorvente e adsorvato. Já o transporte interno limita a taxa em sistemas que possuem mistura adequada, partículas de adsorvente grandes, altas concentrações de adsorvato na fase fluida e baixa afinidade entre adsorvato e adsorvente (ZOGORSKI *et al.*, 1976).

Características químicas e físicas, tanto do adsorvato quanto do adsorvente e também da solução são importantes na determinação da etapa limitante da taxa, como o tamanho da partícula do adsorvente, a concentração de adsorvato na solução, a afinidade entre adsorvato e adsorvente, os coeficientes de transferência de massa do adsorvato na solução e nos poros do adsorvente, o pH da solução, a temperatura e a agitação do processo (ZOGORSKI *et al.*, 1976; HO; MCKAY, 1998; HO; MCKAY, 1999b; AKSU, 2001; KANNAN; SUNDARAM, 2001; SIVARAJ *et al.*, 2001; HO, 2003; VADIVELAN; KUMAR, 2005; MALL *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006; CHATTERJEE *et al.*, 2007; DIZGE *et al.*, 2008; COELHO *et al.*, 2014).

Na adsorção física a maioria das espécies é adsorvida em um curto intervalo de tempo. Já a adsorção química requer um tempo de contato mais longo para que ocorra as interações, até a obtenção do equilíbrio (MALL *et al.*, 2006).

A maior porcentagem de remoção de adsorvato acontece nos períodos iniciais de contato. A taxa de adsorção é rápida nos estágios iniciais e torna-se mais lenta à medida que o processo se aproxima do equilíbrio. Isso acontece devido ao fato de que no início do processo o número de sítios de adsorção vazios é grande, o que propicia um gradiente de concentração de adsorvato entre a solução e a superfície, originando uma taxa de adsorção maior quando comparado com os estágios finais. Após um período de tempo, com a ocupação dos sítios, o gradiente de concentração diminui e os sítios vagos remanescentes são mais difíceis de serem ocupados também devido às forças repulsivas entre as moléculas de adsorvato da solução e as adsorvidas na superfície, o que acarreta em uma diminuição da taxa de adsorção, até que o equilíbrio seja atingido (VADIVELAN; KUMAR, 2005; MALL *et al.*, 2006; CHATTERJEE *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2010).

Três dos mais utilizados modelos de cinética de adsorção estão mostrados no Quadro 3.8. As Equações 3.5 a 3.7, respectivamente, descrevem os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, nas quais q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t (min), k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem, k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Quadro 3.8 – Modelos de cinética de adsorção

Modelo	Equação	Número
Pseudo primeira ordem	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	3.5
Pseudo segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$	3.6
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{dif} \cdot t^{1/2} + C$	3.7

Fonte: Ho; McKay (1998); Ho; McKay (1999a); Ho; McKay (2004)

O modelo de pseudo primeira ordem, descrito pela Equação 3.5, é muito utilizado para prever a cinética de adsorção de corantes em solução. A expressão foi desenvolvida por Lagergren em 1898 para adsorção em sistema líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção do sólido. Esse modelo assume que a

velocidade de ocupação dos sítios é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos. Na maioria das vezes não se ajusta bem a toda a faixa de tempo de contato, geralmente é aplicável durante os 20-30 minutos iniciais do processo (HO; MCKAY, 1998; AKSU, 2001; HO; MCKAY, 2004; VADIVELAN; KUMAR, 2005; CARVALHO *et al.*, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

O modelo de pseudo segunda ordem, descrito pela Equação 3.6, foi desenvolvido por Ho e McKay em 1999 e assume que a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente em um determinado tempo e da quantidade adsorvida no equilíbrio e que a capacidade do adsorvente é proporcional ao número de sítios ativos ocupados (HO *et al.*, 1996; HO; MCKAY, 1999a; HO, 2003; VADIVELAN; KUMAR, 2005; CARVALHO *et al.*, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

O modelo de difusão intrapartícula, descrito pela Equação 3.7, foi desenvolvido por Weber e Morris em 1963 e assume que o transporte de massa externo é desprezível e que a difusão intrapartícula é a única etapa que controla a velocidade do processo. Pode ser derivado da Lei de Fick sob as suposições de que a difusividade intrapartícula é constante e que a remoção de adsorvato é pequena em relação à quantidade total de adsorvato presente na solução. Assume que a taxa de adsorção é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula de adsorvente. Quando o mecanismo de adsorção segue o modelo de difusão intrapartícula, a curva de q_t em função do tempo $t^{1/2}$ produzirá uma reta com inclinação igual a k_{dif} , que é a taxa constante de difusão que interceptará o eixo y em C. O valor da constante C dá uma ideia da espessura da camada limite, quanto maior seu valor, maior é o efeito/espessura da camada limite (ZOGORSKI *et al.*, 1976; RUTHVEN, 1984; MCKAY *et al.*, 1985; HO; MCKAY, 1998; KANNAN; SUNDARAM, 2001; YANG; AL-DURI, 2005; MALL *et al.*, 2006; DIZGE *et al.*, 2008; CARVALHO *et al.*, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

3.2.3 Materiais adsorventes

Um material adsorvente deve possuir, além de uma elevada área específica, alta seletividade para permitir separações efetivas, alta capacidade de adsorção para minimizar a quantidade de material utilizada, propriedades cinéticas e de transporte favoráveis à adsorção rápida, estabilidade química e térmica, baixa solubilidade no

fluido, dureza e resistência mecânica e um custo relativamente baixo. São utilizadas partículas sólidas porosas com redes de poros interligadas que fornecem uma grande área específica ao material (SEADER; HENLEY, 2006).

Segundo Seader; Henley (2006), os quatro materiais adsorventes mais utilizados são (1) carvão ativado, (2) zeólitas, (3) sílica gel e (4) alumina ativada. Na busca por materiais adsorventes de baixo custo, resíduos industriais e agrícolas vem sendo utilizados, como cinzas de carvão (HO; MCKAY, 1999b; WOOLARD *et al.*, 2002; MALL *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006; WANG; WU, 2006; DIZGE *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2017a; SILVA *et al.*, 2017b), cinzas de xisto (SHAWABKEH *et al.*, 2004), argilas (MCKAY *et al.*, 1985; VIMONSES *et al.*, 2009; DUARTE-NETO *et al.*, 2014), turfa (MCKAY; ALLEN, 1980; HO; MCKAY, 1998; HO *et al.*, 2002; HO; MCKAY, 2004), madeira (MCKAY; POOTS, 1980), resíduos de algodão (MCKAY *et al.*, 1986), resíduos de angico (GUTERRES *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018), sementes de mamão (ARIM, 2014; PRESTES *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018), palha de azevém (SILVA; ALMEIDA, 2017; ANDRADE *et al.*, 2018), casca de arroz (MCKAY *et al.*, 1986; NAWAR; DOMA, 1989; VADIVELAN; KUMAR, 2005), miolo de banana (NAMASIVAYAM; KANCHANA, 1992), casca de laranja (NAMASIVAYAM *et al.*, 1996; SIVARAJ *et al.*, 2001), samambaias (HO, 2003), algas marinhas (AKSU, 2001; FAGUNDES-KLEN *et al.*, 2011), cianobactérias (SINGH *et al.*, 2001), quitosana (CHATTERJEE *et al.*, 2007; DOTTO *et al.*, 2011), zeólitas naturais (SHINZATO, 2007; RAJIC *et al.*, 2010), zeólitas sintetizadas de cinzas leves (SHIN *et al.*, 1995; MORENO *et al.*, 2001; SCOTT *et al.*, 2001; FUNGARO; SILVA, 2002; FUNGARO *et al.*, 2005; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; FUNGARO; BRUNO, 2009; FUNGARO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; CARVALHO *et al.*, 2010; BIESEKI *et al.*, 2012; IZIDORO *et al.*, 2013; KOSHY; SINGH, 2016), entre diversos outros materiais.

As cinzas de carvão são um material com alto potencial para adsorção, tanto sem tratamento, quanto usadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas. São resíduos sólidos compostos pelo material remanescente da eliminação dos compostos voláteis presentes no carvão mediante sua combustão. São constituídas basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e em menores quantidades de magnésio, cálcio, titânio, fósforo, enxofre, sódio e potássio (SILVA *et al.*, 1999; IZIDORO, 2013).

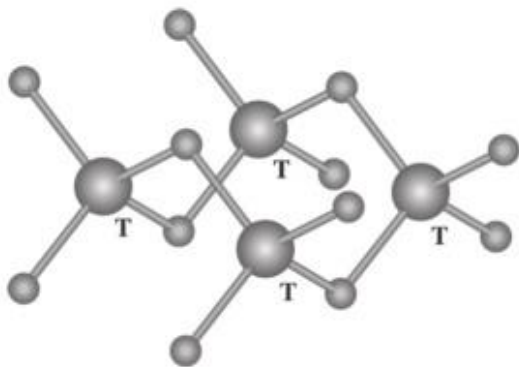
3.3 Zeólitas

3.3.1 Definição e estrutura

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Frederic Cronsted observou que certo mineral, quando suficientemente aquecido, borbulhava liberando vapor de água como se estivesse fervendo. Tal mineral, tinha a propriedade de adsorção reversível de água, pois quando resfriado, voltava a se hidratar. Devido a esta característica, este mineral foi denominado genericamente de zeólita, que deriva das palavras gregas *zeo* (que ferve) e *lithos* (pedra), ou seja, pedra que ferve (KERR, 1989; GIANNETTO *et al.*, 2000; PAPROCKI, 2009; LACERDA, 2015).

Zeólitas são minerais, naturais ou sintéticos, que possuem estruturas cristalinas bem definidas, microporosas e hidratadas, compostas por tetraedros do tipo TO_4 , onde T pode ser Si, Al, Ge, Fe, B, P ou Co. As zeólitas mais comumente encontradas são com predomínio do silício e do alumínio, o que resulta em tetraedros de sílica (SiO_4)⁻⁴ e alumina (AlO_4)⁻⁵, respectivamente (GIANNETTO *et al.*, 2000; PAYRA; DUTTA, 2003; PAPROCKI, 2009; CARVALHO, 2011; IZIDORO, 2013). Os átomos de oxigênio estão fortemente ligados e estabelecem os quatro vértices de cada tetraedro cercado um átomo T (Si, Al) (KERR, 1989). Uma representação estrutural geral das zeólitas pode ser observada na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Representação da estrutura geral das zeólitas (tetraedros TO_4)

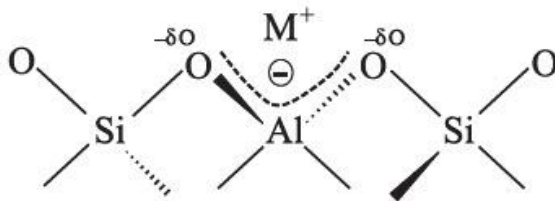


Fonte: Braga; Morgon (2007) (adaptado)

Uma estrutura composta somente por átomos de silício, ou seja, uma combinação de unidades TO_4 (com $T = Si$), resulta em sílica (SiO_2), que é um sólido não carregado (PAYRA; DUTTA, 2003). Desta maneira, alguns átomos de silício podem ser substituídos por átomos de alumínio em virtude da similaridade de seus

tamanhos atômicos. Como o alumínio apresenta valência (3+) e o silício valência (4+), para cada átomo de silício substituído por um átomo de alumínio, há uma carga negativa resultante na zeólita. Esta carga é compensada por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (normalmente Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) que são livres para se moverem nos canais da rede cristalina e podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica (JEWUR, 1985; AGUIAR, *et al.*, 2002; IZIDORO, 2013). Esses cátions são chamados de cátions de compensação e são fracamente ligados à estrutura da zeólita (PAPROCKI, 2009). Isto confere uma das principais características das zeólitas que é a sua alta capacidade de troca iônica (AGUIAR *et al.*, 2002; ARAÚJO, 2006). Na Figura 3.7, pode ser visto um esquema do arranjo estrutural das zeólitas com os cátions de compensação.

Figura 3.7 – Arranjo estrutural de zeólitas com cátions de compensação (M^+)



Fonte: Martins; Cardoso (2006)

Uma característica marcante das zeólitas consiste na ligação dos tetraedros de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades regulares e uniformes, resultando em uma porosidade regular de dimensões semelhante à de moléculas orgânicas, com abertura de poros de 0,3 a 1,0 nm, variando conforme a estrutura. Tais cavidades são interconectadas e nelas se encontram os íons de compensação, adsorvatos, sais e moléculas de água, que possuem grande liberdade de movimento, o que permite a troca iônica e a hidratação reversível. Quando a zeólita é submetida ao aquecimento, a água nos canais desprende-se com facilidade deixando a estrutura intacta e após a desidratação completa os canais podem ser preenchidos novamente (LUZ, 1995; AGUIAR *et al.*, 2002; SHINZATO, 2007; MELO, 2009). A característica de hidratação reversível das zeólitas contrasta nitidamente com outros materiais hidratados, como, por exemplo, o gesso, no qual as moléculas de água desempenham um papel estrutural e uma desidratação completa causa o colapso da estrutura (DANA; HURLBUT, 1960).

A fórmula estrutural por célula unitária das zeólitas pode ser descrita pela Equação 3.8 (BRAGA; MORGON, 2007),



onde v é a valência do cátion M , w o número de moléculas de água e x e y o número total de tetraedros. Um exemplo é a zeólita A , que tem a célula unitária descrita pela fórmula $Na_{12} (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$ (LUZ, 1995).

De acordo com Kerr (1989), os diversos tipos de zeólitas se distinguem uns dos outros por diferenças estruturais na sua célula unitária (unidade primária de construção, ou seja, menor grupo de átomos que juntos apresentam propriedades físicas e químicas de um cristal). A estrutura de cada célula unitária de zeólita é construída a partir de blocos tetraédricos que podem arranjar-se em combinações variadas, dando origem aos diversos tipos de zeólitas. Conforme Biasse (2009), os diferentes arranjos tetraédricos e a presença de diferentes cátions de compensação resultam na formação de canais e cavidades de diferentes configurações, os quais formam diferentes tipos de zeólitas. Esta rede porosa também é responsável pela elevada superfície específica interna das zeólitas.

A composição química da estrutura da célula unitária, bem como a conectividade dos tetraedros, independentemente da natureza das espécies que a compõem, influenciam nas diferentes características e propriedades das zeólitas. A estrutura que descreve a conectividade dos átomos do tetraedro determina o tamanho e a forma da abertura dos poros, as dimensões dos sistemas de canais, bem como o volume e arranjo das células unitárias. Já a composição química da célula unitária e a natureza das espécies dentro dos canais desempenham um papel importante na determinação de propriedades específicas de um tipo particular de zeólita (MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007).

Melo (2009) e Carvalho (2012) reportaram que a natureza das cavidades e canais nas zeólitas é importante na determinação de suas propriedades físicas e químicas e são classificadas em três tipos: (1) unidimensional, em que os canais não se interceptam; (2) bidimensional, onde dois tipos de canais se interceptam e podem ou não ter as mesmas dimensões, e (3) tridimensional, em que os canais se interceptam em três dimensões, sendo que todos os canais podem ter as mesmas dimensões independente da direção, ou os canais em pelo menos uma direção tem dimensões diferentes das demais.

A mobilidade de moléculas no interior de uma zeólita contendo canais em três dimensões é maior do que em um sistema unidimensional, tornando menor a possibilidade de bloqueio dos canais (GARCIA, 2008).

Essas diferentes redes de canais permitem uma transferência de massa seletiva entre o espaço cristalino e o meio externo, que é dada pelo tamanho dos poros e canais da estrutura zeolítica. Tal processo permite que as zeólitas sejam utilizadas como peneiras moleculares, caracterizando uma das importantes propriedades desses materiais, que é a seletividade de forma (DANA; HURLBUT, 1960; AGUIAR *et al.*, 2002; SIMÕES *et al.*, 2011; CARVALHO, 2012). Segundo Carvalho (2011), as zeólitas são consideradas as peneiras moleculares de maior importância comercial, além de serem as mais conhecidas.

3.3.2 Tipos e classificação

As zeólitas podem ser naturais, formadas através de processos geológicos naturais, ou sintéticas, fabricadas a partir de diversos materiais, como por exemplo, resíduos de indústrias e/ou soluções aquosas saturadas de composição definida de aluminatos e silicatos (PARHAM, 1989; LUZ, 1995; MELO, 2009; IZIDORO, 2013).

As zeólitas que ocorrem naturalmente já são conhecidas há mais de 250 anos (CARVALHO, 2012). Ocorrem nas rochas ígneas e sedimentares, e são formadas através de alterações em vidros vulcânicos ou precipitadas diretamente de fluidos que se movimentam através de certas rochas e sedimentos (JEWUR, 1985; PARHAM, 1989).

A composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro. Inclusive na mesma jazida não há como se obter zeólitas com a mesma composição. Além disso, as zeólitas naturais apresentam, em sua grande maioria, impurezas indesejáveis, além de quantidades significativas de outros minerais comuns (PARHAM, 1989; BRAGA; MORGON, 2007).

As zeólitas naturais são produzidas a nível mundial pelos Estados Unidos, Cuba, Chile, Japão, Hungria e China, sendo a China a principal produtora (RESENDE; MONTE, 2005). No Brasil, não há a disponibilidade de zeólitas naturais no mercado, pois as jazidas ainda não foram exploradas (AGUIAR *et al.*, 2002).

As zeólitas naturais são utilizadas em processos onde uma alta pureza não é um fator tão importante, como, por exemplo, no tratamento de efluentes (AGUIAR *et al.*,

2002). Também são utilizadas na área de construção civil, em concretos e agregados, bem como carga na indústria de papel, na agricultura para melhoria do solo, alimentação e nutrição animal, remoção de odores, purificação de ar, entre outros (PARHAM, 1989; LUZ, 1995; RESENDE; MONTE, 2005).

Mesmo existindo vários tipos zeólitas naturais no território mundial, a indústria investe em zeólitas sintéticas, pois apresentam uniformidade no tamanho e forma dos canais, além de possuírem a composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam (RESENDE; MONTE, 2005; BRAGA; MORGON, 2007).

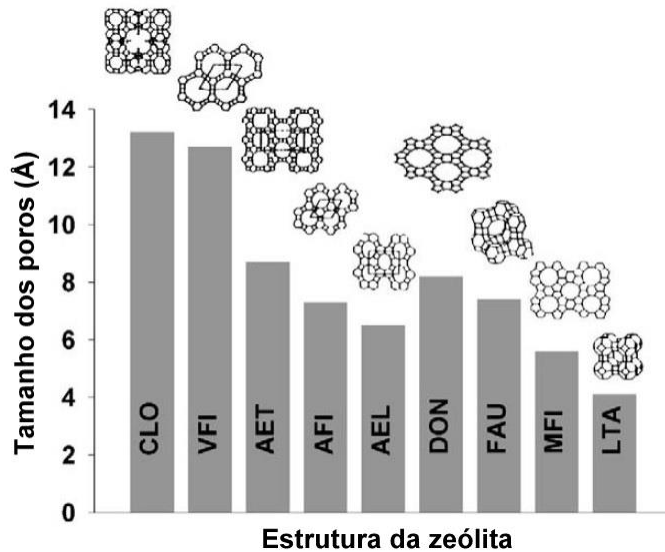
A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhão de toneladas por ano, sendo que dois terços da produção é destinada à manufatura de detergentes (CARVALHO, 2011).

É possível sintetizar zeólitas química e estruturalmente diferentes variando-se os parâmetros que participam do processo de síntese, sendo esses a temperatura, a pressão, a concentração e a composição das soluções de partida, o tempo, o pH, entre outros (BRAGA; MORGON, 2007; SIMÕES *et al.*, 2011; LACERDA *et al.*, 2016). Petkowicz (2009) reportou que, conhecendo os fatores que influenciam o produto final, as propriedades das zeólitas podem ser modeladas para um propósito específico.

A composição relativa de silício e alumínio (Si/Al) determina a estrutura tridimensional da zeólita, bem como o tipo de cátion presente pode dirigir a estrutura a ser formada, atuando como um “molde”, além de alterar efetivamente o tamanho dos poros (JEWUR, 1985; AGUIAR *et al.*, 2002; BRAGA; MORGON, 2007).

Segundo Carvalho (2012), são conhecidas cerca de 800 zeólitas distintas, que podem ser classificadas em 119 tipos de estruturas, descritas por códigos de três letras. Tais códigos foram listados por Baerlocher *et al.* (2007) e alguns deles podem ser vistos na Figura 3.8, que relaciona o tipo de zeólita com o diâmetro dos poros.

Figura 3.8 – Estrutura das zeólitas em função do tamanho dos poros



Fonte: Payra; Dutta (2003) (adaptado)

A maneira com que os tetraedros são arranjados, gera diferentes unidades secundárias de construção (*Second Building Unit* – SBU), o que caracteriza o segundo nível de organização de uma estrutura zeolítica. As SBU's agrupam-se em poliedros, sendo alguns característicos de certas famílias de zeólitas. Tais poliedros também são conhecidos como cavidades (MELO, 2009).

Breck (1974), classificou as zeólitas, em termos de SBU's, em sete grupos, conforme o Quadro 3.9.

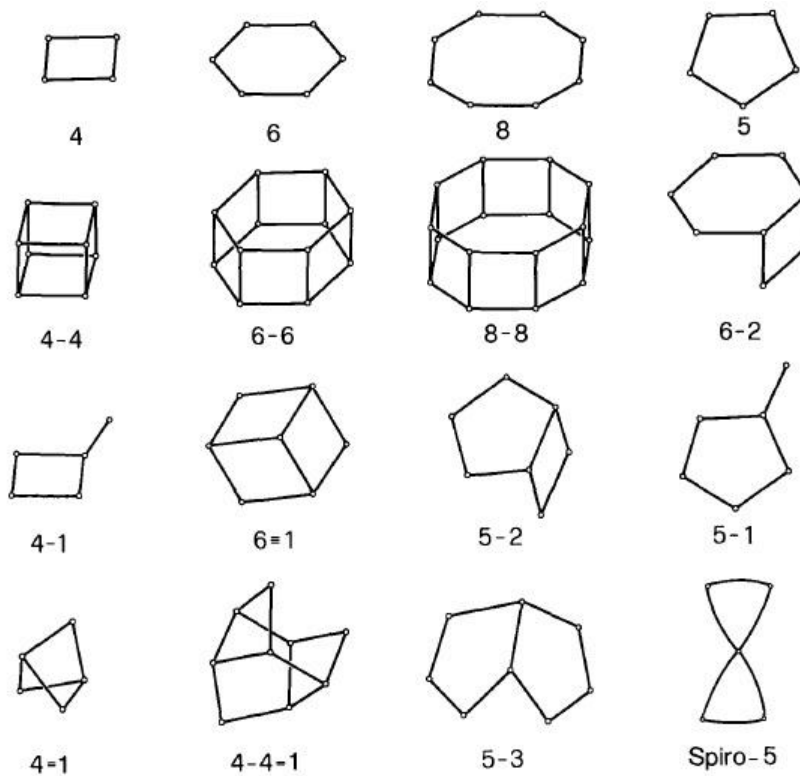
Quadro 3.9 – Grupos estruturais das zeólitas

Grupo	SBU	Exemplo
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Sodalita, offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, chabazita
5	Complexa 4 – 1 T_5O_{10}	Natrolita, thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T_8O_{16}	Mordenita, epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, stilbita

Fonte: Luz (1995); Shinzato (2007); Carvalho (2011) (adaptado)

De acordo com Luz (1995), as SBU's contém até 16 átomos T , tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou 8 tetraedros, como pode ser observado na Figura 3.9, onde os vértices representam átomos T e o ponto médio de cada aresta representa um átomo de oxigênio.

Figura 3.9 – Unidades de Construção Secundária (SBU)



Fonte: Meier; Olson (1992)

Segundo Melo (2009), as SBU's são a mais simples e útil classificação, que descreve todas as estruturas conhecidas de zeólitas. Esta representação é somente o esqueleto do aluminossilicato e exclui cátions adsorvidos e a água.

As zeólitas podem ser classificadas quanto ao seu teor de silício e alumínio na rede, em bases atômicas, Si/Al. Podem ser de baixa, média e alta sílica (CARVALHO, 2011), conforme o Quadro 3.10.

