

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**THIAGO LUIS ZANIN**

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CÁTIOS EM CERÂMICA COM ZEÓLITA DE  
CINZAS DE CARVÃO MINERAL**

**CURITIBA**  
**JULHO 2011**

**THIAGO LUIS ZANIN**

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CÁTIOS EM CERÂMICA COM ZEÓLITA DE CINZAS  
DE CARVÃO MINERAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr Luiz Fernando Lima de Luz Junior

**CURITIBA  
JULHO 2011**

Zanin, Thiago Luis

Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com zeólita de cinzas de carvão mineral / Thiago Luis Zanin. – Curitiba, 2011.

85 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Luiz Fernando Lima de Luz Junior

1. Cátions – Adsorção. 2. Cerâmica – Resíduos industriais. I. Luz Junior, Luiz Fernando Lima de. II. Título.

CDD 660.2972



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ  
Setor de Tecnologia

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos cinco dias do mês de julho de 2011, na Sala de do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a vigésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos doutores: Luiz Fernando de Lima Luz Junior (PPGEQ/UFPR); Tirzhá Lins do Porto Dantas (PPGEQ/UFPR); Maria José Jerônimo de Santana Ponte (PG-Mec/UFPR). Às 09h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Thiago Luiz Zanin** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Estudo de Adsorção de Cátions em Cerâmica com Zeólita de Cinzas de Carvão Mineral*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 05 de julho de 2011.

Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior  
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

Prof.<sup>a</sup> Dra. Tirzhá Lins do Porto Dantas  
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte  
(PG-Mec/UFPR) – Membro Titular Externo

Dedico este trabalho a minha esposa Ana Lúcia e a todos que encaram o desafio de estudar e trabalhar ao mesmo tempo.

## AGRADECIMENTOS

A minha esposa Ana Lúcia, pela paciência, apoio e companheirismo durante esta jornada.

Aos meus familiares, pela compreensão e apoio.

Ao meu orientador, professor Luiz Fernando, que aceitou o tema que propus e me conduziu nesta experiência de pesquisa acadêmica.

Ao Walderson Klitzke, amigo e companheiro de pesquisa, pela ajuda durante os experimentos, apoio nas horas de desânimo e conhecimento em cerâmica, sem os quais este trabalho não existiria.

Aos professores Juarez e Arislete, pela permissão do uso do laboratório de cerâmica e seus equipamentos, que viabilizaram esta pesquisa.

Ao professor Paulo Fontoura, pelos préstimos de seu laboratório.

Ao professor Mafra, pela cessão de equipamentos e auxílio na interpretação dos dados.

Ao CEPPA, ao Lamir, ao CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA – UFPR e ao LACTEC pelas análises realizadas e todo o apoio prestado.

A Companhia Paranaense de Energia e seus profissionais, muitos para aqui mencionar individualmente, que me permitiram ingressar e concluir o mestrado.

A Carbonífera do Cambuí, nas pessoas de seu Diretor Técnico, eng. Nilo e o gerente da usina, Edmilson pelo fornecimento das cinzas e das informações sobre o processo de produção da zeólita.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFPR, por me acolherem e me aceitarem mesmo com as minhas limitações de tempo.

## RESUMO

A produção de zeólitas de cinzas de carvão mineral para uso em tratamento de efluentes foi alvo de diversas pesquisas em vários pontos do globo. Uma das cinzas estudadas foi a da Usina Termelétrica de Figueira-PR, a qual se mostrou apta para adsorver metais pesados e íons  $H^+$ . Porém este material apresenta dificuldade no uso industrial, pois sua pequena granulometria impede a sua aplicação em leito fixo e outros sistemas como leito móvel são considerados impróprios pelos usuários devido ao custo operacional. Outra linha de pesquisa em franco desenvolvimento é a agregação de resíduos industriais em cerâmicas. Neste trabalho buscou-se reunir essas linhas de pesquisa, estudando uma cerâmica produzida com argila e zeólita e avaliando-se o seu potencial de adsorver cátions. O benefício deste processo é a possibilidade de produção de cerâmicas com a granulometria adequada para uso em colunas de leito fixo. Preparou-se cerâmicas com proporções iguais de argila e zeólita, as quais foram calcinadas em temperaturas de 650, 850, 950, 1050 e 1150°C e posteriormente moídas. Para comparação de desempenho, cerâmicas de argila pura foram preparadas nas mesmas temperaturas. Determinou-se as curvas de adsorção de  $H^+$  oriundo de soluções de ácido clorídrico com pH entre 2,0 e 4,2 para todas as cerâmicas produzidas e para a zeólita sem mistura ou calcinação. Os resultados mostraram que a cerâmica de argila e zeólita manteve parcialmente a capacidade de adsorção de cátions, principalmente a cerâmica calcinada a 650°C. Ensaios de adsorção com íons dos metais Cádmio, Zinco e Arsênio foram realizados para comprovação do resultado obtido para  $H^+$ . Com os dados experimentais avaliou-se quatro modelos de isotermas de adsorção Langmuir, Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich e Toth. Nenhum dos modelos de isotermas de adsorção foi capaz de representar os materiais estudados. Através de análises de determinação de área superficial por adsorção de nitrogênio e de avaliação da morfologia dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura e difração de raio X verificou-se que a perda da capacidade de adsorção nas altas temperaturas foi ocasionada pela passagem da fase zeolítica cristalina para fase amorfa. Foi obtida uma cerâmica de argila com zeólita de cinzas de carvão mineral com boa capacidade de adsorção de cátions, mas é necessário continuar as pesquisas para otimizar o material.

Palavras-chave: Adsorção, resíduos industriais, cinzas de carvão mineral, zeólita, cerâmica.

## ABSTRACT

The production of zeolites from mineral coal ash for use in wastewater treatment has been the subject of several studies in a lot of places around the world. Some of these studies were about the ashes from the thermoelectric plant at Figueira-PR, which was able to adsorb heavy metals and  $H^+$  ions. However, there are difficulties in industrial use of these material. Their small size prevents its application in fixed bed and moving bed as other systems are considered unsuitable for users due to operating cost. Another line of research is the aggregation of industrial wastes in ceramics. This study aims to bring together these lines of research, studying ceramics produced with a clay and zeolite and evaluating their potential to adsorb cations. The benefit of this process is the possibility of producing ceramics with size suitable for use in a fixed bed. Ceramics prepared with same proportions of clay and zeolite, and calcined at temperatures of 650°C , 850°C, 950°C, 1050°C and 1150°C and then milled. For behavior comparison, pure clay ceramics were prepared at the same temperatures. For all the ceramics produced and zeolite without calcination were determined the curves of adsorption of  $H^+$  from solutions with pH between 2.0 and 4.2. The results showed that the ceramic of clay and zeolite carried some of the adsorption capacity of cations, mainly ceramics calcined at 650°C. A test for the adsorption of metal ions with cadmium, zinc and arsenic was performed to prove the result for  $H^+$ . The experimental data were evaluated using three models of adsorption isotherms: Langmuir, Freundlich and Dubinin-Kagame-Radushkevick with each material. These results showed a better fit for one or two of these models. None of the models of adsorption isotherms was capable of representing all the materials of this study. Through analysis of surface area determination by nitrogen adsorption and evaluating the morphology of materials by scanning electron microscopy, it was found that none of these parameters justifies the behavior of ceramics and therefore further studies of the material structure are necessary to justify the data obtained. The goal of obtaining a ceramic with the cation adsorption capacity was reached, but further research is needed to optimize the material.

Keywords: Keywords: Adsorption, industrial waste, coal ash, zeolite, ceramics.

## Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular da zeólita.....	19
Figura 2: Tipos de isoterma.....	24
Figura 3: Argila ampliada 2000 vezes.....	30
Figura 4: Cinzas de carvão mineral.....	31
Figura 5: Resultado do sistema alfa.....	42
Figura 6: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> em ZEOLITA (solução de ácido sulfúrico).....	43
Figura 7: Adsorção versus tempo dos sistemas beta.....	44
Figura 8: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra A650.....	45
Figura 9: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra A850.....	45
Figura 10: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra A950.....	46
Figura 11: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra A1050.....	46
Figura 12: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra A1150.....	47
Figura 13: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra Z650.....	47
Figura 14: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra Z850.....	48
Figura 15: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra Z950.....	48
Figura 16: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra Z1050.....	49
Figura 17: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra Z1050.....	49
Figura 18: Isotherma de adsorção de H <sup>+</sup> na amostra ZEOLITA.....	50
Figura 19: Avaliação dos modelos para A650.....	52
Figura 20: Avaliação dos modelos para A850.....	53
Figura 21: Avaliação dos modelos para A950.....	53
Figura 22: Avaliação dos modelos para A1050.....	54
Figura 23: Avaliação dos modelos para A1150.....	54
Figura 24: Avaliação dos modelos para Z650.....	55
Figura 25: Avaliação dos modelos para Z850.....	55
Figura 26: Avaliação dos modelos para Z950.....	56
Figura 27: Avaliação dos modelos para Z1050.....	56
Figura 28: Avaliação dos modelos para Z1150.....	57
Figura 29: Avaliação dos modelos para ZEOLITA.....	57
Figura 30: Adsorção de Cádmiu.....	59
Figura 31: Adsorção de Zinco.....	60
Figura 32: Adsorção de Arsênio.....	60
Figura 33: Dessorção de Sódio.....	62