Quadro 3.10 – Classificação das zeólitas quanto ao teor de sílica na rede

Teor de sílica	Si/Al	Exemplo
Baixa sílica	1 – 1,5	A e X natural e sintética
Média sílica	~2 – 8	Y sintética, mordenita natural
Alta sílica	~10	ZSM – 5 sintética

Fonte: Carvalho (2011)

De acordo com Meier; Olson (1992), as zeólitas naturais normalmente são de baixa sílica, podendo ocorrer, em alguns casos, minerais de média sílica. Segundo Jewur (1985), zeólitas de alta sílica têm superfície organofílica, ou seja, possuem moléculas orgânicas intercaladas em sua estrutura (PAIVA *et al.*, 2008) e contém menor número de cátions intercambiáveis.

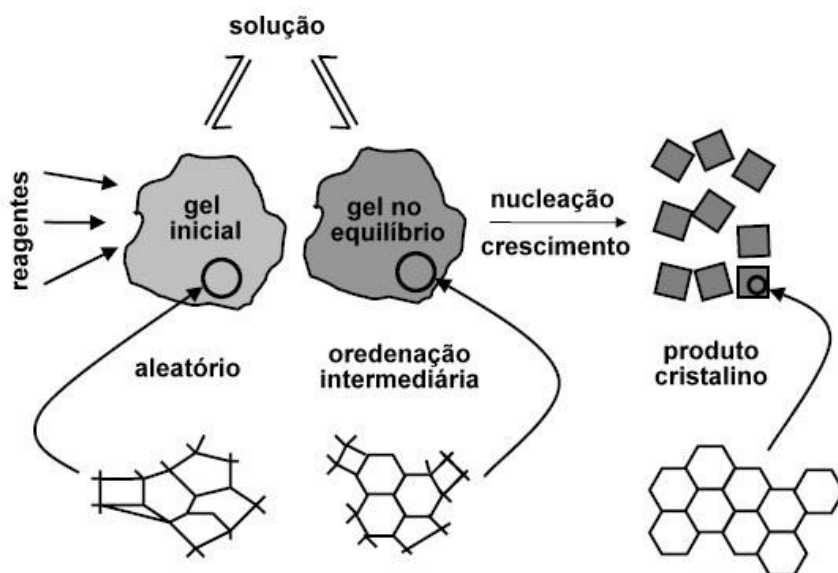
Dentre as zeólitas sintéticas, a zeólita A, a zeólita X, a zeólita Y, a zeólita ZSM-5, a mordenita e suas formas modificadas têm recebido maior atenção (JEWUR, 1985).

3.3.3 Síntese

Mecanismo de formação

De acordo com Feijen *et al.* (1994) e Díaz *et al.* (2006), o processo de formação da zeólita pode ser dividido em três etapas que incluem a indução, a nucleação e o crescimento dos cristais, como pode ser observado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Representação do processo de formação da zeólita



Fonte: Cundy; Cox (2005) (adaptado)

No período de indução, que é o tempo inicial de cristalização, ocorre a dissolução dos reagentes e o início da etapa de nucleação, na qual são formados os primeiros núcleos com os íons presentes no meio (KARGE; WEITKAMP, 1998).

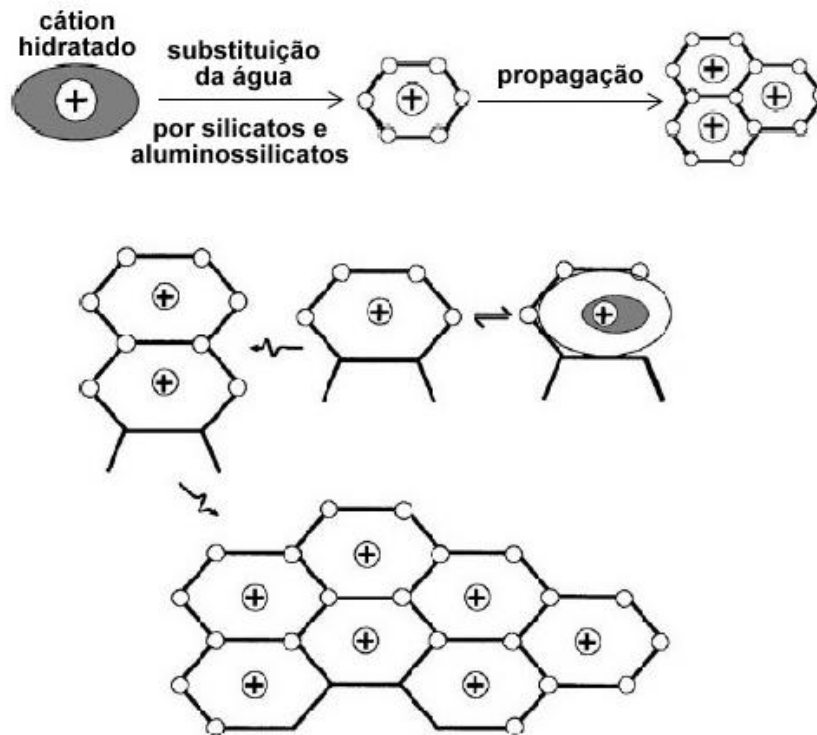
O período de indução inicia quando os reagentes de síntese são misturados formando uma fase amorfa, a qual é classificada em fase amorfa primária e fase amorfa secundária. A fase amorfa primária se forma com a mistura dos reagentes, na qual em alguns casos há a formação de um gel e, em outros, há a formação de uma fase coloidal. Tal fase representa o produto inicial a partir dos reagentes e é um produto não equilibrado e heterogêneo. Após um período de tempo, com o aumento

da temperatura, ocorrem reações que conduzem a uma redistribuição de espécies e a uma repartição de componentes entre as fases sólida e líquida à medida que se aproximam do equilíbrio. Com isso, é gerado um novo material, intermediário, com uma maior ordenação estrutural e uma composição química semelhante à da zeólita final, mas sem o estabelecimento da própria rede de zeólitas. Este material intermediário é chamado de fase amorfa secundária e é esta fase que é convertida em zeólita cristalina. A fase amorfa secundária é intermediária entre um material amorfo e cristalino e pode ser considerada um estado pseudo-estacionário. Estes processos podem não ser tão claros em algumas sínteses, uma vez que as diferentes fases podem sobrepor-se (ANGELL; FLANK, 1977; CUNDY; COX, 2005).

A nucleação consiste na formação dos primeiros elementos do cristal em tamanho muito pequeno. Esta etapa pode ser classificada como nucleação primária e secundária. A nucleação primária ocorre na ausência da fase cristalina desejada e depende apenas das características da solução. Por outro lado, a nucleação secundária exige que a fase cristalina desejada esteja presente para induzir o processo de nucleação. A diferença entre a concentração de núcleos formados em um dado instante e a concentração no equilíbrio influencia significativamente o processo de nucleação. Enquanto essa diferença permanece elevada (início da cristalização) a velocidade de nucleação cresce rapidamente e quando o sistema se aproxima do equilíbrio, a diferença da concentração diminui, encerrando a etapa de nucleação (KARGE; WEITKAMP, 1998; CUNDY; COX, 2005; MELO, 2009).

Os cátions possuem um papel importante no mecanismo de cristalização das zeólitas, sendo responsáveis pela organização da estrutura e por isso são chamados de direcionadores de estrutura. Em solução, os cátions estão cercados por moléculas de água, mas com a formação de espécies aniônicas no período de indução, essas moléculas são substituídas pelas espécies silicato e aluminossilicato que estão sendo formadas, conforme representado na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Representação da cristalização com direcionadores de estrutura



Fonte: Cundy; Cox (2005) (adaptado)

A etapa de crescimento dos cristais ocorre através da transferência de material da fase líquida para a superfície da estrutura cristalina que está sendo formada. As espécies individuais migram para a superfície do cristal incorporando-se na estrutura cristalina, o que leva ao aumento das dimensões e ao crescimento das faces do cristal (KARGE; WEITKAMP, 1998).

Síntese hidrotérmica convencional

O termo hidrotérmico refere-se a qualquer reação heterogênea que ocorre na presença de solventes ou mineralizantes aquosos sob condições de pressão igual ou superior a 1 atm e temperatura igual ou superior a 100°C, com a finalidade de dissolver ou recristalizar materiais que são relativamente insolúveis em condições normais (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

As zeólitas normalmente são sintetizadas partindo-se de condições hidrotermais. A síntese consiste na cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente, que pode ser amorfa ou cristalina, na presença de água e de um agente mineralizante (MELO, 2009). A cristalização é um processo cooperativo, no qual ocorrem diferentes reações em um ambiente complexo (DÍAZ *et al.*, 2006).

Na síntese convencional, as zeólitas são preparadas a partir de soluções de aluminossilicatos e silicatos, que, quando misturadas com soluções contendo os cátions metálicos e mantidas à temperatura média de 100°C e pressão constante, formam o gel que caracteriza a fase amorfa primária (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

A síntese hidrotérmica de zeólitas envolve alguns passos elementares, através dos quais uma mistura de espécies de silício e alumínio, cátions metálicos e água é convertida em um aluminossilicato cristalino microporoso. Os processos químicos envolvidos na síntese, podem ser denominados zeolitização. O processo de zeolitização é ativado termicamente e normalmente ocorre a temperaturas elevadas de modo a se obter um bom rendimento de cristais em um período aceitável de tempo (FEIJEN *et al.*, 1994; BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

Como mencionado anteriormente, as características e propriedades para a formação de uma fase zeolítica específica são determinadas pelas condições de síntese, tais como, temperatura, tempo de tratamento hidrotérmico, pH, fonte dos reagentes, composição química da fase amorfa, agitação, alcalinidade do sistema, tipo de cátion inorgânico, entre outras (RENZO, 1998; YU, 2007; LACERDA *et al.*, 2016).

A taxa de nucleação é significativa à temperatura ambiente, enquanto que a taxa de crescimento é insignificante a esta temperatura, de modo que os núcleos formados ficam adormecidos até a que a temperatura aumente. Portanto, o período de nucleação se torna mais curto sob temperatura mais elevada. A temperatura também afeta o tamanho e a morfologia dos cristais, de modo que a razão entre o comprimento e a largura aumenta com a temperatura. Temperaturas mais altas geralmente levam à produção de fases mais densas, enquanto que temperaturas mais baixas conduzem à formação de estruturas mais abertas (RENZO, 1998; MELO, 2009).

Outro parâmetro importante para o controle da cristalização na síntese zeolítica é a alcalinidade do meio de síntese. Na síntese de zeólitas, o pH é normalmente entre 8 e 12 e influencia a supersaturação, a morfologia, o tamanho e a cristalinidade do material. Os íons hidroxila (OH⁻) atuam como agente mineralizador e sua concentração aumenta fortemente a solubilidade de espécies de silicato, podendo alterar o tipo de estrutura formada ou sua composição. Um aumento na concentração de hidroxilas acelera o crescimento do cristal e diminui o período de indução (RENZO, 1998; BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

Zeólitas podem ser sintetizadas a partir de qualquer matéria-prima que tenha em sua composição predominância de sílica e alumina, como argilas, caulim, casca de arroz e cinzas de carvão (BACCOUCHE *et al.*, 1998; FUNGARO; SILVA, 2002; MIGNONI *et al.*, 2007; MAIA *et al.*, 2008; FOLETTO *et al.*, 2009; RAHMAN *et al.*, 2009; IZIDORO, 2013). Nas últimas décadas houve um grande desenvolvimento na síntese de zeólitas a partir de materiais alternativos e de baixo custo, o que se deve ao custo elevado dos processos que utilizam soluções convencionais de silício e alumínio (IZIDORO, 2013).

A partir do estudo da composição química e mineralógica de zeólitas naturais, pode-se observar que os materiais precursores destes minerais são similares aos de cinzas de carvão. A cinza do carvão é um resíduo que é gerado abundantemente ao redor do mundo, o que conduz a uma maior exploração da síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão (CARVALHO, 2010; IZIDORO, 2013).

Síntese a partir da cinza do carvão

O processo de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, em geral, baseia-se na adição de uma solução alcalina (principalmente NaOH e KOH) à cinza em altas temperaturas ($> 100^{\circ}\text{C}$), para que ocorra a dissolução das fases das cinzas que contém Si e Al e subsequente precipitação do material zeolítico formado (QUEROL *et al.*, 2002).

Segundo Izidoro (2013), o método que proporciona uma maior conversão das cinzas em zeólitas é o método de duas etapas. A primeira etapa consiste na fusão de uma mistura de cinzas e NaOH seguida do tratamento hidrotérmico convencional. Esta etapa é chamada de fusão alcalina e tem o objetivo de converter as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis. No caso de haver a necessidade de ajuste da razão molar Si/Al, é adicionado aluminato de sódio à mistura de cinzas e NaOH após a fusão alcalina, antes do tratamento hidrotérmico. Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água e segue para o tratamento hidrotérmico (SHIGEMOTO *et al.*, 1993; IZIDORO *et al.*, 2013).

O mecanismo de reação hidrotérmica envolve três etapas. A primeira é a dissolução, que inicia com o aumento da temperatura (entre 25 e 120°C), na qual os silicatos e aluminatos de sódio da mistura fundida são dissolvidos. A velocidade é

altamente dependente da concentração de OH^- , que dissolve os reagentes e os mantém em solução. A segunda etapa é a condensação ou gelatinização, na qual há a reação dos íons silicato e aluminato formando o gel aluminossilicato (fases amorfas primária e secundária). Finalmente, a terceira etapa é a cristalização, fase em que o gel se transforma nos cristais de zeólita. A cristalização inicia antes de a temperatura atingir 120°C . A taxa de cristalização é controlada pela quantidade de íons Na^+ presente na solução (JANSEN, 1991; MURAYAMA *et al.*, 2002).

O conteúdo de fases não reativas presentes nas cinzas é o principal fator que limita a obtenção de zeólitas de alta pureza e alta capacidade de troca iônica utilizando-se o método hidrotérmico convencional. Por isso o método de duas etapas utilizando a fusão prévia da mistura cinza e NaOH é mais eficiente, pois facilita a decomposição da sílica e da alumina cristalinas presentes nas cinzas, formando silicatos e aluminatos de sódio altamente reativos (QUEROL *et al.*, 2002; OJHA *et al.*, 2004; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; RÍOS *et al.*, 2009).

Devido ao fato de que o sódio normalmente forma ligações fracas com as zeólitas, seu uso como agente de ativação na síntese resulta na formação de produtos com maiores capacidades de troca iônica (PAPROCKI, 2009; IZIDORO, 2013).

3.3.4 Aplicações

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às suas propriedades, entre as quais, destacam-se sua capacidade de troca iônica, de adsorção seletiva e atividade catalítica. Tais propriedades são decorrentes de seu alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratada, presença de canais de dimensões uniformes e alta estabilidade da estrutura cristalina (CARVALHO, 2011).

No Quadro 3.11, podem ser vistos alguns trabalhos encontrados na literatura, em que os autores utilizaram zeólitas em diversas aplicações.

Quadro 3.11 – Algumas aplicações de zeólitas encontradas na literatura

Autor	Aplicação
Bieseki <i>et al.</i> (2012); Carvalho (2010); Carvalho <i>et al.</i> (2010); El-Naggar <i>et al.</i> (2008); Fungaro; Bruno (2009); Fungaro <i>et al.</i> (2005); Fungaro; Silva (2002); Izidoro, (2008); Izidoro, (2013); Melo (2009); Rajic <i>et al.</i> (2010); Ribeiro; Rodrigues (2010); Scott <i>et al.</i> (2001); Shin <i>et al.</i> (1995); Shinzato (2007); Wang <i>et al.</i> (2009); Wang <i>et al.</i> (2006); Woolard <i>et al.</i> (2002)	Adsorção
Araújo (2006); Bekkum; Kouwenhoven (2007); Da <i>et al.</i> (1999); Jewur (1984); Jewur (1985); Luna; Schuchardt (2001); Martins; Cardoso (2006); Weitkamp (2000)	Catálise
Castagnola; Dutta (1998); Petkowicz (2009)	Fotoquímica e fotocatálise
Lin <i>et al.</i> (1998)	Estabilização de cádmio em solos contaminados
Martínez (2000)	Eliminação de SO ₂ de correntes gasosas
Mintova <i>et al.</i> (2001)	Sensores de umidade
Moreno <i>et al.</i> (2001); Paprocki (2009)	Purificação de águas ácidas de mina
Querol <i>et al.</i> (2001); Sircar; Myers (2003)	Peneiras moleculares para purificação e separação de gases
Araújo (2010); Queiroz (2010); Wang <i>et al.</i> (2001)	Filmes e membranas zeolíticas
Pavelic; Hadzija (2003)	Uso em medicina
Ferret (2004)	Tratamento de solos e melhoria no crescimento de plantas

Fonte: Autora (2019)

Pode-se notar no Quadro 3.11 que as principais aplicações das zeólitas são nas áreas de catálise e adsorção, sendo que para esta última pode-se destacar a utilização para o tratamento de correntes gasosas, águas e efluentes industriais. No entanto já houve uma expansão para outras áreas, como fotoquímica, nanotecnologia, eletroquímica e até na área médica.

Jewur (1985) reportou o uso das zeólitas na catálise em processos petroquímicos, como craqueamento, conversão de álcoois em hidrocarbonetos, isomerização de xilenos e síntese de etilbenzeno. Ainda, mencionou que, devido a seus poros uniformes e canais bem definidos, as zeólitas promovem as reações químicas através do efeito seletivo do tamanho molecular.

Carvalho *et al.* (2010) sintetizaram a zeólita ZM-2 utilizando cinzas leves de carvão coletadas na Usina Termelétrica Carbonífera de Cambuí Ltda, localizada na cidade de Figueira/PR, a fim de utilizá-las para adsorção do corante Reativo Laranja 16 em solução aquosa. A zeólita sintetizada apresentou potencial para ser utilizada na remoção do corante em efluentes aquosos.

Fungaro e Bruno (2009) sintetizaram materiais zeolíticos que continham as estruturas da faujasita e da sodalita a partir das cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira/PR e aplicaram em ensaios de adsorção do corante azul de metileno. As zeólitas sintetizadas mostraram-se eficientes como materiais adsorventes de baixo custo na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.

Wang *et al.* (2009) utilizaram as cinzas leves da usina de energia elétrica localizada na província de Henan, na China, para sintetizar as zeólitas A e X e aplicar em processos de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas. As zeólitas sintetizadas mostraram potencial na remoção deste corante.

El-Naggar *et al.* (2008) utilizaram as cinzas da Usina Termelétrica de Shubra El-Kheima localizada na cidade do Cairo, no Egito para sintetizar zeólitas e aplicar no processo de adsorção de íons Cs^+ . Foi obtida uma mistura das estruturas da zeólita A e da zeólita X.

Fungaro *et al.* (2005) sintetizaram a zeólita Na-P1 a partir das cinzas leves da Usina Termelétrica de Figueira/PR e aplicaram em processos de adsorção de íons Zn^{2+} e Cd^{2+} e do corante azul de metileno de soluções aquosas. A zeólita sintetizada se mostrou como um eficiente material para o tratamento de efluentes com estes poluentes.

Rajic *et al.* (2010) utilizaram a zeólita natural clinoptilita obtida do depósito sedimentar Zlatokop, na Sérvia para remoção de íons $Ni(II)$ de soluções aquosas. A capacidade de remoção dos íons foi aumentada em três vezes sendo realizada a $65^{\circ}C$, em comparação com a remoção à temperatura ambiente.

4 ARTIGOS

4.1 Artigo 1

APPLICATION OF FLY ASH FROM MINERAL COAL GASIFICATION FOR ZEOLITE SYNTHESIS

Fernanda Pedroso Guterres¹
 Emanuelle Burato de Araújo²
 Elenara Oliveira da Silva³
 Cibele Mensch Canabarro⁴
 Wladimir Hernandez Flores⁵
 Marcilio Machado Morais⁶
 André Ricardo Felkl de Almeida⁷

ABSTRACT

Coal ashes are a waste produced in large volume by the mineral coal gasification and combustion processes. Considering its composition can be used for zeolite synthesis, which are widely used in adsorption processes to remove effluent contaminants. Therefore, the main purpose of this work was to synthesize a zeolite from the fly ashes of Candiota/RS coal gasification and to characterize both the ashes and the synthesized material. A two-step synthesis was carried, the first being a NaOH fusion followed by hydrothermal treatment at 100°C. The materials were characterized by average size, real and apparent specific mass, particle bed porosity, specific area, crystalline phases and particle morphology. A synthesized zeolite was sodalite type, with an average diameter of 18.39 μm , real density of 2.38 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and specific area of 33.93 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: Fly ash. Zeolite. Sodalite. Average size. Density. Specific area. Quartz. Kaolinite.

1 INTRODUCTION

Coal is considered the most important and most abundant non-renewable energy reserve on the planet and humans have been using it as an energy source for about 109 years (BORBA, 2001; SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016). In Brazil, the most significant reserves are located in the Paraná River Basin, in the southern region of the country between the states of Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul (GARCIA, 2002). About 89% of the national coal is in Rio Grande do Sul and the city

¹Postgraduate Program in Engineering, Federal University of Pampa (PPEng – UNIPAMPA). E-mail: fernanda_guterres@hotmail.com

²Chemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: emanuellearaujob@gmail.com

³Postgraduate Program in Engineering, Federal University of Pampa (PPEng – UNIPAMPA). E-mail: elenara.oliveira93@gmail.com

⁴Chemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: cibelemc@gmail.com

⁵Physics Degree, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: wladimir.flores@unipampa.edu.br

⁶Chemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: marciliomorais@unipampa.edu.br

⁷Chemical Engineering, Federal University of Pampa (UNIPAMPA). E-mail: andre.felkl.almeida@gmail.com

of Candiota has approximately 38% of the national amount (ANEEL, 2008; GOMES; CRUZ; BORGES, 2003). Brazil's fossil coal is of low calorific value ($3200 \text{ kcal.kg}^{-1}$) and has a high ash (52 – 59%) and sulfur content (0,32 – 9,8%). Therefore, it is not ideal for direct combustion in thermoelectric plants, but is suitable for use in the gasification process, which allows better utilization of the calorific power of coal and increases the efficiency of conversion into electricity (ANEEL, 2008; KALKREUTH *et al.*, 2011; ROHDE; MACHADO, 2016). The coal gasification process produces as its main product the syngas, which is generally composed of carbon monoxide, hydrogen gas and methane (SMOOT; SMITH, 1985). In addition to syngas, ashes are also produced as solid waste (SMOOT; SMITH, 1985). Coal ash is basically composed of silicon and aluminum compounds, low in iron and lower amounts of magnesium, calcium, titanium, phosphorus, sulfur, sodium and potassium (ROHDE; MACHADO, 2016; SILVA *et al.*, 1999). Due to its rich silicon and aluminum composition, coal ash has been widely used as a raw material for zeolite synthesis (BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; FUNGARO; BRUNO, 2009; FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005; FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009; FUNGARO; IZIDORO, 2006; FUNGARO; SILVA, 2002; IZIDORO *et al.*, 2012, 2013; KOSHY; SINGH, 2016; LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; MORENO *et al.*, 2001; OJHA; PRADHAN; SAMANTA, 2004; RAYALU; MESHAM; HASAN, 2000; RÍOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2009; SCOTT *et al.*, 2001; SHIN; LEE; KOOK, 1995; WANG *et al.*, 2008, 2009, 2006).

Zeolites are minerals, natural or synthetic, that have well-defined, microporous and hydrated crystal structures. Its structure is composed of TO_4 type tetrahedra, where most usually $T = \text{Si, Al}$ (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 2000; SIMÕES *et al.*, 2011). Fly ash zeolites have high potential to be used as alternative adsorbents in wastewater treatment (RÍOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2009). Thus, several studies have been performed using coal ash zeolites to remove various compounds and pollutants from water (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002; ATTARI *et al.*, 2017; BANDURA; KOŁODYŃSKA; FRANUS, 2017; BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; CZARNA *et al.*, 2018; CZUMA *et al.*, 2019; FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005; FUNGARO; SILVA, 2002; GOSCIANSKA *et al.*, 2018; HE *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2018; PARAMITHA *et al.*, 2019; SCOTT *et al.*, 2001; SHIN; LEE; KOOK, 1995; VISA, 2016; WANG *et al.*, 2009, 2006; WIŚNIEWSKA *et al.*, 2019; WOOLARD; STRONG; ERASMUS, 2002).