Figura 34: A850 ampliado 200 vezes.....	65
Figura 35: Z650 ampliado 500 vezes.....	66
Figura 36: ZEOLITA ampliado 9400 vezes.....	66

## Lista de tabelas

Tabela 1: Composição química da argila.....	30
Tabela 2: Composição química das cinzas.....	32
Tabela 3: Codificação das amostras.....	35
Tabela 4: Soluções de metais.....	39
Tabela 5: Resultados cinéticos do sistema alfa.....	41
Tabela 6: Resultados do equilíbrio do sistema alfa.....	42
Tabela 7: Modelos de isotermas de adsorção de H <sup>+</sup> para cada amostra.....	43
Tabela 8: Sódio desorvido em solução.....	61
Tabela 9: Área superficial do adsorventes testados.....	63
Tabela 10: Capacidade de adsorção da monocamada por área (g H <sup>+</sup> /m <sup>2</sup> ).....	64

## Lista de abreviaturas

A650 – Cerâmica de argila calcinada a 650°C  
A850 – Cerâmica de argila calcinada a 850°C  
A950 – Cerâmica de argila calcinada a 950°C  
A1050 – Cerâmica de argila calcinada a 1050°C  
A1150 – Cerâmica de argila calcinada a 1150°C  
Z650 – Cerâmica de argila com zeólita calcinada a 650°C  
Z850 – Cerâmica de argila com zeólita calcinada a 850°C  
Z950 – Cerâmica de argila com zeólita calcinada a 950°C  
Z1050 – Cerâmica de argila com zeólita calcinada a 1050°C  
Z1150 – Cerâmica de argila com zeólita calcinada a 1150°C  
ZEOLITA – zeólita não calcinada

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta G$	- Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	- Variação da Entalpia
$\Delta S$	- Variação da Entropia
$R$	- Constante universal dos gases
$T$	- Temperatura
$K_{eq}$	- Constante de equilíbrio da adsorção
$q_{eq}$	- Concentração do adsorvato no adsorvente (fase sólida)
$C_{eq}$	- Concentração do adsorvato no adsorvito (fase fluida)
$q_{max}$	- Capacidade máxima de adsorção
$b$	- Constante de equilíbrio de Langmuir
$k$	- Parâmetro empírico de Freundlich
$n$	- Parâmetro empírico de Freundlich
$nt$	- Parâmetro de heterogeneidade de Toth
$\epsilon$	- Potencial de Polanyi
$\beta$	- Parâmetro relacionado com energia de adsorção

# Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	13
1.2 OBJETIVO GERAL.....	14
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA POR TERMELÉTRICAS A CARVÃO.....	16
2.2 CARVÃO MINERAL.....	16
2.3 CINZAS DE CARVÃO MINERAL.....	17
2.4 ZEÓLITAS.....	19
2.5 ZEÓLITAS SINTÉTICAS.....	20
2.6 ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL.....	21
2.7 ADSORÇÃO.....	21
2.7.1 Isotermas de Adsorção.....	23
2.7.2 Modelo de Langmuir.....	24
2.7.3 Modelo de Freundlich.....	26
2.7.4 Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DKR).....	26
2.7.5 Modelo de Toth.....	27
2.8 CERÂMICA VERMELHA.....	27
2.9 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE MINERAÇÕES DE CARVÃO.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	29
3.1.1 Caracterização da argila.....	30
3.1.2 Caracterização das cinzas do filtro manga.....	31
3.1.3 Verificações metrológicas dos equipamentos utilizados:.....	32
3.1.3.1 Balança digital:.....	33
3.1.3.2 pHmetro.....	33
3.2 MÉTODOS.....	33
3.2.1 Preparação da zeólita.....	33
3.2.2 Preparação da argila.....	34
3.2.3 Preparação da cerâmica agregada com zeólita.....	34
3.2.3.1 Conservação e armazenamento dos adsorventes.....	36
3.2.4 Preparação de soluções de ácidos e metais.....	36
3.2.5 Estudos preliminares de cinética de adsorção.....	36
3.2.6 Testes comparativos de adsorção.....	38
3.2.7 Ensaio de adsorção de metais pesados.....	39
3.2.8 Determinação de área superficial.....	40
3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura e difração de raio X.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS CINÉTICOS.....	41
4.1.1 Resultado do sistema alfa.....	41
4.1.2 Resultados dos sistemas betas.....	43
4.2 RESULTADOS DOS TESTES COMPARATIVOS DE ADSORÇÃO DE H <sup>+</sup> .....	44
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE METAIS.....	58
4.3.1 Dessorção de Sódio.....	61
4.4 DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL.....	62
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DIFRAÇÃO DE RAIO X.....	64
5. CONCLUSÕES.....	67
6. PERSPECTIVAS FUTURAS E SUGESTÕES.....	69

REFERÊNCIAS.....70  
APÊNDICE 1.....77  
APÊNDICE 2.....79  
APÊNDICE 3.....82

## 1.INTRODUÇÃO

### 1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Mesmo contando com uma matriz fortemente hídrica, o sistema elétrico brasileiro possui um parque de usinas termelétricas que o permite atravessar épocas de estiagem, garantindo o fornecimento de energia para todos os consumidores. Um parcela destas termelétricas utiliza carvão mineral como combustível, com isso apresentando uma nova gama de aspectos ambientais, inclusos os resultantes da extração e beneficiamento deste carvão (Oliveira, 2009).

Em vários lugares do mundo são realizados estudos que envolvem a conversão das cinzas de carvão mineral, resíduo sólido inevitavelmente gerado na combustão, em uma zeólita com capacidade de adsorção de cátions. Esta capacidade pode ser aproveitada na própria região, no tratamento de água e efluentes líquidos dos processos industriais de beneficiamento do carvão e sua estocagem, como também no tratamento de drenagens ácidas de minas existentes nas extrações de carvão mineral (Hui *et al.*, 2005; Penilla *et al.*, 2006; França *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2008; Sui *et al.*, 2008). Um caso particular desta linha de pesquisa está no Município de Figueira no Estado do Paraná, onde existe uma mineração de carvão e uma usina termelétrica (Fungaro e Izidoro, 2006; Higa, 2008; Fungaro e Bruno, 2009; Magdalena, 2010).

Estes estudos mostraram que as cinzas produzidas em termelétricas tem o potencial de produzir zeólitas com bom poder de adsorção de cátions, incluindo metais pesados, assim como capacidade de correção de pH de efluentes. As cinzas da termelétrica de Figueira também apresentam este potencial, conforme demonstrado por Fungaro e Izidoro (2006), assim como potencial para adsorção de corantes (Fungaro e Bruno, 2009; Higa, 2008). Porém a dificuldade de operação das colunas de leito fixo de zeólita, devido a constantes entupimentos, demanda maiores estudos para utilização comercial deste material.

Dentro de várias possibilidades de solução deste problema, identificou-se

uma que poderia ser desenvolvida na região do conjunto mínero-energético e poderia proporcionar benefícios secundários para esta região. Esta solução é a adição de argila à zeólita produzida, com extrusão ou prensagem do material, sua preparação para um formato adequado para um leito fixo e calcinação do material em fornos. Este processo é similar a fabricação de tijolos e telhas, indústria existente na região.

Os benefícios desta proposta são a viabilização do uso da zeólita, inclusive na região de sua produção e implantação de um empreendimento de baixo capital e tecnologia gerando emprego e renda, permitindo o desenvolvimento local inclusivo.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Produzir material cerâmico composto de argila e zeólita de cinzas de carvão mineral e verificar se o mesmo mantém a capacidade de adsorção de cátions após sua calcinação.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar a capacidade de adsorção de cátions da zeólita produzida com cinzas de carvão mineral no caso específico do cátion  $H^+$  de soluções de ácido clorídrico;
- Determinar o tempo necessário para o equilíbrio da adsorção de  $H^+$  de soluções de ácido sulfúrico;
- Produzir a cerâmica composta de argila e zeólita calcinadas em diferentes temperaturas;
- Avaliar o efeito das diferentes temperaturas de calcinação na capacidade de adsorção de  $H^+$  na cerâmica de argila com zeólita;

- Obter as isotermas de adsorção de  $H^+$  na zeólita e na cerâmicas;
- Avaliar se os modelos utilizados na literatura para a zeólita representa o comportamento das cerâmicas produzida;
- Verificar a capacidade de adsorção de metais pesados pelo material produzido.