The ash conversion to zeolite is conventionally performed by hydrothermal reaction under alkaline conditions (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001). A pre-treatment step has been done providing a higher synthesis yield (CHANG; SHIH, 1998; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; IZIDORO *et al.*, 2013; MUÑIZ *et al.*, 2010; OJHA; PRADHAN; SAMANTA, 2004; RAYALU; MESHAM; HASAN, 2000; RAYALU *et al.*, 2001; RÍOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2009; SHIGEMOTO; HAYASHI; MIYAURA, 1993; WANG *et al.*, 2008). This step's primary purpose, called alkaline fusion, is to convert the ash silicon and aluminium components into soluble sodium silicates and aluminates salts, which are more reactive than untreated ash (RÍOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2009).

Therefore, the main purpose of this study was to synthesize a zeolite from alkaline fusion followed by hydrothermal treatment of fly ash obtained from the Candiota/RS coal gasification process and to characterize both the product obtained and the raw material by the average size, real and apparent specific mass, particle bed porosity, specific area, crystalline phases and morphology, with the aim of providing future applications of this material in adsorption beds.

2 MATERIALS AND METHODS

The fly ashes of the coal gasification process were obtained from the gasification plant at the Energy and Carbochemical Laboratory (LEC), located on the Bagé campus of the Federal University of Pampa (UNIPAMPA) and used without any previous treatment.

The zeolite synthesis methodology was based on the procedure used by Izidoro *et al.* (2013). A mixture of fly ash and solid NaOH (ratio 1/1,2) was macerated, placed in a porcelain container and heated at 550°C for 1 h to establish alkaline fusion. With cooling at room temperature, the mixture was macerated and water and sodium aluminate (NaAlO₂) were added to control the Si/Al molar ratio. An amount of NaAlO₂ was used to obtain a Si/Al molar ratio equal to one. The suspension was stirred at room temperature for 16 h at 150 rpm and heated in an oven at 100°C for 7 h. Then the suspension was washed with deionized water and filtered. The final step was drying at 105°C for 16 h in an oven to obtain the zeolite.

Fly ashes and synthesized zeolite were characterized by their average size by particle size analysis using a laser granulometer (CILAS, mod. 1190, France); their real density by a helium gas pycnometer (QUANTACHROMME INSTRUMENTS, mod. Ultrapyc 1200e, USA); their apparent density by a beaker tests performed in triplicate using a 25 ml beaker; their specific area by a particle analyzer (QUANTACHROMME INSTRUMENTS, mod. NOVA 4200e, USA) using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method, with the support of NovaWin software. Degassing occurred at 200°C for 3 h. The crystalline phases were obtained by X-ray diffraction (XRD) using an X-ray diffractometer (marca RIGAKU, mod. Ultima IV, USA), with Bragg-Bretano geometry and Cu radiation source and the particle morphology was analyzed by the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. The ashes SEM micrographs were provided by a ZEISS scanning electron microscope, model EVO MA10. The synthesized zeolite SEM micrographs were performed using a JEOL JSM 6610LV scanning electron microscope, Japan.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The yield of the zeolite synthesis process was 44.6% (w/w), considering the amounts of fly ash, NaOH and NaAlO₂. The average size (d_m) values of fly ashes, synthesized zeolite and literature (BACCOUCHE; SRASRA; MAAOUI, 1998; DIZGE *et al.*, 2008; MORENO *et al.*, 2001; OJHA; PRADHAN; SAMANTA, 2004; RAYALU; MESHAM; HASAN, 2000; RIBEIRO *et al.*, 2018; SCOTT *et al.*, 2001) values are shown in Table 1. It can be observed that the zeolite particle average size decreased by up to 1.87 times that of the fly ash. This can be attributed to the alkaline fusion step, where the ash components are melted and decomposed to soluble salts. This result indicates that this decrease of d_m can cause an increase in the specific area of the material. This property can be favorable for zeolites that have catalysis and adsorption as main applications. Scott and co-workers (SCOTT *et al.*, 2001) obtained distinct particle average size behavior after synthesis. They observed a zeolite increase in particle size after the treatment, when compared with the raw ash, and concluded that this increase can be due to the agglomeration of fine zeolite crystals formed during the treatment process. Furthermore, the authors did not use the alkaline fusion step in the synthesis, unlike in this work.

Table 1: Average particle size of fly ash and zeolites

Material	Source	d_m (μm)	Reference
Fly ash	Coal gasification	34.57 \pm 3.33	Author
		23.41	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2018)
	Coal combustion	11.8; 21.8	(MORENO <i>et al.</i> , 2001)
		6.39; 7.81	(SCOTT <i>et al.</i> , 2001)
		3.6 - 181	(DIZGE <i>et al.</i> , 2008)
Zeolite	Fly ash	18.39 \pm 0.67	Author
		5.20 - 14.15	(OJHA; PRADHAN; SAMANTA, 2004)
		2 - 3	(RAYALU; MESHRAM; HASAN, 2000)
		22.24; 29.14	(SCOTT <i>et al.</i> , 2001)
	Clay	3 - 4	(BACCOUCHE; SRASRA; MAAOUI, 1998)

Fonte: AUTORES (2019).

Another important aspect observed was the difference in the values of the ash average size found when compared with the literature values (DIZGE *et al.*, 2008; MORENO *et al.*, 2001; SCOTT *et al.*, 2001). Moreno and co-workers (MORENO *et al.*, 2001), Scott and co-workers (SCOTT *et al.*, 2001) and Dizge and co-workers (DIZGE *et al.*, 2008) used fly ashes from the coal combustion performed in Teruel e Narcea Power Plants (Spain), in Bayswater and Eraring Power Plants (Australia) and in Afsin-Elbistan Thermal Power Station (Turkey), respectively. This difference can be attributed to differences in the coal combustion processes in each plant. Moreover, the combustion and gasification processes are different. Process conditions, especially temperature, determine the characteristics of the ash particles formed (SARBAK; STAŃCZYK; KRAMER-WACHOWIAK, 2004). Beyond that, in coal combustion in thermal power plants the process usually reaches higher temperatures than in the gasification process. Ribeiro and co-workers (RIBEIRO *et al.*, 2018) used the gasification fly ash, and the difference between the particle average size values can be due the materials being from different batches, as observed in the small variation in the process conditions (reaction temperature, reaction time, system pressure, air flow and coal feed flow, for example) directly affect the properties of particle ash formed.

Comparing the synthesized zeolite average size with the literature values, it can be observed that the value obtained is within the range found. The differences can be explained by the fact that the synthesis variables directly affect the properties of particle zeolite formed. An important variable is initial synthesis composition, such as the silicon and aluminium source, the amount of this component and the impurities that can be contained (BRAGA; MORGON, 2007; LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; SIMÕES *et al.*, 2011). Ojha and co-workers (OJHA; PRADHAN; SAMANTA, 2004) used the silicon and aluminium source from the combustion coal fly ash performed in Kaolaghat Thermal Power Station, Dergapur Jhermal Power Station and West Bengal and National Aluminium Company, in India. The ashes were calcined to remove the unburnt carbon and treated with hydrochloric acid to increase their activity in zeolite formation before the alkaline fusion and hydrothermal treatment steps, which provided the formation of zeolite X structure. Rayalu and co-workers (RAYALU; MESHRAM;

HASAN, 2000) synthesized the zeolite Y structure from the alkaline fusion and hydrothermal treatment of the fly ashes from coal combustion performed in Koradi Thermal Power Station (India). Scott and co-workers (SCOTT *et al.*, 2001) did not use the alkaline fusion step and no pretreatment of the ashes for synthesis, only the hydrothermal reaction, obtaining the formation of sodalite and Na-P1 zeolites. Baccouche and co-workers [50] used clay collected in Tunisia as the silicon and aluminium source for synthesis of sodalite and Na-P1 zeolites structures. They did not use the alkaline fusion step and no pretreatment of the ashes. All the authors cited used NaOH as a mineralizing source. As can be observed, all the works cited present some differences in the synthesis procedure and also used different kinds of raw materials. These factors, as well as the type of synthesized zeolite, can be responsible for the differences in d_m values.

The real (ρ_r) and apparent (ρ_a) density, the bed porosity (ε) of fly ash and synthesized zeolite values, as well the literature (BAYAT, 1998; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; FUNGARO; BRUNO, 2009; FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009; IZIDORO *et al.*, 2012; MORENO *et al.*, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2018; SABEDOT *et al.*, 2015) values, are shown in Table 2.

Table 2: Real and apparent density and bed porosity of fly ash and zeolites particles

Material	Source	ρ_r (g.cm ⁻³)	ρ_a (g.cm ⁻³)	ε	Reference
Fly ash	Coal gasification	2.44 ± 0.005	0.45 ± 0.005	0.82 ± 0.002	Author
		2.45	-	-	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2018)
	Coal combustion	2.26 - 2.54	-	-	(IZIDORO <i>et al.</i> , 2012)
		2.45	0.9; 1.1	0.634; 0.582	(MORENO <i>et al.</i> , 2001)
		1.58 - 2.99	0.88 - 1.44	0.39 - 0.61	(BAYAT, 1998)
Zeolite	Fly ash	2.17 - 2.19	-	-	(SABEDOT <i>et al.</i> , 2015)
		2.38 ± 0.001	0.44 ± 0.006	0.81 ± 0.003	Author
		2.51 - 2.42	-	-	(FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009)
		2.42; 2.36	-	-	(FUNGARO; BRUNO, 2009)
		2 - 2.45	-	-	(IZIDORO <i>et al.</i> , 2012)
2.54	-	-	(CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010)		

Fonte: AUTORES (2019).

The real ash density value founded in this work was close to Ribeiro and co-workers (RIBEIRO *et al.*, 2018) value, which used the fly ash of Candiota/RS coal gasification process. The difference between the founded value and the coal combustion values (BAYAT, 1998; IZIDORO *et al.*, 2012; MORENO *et al.*, 2001; SABEDOT *et al.*, 2015) for fly ash real density can be due a distinct obtainment processes, which use different temperatures, as well coal from distinct mines with

different compositions. The zeolite real density value is within the literature values range and within the particle range containing aluminosilicate glass phases (2 a 2,5 g.cm⁻³) (HEMMINGS; BERRY, 1985). It is also noteworthy that the real density of the synthesized zeolite (2.38 g.cm⁻³) was very close to the fly ash real density, but even lower. This result indicates that the synthesis produces a porous and less compact material than the raw fly ash (IZIDORO *et al.*, 2012), or in other words, a material with less mass per volume unity. In general, zeolites presented lower density values than the raw ashes (IZIDORO *et al.*, 2012). In regards to the bed porosity of both materials, Table 2 shows high values and above 0.80. When compared with literature values (FUNGARO; SILVA, 2002; MORENO *et al.*, 2001), it is possible to note that the found value is higher, indicating a larger voids fraction in the bed formed by the particles. Such a property can highlight a potential use of these materials in processes involving surface phenomena, such as adsorptive beds.

The specific area (A_{esp}) values of fly ash and synthesized zeolite, as well the literature (BACCOUCHE; SRASRA; MAAOUI, 1998; BAYAT, 1998; BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005; FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009; FUNGARO; IZIDORO, 2006; IZIDORO *et al.*, 2013; LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; MORENO *et al.*, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2018; RIGO *et al.*, 2009; SCOTT *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2006) values, are shown in Table 3.

Table 3: Specific area of fly ash and zeolites

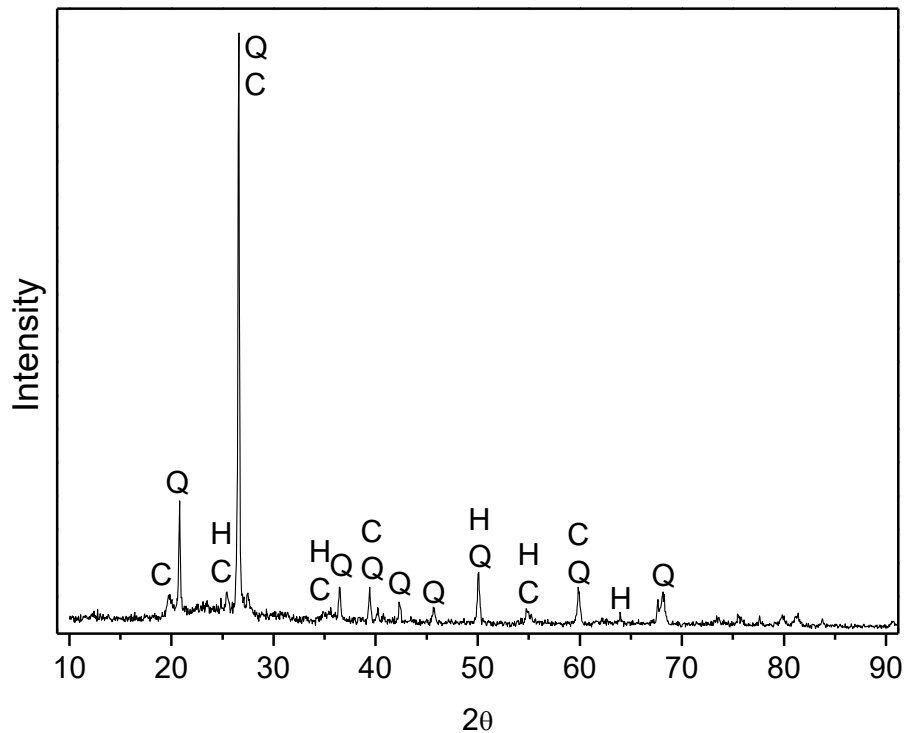
Material	Source	A_{esp} (m ² .g ⁻¹)	Reference
Fly ash	Coal gasification	7.41	Author
		18.82	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2018)
	Coal combustion	3.4	(LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016)
		1.7; 1.9	(MORENO <i>et al.</i> , 2001)
		0.99; 0.66	(SCOTT <i>et al.</i> , 2001)
		8.4	(WANG <i>et al.</i> , 2006)
Zeolite	Fly ash	0.094 - 0.342	(BAYAT, 1998)
		33.93	Author
		10.9; 15.7	(IZIDORO <i>et al.</i> , 2013)
		30 - 34	(FUNGARO; IZIDORO, 2006)
		53.4 - 90.7	(FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009)
	Clay	4	(LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016)
		30 - 34	(FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005)
		43.58; 44.03	(SCOTT <i>et al.</i> , 2001)
		8.1 - 25.7	(WANG <i>et al.</i> , 2006)
		32.35 - 42.58	(BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012)
Clay	93	(BACCOUCHE; SRASRA; MAAOUI, 1998)	
	36; 37	(RIGO <i>et al.</i> , 2009)	

Fonte: AUTORES (2019).

The specific area of fly ash and synthesized zeolite presented values within the literature range (BACCOUCHE; SRASRA; MAAOUI, 1998; BAYAT, 1998; BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005; FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009; FUNGARO; IZIDORO, 2006; IZIDORO *et al.*, 2013; LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; MORENO *et al.*, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2018; RIGO *et al.*, 2009; SCOTT *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2006). The difference can be related to the process parameters of fly ash obtained and the process parameters of zeolite synthesis, such as the reaction temperature, reaction time, the coal composition, the silicon and aluminium source, the zeolite synthesis procedure and the zeolite structure type formed. Izidoro and co-workers (IZIDORO *et al.*, 2012) reported that when using ashes with a larger specific area the synthesis reactivity increases. Another relevant aspect observed is the zeolite A_{esp} increase when compared with fly ash A_{esp} , which was approximately 4.6 times larger. Several authors (LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; SCOTT *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2006) have observed similar behavior. Lacerda and co-workers (LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016) observed an increase of 1.17 times. Scott and co-workers (SCOTT *et al.*, 2001) obtained an increase of up to 60 times. Wang and co-workers (WANG *et al.*, 2006) obtained an increase of up to approximately 3 times.

The fly ash diffractogram obtained by XRD is shown in Figure 1, which shows the crystalline phases of quartz (SiO_2), kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) and hematite (Fe_2O_3) (CHANG *et al.*, 2012; GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000; POMIÈS; MORIN; VIGNAUD, 1998; TREACY; HIGGINS, 2001; VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LUKEY, 2002).

Figure 1: XRD diffractogram of fly ash (Q = quartz, C = kaolinite, H = hematite)



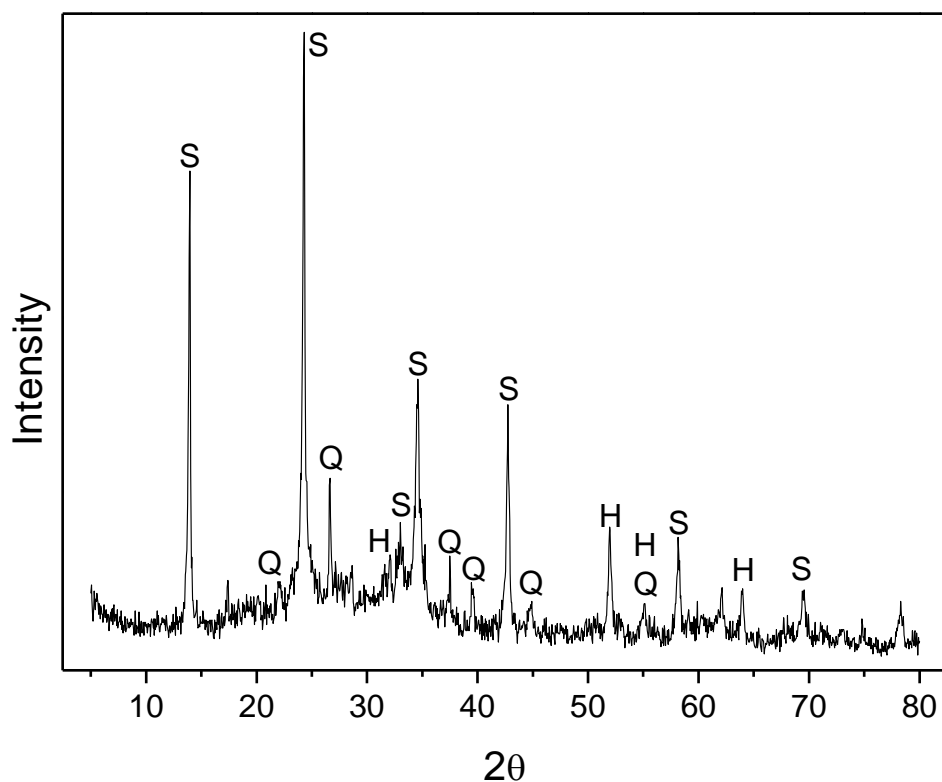
Fonte: AUTORES (2019).

The coal ash usually has quartz as the main and most abundant crystalline form (BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; DIZGE *et al.*, 2008; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; MONDRAGON *et al.*, 1990; RIBEIRO

et al., 2018; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; SCOTT *et al.*, 2001; SHIN; LEE; KOOK, 1995; WANG *et al.*, 2006; WOOLARD; STRONG; ERASMUS, 2002). Kaolinite is a phase often found in coal and appears in ashes obtained from coal burning at temperatures below 1000°C (FERRET *et al.*, 1999; SABEDOT *et al.*, 2011; VASSILEV *et al.*, 2003). It is noteworthy that the gasification temperature was below 900°C. A sinuosity of between 20 and 35° is also observed, which is related to amorphous phases which can contain unburning coal and glassy phases of aluminosilicates (CHANG *et al.*, 2012; MONDRAGON *et al.*, 1990; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; VASSILEV *et al.*, 2003).

The synthesized zeolite diffractogram obtained by XRD is shown in Figure 2, by which it can be inferred that the sodalite structure was formed in the synthesized material (FUNGARO; BORRELY, 2012; LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; MONDRAGON *et al.*, 1990; RIGO *et al.*, 2009; SCOTT *et al.*, 2001; TREACY; HIGGINS, 2001). Quartz is also present in small quantities, indicating that this phase was not fully decomposed during synthesis. Moreover, the presence of amorphous aluminosilicates is noted due to the sinuosity between 20 and 35°, and hematite, which is considered a non-reactive ash phase, remains unchanged before and after hydrothermal synthesis. The presence of initial ash phases in the final product can be related to the hydrothermal reaction temperature, which may not have been sufficient to completely dissolve them (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012).

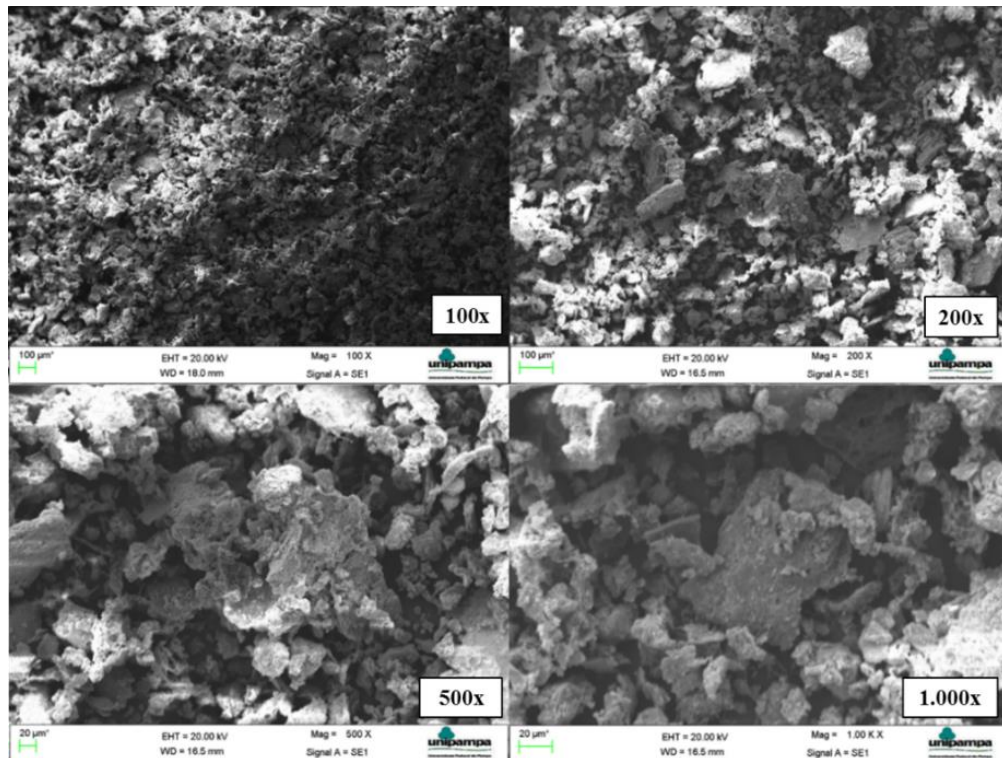
Figure 2: XRD diffractogram of zeolite (S = sodalite, Q = quartz e H = hematite)



Fonte: AUTORES (2019).

The scanning electron microscopy (SEM) technique was used to characterize the materials according to their morphology. The fly ash micrographs with magnification approaches of 100, 200, 500 and 1000x can be seen in Figure 3.

Figure 3: SEM micrographs of fly ash

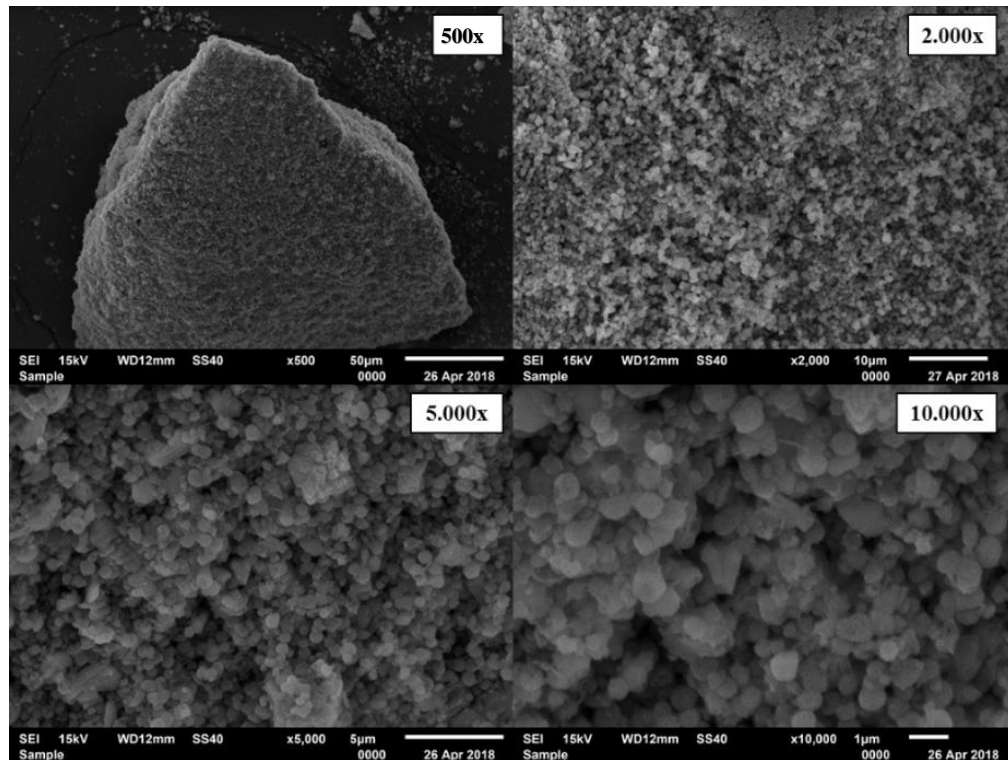


Fonte: AUTORES (2019).

Figure 3 shows that the fly ash particles are irregular and heterogeneous. This morphology type occurs due to the presence of different physical states of silica, unburnt coal and magnetic particles of iron oxide (SARBAK; STAŃCZYK; KRAMER-WACHOWIAK, 2004). The particles' shape depends directly on the process conditions, especially the reaction time and the reaction temperature (FISHER *et al.*, 1978). Particles in the form of deformed mass are formed by burning coal with short exposure times at high temperatures or burning at lower temperatures (FISHER *et al.*, 1978), which is in agreement with the found in this study as the gasification temperature did not exceed 900°C.

The Figure 4 shows the SEM micrographs of synthesized zeolite, with magnification approaches of 500, 2.000, 5.000 and 10.000x. Sodalite is a mineral that belongs to the cubic system (PAULING, 1930). It is easily identified by the characteristic round shapes, like wool balls that grow and crowd together (PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2010). Figure 4 shows clusters of spongy, rough and irregularly rounded particles of different sizes. The rough aspect can be due to the growth of zeolite crystals over the ash particles during hydrothermal treatment. Crystal growth can be impaired by the presence of ash impurities, resulting in a fast nucleation (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; FUNGARO; BORRELY, 2012).

Figure 4: SEM micrographs of synthesized zeolite



Fonte: AUTORES (2019).

When the micrographs of Figures 3 and 4 are observed, it can be realized that the synthesized zeolite particles are smaller than the ash particles (considering the reference in the bottom of the micrographs). This result is in agreement with the particle average size analysis, which indicated a smaller d_m for the zeolite particles, suggesting that during synthesis the ash particles are decomposed into the zeolite structures.

4 CONCLUSIONS

The physical properties of the fly ash were within the literature range. The average size obtained was $34.57 \mu\text{m}$, the real and apparent densities presented values of $2.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $0.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively. The specific area of the ashes was $7.41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and the main crystalline phases present were quartz, kaolinite and hematite.

The zeolite synthesized by hydrothermal treatment of fly ash obtained from the Candiota/RS coal gasification process was of a sodalite type. The crystalline phases of quartz and hematite were also identified in smaller amounts. The physical properties of the synthesized zeolite were within the literature range. The average size obtained was $18.34 \mu\text{m}$, the real and apparent densities were $2.38 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $0.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively, and the specific area was $33.93 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

The fly ashes from the Candiota/RS coal gasification process demonstrated satisfactory behavior as a raw material for zeolite synthesis. The use of coal ash as a raw material for zeolite synthesis can contribute to the reduction of environmental damage from the disposal of this waste and provide a noble end to the ashes, turning them into a product used in various sectors of the chemical industry, being the main ones in the catalysis and contaminants removal of liquid and gaseous flows.

REFERENCES

- AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.
- ANEEL, A. N. DE E. E. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3ª edição ed. Brasília: Aneel, 2008.
- ATTARI, M. *et al.* A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 391–399, 2017.
- BACCOUCHE, A.; SRASRA, E.; MAAOUI, M. EL. Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite–smectite. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 4, p. 255–273, 1998.
- BANDURA, L.; KOŁODYŃSKA, D.; FRANUS, W. Adsorption of BTX from aqueous solutions by Na-P1 zeolite obtained from fly ash. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 214–223, 2017.
- BAYAT, O. Characterisation of Turkish fly ashes. **Fuel**, v. 77, n. 9–10, p. 1059–1066, jul. 1998.
- BIESEKI, L.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 38–43, 26 out. 2012.
- BORBA, R. F. Carvão Mineral. In: **Balço Mineral Brasileiro**. [s.l.] DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, fev. 2007.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 1ª ed. Oxford: William Andrew Publishing, 2001.
- CARVALHO, T. E. M. DE; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, 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. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 1, p. 71–78, 1 jan. 1998.
- CHANG, W.-S. *et al.* Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6895, 2012.
- CZARNA, D. *et al.* Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet FGD processes of flue gas. **Journal of Cleaner Production**, v.

172, p. 2636–2645, 2018.

CZUMA, N. *et al.* Synthesis of zeolites from fly ash with the use of modified two-step hydrothermal method and preliminary SO₂ sorption tests. **Adsorption Science & Technology**, v. 37, n. 1–2, p. 61–76, 2019.

DIZGE, N. *et al.* Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 737–746, fev. 2008.

EL-NAGGAR, M. R. *et al.* Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 963–972, jun. 2008.

FERRET, L. S. *et al.* Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal. **International ash utilization symposium**, 1999.

FISHER, G. L. *et al.* Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash. **Environmental Science & Technology**, v. 12, n. 4, p. 447–451, 1 abr. 1978.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 77–83, mar. 2012.

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

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 Química**, v. 30, n. 2, p. 31–35, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Ecletica Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009.

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

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. DA. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1081–1085, dez. 2002.

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GOMES, A. J. P.; CRUZ, P. R.; BORGES, L. P. Recursos Minerais Energéticos:

Carvão e Urânio. In: BIZZI, L. A. *et al.* (Eds.). . **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil**. Brasília: Serviço Geológico do Brasil. CPRM - Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Minas e Metalurgia, 2003. p. 577–601.

GONZÁLEZ, G.; SAGARZAZU, A.; VILLALBA, R. Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 14–15, p. 2295–2308, nov. 2000.

GOSCIANSKA, J. *et al.* Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 72–81, 2018.

HE, K. *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2778–2788, 2016.

HEMMINGS, R. T.; BERRY, E. E. Speciation in Size and Density Fractionated Fly Ash. **MRS Proceedings**, v. 65, p. 91, 1985.

IZIDORO, J. C. *et al.* Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38–44, 2012.

IZIDORO, J. D. C. *et al.* Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827–834, jan. 2013.

KALKREUTH, W. *et al.* Camadas Inferiores e Superiores da Jazida de Candiota, RS – Caracterização Geológica, Petrológica, Química e Ensaios de Reatividade e Beneficiamento Visando a Geração de Energia Elétrica. 2011.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, 2016.

LACERDA, L. V.; ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A. Síntese e caracterização de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão. **Tecno-Lógica**, v. 20, n. 1, p. 33, 19 dez. 2016.

LIU, Y. *et al.* Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 11–22, 2018.

MONDRAGON, F. *et al.* New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, n. 2, p. 263–266, fev. 1990.

MORENO, N. *et al.* Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 17, p. 3526–3534, set. 2001.

MUÑIZ, J. G. R. *et al.* Synthesis and characterization of high silica zeolites from coal

fly ash (CFA): Two cases of zeolite syntheses from the same waste material. **Latin American Applied Research**, v. 40, n. 4, p. 323–328, 2010.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 555–564, 2004.

PARAMITHA, T. *et al.* Performance Evaluation of Coal Fly Ash Based Zeolite A for Heavy Metal Ions Adsorption of Wastewater. **{IOP} Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 543, p. 12095, jun. 2019.

PAULING, L. XXII. The Structure of Sodalite and Helvite. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 74, n. 1–6, p. 213–225, 1 jan. 1930.

PAZ, S. P. A. DA; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. DE F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579–583, 2010.

POMIÈS, M. P.; MORIN, G.; VIGNAUD, C. XRD study of the goethite-hematite transformation: Application to the identification of heated prehistoric pigments. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 9–25, jan. 1998.

RAYALU, S.; MESHARAM, S. U.; HASAN, M. Z. Highly crystalline faujasitic zeolites from flyash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 77, n. 1, p. 123–131, 2000.

RAYALU, S. S. *et al.* Highly crystalline zeolite — a from flyash of bituminous and lignite coal combustion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 88, n. 1, p. 107–121, 2001.

RIBEIRO, P. B. *et al.* Evaluation of the potential of coal fly ash produced by gasification as hexavalent chromium adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

RIGO, R. T. *et al.* Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1403–1416, ago. 2009.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 43–52, mar. 2012.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. DE S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC, 2016.

SABEDOT, S. *et al.* Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. **Anais do III Congresso de Carvão Mineral**, 2011.

SABEDOT, S. *et al.* Tecnologia mineral para cinzas da combustão de carvão mineral

da região carbonífera do Baixo Jacuí-RS. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 12, n. 3, p. 244–250, 2015.

SARBAK, Z.; STAŃCZYK, A.; KRAMER-WACHOWIAK, M. Characterisation of surface properties of various fly ashes. **Powder Technology**, v. 145, n. 2, p. 82–87, jul. 2004.

SCOTT, J. *et al.* Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 63–69, jan. 2001.

SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA. **Plano Energético do Rio Grande do Sul 2015-2025**. Disponível em: <<http://minasenergia.rs.gov.br/plano-energetico>>.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 17, p. 4781–4786, 1993.

SHIN, B.; LEE, S.-O.; KOOK, N. Preparation of zeolitic adsorbents from waste coal fly ash. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 352–357, jul. 1995.

SILVA, N. I. W. DA *et al.* Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184–187, dez. 1999.

SIMÕES, A. N. *et al.* Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 1, p. 35–38, 2011.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. J. **Coal Combustion and Gasification**. Boston, MA: Springer US, 1985.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. (EDS.). **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Princeton: Elsevier, 2001. v. 4

VAN JAARSVELD, J. G. .; VAN DEVENTER, J. S. .; LUKEY, G. . The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1–3, p. 63–73, out. 2002.

VASSILEV, S. V *et al.* Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes☆. **Fuel**, v. 82, n. 14, p. 1793–1811, 2003.

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, v. 294, p. 338–347, 2016.

WANG, C.-F. *et al.* Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1, p. 58–64, 2008.

WANG, C. *et al.* Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.

17, n. 3, p. 513–521, 2009.

WANG, S. *et al.* Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1, p. 243–251, 2006.

WIŚNIEWSKA, M. *et al.* Adsorption mechanism of poly(vinyl alcohol) on the surfaces of synthetic zeolites: sodalite, Na-P1 and Na-A. **Adsorption**, v. 25, n. 3, p. 567–574, 2019.

WOOLARD, C. D.; STRONG, J.; ERASMUS, C. R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 8, p. 1159–1164, 2002.

ACKNOWLEDGMENT

To the Energy and Carbochemical Laboratory (LEC) of the Federal University of Pampa (UNIPAMPA) for supplying the raw material. To the Federal University of Pampa (UNIPAMPA) for the reagents and installations used. To CEME-SUL of the Federal University of Rio Grande (FURG) for the SEM images. To the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for the Master's scholarship.

4.2 Artigo 2

Artigo publicado na Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega URCAMP.



Revista da Jornada da
Pós-Graduação e
Pesquisa - Congrega

ISSN: 2526-4397 1982-2960



**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA
SINTETIZADA A PARTIR DAS CINZAS LEVES DO PROCESSO DE
GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA/RS**

***ADSORPTION OF BLUE METHYLENE BY ZEOLITE SYNTHESIZED
FROM FLY ASH OF MINERAL COAL GASIFICATION PROCESS OF
CANDIOTA/RS***

Fernanda Pedroso Guterres¹
Emanuelle Burato de Araújo²
Larissa Vieira Gomes³
Vicente Debortoli dos Santos⁴
Cibele Mensch Canabarro⁵
André Ricardo Felkl de Almeida⁶

Resumo: A poluição de corpos hídricos por efluentes industriais é um dos maiores problemas ambientais enfrentados atualmente e a indústria têxtil está entre as principais fontes de poluição. O método mais utilizado para tratamento desses efluentes é a adsorção. Um material com alto potencial para este processo são as zeólitas, que possuem uma estrutura cristalina e microporosa, sendo as mais comuns os aluminossilicatos. Zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, as quais tem em sua composição Si e Al. O objetivo do presente trabalho foi sintetizar uma zeólita a partir das cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS e avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. Para isso, foram realizados ensaios de cinética e isotermas de adsorção, utilizando soluções de azul de metileno. A partir dos dados obtidos foram ajustados modelos de cinética e modelos de isotermas aos dados experimentais. Para cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o ajuste mais satisfatório, com fator de correlação de 0,994. Já para as isotermas, o modelo de Sips apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de correlação de 0,987.

Palavras-chave: Adsorção; Cinzas leves; Zeólitas.

¹ Engenheira Química, Universidade Federal do Pampa.

² Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

³ Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

⁴ Engenheiro Químico, Universidade Federal do Pampa.

⁵ Mestre em Química, Universidade Federal do Pampa.

⁶ Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

Abstract: The hydric pollution by industrial effluents is one of the most faced environmental problems and the textile industry is a source of this kind of pollution. The adsorption is the widely used method to the treatment of this effluents. A material with a high potential for this process is the zeolites, with have a crystalline and microporous structure, most common in aluminosilicates. Zeolites can be synthesized by the ashes of coal, which have Si and Al in its composition. The aims of this article are to synthesized a zeolite from the fly ashes of the gasification process from the mineral coal from Candiota/RS and evaluate the capacity of blue methylene adsorption, using solution of blue methylene. From the results were adjusted kinects and isothermal models from the experimental data. The pseudo second-order was the kinect model with better adjustment, with correlation factor 0.994. For the isotherm model the Sips model shown the better result with correlation factor of 0.987.

Keywords: Adsorption; Fly ash; Zeolites.

1 INTRODUÇÃO

Os processos da indústria têxtil estão entre as principais fontes de poluição do meio ambiente. O consumo diário de água de uma fábrica têxtil de médio porte com uma produção de cerca de 8000 kg de tecido por dia é aproximadamente de 1,6 milhões de litros (KANT, 2012). O grau de fixação do corante ao tecido é de 50 a 90%, sendo que o restante vai para o efluente. Em decorrência disso, o efluente pode ter concentrações dos corantes que variam entre 5 a 1500 mg L⁻¹ e elevados valores de pH entre 11 e 13 (EPOLITO *et al.*, 2005; GOTTILIEB *et al.*, 2003). Devido a isso, é necessário o uso de técnicas mais efetivas para remoção destes corantes.

O método mais utilizado para o tratamento de efluentes contendo corantes é a adsorção, que é um processo físico-químico no qual partículas de substâncias líquidas ou gasosas (adsorvato) são transferidas para a superfície de um material sólido (adsorvente). O material a adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que possui um custo relativamente elevado, fato que leva a busca por materiais com baixo custo e alta eficiência (KUNZ *et al.*, 2002). Zeólitas, aluminas, quitosanas e esponjas naturais têm um grande potencial para este propósito (TARLEY *et al.*, 2003).

Zeólitas são minerais, naturais ou sintéticos, que possuem estruturas cristalinas bem definidas, microporosas e hidratadas. Sua estrutura é composta por tetraedros do tipo TO_4 , onde $T = Si, Al, Ge, Fe, B, P, Co$, sendo os aluminossilicatos as zeólitas mais comuns. Tais tetraedros são ligados de modo a formar uma estrutura que contém canais e cavidades uniformes, resultando em uma porosidade de dimensões regulares. Tal característica proporciona uma transferência de massa seletiva quanto ao tamanho e à forma, fato que permite a utilização das zeólitas como peneiras moleculares (AGUIAR *et al.*, 2002; GIANNETO *et al.*, 2000; LUZ, 1995; PAYRA e

DUTTA, 2003; SHINZATO, 2007; SIMÕES *et al.*, 2011).

A síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de um tratamento hidrotérmico de fontes de Si e Al. A síntese convencional envolve a utilização de soluções de Si e Al que possuem um custo relativamente elevado. Uma alternativa com alto potencial de utilização e com o custo mais baixo, quando comparado com as soluções do tratamento convencional, são cinzas de carvão mineral, que são resíduos sólidos resultantes da queima do carvão e são constituídas, principalmente, por Si e Al, que por meio de tratamento hidrotérmico, podem dar origem a zeólitas (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2011; HENMI, 1987; QUEROL *et al.*, 2002).

Um dos processos no qual se obtém cinzas em grandes volumes é a gaseificação do carvão mineral. Tal processo ocorre quando o carvão reage com oxigênio subestequiométrico e vapor de água, tendo como produto principal o *syngas* e outros dois coprodutos: o alcatrão de carvão e as cinzas. A gaseificação do carvão é o processo mais indicado para carvões com altos teores de cinzas, como são os carvões minerais encontrados no Brasil (SMOOT e SMITH, 1985; ROHDE e MACHADO, 2016).

Pelo exposto, o trabalho teve como objetivo sintetizar uma zeólita utilizando as cinzas leves do processo de gaseificação do carvão de Candiota/RS e avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As cinzas leves do carvão mineral de Candiota/RS utilizadas foram coletadas diretamente do sistema de coleta da unidade piloto de gaseificação do Laboratório de Energia e Carboquímica do campus Bagé da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), as quais podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1: Cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS



Fonte: Autores, 2018

Para a síntese da zeólita, uma mistura de cinzas e NaOH, na proporção de 1:1,2 foi macerada e deixada por 1 h à uma temperatura de 550°C em forno mufla para que ocorresse a etapa de fusão alcalina das cinzas. Ao esfriar até a temperatura ambiente, a mistura foi novamente macerada e submetida à agitação com água destilada pelo período de 12 h à 150 rpm. O tratamento hidrotérmico seguiu-se em estufa na temperatura de 100°C durante 6 h, então a suspensão foi lavada, filtrada e seca em estufa durante 24 h à temperatura de 100°C.

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados com 8 amostras de 0,1 g de zeólita em contato com 25 mL de solução de azul de metileno na concentração de 150 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora a 150 rpm em tempos que variam na faixa de 2 a 120 min. No final da adsorção, as amostras foram submetidas à centrifugação por 15 min a 3000 rpm e então a concentração de corante remanescente na solução foi obtida através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, descritos por (1), (2) e (3), respectivamente, foram ajustados aos dados experimentais.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Em (1), (2) e (3), q_t expressa a quantidade de corante adsorvido em determinado instante de tempo t , q_e é a capacidade de adsorção, k_1 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem, k_2 é a constante de velocidade do modelo de

pseudo-segunda ordem, k_{dif} é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula e C é um parâmetro relacionado à resistência à difusão.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados ensaios utilizando 8 amostras de 0,1 g de zeólita em contato com 25 mL de soluções de azul de metileno com concentrações variando na faixa de 25 a 150 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora durante 2 h a 150 rpm. Após a etapa de adsorção, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min e a concentração remanescente de corante na solução foi obtida através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Foram ajustados aos dados experimentais os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, representados, respectivamente, por (4), (5) e (6).

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{max} k_s C_e^{1/n_s}}{1 + k_s C_e^{1/n_s}} \quad (6)$$

Em (4), (5) e (6) q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em mg g⁻¹, k_L , k_F e k_s são constantes de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente, C_e é a concentração no equilíbrio em mg L⁻¹ e n e n_s são fatores de heterogeneidade dos modelos de Langmuir e Sips, respectivamente.

Com os dados dos ajustes obtidos, analisou-se os parâmetros estatísticos do coeficiente de correlação (R^2), do erro médio relativo (P_p) e do qui-quadrado (X^2), sendo os dois últimos obtidos através de (7) e (8), respectivamente.

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (7)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (8)$$

Em (7) e (8) q_{exp} é a capacidade de adsorção experimental, q_{pred} é a capacidade de adsorção predito no modelo, nn é o número de observações experimentais e NN é o número de parâmetros de ajuste. Também foi realizada a análise de variância dos modelos ajustados através da tabela ANOVA, considerando um intervalo de confiança de 95%.

3 RESULTADOS DISCUSSÕES

A zeólita sintetizada pode ser observada na Figura 2, a qual apresentou uma coloração cinza escuro, diferente das cinzas que têm coloração preta.

Figura 2: Zeólita sintetizada



Fonte: Autores, 2018

Foi obtido um total de 6,4113 g de zeólita a partir de 10 g de cinzas e 12 g de NaOH. Desse modo o rendimento em massa do processo foi de 29,1%.

Na Tabela 1 pode-se observar os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Tabela 1: Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Difusão Intrapartícula
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 35,10 \pm 0,509$ $k_1 = 0,42 \pm 0,036$	$q_e = 36,51 \pm 0,231$ $k_2 = 0,02 \pm 0,001$	$k_{dif} = 2,20 \pm 0,465$ $C = 16,64 \pm 3,190$
R^2	0,976	0,994	0,573
χ^2	3,352	0,832	61,433
P_p (%)	4,542	1,944	12,345
MQ_R/MQ_r	670,68	2751,15	21,47
$F(Rr)$	4,490	4,490	4,490
MQ_{faj}/MQ_{ep}	5,071	0,292	115,191
$F(faj, ep)$	3,290	3,290	3,290

Fonte: Autores, 2018.

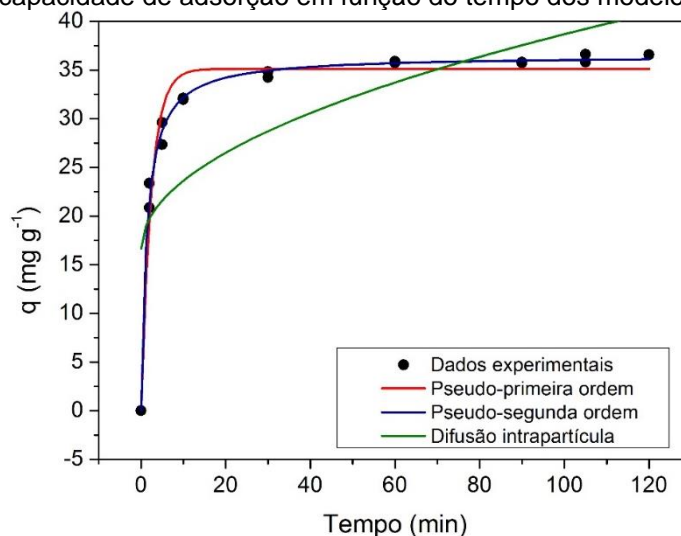
Analisando a Tabela 1 é possível observar que tanto o modelo de pseudo primeira ordem quanto o de pseudo segunda ordem apresentaram elevados

coeficientes de correlação (R^2) e baixos valores de erro relativo ($P_p\%$) e qui-quadrado (X^2). O modelo de pseudo segunda ordem, o qual, de acordo com Geada (2006), pressupõem que a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície e no equilíbrio, descreveu mais satisfatoriamente o experimento, apresentando o valor mais próximo da capacidade de adsorção obtida experimentalmente ($36,03 \text{ mg g}^{-1}$). Também, a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_R/MQ_r) apresentou valores consideravelmente maiores do que o valor do teste $F(R,r)$ com 95% de confiança, o que indica que a regressão é estatisticamente significativa e que o modelo apresenta um ajuste satisfatório.