#### 1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação foi organizada da seguinte forma: No capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura englobando os materiais e fenômenos envolvidos no processo de adsorção. No capítulo 3 são descritos os materiais e metodologias utilizados no pesquisa, assim como questões metrológicas. No capítulo 4 são mostrados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados e seu ajuste aos modelos de isotermas de adsorção. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho de pesquisa realizado, seguidas das sugestões de trabalhos futuros no capítulo 6.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA POR TERMELÉTRICAS A CARVÃO

A geração de energia elétrica no Brasil é composta por uma matriz fortemente hidráulica, onde as demais fontes atuam principalmente de modo a complementar a fonte hidráulica nas épocas de estiagem e em situações emergenciais. Estas fontes complementares são as termelétricas a carvão, a gás natural, biomassa, óleo e nucleares (Oliveira, 2009).

As termelétricas a carvão existentes no Brasil estão localizadas na região sul do país, próximas aos locais de mineração visto que é mais econômico o transporte da energia elétrica que do combustível (Oliveira, 2009).

O princípio básico de funcionamento de uma termelétrica a carvão mineral é relativamente simples, iniciando em uma caldeira, onde o carvão é queimado gerando vapor superaquecido a alta pressão, o qual é direcionado para uma turbina onde a pressão do vapor é convertida em trabalho de eixo. Na saída da turbina, o vapor é conduzido a um condensador, e o condensado é bombeado novamente para a caldeira. Os gases de combustão são direcionados para equipamento de controle de poluição, como ciclones e filtros de mangas, os quais tem por objetivo remover as cinzas e gases ácidos da corrente, antes do lançamento para atmosfera via uma chaminé (Lactec, 2001). Este ciclo termodinâmico é conhecido como ciclo Rankine (Smith *et al.*, 2000).

### 2.2 CARVÃO MINERAL

O carvão é uma rocha sedimentar carbonosa gerada por processos bioquímicos, atuando sobre restos de tecidos vegetais, acumulados em condições anaeróbias em regiões pantanosas. (Suguió, 2003). Devido a este processo de

formação, no carvão, além dos elementos típicos da matéria orgânica, existe um percentual elevado de elementos inorgânicos, como silício, alumínio e ferro, assim como quantidade menores de outros elementos (Magdalena, 2010).

O carvão mineral brasileiro tem sua composição aproximada entre 23% e 30% de carbono, 40% a 60% de cinzas, complementado majoritariamente por enxofre, oxigênio e nitrogênio (Depoi *et al.*, 2008; Oliveira, 2009; Magdalena, 2010).

Na extração do carvão, em especial nas minerações subterrâneas, é necessário remover a água surgente de aquíferos subterrâneos e as drenagens de água pluvial das pilhas de carvão e de rejeito. Esta água apresenta pH baixo, devido a oxidação da pirita e presença de metais pesados lixiviados pela redução do pH (Fungaro e Izidoro, 2006; Zanin, 2009).

Para o uso do carvão nas usinas termelétricas, o carvão é beneficiado, processo este que remove parte dos compostos inorgânicos, através de moagem e separação por diferença de densidade e reduz o percentual de cinzas para a faixa dos 20% (Lactec, 2001 ; Zanin, 2009).

### 2.3 CINZAS DE CARVÃO MINERAL

A quantidade de cinzas geradas na combustão de carvão mineral em caldeiras e fornos é dependente da composição do carvão e do grau de beneficiamento dele (Zanin, 2009). As cinzas podem ser separadas em dois grupos, os quais se diferem pelo tamanho de suas partículas, os quais são recolhidos em pontos diferentes da usina. No fundo da caldeira são recolhidas as chamadas cinzas pesadas, de maior diâmetro de partícula, e nos equipamentos de abatimento de poluentes como ciclones, filtros-manga e precipitadores eletrostáticos obtêm-se a cinza volante, de menor granulometria. As diferenças entre os dois tipos não se limita ao tamanho, mas também atinge a sua composição, tanto nos componentes majoritários quanto nos elementos traço, exemplificadas pelas quantidade de óxidos de silício e alumínio de 56,5 e 21,1%, respectivamente, e para a cinza volante de

Figueira e de 70,4% de óxido de silício e 10,9% de óxido de alumínio para a cinza pesada (Depoi *et al.*, 2008; Fungaro e Bruno, 2009; Magdalena, 2010).