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula, o coeficiente de correlação apresentou valor baixo e valores de X^2 e P_p altos quando comparados com os outros modelos. O valor de P_p deve ser menor do que 10% para não haver falta de ajuste, o que não aconteceu neste caso. Isto pode ser explicado pelo fato de que o modelo de difusão intrapartícula considera a difusão como mecanismo predominante de transferência de massa. A difusão é um processo lento, o que não foi observado neste experimento.

As curvas de capacidade de adsorção em função do tempo dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais podem ser observadas na Figura 3, através da qual pode-se perceber que a adsorção ocorreu de forma rápida, entrando em equilíbrio em aproximadamente 15 min e demonstrando que a convecção é o mecanismo de transferência de massa dominante neste processo.

Figura 3: Curva da capacidade de adsorção em função do tempo dos modelos cinéticos ajustados.



Fonte: Autores, 2018

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais. Analisando esses parâmetros pode-se concluir que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos é o de Sips. Tal modelo apresentou os menores valores de Pp e X^2 . Outro parâmetro que indica que o modelo teve um ajuste satisfatório é a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_R/MQ_r), que apresentou valor consideravelmente maior do que o teste $F(R,r)$, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 2: Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais.

	Freundlich	Langmuir	Sips
<i>Parâmetros</i>	$k_F = 23,16085$ $n = 3,4392$	$q_{max} = 34,847$ $k_L = 4,684$	$q_{max} = 56,526$ $n_s = 2,069$ $k_s = 0,795$
R^2	0,977	0,947	0,987
X^2	3,114	5,785	1,880
Pp (%)	10,778	12,703	9,285
MQ_R/MQ_r	607,226	251,080	507,899
$F(Rr)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	2,354	1,355	1,708
$F(faj, ep)$	3,58	3,58	3,69

Fonte: Autores, 2018

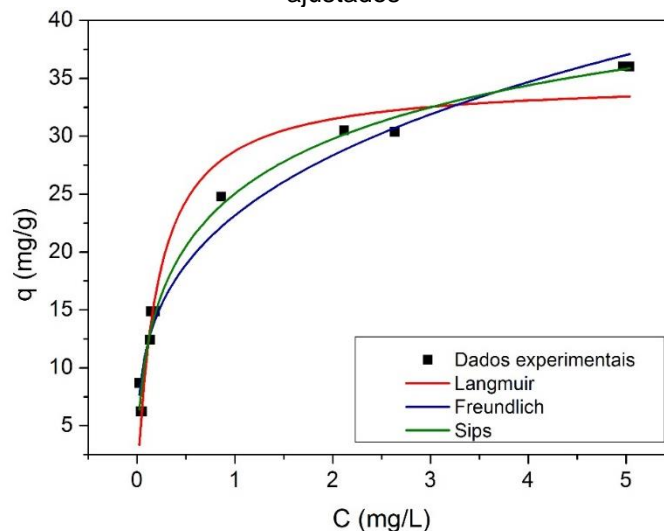
A isoterma de Sips foi originalmente deduzida para descrever sistemas de adsorção heterogêneos resolvendo o problema da limitação de aumento de concentração do modelo de Freundlich (FOO e HAMEED, 2010). Segundo os mesmos autores, é uma combinação das isotermas de Freundlich e de Langmuir, na qual, em baixas concentrações o modelo se reduz à isoterma de Freundlich e em altas concentrações o modelo prevê uma adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir. O parâmetro n_s pode ser considerado como uma medida da intensidade de adsorção. O termo $1/n_s$ representa a heterogeneidade do adsorvente, sendo que o valor de $1/n_s$ próximo de unidade indica que os sítios de adsorção são relativamente homogêneos (PAPAGEORGIU *et al.*, 2006).

Apesar de o modelo de isoterma de Sips ter apresentado o ajuste mais satisfatório aos dados experimentais, o modelo de isoterma de Langmuir obteve o valor de q_{max} mais próximo da capacidade de adsorção calculada, que foi de

36,03 mg g⁻¹. Carvalho (2010), obteve uma capacidade de adsorção de 1,23 mg g⁻¹ de corante sintético em zeólita sintetizada a partir de cinzas leves da combustão do carvão mineral.

Na Figura 4 pode-se observar as curvas de capacidade de adsorção em função da concentração dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais. Observa-se que as isotermas obtidas apresentaram comportamento convexo. Segundo McCabe *et al.* (1993), processos favoráveis apresentam isotermas convexas, pois, nesses casos, é possível a adsorção de grandes quantidades mesmo com baixas concentrações de soluto no fluido.

Figura 4: Curva da capacidade de adsorção em função da concentração dos modelos de isotermas ajustados



Fonte: Autores, 2018

4 CONCLUSÃO

A zeólita sintetizada a partir das cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS apresentaram eficiência satisfatória no processo de adsorção do corante azul de metileno.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo, indicando que o mecanismo dominante de transferência de massa nesse processo é a convecção.

Para as isotermas de adsorção, o modelo que melhor se ajustou foi o da isoterma de Sips, o qual apresentou os parâmetros estatísticos mais satisfatórios. Apesar disso, o valor de q_{max} do modelo de isoterma de Langmuir foi o que mais se aproximou do valor de capacidade de adsorção calculado.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado. À professora Ana Rosa, coordenadora do Laboratório de Energia e Carboquímica da UNIPAMPA, pela matéria-prima. Aos técnicos e laboratórios de Engenharia Química da UNIPAMPA.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 1 ed. Oxford: William Andrew Publishing, 2001.
- CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.
- EPOLITO, W. J. *et al.* Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 1, p. 35-46, 2005.
- FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ G. **Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2 ed. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 2000.
- GOTTLIEB, Anna *et al.* The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **Journal of Biotechnology**, v. 101, n. 1, p. 49-56, 2003.
- HENMI, Teruo. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 33, n. 3, p. 517-521, 1987.
- KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural science**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.
- KUNZ, Airton *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.
- LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 1995.
- MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.
- PAPAGEORGIOU, Sergios K. *et al.* Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.
- PAYRA, P.; DUTTA, P. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J.C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002.
- ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC, 2016.
- SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27–28, n. 1/2, p. 65–78, 2007.

SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; ARAÚJO, A. P.; OLIVEIRA, J. B. L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 1, p. 35–38, 2011.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. **Coal Combustion and Gasification**, 1985.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; ARRUDA, Marco Aurélio Zezz. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffacylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, v. 4, p. 25-31, 2003.

4.3 Artigo 3

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ETAPA DE FUSÃO ALCALINA NA SÍNTESE DE ZEÓLITA DE CINZAS LEVES DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ALKALINE FUSION ON FLY ASH ZEOLITE SYNTHESIS OF MINERAL COAL GASIFICATION AND APPLICATION IN METHYLENE BLUE ADSORPTION

Fernanda Pedroso Guterres¹
 Emanuelle Burato de Araújo²
 Larissa Vieira Gomes³
 Elizandra Martins Cupertino⁴
 Fernanda Maria Muniz Oliveira⁵
 Cibele Mensch Canabarro⁶
 André Ricardo Felkl de Almeida⁷

RESUMO

A indústria têxtil é considerada a mais poluidora dentre todos os setores industriais devido ao elevado volume de efluente gerado com altas concentrações de corantes. O método que oferece as melhores perspectivas de remoção dos corantes têxteis desses efluentes é a adsorção. As cinzas de carvão são um material com alto potencial para adsorção, tanto sem tratamento, quanto usadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi realizar um delineamento experimental para sintetizar estruturas zeolíticas e realizar um estudo de cinética e isoterma de adsorção de azul de metileno pelos materiais zeolíticos sintetizados através do ajuste de modelos cinéticos e de isotermas. O delineamento realizado foi um fatorial 2^3 com triplicata no ponto central. Os fatores estudados foram o tempo (t), a temperatura (T) e a razão NaOH/cinzas (r) da fusão alcalina. A estrutura zeolítica sintetizada foi a Na-X. O estudo de cinética revelou que a taxa global de transferência de massa é regida pela convecção presente nas etapas de transporte externo. O estudo de isotermas revelou que a maior capacidade de adsorção (q) obtida foi de 86,93 mg de azul de metileno por g de zeólita.

Palavras-chaves: Adsorção. Zeólita. Fusão alcalina. DRX.

¹Aluna do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa (PPEng – UNIPAMPA). E-mail: fernanda_guterres@hotmail.com

²Aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: emanuellaraujob@gmail.com

³Aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: larissavgomes97@gmail.com

⁴Aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: liza.snitram@hotmail.com

⁵Aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: nandamuniz.eq@gmail.com

⁶Técnica de laboratório - Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa. E-mail: cibelemc@gmail.com

⁷Orientador e professor do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa. E-mail: andre.felkl.almeida@gmail.com

ABSTRACT

The textile industry is one of the largest polluters in all industrial sectors due to the high volume of liquid effluents with high concentrations of dyes. The better removal prospect of this dyes is with the adsorption method. Coal ashes are a material with high adsorption potential, without treatment and also for the synthesis of zeolites. Therefore, this work main purpose had the realization of an experimental design to synthesize zeolitic structures and perform a study of kinetics and isotherm of methylene blue adsorption by zeolitic materials synthesized through the adjustment of kinetic and isotherm models. The design was a 2^3 with triplicate at the central point. The time (t), temperature (T) and ratio NaOH/ash (r) was the studied factors. The zeolitic structure synthesized was a Na-X. The kinetic study show that the overall rate of mass transfer is governed by the convection present in the external transport stages. The isotherm study shown the highest adsorption capacity (q) was 86.93 mg of methylene blue per g of zeolite.

Keywords: Adsorption. Zeolite. Alkaline Fusion. XRD.

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é considerada a mais poluidora dentre todos os setores industriais devido ao volume de efluente gerado e da composição desse efluente (AKSU, 2005; ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; KUNZ *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2012; O'NEILL *et al.*, 1999; VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998). Cerca de 1 a 15% dos corantes são perdidos no efluente durante a etapa de tingimento (GALINDO; JACQUES; KALT, 2001; NIGAM *et al.*, 1996; SAUER *et al.*, 2002; SENTHILKUMAAR *et al.*, 2005). Muitos métodos físicos e químicos são utilizados para a remoção de corantes de águas residuais, como adsorção, precipitação, filtração, ozonização, troca iônica, osmose reversa, coagulação, oxidação, entre outros. Dentre todos os métodos, o processo de adsorção é o que oferece as melhores perspectivas de remoção (AKSU, 2005; ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; NAWAR; DOMA, 1989; NIGAM *et al.*, 1996; OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

Um material adsorvente deve possuir uma elevada área específica, alta seletividade para permitir separações efetivas e alta capacidade de adsorção para minimizar a quantidade de material empregada (SEADER; HENLEY, 2006). São utilizadas partículas sólidas porosas com redes de poros interligadas que fornecem uma grande área específica ao material e que possibilitam uma adsorção rápida e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período de tempo (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; SEADER; HENLEY, 2006). Na busca por materiais adsorventes de baixo custo, resíduos industriais e agrícolas vêm sendo utilizados, como cinzas de carvão (DIZGE *et al.*, 2008; HO; MCKAY, 1999b; MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; SILVA *et al.*, 2017; SILVA; ALMEIDA, 2017; WANG *et al.*, 2006; WANG; WU, 2006; WOOLARD; STRONG; ERASMUS, 2002), argilas (DUARTE-NETO *et al.*, 2014; MCKAY; OTTERBURN; AGA, 1985; VIMONSES *et al.*, 2009), resíduos de algodão (MCKAY; RAMPRASAD; PRATAPA MOWLI, 1986), casca de arroz (MCKAY; RAMPRASAD; PRATAPA MOWLI, 1986; NAWAR; DOMA, 1989; VADIVELAN; KUMAR, 2005), zeólitas naturais (RAJIC *et al.*, 2010; SHINZATO, 2007), zeólitas de cinzas (BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; FUNGARO; BRUNO, 2009; FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005; FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009; FUNGARO; SILVA, 2002;

IZIDORO *et al.*, 2013; KOSHY; SINGH, 2016; MORENO *et al.*, 2001; SCOTT *et al.*, 2001; SHIN; LEE; KOOK, 1995; WANG *et al.*, 2009), entre diversos outros materiais.

As cinzas de carvão são um material com alto potencial para adsorção, tanto sem tratamento, quanto usadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas, já que possuem Si e Al como compostos majoritários em sua composição (CHATTERJEE *et al.*, 2007; GUTERRES *et al.*, 2017) e podem ser utilizadas como uma fonte alternativa no tratamento hidrotérmico (FUNGARO; SILVA, 2002). Um método mais eficaz de síntese é utilizar a fusão alcalina das cinzas como etapa adicional antes da reação hidrotérmica. A fusão alcalina consiste em fundir uma mistura de cinzas e NaOH e tem como objetivo converter as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis (IZIDORO *et al.*, 2013; SHIGEMOTO; HAYASHI; MIYAURA, 1993). Em vista disso, o objetivo do presente trabalho foi realizar um delineamento experimental variando os fatores da fusão alcalina para sintetizar estruturas zeolíticas e realizar um estudo de cinética e isoterma de adsorção de azul de metileno pelos materiais zeolíticos sintetizados através do ajuste de modelos cinéticos e de isotermas.

2 EXPERIMENTAL

As cinzas utilizadas foram as cinzas leves obtidas da gaseificação do carvão mineral das jazidas de Candiota/RS realizada no Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) localizado no Campus Bagé da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA). A composição química das cinzas leves foi determinada através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), com espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca BRUKER, modelo S1 TURBOSD, EUA, e as fases cristalinas foram determinadas através de difratometria de raios X (DRX), com um difratômetro de raios X da marca RIGAKU, mod. Ultima IV, EUA, com geometria de Bragg-Bretano.

A síntese do material zeolítico foi realizada em duas etapas, sendo uma fusão alcalina das cinzas com NaOH seguida do tratamento hidrotérmico. Na fusão alcalina uma mistura de cinzas e NaOH em uma razão mássica (r) foram aquecidas em forno tipo mufla por um tempo (t), a uma temperatura (T). A mistura foi então submetida à agitação com 100 mL de água destilada pelo período de 12 h à 150 rpm. O tratamento hidrotérmico seguiu-se em estufa na temperatura de 100°C durante 6 h e então a suspensão foi lavada, filtrada e seca em estufa por 24 h à 100°C. Foi realizado um delineamento experimental fatorial para avaliar a influência das variáveis da etapa de fusão alcalina (t , T , r) na capacidade de adsorção de azul de metileno pelos materiais sintetizados (q).

Para a obtenção de q foram realizados ensaios de adsorção, à temperatura ambiente, utilizando amostras de 0,1 g de material adsorvente, as quais foram colocadas em agitação de 150 rpm em mesa agitadora com 25 mL de solução de azul de metileno com concentração de 150 mg L⁻¹, durante 120 min. As amostras foram então centrifugadas a 3000 rpm por 5 min, a fim de separar a fase sólida da solução, e a concentração final de azul de metileno foi determinada através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda característico do azul de metileno (660 nm). A capacidade de adsorção q foi determinada através da Equação 1, onde C_i e C_f são a concentração inicial e final de azul de metileno na solução, respectivamente, V é o volume de solução e m é a massa de adsorvato. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata. A capacidade de adsorção das

cinzas sem tratamento foi obtida seguindo a mesma metodologia utilizada para os materiais tratados.

$$q = \frac{(C_i - C_F) \cdot V}{m} \quad (1)$$

O delineamento experimental realizado foi um fatorial completo com três fatores da etapa de fusão alcalina variando em dois níveis (2^3), com triplicata no ponto central, totalizando onze experimentos. As variáveis estudadas foram t , T e r e a resposta foi q . Os níveis dos fatores estudados estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1: Níveis dos fatores estudados no delineamento experimental.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
t (min)	30	60	90
T (°C)	450	550	650
r (g g ⁻¹)	0,8	1,4	2,0

Fonte: AUTORES (2019).

O delineamento experimental realizado foi um fatorial completo com três fatores da etapa de fusão alcalina variando em dois níveis (2^3), com triplicata no ponto central, totalizando onze experimentos. As variáveis estudadas foram t , T e r e a resposta foi q . Os níveis dos fatores estudados estão expostos na Tabela 1.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t_{ads}}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t_{ads}}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t_{ads}} \quad (3)$$

$$q_t = k_{dif} \cdot t_{ads}^{1/2} + C \quad (4)$$

Os modelos de isoterma ajustados foram os de Langmuir (LG), Freundlich (FD), Sips (SP) e Redlich-Peterson (RP), descritos pelas Equações 5 a 8, respectivamente, nos quais q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, $q_{máx}$ (mg g⁻¹) é capacidade máxima de adsorção, C_e (mg L⁻¹) é a concentração de adsorvato no fluido no equilíbrio, k_L (L mg⁻¹) é uma constante da isoterma de Langmuir, k_F ((mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}) e n são constantes da isoterma de Freundlich, k_S ((mg L⁻¹)^{-1/ns}) e n_S são constantes da isoterma de Sips e k_{RP} (L g⁻¹), α_{RP} ((mg L⁻¹)^{- β_{RP}}) e β_{RP} são constantes da isoterma de Redlich-Peterson.

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + (k_L \cdot C_e)} \quad (5)$$

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot (k_S \cdot C_e)^{1/n_S}}{1 + (k_S \cdot C_e)^{1/n_S}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + (\alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}})} \quad (8)$$

Para todos os ajustes foi realizada análise de variância considerando um intervalo de confiança de 95%. Além disso, foram analisados outros parâmetros estatísticos, como o a variação total explicada em torno da média (R^2), o erro médio relativo (EMR) e o qui-quadrado (χ^2).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química das cinzas leves obtida por FRX pode ser observada na Tabela 2. Observa-se que 63,19% da amostra é composta de SiO_2 e Al_2O_3 , sendo 41,06% de SiO_2 e 22,13% de Al_2O_3 . Este resultado está de acordo com a literatura (LIN; HSI, 1995) que diz que esta é uma composição característica de cinzas leves de carvão mineral. Estas fases de Si e Al devem ser convertidas em silicatos e aluminatos de sódio na etapa de fusão alcalina. Altos teores de Si e Al indicam um material com potencial para a obtenção de materiais zeolíticos. Percebe-se também a presença de enxofre em baixa concentração e isso se deve ao fato de que o carvão que deu origem às cinzas tem teores de enxofre de aproximadamente 1,3% em massa (GARCIA, 2002). Há ainda a presença de outros óxidos em baixas concentrações como óxido de cálcio e potássio.

Tabela 2: Composição química das cinzas leves obtidas por FRX.

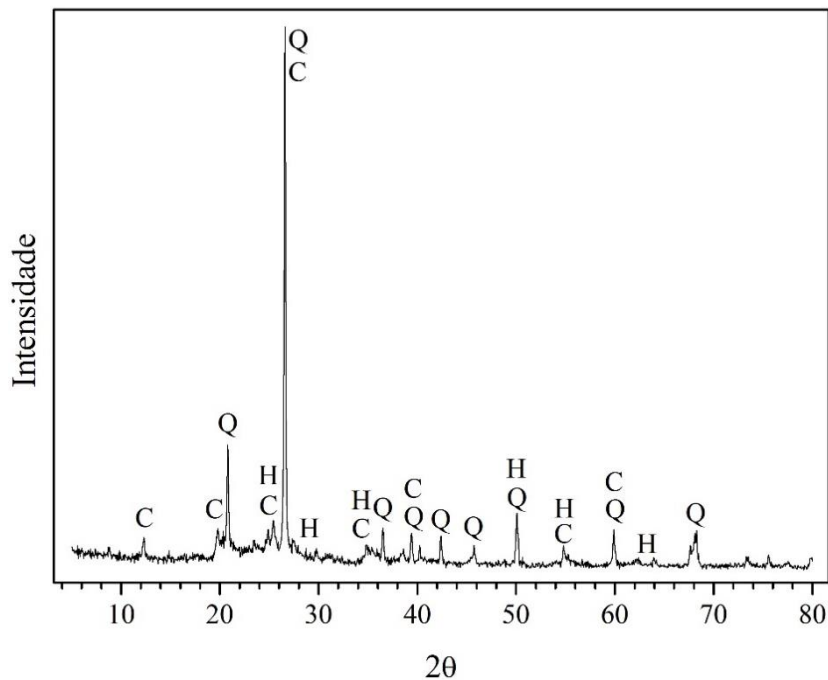
Elemento	Concentração (%)
SiO_2	41,06
Al_2O_3	22,13
Fe_2O_3	3,94
S	2,24
CaO	1,83
K_2O	1,31
Outros elementos	2,69

Fonte: AUTORES (2019).

O difratograma das cinzas leves, obtido por DRX, pode ser observado na Figura 1, através do qual percebe-se a presença das fases quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e hematita (Fe_2O_3) (CHANG *et al.*, 2012; GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLALBA, 2000; POMIÉS; MORIN; VIGNAUD, 1998; TREACY; HIGGINS, 2001; VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LUKEY, 2002). Além disso, percebe-se também a presença de uma sinuosidade entre 19 e 29°, a qual está relacionada com compostos amorfos contendo fases vítreas de aluminossilicatos e carvão incombusto (BELVISO *et al.*, 2015; MONDRAGON *et al.*, 1990; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; VASSILEV *et al.*, 2003). Tais fases são comumente encontradas em cinzas de carvão, sendo o quartzo a principal e mais abundante (BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2012; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; DIZGE *et al.*, 2008; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; MONDRAGON *et al.*, 1990; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; SCOTT *et al.*, 2001; SHIN; LEE; KOOK, 1995; WANG *et al.*, 2006; WOOLARD; STRONG; ERASMUS, 2002). A caulinita é uma fase frequentemente encontrada em carvões minerais e aparece em cinzas obtidas em queimas de carvão com temperaturas inferiores a 1000°C (FERRET *et al.*, 1999; SABEDOT *et al.*, 2011; VASSILEV *et al.*, 2003).

Destaca-se que a temperatura da gaseificação, processo do qual foram obtidas as cinzas utilizadas neste estudo, é inferior à 900°C. Outro aspecto importante observado é que os resultados de FRX e DRX estão em acordo, tendo em vista que ambos mostraram como fase mais abundante o SiO₂, seguida da fase que contém Al (Al₂O₃ indicado no FRX e a caulinita indicada no DRX) e como fase em menor predominância o Fe₂O₃.

Figura 1: Difratoograma de raios X das cinzas.



Fonte: AUTORES (2019)

A matriz do delineamento experimental e os resultados de capacidade de adsorção de azul de metileno pelas cinzas tratadas podem ser observadas na Tabela 3, através da qual nota-se que o material Z-07 foi o que forneceu a maior capacidade de adsorção, com $36,905 \pm 0,037 \text{ mg g}^{-1}$, valor aproximadamente 36% maior do que a capacidade de adsorção das cinzas sem tratamento, que foi de $24,555 \pm 0,307 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 3: Matriz do delineamento experimental e respostas obtidas.

Exp.	t	T	r	q (mg g ⁻¹)	
				Rep1	Rep2
Z-01	-1	-1	-1	27,149	26,467
Z-02	+1	-1	-1	27,280	27,618
Z-03	-1	+1	-1	28,800	28,153
Z-04	+1	+1	-1	11,889	11,913
Z-05	-1	-1	+1	32,476	33,290
Z-06	+1	-1	+1	36,069	35,981
Z-07	-1	+1	+1	36,943	36,868
Z-08	+1	+1	+1	36,654	36,124
Z-09	0	0	0	36,306	36,274
Z-10	0	0	0	36,751	36,888
Z-11	0	0	0	36,545	36,586

Fonte: AUTORES (2019)

Na Tabela 4 pode-se observar os valores dos efeitos dos fatores *t*, *T* e *r* e de suas interações em *q*, bem como o erro puro e *p-value*.

Tabela 4: Efeitos dos fatores significativos do delineamento experimental.

Fator	Efeito	Erro Puro	<i>p-value</i>
<i>t</i>	-3,327	0,156	<10 ⁻⁶
<i>T</i>	-2,373	0,156	<10 ⁻⁶
<i>r</i>	11,892	0,156	<10 ⁻⁶
<i>txT</i>	-5,218	0,156	<10 ⁻⁶
<i>txr</i>	4,640	0,156	<10 ⁻⁶
<i>Txr</i>	4,566	0,156	<10 ⁻⁶
<i>txTxr</i>	3,389	0,156	<10 ⁻⁶

Fonte: AUTORES (2019)

Observando a Tabela 4, nota-se que todos os fatores estudados, bem como todas as suas interações possuem efeitos significativos na resposta *q*, pois apresentaram *p-value* inferior a 5%. Também pode-se perceber que os fatores *t*, *T* e a interação *txT* apresentaram efeitos negativos, ou seja, quando seu valor aumenta, a resposta *q* diminui. Já o fator *r* e as interações *txr*, *Txr* e *txTxr* apresentaram efeitos positivos, o que significa que quando seu valor aumenta, a resposta *q* também aumenta. Percebe-se também que o fator que tem maior influência na resposta *q* é a razão NaOH/cinzas (*r*). Quanto mais NaOH presente na etapa de fusão alcalina, mais silicatos e aluminatos de sódio são formados, tornando a suspensão mais reativa para a reação hidrotérmica. Os silicatos e aluminatos de sódio formados são recristalizados na etapa de tratamento hidrotérmico, formando um material com maior área superficial interna, o que pode ser responsável por uma maior capacidade de adsorção.

Na Tabela 5 podem ser observados os diâmetros médios (d_m) das cinzas e dos materiais sintetizados obtidos a partir da análise granulométrica. Pode-se perceber que os materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08 apresentaram d_m menor do que o das cinzas, enquanto que os outros materiais obtiveram d_m maior. Tendo em vista que esses quatro materiais foram os experimentos nos quais utilizou-se o nível superior da razão NaOH/cinzas (*r*), este resultado indica que com uma maior quantidade de NaOH é possível decompor completamente as fases presentes nas cinzas. Já nos materiais

em que se utilizou uma quantidade menor de NaOH, o d_m maior revela que as fases presentes nas cinzas não foram totalmente decompostas e que os cristais cresceram em cima das partículas de cinzas durante a reação hidrotérmica.

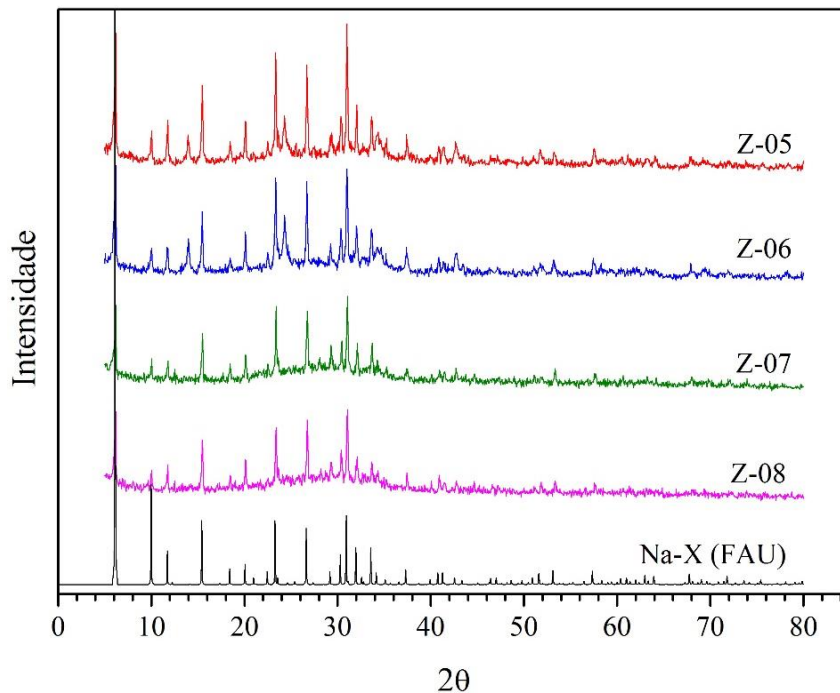
Tabela 5: Diâmetro médio das cinzas e dos materiais sintetizados.

Material	d_m (μm)
Cinzas	26,05 \pm 0,53
Z-01	28,23 \pm 0,29
Z-02	31,77 \pm 0,44
Z-03	28,90 \pm 0,67
Z-04	29,17 \pm 0,83
Z-05	22,35 \pm 0,74
Z-06	19,67 \pm 0,90
Z-07	23,89 \pm 1,18
Z-08	22,89 \pm 0,57
Z-09	32,12 \pm 0,58
Z-10	27,17 \pm 0,37
Z-11	31,28 \pm 0,71

Fonte: AUTORES (2019)

Através dos estudos dos difratogramas obtidos por DRX inferiu-se que somente nos materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08 houve a formação de materiais zeolíticos. Em todos os outros materiais observou-se a presença do quartzo em menores quantidades do que nas cinzas, o que sugere que não houve a decomposição completa desta fase, estando em acordo com os resultados de diâmetro médio. Além disso, não foram identificados picos referentes a caulinita, indicando que esta fase foi totalmente decomposta. Também houve um aumento na sinuosidade referente às fases amorfas, sugerindo que o quartzo e a caulinita que foram decompostos não recristalizaram durante a reação hidrotérmica, dando origem às fases amorfas. Nota-se que os materiais que apresentaram estrutura zeolítica também foram os quatro experimentos nos quais utilizou-se o nível superior da razão NaOH/cinzas (r), resultado que sugere que uma maior quantidade de NaOH é necessária para decompor totalmente o quartzo presente nas cinzas e transformá-lo, juntamente com a caulinita, em silicatos e aluminatos de sódio, os quais serão mais reativos na etapa de cristalização da reação hidrotérmica e que irão se transformar nas estruturas zeolíticas. Os difratogramas dos materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08 estão expostos na Figura 2, bem como o padrão de DRX da zeólita tipo Na-X hidratada (FAU) obtido na base de dados da IZA (International Zeolite Association). Comparando os difratogramas é possível inferir que houve a formação da estrutura zeolítica Na-X nestes quatro materiais citados.

Figura 2: Difratoformas de raios X de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.



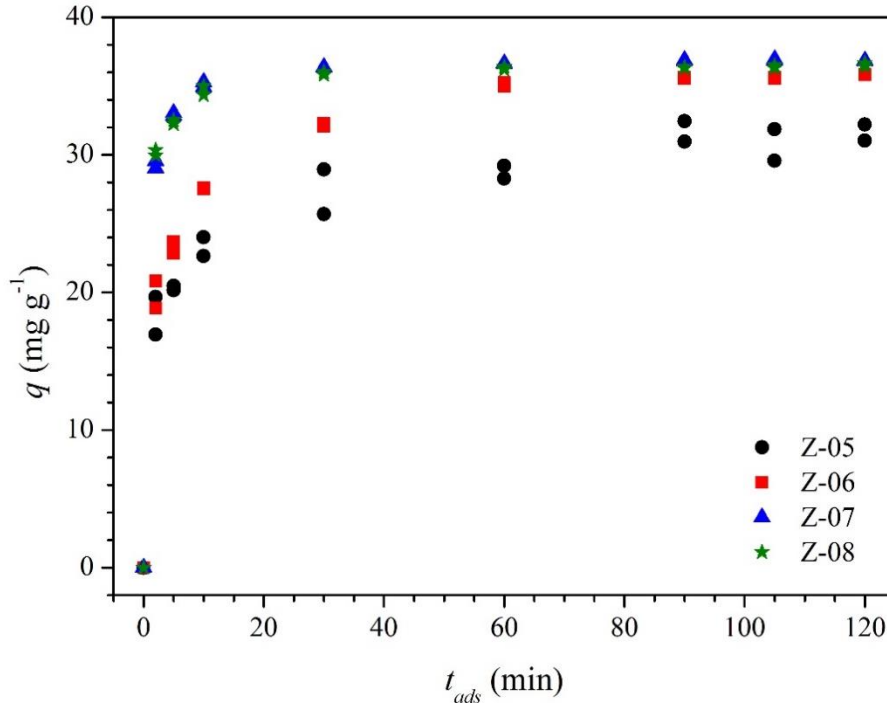
Fonte: AUTORES (2019)

Pode-se notar através da Figura 2 que nos difratogramas dos materiais Z-05 e Z-06 há a presença de picos em aproximadamente 25 e 34° que não pertencem à estrutura FAU da Na-X. Este resultado indica que os materiais Z-07 e Z-08 apresentaram a fase zeolítica mais pura, já que não apresentam os picos citados. Um fator importante a se considerar é a temperatura de fusão alcalina (T), que foi o nível superior (650°C) para os materiais Z-07 e Z-08 e o nível inferior (450°C) para os materiais Z-05 e Z-06. Este resultado sugere que a síntese com T maior proporciona um material com uma pureza maior. Isto pode estar relacionado ao fato de que com uma temperatura de fusão alcalina maior as fases das cinzas são decompostas mais facilmente do que em uma temperatura mais baixa, tornando a mistura mais reativa para a reação hidrotérmica e proporcionando uma cristalização mais eficaz. Outro aspecto importante a se observar é o tempo de fusão alcalina (t) que foi o nível inferior (30 min) para os materiais Z-05 e Z-07 e o nível superior (90 min) para os materiais Z-06 e Z-08. Percebe-se que esta variável não afeta a cristalização da estrutura zeolítica, a qual está mais relacionada com os outros dois fatores estudados (T e r).

Na Figura 3 podem ser observados os dados experimentais de q em função de t_{ads} dos materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08. Pode-se observar que, para ambos os materiais, a taxa de adsorção foi rápida no início e conforme o tempo foi passando e o processo atingindo o equilíbrio a taxa diminuiu. Isso acontece devido ao fato de que no início do processo o número de sítios de adsorção vazios é grande, o que propicia um gradiente de concentração de adsorvato entre a solução e a superfície, originando uma taxa de adsorção maior quando comparado com os estágios finais. Após um período de tempo, com a ocupação dos sítios, o gradiente de concentração diminui e os sítios vagos remanescentes são mais difíceis de serem ocupados, além disso, devido às forças repulsivas entre as moléculas de adsorvato da solução e as adsorvidas na superfície há uma diminuição da taxa de adsorção, até que o equilíbrio seja atingido (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; CHATTERJEE *et al.*, 2007;

MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; VADIVELAN; KUMAR, 2005). Em todos os materiais estudados a adsorção atingiu o equilíbrio em aproximadamente 25 min.

Figura 3: Dados experimentais de q em função de t_{ads} de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.



Fonte: AUTORES (2019)

Na Tabela 6 estão expostos os parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais mostrados na Figura 3, para os materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08. De uma maneira geral, observa-se que em ambos os materiais o modelo DI foi o que apresentou o ajuste menos significativo, devido aos parâmetros estatísticos $R^2 < 0,7$, $\chi^2 > 28$ e $EMR > 10\%$. Além disso, todos apresentaram falta de ajuste, pois $F(faj,ep) \gg F(faj,ep)_{TAB}$. Isso indica que a difusão interna não é o mecanismo de transferência de massa que rege estes processos de adsorção. Como a adsorção alcançou de maneira relativamente rápida o equilíbrio, infere-se que o mecanismo de convecção governa a transferência de massa global destes processos. Tal mecanismo está presente nas etapas iniciais da adsorção, as quais envolvem os mecanismos de transporte externo às partículas de adsorvente. A transferência de massa externa é a etapa limitante da taxa de adsorção em sistemas que possuem alta afinidade entre adsorvato e adsorvente (ZOGORSKI; FAUST; HAAS, 1976). A estrutura dos materiais zeolíticos possui carga resultante negativa, enquanto que o azul de metileno em solução aquosa possui carga positiva, o que sugere uma alta afinidade entre adsorvato e adsorvente nesses processos.

Observando a Tabela 6 nota-se também que para os materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08 ambos os modelos PPO e PSO apresentaram ajustes satisfatórios e podem descrever corretamente os experimentos. Porém o modelo PSO se ajustou ligeiramente melhor aos dados experimentais, tendo em vista que $R^2_{PSO} > R^2_{PPO}$, $\chi^2_{PSO} < \chi^2_{PPO}$ e $EMR_{PSO} < EMR_{PPO}$. Além disso, a regressão do modelo PSO se mostrou mais significativa do que a do modelo PPO para os quatro materiais já que $F(R,r)_{PSO} > F(R,r)_{PPO}$. Para os materiais Z-05, Z-06 e Z-08 o modelo PSO apresentou uma falta de ajuste menor do que o PPO, que pode ser observada através de $F(faj,ep)_{PSO} < F(faj,ep)_{PPO}$. Já para o material Z-07 o modelo de PSO não apresentou

falta de ajuste, pois $F(faj,ep) < F(faj,ep)_{TAB}$. O modelo de PPO considera que a velocidade de ocupação dos sítios é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos (AKSU, 2005; CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; COELHO *et al.*, 2014; HO; MCKAY, 1998, 2004; VADIVELAN; KUMAR, 2005). O modelo PSO assume que a velocidade da reação depende da velocidade da quantidade de soluto adsorvido em um determinado tempo e da quantidade adsorvida no equilíbrio e é proporcional ao número de sítios ativos ocupados (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010; COELHO *et al.*, 2014; HO; MCKAY, 1999a; HO, 2003; HO; WASE; FORSTER, 1996; VADIVELAN; KUMAR, 2005).

Em acordo com as capacidades de adsorção (q) obtidas experimentalmente (Tabela 3), os q_e dos modelos PPO e PSO (Tabela 6) foram maiores para os materiais Z-07 e Z-08 e menores para os materiais Z-05 e Z-06. Este resultado novamente pode estar relacionado com o nível superior da razão NaOH/cinzas (r) e a pureza da estrutura zeolítica formada. Além disso, comparando-se os parâmetros k_1 e k_2 (Tabela 6), os quais são as constantes de velocidade dos modelos PPO e PSO, dos quatro materiais estudados, percebe-se que ambos foram maiores nos materiais Z-07 e Z-08 e menores nos materiais Z-05 e Z-06, o que indica que a taxa de adsorção dos materiais Z-07 e Z-08 é maior do que a taxa dos materiais Z-05 e Z-06. Este resultado possivelmente está relacionado com a pureza menor da estrutura zeolítica formada, conforme observado nos difratogramas de raios X da Figura 2. Esta estrutura menos pura sugere que, ainda que em poucas quantidades, existem partículas das cinzas que não foram convertidas na estrutura zeolítica e que interferem na adsorção por possivelmente apresentarem uma afinidade menor com o adsorvato. Além disso, as constantes de velocidades estão em acordo com as taxas iniciais de adsorção, as quais estão mostradas na Tabela 7.

Tabela 6: Parâmetros dos ajustes dos modelos de cinética de adsorção aos dados experimentais de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.

Material	Parâmetros estatísticos	PPO	PSO	DI
Z-05	Parâmetros do modelo*	$q_e = 29,115$ $k_1 = 0,320$	$q_e = 30,582$ $k_2 = 0,017$	$C = 11,803$ $k_{dif} = 2,088$
	R^2	0,906	0,961	0,719
	χ^2	9,591	4,002	28,902
	EMR (%)	9,809	6,261	10,728
	$F(R,r)$	155,936	396,057	41,054
	$F(R,r)_{TAB}$	4,49	4,49	4,49
	$F(faj,ep)$	12,063	4,284	38,943
	$F(faj,ep)_{TAB}$	3,29	3,29	3,29
Z-06	Parâmetros do modelo*	$q_e = 34,073$ $k_1 = 0,284$	$q_e = 35,736$ $k_2 = 0,013$	$C = 13,569$ $k_{dif} = 2,424$
	R^2	0,940	0,984	0,717
	χ^2	8,320	2,202	39,387
	EMR (%)	8,369	4,251	11,383
	$F(R,r)$	251,935	996,407	40,598
	$F(R,r)_{TAB}$	4,49	4,49	4,49
	$F(faj,ep)$	69,543	17,459	334,014
	$F(faj,ep)_{TAB}$	3,29	3,29	3,29
Z-07	Parâmetros do modelo*	$q_e = 36,133$ $k_1 = 0,791$	$q_e = 37,003$ $k_2 = 0,050$	$C = 20,579$ $k_{dif} = 1,888$
	R^2	0,992	0,999	0,423
	χ^2	1,197	0,043	82,894
	EMR (%)	2,270	0,371	12,582
	$F(R,r)$	1903,471	52874,584	11,712
	$F(R,r)_{TAB}$	4,49	4,49	4,49
	$F(faj,ep)$	99,397	2,368	6972,418
	$F(faj,ep)_{TAB}$	3,29	3,29	3,29
Z-08	Parâmetros do modelo*	$q_e = 35,640$ $k_1 = 0,894$	$q_e = 36,444$ $k_2 = 0,060$	$C = 20,631$ $k_{dif} = 1,836$
	R^2	0,989	0,998	0,410
	χ^2	1,485	0,199	82,484
	EMR (%)	2,485	0,851	12,609
	$F(R,r)$	1490,929	11208,121	11,124
	$F(R,r)_{TAB}$	4,49	4,49	4,49
	$F(faj,ep)$	70,501	8,352	3987,023
	$F(faj,ep)_{TAB}$	3,29	3,29	3,29

*Sendo q_e em mg g^{-1} , k_1 em min^{-1} , k_2 em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, C em mg g^{-1} e k_{dif} em $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$.

Fonte: AUTORES (2019)

Na Tabela 7 pode-se observar as taxas iniciais de adsorção (c) obtidas através do ajuste de uma reta aos dados experimentais de C_t/C_i em função de t_{ads} , no intervalo de 0 a 5 min, de acordo com a literatura (FORSTER; MEHROTRA; ALIBHAI, 1985; HO; WASE; FORSTER, 1996; MCKAY; POOTS, 1980), sendo $C_i = 150 \text{ mg L}^{-1}$.

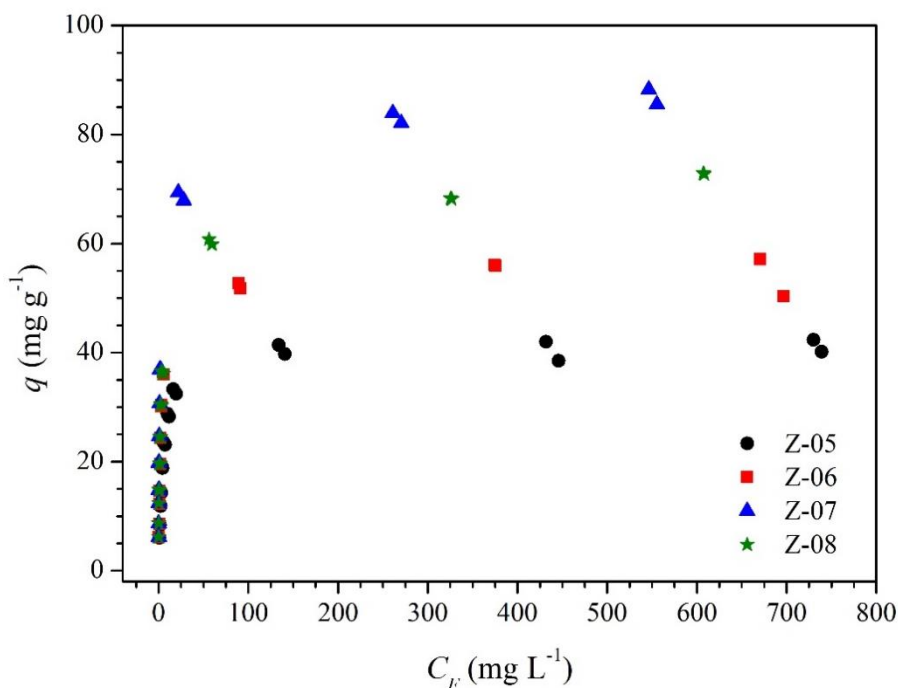
Tabela 7: Taxas iniciais de adsorção de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.

Material	c (min^{-1})	R^2
Z-05	0,127	0,644
Z-06	0,144	0,690
Z-07	0,206	0,655
Z-08	0,205	0,606

Fonte: AUTORES (2019)

Observando a Tabela 7 nota-se que o material Z-07 apresentou a maior taxa inicial de adsorção e o material Z-08 obteve uma taxa inicial apenas 0,48% menor, enquanto que os materiais Z-05 e Z-06 apresentaram taxas iniciais de adsorção aproximadamente 38 e 30% menores, respectivamente, estando em acordo com os dados mostrados na Figura 3. A taxa menor dos materiais Z-05 e Z-06 novamente pode estar relacionada com a pureza menor da estrutura zeolítica formada.

Na Figura 4 podem ser observados os dados experimentais de q em função de C_F que representam as isotermas de adsorção dos materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08. Nota-se que ambas as isotermas são do tipo L subgrupo 2 segundo a classificação de Giles *et al.* (1960). As isotermas do tipo L indicam uma alta afinidade entre adsorvato e adsorvente e que quanto mais adsorvato é retido na superfície há menos chances de que quantidades adicionais encontrem um sítio ativo livre.

Figura 4: Dados experimentais de q em função de C_F de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.

Fonte: AUTORES (2019)

Na Tabela 8 estão expostos os parâmetros dos ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais mostrados na Figura 4 para os materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.

Tabela 8: Parâmetros dos ajustes dos modelos de isoterma de adsorção aos dados experimentais de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08.

Material	Parâmetros estatísticos	LG	FR	SP	RP
Z-05	Parâmetros do modelo*	$q_{m\acute{a}x} = 41,572$ $k_L = 0,195$	$n = 5,627$ $k_F = 14,312$	$q_{m\acute{a}x} = 41,286$ $n_S = 0,950$ $k_S = 0,199$	$k_{RP} = 7,668$ $\alpha_{RP} = 0,171$ $\beta_{RP} = 1,013$
	R^2	0,991	0,803	0,992	0,992
	χ^2	1,521	34,888	1,519	1,494
	EMR (%)	5,394	33,428	5,426	5,294
	$F(R,r)$	2314,808	81,783	1159,399	1179,095
	$F(R,r)_{TAB}$	4,35	4,35	3,52	3,52
	$F(faj,ep)$	1,855	79,191	1,876	1,813
	$F(faj,ep)_{TAB}$	2,89	2,89	2,94	2,94
Z-06	Parâmetros do modelo*	$q_{m\acute{a}x} = 54,963$ $k_L = 0,346$	$n = 5,457$ $k_F = 18,590$	$q_{m\acute{a}x} = 54,582$ $n_S = 0,929$ $k_S = 0,361$	$k_{RP} = 18,585$ $\alpha_{RP} = 0,326$ $\beta_{RP} = 1,007$
	R^2	0,993	0,939	0,994	0,993
	χ^2	2,257	56,093	2,126	2,333
	EMR (%)	4,987	39,093	4,161	4,701
	$F(R,r)$	3069,637	104,290	1629,834	1484,711
	$F(R,r)_{TAB}$	4,35	4,35	3,52	3,52
	$F(faj,ep)$	1,139	57,319	1,005	1,240
	$F(faj,ep)_{TAB}$	2,89	2,89	2,94	2,94
Z-07	Parâmetros do modelo*	$q_{m\acute{a}x} = 81,770$ $k_L = 0,554$	$n = 4,879$ $k_F = 26,011$	$q_{m\acute{a}x} = 87,908$ $n_S = 1,483$ $k_S = 0,322$	$k_{RP} = 61,811$ $\alpha_{RP} = 1,090$ $\beta_{RP} = 0,931$
	R^2	0,981	0,914	0,994	0,995
	χ^2	17,087	76,338	5,153	4,766
	EMR (%)	15,550	40,846	11,039	11,034
	$F(R,r)$	1025,963	214,120	1724,622	1865,663
	$F(R,r)_{TAB}$	4,35	4,35	3,52	3,52
	$F(faj,ep)$	61,020	218,112	17,948	16,461
	$F(faj,ep)_{TAB}$	2,89	2,89	2,94	2,94
Z-08	Parâmetros do modelo*	$q_{m\acute{a}x} = 68,330$ $k_L = 0,313$	$n = 4,884$ $k_F = 21,127$	$q_{m\acute{a}x} = 76,083$ $n_S = 1,167$ $k_S = 0,166$	$k_{RP} = 37,869$ $\alpha_{RP} = 0,951$ $\beta_{RP} = 0,904$
	R^2	0,966	0,929	0,989	0,983
	χ^2	20,173	41,627	6,602	10,368
	EMR (%)	24,213	31,167	8,628	16,158
	$F(R,r)$	565,090	263,536	884,434	559,691
	$F(R,r)_{TAB}$	4,35	4,35	3,52	3,52
	$F(faj,ep)$	719,248	1512,377	242,484	389,899
	$F(faj,ep)_{TAB}$	2,89	2,89	2,94	2,94

*Sendo $q_{m\acute{a}x}$ em mg g^{-1} , k_L em L mg^{-1} , k_F em $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$, k_S em $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$, k_{RP} em L g^{-1} e α_{RP} em $(\text{mg L}^{-1})^{-\beta_{RP}}$

Fonte: AUTORES (2019)

Para o material Z-05 o único modelo que não apresentou um ajuste satisfatório foi o modelo FR, pois além de apresentar o menor R^2 quando comparado com os

outros modelos, obteve o mais elevado X^2 e $EMR > 10\%$. Além disso, foi o único modelo que apresentou falta de ajuste, já que $F(faj,ep) > F(faj,ep)_{TAB}$. Os modelos LG, SP e RP podem descrever satisfatoriamente este processo de adsorção. Quando o parâmetro n_S do modelo SP é igual a 1, este modelo se reduz ao modelo LG, fato que foi observado já que $n_S = 0,950 \approx 1$. O mesmo acontece com o modelo RP quando o parâmetro β_{RP} se aproxima de 1. Neste caso $\beta_{RP} = 1,013 \approx 1$. Portanto este processo é corretamente descrito pelo modelo LG. Este modelo considera que todos os sítios de adsorção são equivalentes, que a superfície é uniforme, que uma molécula de adsorvato se liga à um sítio independente dos demais e que o adsorvente tem um número finito de sítios, portanto quando todos os sítios são ocupados há um valor de saturação da superfície ($q_{máx}$), além do qual nenhuma adsorção adicional pode ocorrer. O valor de $q_{máx}$ do modelo LG foi de $41,572 \text{ mg g}^{-1}$, próximo do $q_{máx}$ do modelo de SP, que foi de $41,286 \text{ mg g}^{-1}$. Estes valores estão também bastante semelhantes ao valor de q obtido experimentalmente, que foi de $41,245 \pm 1,083 \text{ mg g}^{-1}$.