O carvão mineral brasileiro usado nas termelétricas gera cinzas com teores altos de óxidos de silício e óxidos de alumínio, teores menores de óxidos de ferro e pequenas quantidades de óxidos de outros elementos (Depoi *et al.*, 2008; Fungaro e Bruno, 2009; Magdalena, 2010).

Especificadamente a cinza gerada na Usina Termelétrica de Figueira tem como característica os valores em torno de 56% em massa de  $\text{SiO}_2$ , 21% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o restante de outros óxidos em menores proporções (Depoi *et al.*, 2008; Fungaro e Bruno, 2009; Magdalena, 2010).

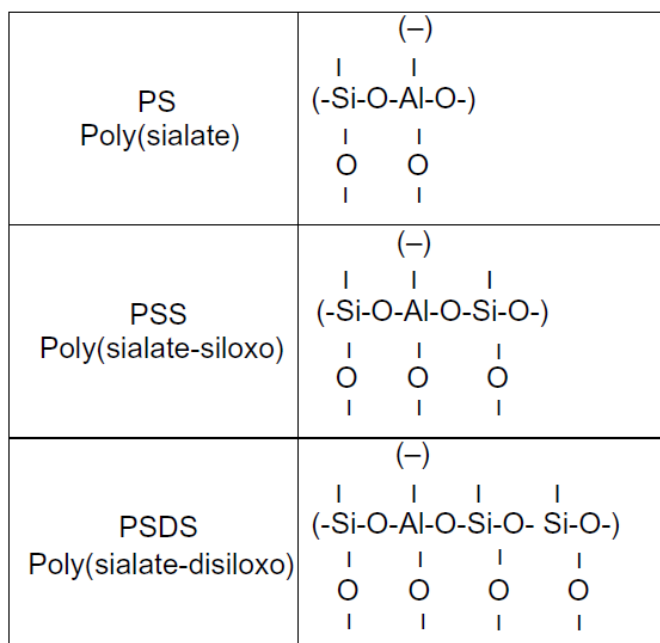
Este material, um resíduo industrial do processo de geração termelétrica, é classificado segundo a norma ABNT NBR 10004:2005 como um resíduo não perigoso não inerte (Magdalena, 2010). O gerenciamento de resíduos, que demanda uma destinação adequada para evitar a contaminação do solo e corpos hídricos, deve atender aos princípios estabelecidos na legislação ambiental, em especial na Lei 6938/81 (Brasil, 1981) que rege a política ambiental e pela Lei Federal 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Brasil, 2010).

Atualmente o uso principal para este resíduo é como aditivo para cimento, onde melhora as características desejadas do mesmo (Oliveira, 2009). Como o uso das cinzas traz benefícios para o cimento, existe uma procura pelas cinzas, e com isto, os geradores de cinzas conseguem vendê-las aos produtores de cimento e concreto, obtendo lucro ou pelo menos não tendo de assumir o custo pela destinação final delas (Komnitas e Zaharaki, 2007).

Um uso alternativo, com possível elevação do valor agregado das cinzas é a sua conversão em zeólitas sintéticas, que podem ser utilizadas para tratamento de efluentes (Fungaro e Izidoro, 2006; Fungaro e Bruno 2008; Higa, 2008, Ahmaruzzaman, 2010).

## 2.4 ZEÓLITAS

Tradicionalmente as zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados, semelhantes ao feldspatos em termos de composição (Suguo, 2003; Misaelides, 2011; Ahmaruzzaman, 2010) Em sua estrutura existem tetraedros formados por átomos de silício ligados a quatro átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio podem estar ligados a dois átomos de silício ou então a um átomo de silício e um átomo de alumínio. Devido a estrutura tetraédrica, os átomos de alumínio também estão ligados a quatro átomos de oxigênio, gerando uma carga global negativa, pelo excesso de um elétron, conforme mostrado na Figura 1. Para contrabalançar esta carga, encontra-se ligado a esta estrutura um átomo de um metal alcalino ou alcalino-terroso, ou ainda, um próton (Komnitas e Zaharaki, 2007; França et al, 2008).