Para o material Z-06 os ajustes apresentaram o mesmo comportamento que para o material Z-05. A isoterma de FR foi a única que apresentou $EMR > 10\%$, além disso apresentou o maior X^2 e o único modelo que apresentou falta de ajuste ($F(faj,ep) > F(faj,ep)_{TAB}$). Novamente os parâmetros n_S da isoterma SP e β_{RP} da isoterma de RP apresentaram valores próximos de 1 (0,929 e 1,007 respectivamente), o que indica que o modelo de LG é o que melhor representa o processo. O valor de $q_{máx}$ do modelo LG foi de $54,963 \text{ mg g}^{-1}$ e do modelo de SP foi de $54,582 \text{ mg g}^{-1}$, valores próximos do q experimental que foi de $53,766 \pm 3,381 \text{ mg g}^{-1}$.

Para o material Z-07 todos os modelos estudados apresentaram $EMR > 10\%$ e falta de ajuste ($F(faj,ep) > F(faj,ep)_{TAB}$). Porém, as isotermas de SP e RP apresentaram os menores X^2 e EMR mais próximos de 10% (11,039 e 11,034%, respectivamente). Além disso esses modelos apresentaram menores falta de ajuste quando comparado com os modelos de LG e FR. Ambos podem descrever corretamente este processo de adsorção. O modelo de SP considera que a superfície do adsorvato é constituída por um conjunto de sítios ativos que possuem energias de adsorção distintas. Já a equação de RP pode ser aplicada para descrever o equilíbrio tanto em sistemas homogêneos quanto em sistemas heterogêneos em uma ampla faixa de concentrações. O valor de $q_{máx}$ do modelo de SP foi de $87,908 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que o valor de q experimental foi de $86,931 \pm 1,381 \text{ mg g}^{-1}$.

Para o material Z-08 os ajustes apresentaram comportamento semelhante aos ajustes para o material Z-07, porém o modelo de SP se ajustou ligeiramente melhor do que o de RP. Todos os modelos estudados apresentaram falta de ajuste ($F(faj,ep) > F(faj,ep)_{TAB}$). O modelo de SP foi o único que apresentou $X^2 < 10$ e $EMR < 10\%$. O valor de $q_{máx}$ do modelo de SP foi de $76,083 \text{ mg g}^{-1}$ e o valor de q obtido experimentalmente foi de $72,381 \pm 0,076 \text{ mg g}^{-1}$.

Na Tabela 9 podem ser observados os valores experimentais das capacidades de adsorção (q) obtidas a partir do estudo das isotermas de adsorção obtidas neste estudo e alguns valores encontrados na literatura para adsorção de azul de metileno em zeólitas sintéticas. Pode-se perceber que dentre os materiais estudados, o material Z-07 foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno. Este resultado está em acordo com o mostrado através do delineamento experimental na Tabela 3. Quando comparados com os valores encontrados na literatura, todos os materiais estudados apresentaram capacidade de adsorção de azul de metileno superior. O valor mais próximo foi o encontrado por Wang *et al.* (2009), que foi aproximadamente 60% menor do que a capacidade de adsorção do material Z-07.

Tabela 9: Capacidades de adsorção experimentais de Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08 e de zeólitas da literatura.

Tipo de zeólita	q (mg g ⁻¹)	Referência
Na-X (Z-05)	41,24	Autor
Na-X (Z-06)	53,76	
Na-X (Z-07)	86,93	
Na-X (Z-08)	72,83	
	3,83	
P	11,19	(WANG <i>et al.</i> , 2006)
	13,43	
Sodalita	10,82	(WOOLARD; STRONG; ERASMUS, 2002)
Na-P1	3,93	(FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005)
X	35,42	(WANG <i>et al.</i> , 2009)
A	25,98	

Fonte: AUTORES (2019), FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA (2005); WANG *et al.* (2009, 2006); WOOLARD; STRONG; ERASMUS (2002)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A composição química das cinzas leves da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS obtida foi de aproximadamente 41% de SiO₂ e 22% de Al₂O₃. As fases cristalinas presentes foram o quartzo, a caulinita e a hematita, sendo o quartzo a mais abundante. Além disso, o d_m das cinzas foi de 26,05 μm e sua capacidade de adsorção de azul de metileno (q) foi de 24,55 mg g⁻¹.

A partir do delineamento experimental realizado observou-se que os parâmetros t e T apresentaram efeitos negativos na resposta q e que o parâmetro r apresentou efeito positivo, além de ser o parâmetro de maior influência. Também se observou que o material Z-07 foi o que apresentou o maior q , com um valor de 36,90 mg g⁻¹.

Através do estudo das fases cristalinas inferiu-se que somente nos materiais Z-05, Z-06, Z-07 e Z-08 houve a formação de materiais zeolíticos. Foi formada a estrutura FAU da zeólita Na-X. Observou-se também que estes materiais foram os únicos que apresentaram d_m menor do que o d_m das cinzas. Além disso, percebeu-se que os materiais Z-05 e Z-06 apresentaram pureza menor do que os materiais Z-07 e Z-08.

Quanto ao estudo da cinética de adsorção destes materiais observou-se que todos atingiram o equilíbrio em aproximadamente 25 min de processo. Para nenhum dos materiais estudados o modelo DI se ajustou aos dados experimentais, indicando que a difusão interna não é o mecanismo que rege a transferência de massa global do processo. Os modelos PPO e PSO podem descrever satisfatoriamente ambos os processos de adsorção, sendo que o modelo PSO apresentou um ajuste ligeiramente melhor aos dados experimentais. Este resultado indica que o mecanismo de convecção, presente nas etapas de transporte externo de adsorção, governa a transferência global de massa. Além disso, as taxas iniciais de adsorção apresentaram valores em acordo com as constantes de velocidade dos modelos PPO e PSO, que indicam que os processos de adsorção com os materiais Z-07 e Z-08 são mais rápidos do que com os materiais Z-05 e Z-06.

Quanto às isotermas de adsorção, todas foram do tipo L subgrupo 2. Para os materiais Z-05 e Z-06 o modelo que melhor se ajustou foi de LG, com $q_{m\acute{a}x}$ de

41,57 mg g⁻¹ e 54,96 mg g⁻¹, respectivamente. Para o material Z-07 os modelos de SP e RP podem descrever satisfatoriamente o processo, sendo $q_{máx}$ do modelo de SP de 87,91 mg g⁻¹. Para o material Z-08 o modelo que apresentou melhor ajuste foi o de SP, com um $q_{máx}$ de 76,08 mg g⁻¹. Os valores de q experimental dos materiais estudados foram maiores do que os encontrados na literatura para adsorção de azul de metileno em zeólitas sintéticas.

REFERÊNCIAS

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 263–274, 2002.

BELVISO, C. *et al.* Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, p. 35–47, ago. 2015.

BIESEKI, L.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 38–43, 26 out. 2012.

CARVALHO, T. E. M. DE; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

CHANG, W.-S. *et al.* Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6895, 2012.

CHATTERJEE, S. *et al.* Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1–3, p. 146–152, 2007.

COELHO, G. F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291–317, 2014.

DIZGE, N. *et al.* Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 737–746, fev. 2008.

DUARTE-NETO, J. F. *et al.* Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 51–59, 2014.

EL-NAGGAR, M. R. *et al.* Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 963–972, jun. 2008.

FERRET, L. S. *et al.* Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal. **International ash utilization symposium**, 1999.

FORSTER, C. F.; MEHROTRA, I.; ALIBHAI, K. R. K. The multiple binding of heavy metals by digested sludge. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 35, n. 2, p. 145–154, jun. 1985.

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

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 Química**, v. 30, n. 2, p. 31–35, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. DA. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1081–1085, dez. 2002.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations. **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, p. 997–1005, 2001.

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 846, p. 3973, 1960.

GONZÁLEZ, G.; SAGARZAZU, A.; VILLALBA, R. Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 14–15, p. 2295–2308, nov. 2000.

GUTERRES, F. P. *et al.* Síntese de zeólita a partir das cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão de Candiota/RS. **Anais do XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, 2017.

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

HO, Y. S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2323–2330, 2003.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, jun. 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 34, n. 5, p. 1179–1204, maio 1999b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p. 77–97, out. 2004.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71–77, jan. 1996.

IZIDORO, J. D. C. *et al.* Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827–834, jan. 2013.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, 2016.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.

LIN, C.-F.; HSI, H.-C. Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis Of Zeolite-like Materials. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 4, p. 1109–1117, 1 abr. 1995.

LIU, T. *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, n. 1, p. 197–203, 2012.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 210–223, jan. 2006.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; AGA, J. A. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 24, n. 3, p. 307–322, 1985.

MCKAY, G.; POOTS, V. J. P. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 279–292, 29 maio 1980.

MCKAY, G.; RAMPRASAD, G.; PRATAPA MOWLI, P. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 29, n. 3, p. 273–283, jul. 1986.

MONDRAGON, F. *et al.* New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, n. 2, p. 263–266, fev. 1990.

MORENO, N. *et al.* Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 17, p. 3526–3534, set. 2001.

NAWAR, S. S.; DOMA, H. S. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. **The Science of the Total Environment**, v. 79, n. 3, p. 271–279, 1989.

NIGAM, P. *et al.* Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435–442, 1996.

O'NEILL, C. *et al.* Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, nov. 1999.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338–344, jun. 2013.

POMIÈS, M. P.; MORIN, G.; VIGNAUD, C. XRD study of the goethite-hematite transformation: Application to the identification of heated prehistoric pigments. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 9–25, jan. 1998.

RAJIC, N. *et al.* Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1524–1532, 2010.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 43–52, mar. 2012.

SABEDOT, S. *et al.* Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. **Anais do III Congresso de Carvão Mineral**, 2011.

SAUER, T. *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1–3, p. 147–154, 2002.

SCOTT, J. *et al.* Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 63–69, jan. 2001.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SENTHILKUMAAR, S. *et al.* Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 78–82, 2005.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 17, p. 4781–4786, 1993.

SHIN, B.; LEE, S.-O.; KOOK, N. Preparation of zeolitic adsorbents from waste coal fly ash. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 352–357, jul. 1995.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27–28, n. 1/2, p. 65–78, 2007.

SILVA, E. O. DA *et al.* Estudo do potencial de adsorção de corante azul de metileno pelas cinzas leves e pesadas do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota – RS. **Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, 2017.

SILVA, E. O.; ALMEIDA, A. R. F. Estudo do processo de adsorção do corante azul de metileno por palha de avevém (*Lolium multiflorum* Lam.) moída, tratada e modificada para carvão ativado. **Anais do XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, 2017.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. (EDS.). **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Princeton: Elsevier, 2001. v. 4

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90–100, jun. 2005.

VAN JAARSVELD, J. G. .; VAN DEVENTER, J. S. .; LUKEY, G. . The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1–3, p. 63–73, out. 2002.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 298–302, 1998.

VASSILEV, S. V *et al.* Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes☆. **Fuel**, v. 82, n. 14, p. 1793–1811, 2003.

VIMONSES, V. *et al.* Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 354–364, 15 maio 2009.

WANG, C. *et al.* Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 513–521, 2009.

WANG, S. *et al.* Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1, p. 243–251, 2006.

WANG, S.; WU, H. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 482–501, 25 ago. 2006.

WOOLARD, C. D.; STRONG, J.; ERASMUS, C. R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 8, p. 1159–1164, 2002.

ZOGORSKI, J. S.; FAUST, S. D.; HAAS, J. H. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 2, p. 329–341, maio 1976.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado. Ao Laboratório de Energia e Carboquímica (LEC) da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pelo fornecimento da matéria-prima. À Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) pelos reagentes e instalações utilizadas.

5 DISCUSSÃO

Primeiramente realizou-se a síntese de zeólita utilizando as cinzas leves da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS e aluminato de sódio como matérias-primas. O processo de síntese apresentou um rendimento de 44,6% em massa. Foram utilizadas as massas de cinzas, aluminato de sódio e hidróxido de sódio como base de cálculo. Foi sintetizada a zeólita do tipo sodalita (FUNGARO; BORRELY, 2012; LACERDA; ALVES; BERUTTI, 2016; MONDRAGON *et al.*, 1990; RIGO *et al.*, 2009; SCOTT *et al.*, 2001; TREACY; HIGGINS, 2001), identificada através dos difratogramas de raios-X. As características físicas da zeólita sintetizada apresentaram valores dentro da faixa da literatura para zeólitas de cinzas leves e demonstram que esse material possui um elevado potencial para utilização em processos envolvendo fenômenos de superfície, como a adsorção. Através desse trabalho pode-se constatar a possibilidade de síntese de materiais zeolíticos a partir das cinzas leves da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS.

Em um segundo momento, realizou-se a síntese de zeólitas utilizando as cinzas leves da gaseificação do carvão de Candiota sem a adição da fonte de alumínio (aluminato de sódio), e o estudo da adsorção do corante azul de metileno no material sintetizado. O rendimento de síntese, utilizando a massa de cinzas e de hidróxido de sódio como base de cálculo foi de 29,1%. Um rendimento menor do que o anterior, que pode ser devido à quantidade de massa menor utilizada, tendo em vista que o aluminato de sódio não foi adicionado. O estudo de cinética de adsorção de azul de metileno pelo material sintetizado demonstrou que o mecanismo de transferência de massa que domina o processo é a convecção, tendo em vista que a adsorção ocorreu de forma relativamente rápida e entrou em equilíbrio em aproximadamente 15 min. Além disso, o modelo de difusão intrapartícula não obteve um ajuste satisfatório, enquanto que os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem se ajustaram adequadamente aos dados experimentais. Quanto às isotermas de adsorção, a que melhor representou o processo foi a isoterma de Sips, a qual descreve sistemas heterogêneos e é uma combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 36,036 mg g⁻¹, valor que está dentro da faixa da literatura para adsorção de azul de metileno por zeólita de cinzas leves.

Como um último momento do estudo, realizou-se um delineamento experimental em cima das variáveis da etapa de fusão alcalina da síntese (temperatura, tempo e

razão mássica cinzas/NaOH) para avaliar sua influência na capacidade de adsorção do corante azul metileno nos materiais sintetizados. Do delineamento resultaram nove materiais mais o ponto central, que foi realizado em triplicada, totalizando doze materiais. A partir do resultado do planejamento observou-se que todas as variáveis estudadas possuem efeitos significativos na capacidade de adsorção de azul de metileno, sendo que o tempo e a temperatura apresentaram efeitos negativos, enquanto a razão cinzas/NaOH apresentou efeito positivo. A variável mais significativa foi a razão cinzas/NaOH, o que indica que quanto mais NaOH presente na etapa de fusão alcalina, mais silicatos e aluminatos de sódio são formados, tornando a suspensão mais reativa para a reação hidrotérmica. Esses silicatos e aluminatos de sódio formados são recristalizados na etapa de tratamento hidrotérmico, formando um material com estrutura zeolítica que possui maior área superficial interna, o que pode ser responsável por uma maior capacidade de adsorção. Além disso, os materiais em que se utilizou a maior quantidade de NaOH apresentaram diâmetro médio de partícula menor do que os que foram sintetizados com quantidades menores de NaOH.

Os difratogramas dos materiais que foram sintetizados com as menores quantidades de NaOH, apresentaram picos do quartzo, indicando que não houve a decomposição completa dessa fase, enquanto que para os quatro materiais sintetizados com a maior quantidade de NaOH os difratogramas de raios-X apresentaram formação de estrutura zeolítica e não apresentaram os picos do quartzo, sugerindo que essa fase tenha sido completamente decomposta.

Dos doze materiais sintetizados, os quatro em que foi utilizada a maior quantidade de NaOH apresentaram formação de estrutura zeolítica após o processo de síntese. A partir dos difratogramas de raios-X, inferiu-se que houve a formação da estrutura zeolítica Na-X nos quatro materiais. Também percebeu-se que os materiais que foram sintetizados com a maior temperatura ($T = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentaram uma pureza maior do que os que foram sintetizados com a temperatura mais baixa ($T = 450^{\circ}\text{C}$) e que o tempo de reação não afetou a estrutura dos materiais.

Com o estudo da cinética de adsorção de azul de metileno dos quatro materiais que apresentaram formação de estrutura zeolítica, inferiu-se que o mecanismo de convecção governa a transferência de massa global dos processos, tendo em vista que o processo de adsorção atingiu o equilíbrio de maneira relativamente rápida (aproximadamente 25 min). Além disso, para os quatro processos, o modelo de

difusão intrapartícula não se ajustou satisfatoriamente, enquanto que os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem os descreveram adequadamente. Além disso, percebeu-se que tanto a capacidade de adsorção no equilíbrio, como as constantes de velocidades dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, obtidas pelos ajustes dos modelos aos dados experimentais, foram maiores nos materiais em que se utilizou a maior quantidade de NaOH, enquanto que os outros dois apresentam valores menores. Este resultado possivelmente está relacionado com a pureza menor da estrutura zeolítica formada, conforme observado nos difratogramas de raios-X. Esta estrutura menos pura sugere que, ainda que em poucas quantidades, existem partículas das cinzas que não foram convertidas na estrutura zeolítica e que interferem na adsorção por possivelmente apresentarem uma afinidade menor com o adsorvato. Quanto às isotermas de adsorção, ambas apresentaram isotermas do tipo L, as quais indicam uma alta afinidade entre adsorvato e adsorvente (GILES *et al.*, 1960). Os valores da capacidade de adsorção experimental dos materiais sintetizados foram maiores do que os encontrados na literatura para adsorção de azul de metileno em zeólitas sintéticas, sendo de 41,24; 53,76; 72,83 e 86,93 mg g⁻¹.

Estes resultados demonstram a possibilidade de sintetizar materiais zeolíticos utilizando como matéria-prima somente as cinzas leves da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS e NaOH, sem adição de qualquer outro reagente ou fonte de Al ou Si. Além disso, revelam um ótimo potencial para remoção de corantes de efluentes líquidos, apresentando elevadas capacidades de adsorção em curtos períodos de tempo.

6 CONCLUSÕES

As cinzas leves estudadas apresentaram características físicas e composição química dentro dos valores encontrados na literatura para cinzas leves, tanto de gaseificação quanto da combustão de carvão mineral. As características físicas das zeólitas sintetizadas apresentaram valores dentro da faixa da literatura para zeólitas de cinzas leves. Apresentaram valores de porosidade de leito superior a 0,8, diâmetros médios de partícula entre 18,39 e 23,39 μm e área específica de 33,93 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, o que demonstra que esse material possui um elevado potencial para utilização em processos que envolvem fenômenos de superfície, como a adsorção. Foram sintetizadas as estruturas da zeólita sodalita e da Na-X, utilizando-se diferentes metodologias de síntese. A zeólita sodalita foi obtida utilizando aluminato de sódio como fonte adicional de Al, enquanto que a Na-X foi obtida sem nenhuma fonte adicional de Al ou Si.

Observou-se ainda que os parâmetros temperatura e razão mássica cinzas NaOH da etapa de fusão alcalina influenciam nas características das zeólitas sintetizadas. Enquanto a temperatura tem uma influência negativa, a razão mássica cinzas/NaOH apresenta uma influência positiva. Uma maior quantidade de NaOH proporcionou uma maior decomposição das fases presentes nas cinzas, resultando em materiais com diâmetro de partícula menor do que a matéria-prima. Nos materiais em que foi utilizada a maior quantidade de NaOH houve a formação de estruturas zeolíticas. Além disso, estruturas com uma pureza maior foram sintetizadas quando utilizada a temperatura mais alta estudada. Influenciando as características das zeólitas formadas, indiretamente estes parâmetros também têm efeitos sobre a capacidade de adsorção dos materiais formados.

Os estudos de adsorção revelaram que os materiais zeolíticos estudados apresentam elevado potencial para remoção de corantes em efluentes, já que apresentaram elevada capacidade de adsorção em um período de tempo relativamente curto. Além disso, apresentam a convecção como mecanismo dominante de transferência de massa nos processos de adsorção. Todos os materiais apresentaram isotermas do tipo L, o que indica uma elevada afinidade entre adsorvato e adsorvente.

Para trabalhos futuros sugere-se o estudo da influencia das variáveis da etapa de reação hidrotérmica tanto na estrutura das zeólitas formadas quanto na capacidade

de adsorção de corantes. Além disso, sugere-se o estudo da adsorção de diferentes tipos de adsorvatos, como outros corantes com estrutura mais complexa, íons metálicos e outros contaminantes orgânicos e inorgânicos.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6^a ed. New York: Wiley-Interscience, 1997.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000700015&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 21 outubro 2017.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916406014068>. Acesso em: 22 abril 2019.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003295920400158X>. Acesso em: 30 dezembro 2018.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320–330, 1996. Disponível em: http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n3/v19_n3_17.pdf. Acesso em: 19 dezembro 2018.
- ALLEN, S. J.; GAN Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085240200281X>. Acesso em: 11 abril 2019.
- ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. Orientador: Nito Angelo Debacher. 2005. 158 p. Tese de Doutorado (Doutor em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ANDRADE, T. *et al.* Adsorção do corante azul de metileno por palha de azevém impregnada com H₃PO₄. *In: XXIII CONGRESSO REGIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 2018, Bagé. **Anais [...]**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2018.
- ANGELL, C. L.; FLANK, W. H. Mechanism of Zeolite A Synthesis. *In: KATZER, J. R. (Ed.). Molecular Sieves-II*. Washington: ACS Symposium, 1977. p. 194–206. Disponível em: <https://pubs.acs.org/isbn/9780841203624>. Acesso em: 13 novembro 2017.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 263–274, 2002. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389402000171>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

ARAÚJO, Alfredina dos Santos. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano**. Orientador: Meiry Gláucia Freire Rodriguez e Maria do Carmo Rangel. 2006. 133 p. Tese (Doutor em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

ARAÚJO, Ana Paula. **Síntese de membrana zeolítica (filme zeolítico Y/ α -alumina) visando sua aplicação na catálise**. Orientador: Meiry Gláucia Freire Rodrigues. 2010. 80 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

ARAUJO, F. V. DA F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100003&lng=pt&nrm=iso&tling=pt. Acesso em: 26 dezembro 2018.

ARIM, Aline Lemos. **Análise da secagem de sementes de mamão formosa (*Carica papaya* L.) utilizadas na adsorção do corante vermelho do congo**. Orientador: André Ricardo Felkl de Almeida. 2014. 77 p. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2

BACCOUCHE, A.; SRASRA, E.; MAAOUI, M. EL. Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite–smectite. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 4, p. 255–273, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131798000283>. Acesso em: 13 novembro 2017.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6ª ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Disponível em: http://www.iza-structure.org/books/Atlas_6ed.pdf. Acesso em: 28 outubro 2017.

BEKKUM, H. V.; KOUWENHOVEN, H. W. Progress in the use of zeolites in organic synthesis. In: CEJKA, J. H.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; FERDI, S. (Eds.). **Introduce to zeolite science and practice**. 3ª ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299107808147?via%3Dihub>. Acesso em: 28 outubro 2017.

BHATTACHARYA, K. G.; SHARMA, A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 51–59, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720804001391?via%3Dihub>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

BIASSE, Anselmo Domingos. **Modelos estocásticos e de rede no estudo de fenômenos de adsorção e difusão em adsorventes porosos**. Orientador: Antônio José da Silva Neto e Leôncio Diógenes Tavares Câmara. 2009. 80 p. Dissertação (Mestre em Modelagem Computacional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

BIESEKI, L.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 38–43, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000100005&lng=en&tling=en. Acesso em: 13 fevereiro 2018.

BOE, R. W. **Pilot-scale study on anaerobic/aerobic treatment of a textile dye wastewater**. Virginia: Virginia Polytechnic Institute, 1993. Disponível em: <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/45359>. Acesso em: 18 dezembro 2018.

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Orientador: Reginaldo Guirardello. 2006. 145 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100030&lng=pt&nrm=iso&tling=pt. Acesso em: 16 outubro 2017.

BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves**. New York, John Wiley and Sons, 1974. 771 p. Disponível em: <https://academic.oup.com/chromsci/article-abstract/13/4/18A/357490?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 17 outubro 2017.

BROWN, M. A.; DE VITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 249–324, 1993. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389309388453>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01864a025>. Acesso em: 25 março 2019.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 1ª ed. Oxford: William Andrew Publishing, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815514459500015>. Acesso em: 14 novembro 2017.

CARVALHO, Alexandre Fontes Melo de. **Síntese se zeólita “A” a partir de diatomita como fonte de aluminossilicato**. Orientador: Dulce Maria de Araújo Melo. 2011. 79 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CARVALHO, Diego Rodrigues de. **Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos**. Orientador: Maria do Carmo Rangel. 2012. 91 p. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. Orientador: Denise Alves Fungaro. 2010. 107 p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000200023&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em 23 agosto 2017.

CASTAGNOLA, N. B.; DUTTA, P. K. Nanometer-Sized Zeolite X Crystals: Use as Photochemical Hosts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 10, p. 1696–1702, 1998. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp980103s>. Acesso em 17 novembro 2017.

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: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1–3, p. 146–152, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775706008788>. Acesso em: 26 março 2019.

CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 277, n. 3, p. 201–220, 1992. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016511109290044A>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

COELHO, G. F.; JÚNIOR GONÇALVES, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291–317, 2014. Disponível em: <http://www.dca.uem.br/V3NE/21.pdf>. Acesso em: 17 abril 2019.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterisation of textile wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v. 15, n. 10, p. 917–929, 1994. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593339409385500>. Acesso em: 12 dezembro 2018.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105000934>. Acesso em: 12 novembro 2017.

DA SILVA, L., *et al.* Adsorção do corante azul de metileno por sementes de mamão formosa tratada com NaOH. *In: XXIII CONGRESSO REGIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 2018, Bagé. **Anais [...]**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2018.

DA, Z.; MAGNOUX, P.; GUISET, M. Alkylation of toluene with 1-dodecene over HFAU zeolite. Deactivation and regeneration. **Catalysis Letters**, v. 61, n. 3/4, p. 203–206, 1999. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1023/A:1019024922650>. Acesso em: 23 outubro 2017.

DAŁBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868600000828>. Acesso em: 26 março 2019.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. J. **Manual de Mineralogía**. 2ª ed. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1960.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2016.

DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, n. 1-3, p. 73–80, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105004609>. Acesso em: 12 novembro 2017.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAYASHI, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 737–746, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407007455>. Acesso em: 26 março 2019.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000700017&lng=pt&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 28 fevereiro 2019.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 51–59, 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/442/330>. Acesso em: 07 novembro 2018.

EASTOE, J.; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**,

v. 85, n. 2, p. 103–144, 2000. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868699000172>. Acesso em: 26 março 2019.

EL-NAGGAR, M. R.; EL-KAMASH, A. M.; EL-DESSOUKY, M. I.; GHONAIM, A. K. Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 963–972, 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407016019>. Acesso em: 17 novembro 2017.

ESTEVEES, M. F.; AMORIM, M. T. P. Tingimento com novos corantes sulfurosos: Contribuição para uma tecnologia mais limpa. *In*: ENCONTRO DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE MATERIAIS, 1999, Guimarães. **Anais [...]**. Guimarães: Universidade do Minho, 1999. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1822/2920>. Acesso em: 26 dezembro 2018.

FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; BERGAMASCO, R.; MARTINS, T. D.; CANEVESI, R. L. S. Modelagem do efeito do pH na biofixação de metais pela alga marinha *Sargassum filipendula*. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n. 4, 2011. Disponível em:
<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/7605>. Acesso em: 09 abril 2019.

FEIJEN, E. J. P.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Zeolites and their Mechanism of Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, n. C, p. 3–21, 1994. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299108640744>. Acesso em: 12 novembro 2017.

FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. São Paulo: EPU, 2003.

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Orientador: Antônio Cezar Faria Vilela. 2004. 139 p. Tese (Doutor em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FOLETTTO, E. L.; CASTOLDI, M. M.; OLIVEIRA, L. H.; HOFFMANN, R.; JAHN, S. L. Conversion of rice husk ash into zeolitic materials. **Latin American Applied Research**, v. 39, n. 1, p. 75–78, 2009. Disponível em:
<https://pdfs.semanticscholar.org/7d0d/5ab7831c1c0c18e153315516cdf8b04810cb.pdf>. Acesso em: 13 novembro 2017.

FORSTER, C. F.; MEHROTRA, I.; ALIBHAI, K. R. K. The multiple binding of heavy metals by digested sludge. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 35, n. 2, p. 145–154, 1985. Disponível em:
<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.280350213>. Acesso em: 24 abril 2019.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 1907. Disponível em:
<http://www.degruyter.com/view/j/zpch.1907.57.issue-1/zpch-1907-5723/zpch-1907-5723.xml>. Acesso em: 08 abril 2019.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 77–83, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132012000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 23 agosto 2017.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital**, v. 1, n. 1, p. 49–63, 2009. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/4777/14902.pdf?sequence=1>. Acesso em: 13 março 2018.

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 Química**, v. 30, n. 2, p. 31–35, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702005000200004&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 23 agosto 2017.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Ecletica Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702009000100007&script=sci_arttext. Acesso em: 04 março 2019.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1081–1085, dez. 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700007&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 23 agosto 2017.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations. **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, p. 997–1005, 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501001187>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

GARCIA, Luciene Stivanin. **Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades da zeólita MCM-22**. Orientador: Maria Isabel Pais da Silva. 2008. 94 p. Dissertação (Mestre em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 846, p. 3973, 1960. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9600003973>. Acesso em: 26 março 2019.

- GILES, C. H.; SMITH, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, 1974. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979774902525>. Acesso em: 26 março 2019.
- GORINI, A. P. F.; SIQUEIRA, S. H. G. Tecelagem e Malharia. **BNDES Setorial**, n. 7, p. 29–56, 1998.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 30 outubro 2018.
- GUTERRES, F. P. *et al.* Síntese se zeólita a partir das cinzas leves obtidas do processo de gaseificação do carvão de Candiota/RS. *In: XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS*, 2017, Maringá. **Anais [...]**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- GUTERRES, F. P.; SILVA, E. O.; ARAUJO, E. B.; ANDRADE, T. D.; SANTOS, V. D.; ALMEIDA, A. R. F. Adsorção de azul de metileno utilizando resíduos de Angico-Vermelho in natura e tratado quimicamente com NaOH. **Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa - Congrega**, 2018.
- HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 819–825, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406008739>. Acesso em: 26 dezembro 2018.
- HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999a. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959298001125>. Acesso em: 14 abril 2019.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 34, n. 5, p. 1179–1204, 1999b. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529909376889>. Acesso em: 22 abril 2019.
- HO, Y. S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2323–2330, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135403000022>. Acesso em: 24 abril 2019.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0923046798000761>. Acesso em 14 abril 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p. 77–97, 2004. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1023/B:WATE.0000044830.63767.a3>. Acesso em: 24 abril 2019.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1021304828010>. Acesso em: 08 abril 2019.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71–77, 1996. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593331708616362>. Acesso em: 14 abril 2019.

HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 277, n. 2, p. 91–138, 1992. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016511109290001P>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

IZIDORO, J. D. C.; FUNGARO, D. A.; ABBOTT, J. E.; WANG, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827–834, 2013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236112006205>. Acesso em: 16 novembro 2017.

IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. Orientador: Denise Alves Fungaro. 2008. 93 p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Síntese e caracterização de Zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. Orientador: Denise Alves Fungaro. 2013. 146 p. Tese (Doutor em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

JANSEN, J. The Preparation of Molecular Sieves. In: BEKKUM, H. VON; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (Eds.). **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Delft: Elsevier, 1991. v. 58

JEWUR, S. S. Conversão catalítica do etanol. **Química Nova**, v. 7, n. 2, p. 67–79, 1984. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol7No2_67_v07_n2_%285%29.pdf. Acesso em: 16 outubro 2017.

JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 99–105, 1985. Disponível em: http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=947. Acesso em 30 novembro 2017.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720801000560>. Acesso em: 24 abril 2019.

KARGE, H. G.; WEITKAMP, J. **Synthesis**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1998. v. 1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/3-540-69615-6_5%5Cnhttp://link.springer.com/10.1007/3-540-69615-6. Acesso em: 13 novembro 2017.

KERR, G. T. Synthetic Zeolites. **Scientific American**, v. 261, n. 1, p. 100–109, 1989. Disponível em: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/scientificamerican0789-100>. Acesso em: 16 outubro 2017.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.002>. Acesso em: 20 agosto 2018.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 22 agosto 2017.

LACERDA, Luciane Venturini. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeleétrica de Candiota-RS**. Orientador: Annelise Kopp Alves. 2015. 54 p. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LACERDA, L. V.; ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A. Síntese e caracterização de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão. **Tecno-Lógica**, v. 20, n. 1, p. 33, 2016. Disponível em: <http://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/view/6530>. Acesso em: 30 outubro 2017.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 08 abril 2019.

LIN, C. F.; LO, S. S.; LIN, H. Y.; LEE, Y. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 60, n. 3, p. 217–226, 1998. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389498000922>. Acesso em: 17 novembro 2017.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, n. 1, p. 197–203, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 3, n. 19, 1996. Disponível em: http://submission.quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n3/v19_n3_01.pdf. Acesso em: 29 dezembro 2018.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, dez. 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600027&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 30 de outubro 2017.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 1995.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 345–350, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000300012&lang=pt. Acesso em: 04 novembro 2017.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 210–223, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720805001373>. Acesso em: 26 março 2019.

MARTÍNEZ, Javier García. **Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeólita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO₂**. Orientador: Angel Linares Solano e Diego Cazorla Amorós. 2000. 343 p. Tese (Doutor em Ciências Químicas) – Universidad de Alicante, Alicante, Espanha, 2000.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, 1 abr. 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000200028&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 30 outubro 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1993.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite Structure. In: CEJKA, J. H.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; FERDI, S. (Eds.). **Introduce to zeolite science and practice**. 3^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 13–37.

MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. Florida: CRC Press, 1995.

MCKAY, G.; ALLEN, S. J. Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, n. 4, p. 521–526, 1980. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.5450580416>. Acesso em: 25 abril 2019.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; AGA, J. A. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 24, n. 3, p. 307–322, 1985. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00161790>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

MCKAY, G.; POOTS, V. J. P. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 279–292, 1980. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.503300134>. Acesso em: 24 abril 2019.

MCKAY, G.; RAMPRASAD, G.; PRATAPA MOWLI, P. Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 29, n. 3, p. 273–283, 1986. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00158759>. Acesso em: 25 abril 2019.

MEIER, Walter M.; OLSON, David H. Atlas of zeolite structure types. **Zeolites**, v. 12, n. 5, p. 1-195, 1992. Disponível em: <https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=5346553>. Acesso em: 29 outubro 2017.

MELO, Carolina Resmini. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. Orientador: Humberto Gracher Riella. 2009. 78 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MICHELSEN, D. L.; FULK, L. L.; WOODBY, R. M.; BOARDMAN, G. D. Adsorptive and Chemical Pretreatment of Reactive Dye Discharges. In: **Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III**. ACS Symposium Series. American Chemical Society, 1993. v. 518 p. 119-136.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45–48, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100010&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 13 novembro 2017.

MINTOVA, S.; MO, S.; BEIN, T. Humidity Sensing with Ultrathin LTA-Type Molecular Sieve Films Grown on Piezoelectric Devices. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 901–905, 2001. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm000671w>. Acesso em: 17 novembro 2017.

MONDRAGON, F.; RINCON, F.; SIERRA, L.; ESCOBAR, J.; RAMIREZ, J.; FERNANDEZ, J. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic

materials. **Fuel**, v. 69, n. 2, p. 263–266, fev. 1990. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001623619090187U>. Acesso em: 30 maio 2019.

MORENO, N.; QUEROL, X.; AYORA, C.; PEREIRA, C. F.; JANSSEN-JURKOVICOVÁ, M. Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 17, p. 3526–3534, 2001. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0002924>. Acesso em: 18 novembro 2017.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1–17, 2002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751601000461>. Acesso em: 16 novembro 2017.

NAMASIVAYAM, C.; MUNIASAMY, N.; GAYATRI, K.; RANI, M.; RANGANATHAN, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. **Bioresource Technology**, v. 57, n. 1, p. 37–43, 1996. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0960852496000442>. Acesso em: 25 abril 2019.

NAMASIVAYAM, C.; KANCHANA, N. Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters. **Chemosphere**, v. 25, n. 11, p. 1691–1705, 1992. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004565359290316J>. Acesso em: 25 abril 2019.

NASS, D. P. O conceito de poluição. **Revista Eletrônica de Ciências**, v. 13, 2002. Disponível em: <http://files.professora-mirtes.webnode.com/200000113-738c57486a/O%20conceito%20de%20polui%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 26 novembro 2018.

NAWAR, S. S.; DOMA, H. S. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. **The Science of the Total Environment**, v. 79, n. 3, p. 271–279, 1989. Disponível em: http://www.academia.edu/download/49710094/0048-9697_2889_2990342-220161019-6565-14cvqoh.pdf. Acesso em: 08 janeiro 2019.

NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435–442, 1996. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032959295000852>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, 1999. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291097-4660%28199911%2974%3A11%3C1009%3A%3AAID-JCTB153%3E3.0.CO%3B2-N>. Acesso em: 30 outubro 2018.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 555–564, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02707285>. Acesso em: 16 novembro 2017.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338–344, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000200021&lng=pt&tlng=pt. Acesso: 30 dezembro 2018.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132008000200012&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 02 novembro 2017.

PAPROCKI, Alexandre. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Orientador: Marçal José Rodrigues Pires. 2009. 156 p. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PARHAM, W. Natural zeolites. **Natural Resources Forum**, v. 13, n. 2, p. 107–115, 1989. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1477-8947.1989.tb00324.x>. Acesso em: 28 outubro 2017.

PARIDA, K. M.; SAHU, S.; REDDY, K. H.; SAHOO, P. C. A kinetic, thermodynamic, and mechanistic approach toward adsorption of methylene blue over water-washed manganese nodule leached residues. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 843–848, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie101866a>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

PAVELIC, K.; HADZIJA, M. Medical applications of. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

PAYRA, P.; DUTTA, P. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

PETKOWICZ, Diego Ivan. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise**. Orientador: João Henrique Zimnoch dos Santos. 2009. 110 p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

POTGIETER, J. H. Adsorption of methylene blue on activated carbon: An experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms. **Journal of Chemical Education**, v. 68, n. 4, p. 349, 1991. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed068p349>. Acesso em: 29 dezembro 2018.

PRESTES, E. B. C. *et al.* Estudo da adsorção do corante azul de metileno empregando sementes de mamão formosa (*Carica papaya L.*) como biomassa adsorvente. In: XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2017, Maringá. **Anais** [...]. Maringá: Universidade Estadual de Maringá.

QUEIROZ, Marcelo Batista de. **Síntese de zeólita ZSM-5 e membrana zeolítica (ZSM-5/ α -alumina) através do método hidrotérmico**. Orientador: Meiry Gláucia Freire Rodrigues. 2010. 92 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

QUEROL, X.; UMAÑA, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-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, n. 6, p. 857–865, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236100001563>. Acesso em: 16 novembro 2017.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516202001246>. Acesso em: 16 novembro 2017.

RAHMAN, M. M.; HASNIDA, N.; WAN NIK, W. B. Preparation of Zeolite Y Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source. **Journal of Scientific Research**, v. 1, n. 2, p. 2–8, 2009. Disponível em: <http://www.banglajol.info/index.php/JSR/article/view/1777>. Acesso em: 16 novembro 2017.

RAJIC, N.; STOJAKOVIC, D.; JOVANOVIC, M.; LOGAR, N. Z.; MAZAJ, M.; KAUCIC, V. Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1524–1532, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.090>. Acesso em: 08 abril 2019,

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150576a611>. Acesso em: 05 abril 2019.

RENZO, F. DI. Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 37–40, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586198000364>. Acesso em: 12 novembro 2017.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. Zeolitas Naturais. In: LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. (Eds.). **Rochas e minerais industriais**. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral; MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia, 2005. p. 449–467.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 2–6, 2010.

Disponível em:

<https://www.ceramicaindustrial.org.br/journal/ci/article/587657447f8c9d6e028b4797>.

Acesso em: 22 outubro 2017.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009. Disponível em:

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100004&lng=pt&nrm=iso&tling=pt)

[40422009000100004&lng=pt&nrm=iso&tling=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100004&lng=pt&nrm=iso&tling=pt). Acesso em: 04 novembro 2017.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1403–1416, 2009. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.012>. Acesso em: 17 novembro 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAUER, T.; CESCNETO NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1–3, p. 147–154, 2002. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603002000151>. Acesso em: 08 janeiro 2019.

SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARNUSUK, K.; THABUOT, M.; AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 63–69, 2001.

Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.521>. Acesso em: 04 julho 2018.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 78–82, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979704009270>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

SHAWABKEH, R.; AL-HARAHSEH, A.; HAMI, M.; KHLAIFAT, A. Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater. **Fuel**, v. 83, n. 7–8, p. 981–985, 2004. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236103003442>. Acesso em: 08 abril 2019.

SHENG, J.; XIE, Y.; ZHOU, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 4, p. 422–424, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.006>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 17, p. 4781–4786, 1993. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00414272>. Acesso em: 16 novembro 2017.

SHIN, B.; LEE, S. O.; KOOK, N. Preparation of zeolitic adsorbents from waste coal fly ash. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 352–357, 1995. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02705768>. Acesso em: 04 julho 2018.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27–28, n. 1/2, p. 65–78, 2007. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-929X.20070005>. Acesso em: 30 outubro 2017.

SILVA, Ariane Torquato da. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. Orientador: Nito Angelo Debacher. 2005. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Graduação em Química, Florianópolis, 2005.

SILVA, E. O. *et al.* Estudo do potencial de adsorção de corante azul de metileno pelas cinzas leves e pesadas do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota – RS. *In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 2017a, Criciúma. Anais [...].* Criciúma: Rede de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação do Carvão Mineral – Rede Carvão.

SILVA, E. O. *et al.* Avaliação do potencial de adsorção do corante azul de metileno pela cinza leve proveniente da gaseificação do carvão de Candiota - RS. *In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, v. 1, n. 4, p. 2979–2984, 2017b, São Carlos. Anais [...].* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.

SILVA, E. O. *et al.* Emprego do resíduo de vagens do Angico Vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) Brenan) como adsorvente de corante têxtil. *In: CONVIBRA AGRONOMIA, 2018, evento on-line. Anais [...].*

SILVA, N. I. W.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184–187, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S036669131999000600004>. Acesso em: 02 outubro 2017.

SILVA, E. O.; ALMEIDA, A. R. F. Estudo do processo de adsorção do corante azul de metileno por palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) moída, tratada e modificada para carvão ativado. *In: XXXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE*

SISTEMAS PARTICULADOS, 2017, Maringá. **Anais** [...]. Maringá: Universidade Estadual de Maringá.

SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; ARAUJO, A. P.; OLIVEIRA, J. B. L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 1, p. 35–38, 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/219/191>. Acesso em: 02 novembro 2017.

SINGH, S.; RAI, B. N.; RAI, L. C. Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by Microcystis in single and multimetallic system. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1205–1213, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959201001601>. Acesso em: 17 abril 2019.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1746922>. Acesso em: 08 abril 2019.

SIRCAR, S.; MYERS, A. L. Gas Separation by Zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 42.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, n. 1, p. 105–110, 2001. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X00000763>. Acesso em: 17 janeiro 2019.

SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 1–2, p. 1–11, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337307001919>. Acesso em: 26 dezembro 2018.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. (EDS.). **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Princeton: Elsevier, 2001. v. 4

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979705000081>. Acesso em: 14 abril 2019.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 298–302, 1998. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SIC%291097-4660%28199808%2972%3A4%3C289%3A%3AAID-JCTB905%3E3.3.CO%3B2-R>. Acesso em: 04 novembro 2018.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 354–364, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708005767>. Acesso em: 07 novembro 2018.

WANG, C.; LI, J.; WANG, L.; SUN, X.; HUANG, J. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 513–521, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954108602396>. Acesso em 23 março 2019.

WANG, S.; SOUDI, M.; LI, L.; ZHU, Z. H. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1, p. 243–251, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405006321>. Acesso em: 22 março 2019.

WANG, S.; WU, H. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 482–501, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000690>. Acesso em: 15 maio 2018.

WANG, Z.; WANG, H.; MITRA, A.; HUANG, L.; YAN, Y. Pure-Silica Zeolite Low-k Dielectric Thin Films. **Advanced Materials**, v. 13, n. 10, p. 746–749, 2001. Disponível em: [http://doi.wiley.com/10.1002/1521-4095\(200105\)13:10%3C746::AID-ADMA746%3E3.0.CO;2-J](http://doi.wiley.com/10.1002/1521-4095(200105)13:10%3C746::AID-ADMA746%3E3.0.CO;2-J). Acesso em: 17 novembro 2017.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 2000. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273800006329>. Acesso em: 01 novembro 2017.

WOOLARD, C. D.; STRONG, J.; ERASMUS, C. R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 8, p. 1159–1164, 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292702000574>. Acesso em: 22 março 2019.

WU, Y.; ZHANG, L.; GAO, C.; MA, J.; MA, X.; HAN, R. Adsorption of Copper Ions and Methylene Blue in a Single and Binary System on Wheat Straw. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 12, p. 3229–3234, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc900220q>. Acesso em: 30 dezembro 2018.

YAMANE, Laura Ayako. **Estamparia Têxtil**. Orientador: Donato Ferrari. 2008. 119 p. Dissertação (Mestre em Artes) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979705001037>. Acesso em: 24 abril 2019.

YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: Equilibria. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 12, p. 2267–2272, 1993. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250993802421>. Acesso em: 26 dezembro 2018.

YU, J. Synthesis of zeolites. In: CEJKA, J. H.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; FERDI, S. (Eds.). **Introduce to zeolite science and practice**. 3^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 39–103.

ZOGORSKI, J. S.; FAUST, S. D.; HAAS, J. H. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 2, p. 329–341, 1976. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979776900412>. Acesso em: 17 abril 2019.