**Figura 1: Estrutura molecular da zeólita**

FONTE: Komnitas, 2007.

As zeólitas possuem como principais características de interesse a capacidade de troca de cátions, devido a presença de sítios ativos em sua estrutura, e a grande área superficial, oriunda da elevada quantidade de poros no material (Cundy e Cox, 2005; Komnitas e Zaharaki, 2007; França et al, 2008; Misaelides , 2011). Esta grande área superficial é a responsável pela viabilidade do uso da zeólita no ambiente de produção, como em equipamentos industriais e tratamento de efluentes diversos. Outra aplicação para as zeólitas é o seu uso como catalisadoras de reações químicas, novamente beneficiadas pela grande área superficial e presença de sítios ativos (Bekkum *et al.*, 1991; Mies *et al*, 2007; Ahmaruzzaman, 2010; Vasconcelos *et al*, 2011).

## 2.5 ZEÓLITAS SINTÉTICAS

As zeólitas ocorrem naturalmente, originadas em eventos geológicos pretéritos, porém é possível produzir materiais semelhantes, conhecidos como zeólitas sintéticas. Para este processo, denominado hidrotérmico alcalino, é necessário existir fontes de óxidos de silício, de alumínio, metais alcalinos e hidroxilas livres (meio aquoso com pH elevado), além da água em fase líquida para atuar como solvente (Bekkum *et al.*, 1991; Komnitas e Zaharaki, 2007; Ahmaruzzaman, 2010).

Não existe um consenso sobre o mecanismo de formação da zeólita sintética, mas a linha majoritária é de que o processo ocorre em três etapas: Dissolução dos íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  no meio aquoso, seguida da condensação dos silicatos e aluminatos gerando um gel e por fim a cristalização deste gel (Murayama *et al.*, 2002; Cundy e Cox, 2005; Ahmaruzzaman, 2010).

## 2.6 ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL

É possível produzir zeólitas sintéticas a partir de cinzas de carvão mineral, usando o processo hidrotérmico alcalino descrito anteriormente. Este fato se deve à composição desta cinzas, a qual é formada majoritariamente por óxidos de silício e alumínio (Depoi *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2008) em proporções adequadas para síntese de zeólitas (Komnitas e Zaharaki, 2007; Ahmaruzzaman, 2010) Portanto as cinzas são fontes de dois insumos necessários para a produção de zeólitas.

As zeólitas produzidas com cinzas de carvão mineral apresentam um grande potencial de adsorção de poluentes como metais pesados, fosfatos e corantes orgânicos, assim como para correção de pH em efluentes (Phair *et al.*, 2004; Hui *et al.*, 2005; Fungaro e Izidoro, 2006; Penilla *et al.*, 2006; França *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2008; Sui *et al.*, 2008; Bruno, 2008; Magdalena, 2010;).

No processo de síntese da zeólita, os metais pesados presentes nas cinzas são solubilizados no meio reacional e não integram a zeólita formada, permanecendo do meio aquoso (Querol *et al.*, 2002; Inada *et al.*, 2005; Fungaro e Izidoro, 2006; Magdalena, 2010). Segundo ensaios realizados por Querol *et al.* (2002), não ocorrem lixiviação significativa de metais pesados da zeólita.

## 2.7 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde uma ou mais espécies químicas presentes em uma fase fluída interagem com a superfície de um sólido ou líquido e devido a esta interação ocorre a concentração das referidas espécies na superfície do sólido ou líquido (Maron e Pruttom, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006). Na adsorção são definidos os termos adsorvente para a fase sólida, adsorvato para a espécie química adsorvida e adsorvito para a fase fluída.

A adsorção pode ser separada em dois grupos (Maron e Prutton, 1951): física e química. Na adsorção física, o adsorvato interage com o adsorvente através de forças fracas como van der Waals ou interações eletrostáticas. A variação de entalpia da adsorção física é baixa e o processo é reversível. Na adsorção química ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato com grande variação de entalpia, sendo esse processo muitas vezes irreversível.

O processo de adsorção é tipicamente acompanhado por uma liberação de calor (Maron e Prutton, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006). Isto se deve ao fato que, como comprovado experimentalmente, o processo é espontâneo, e isto significa que a variação da energia livre de Gibbs é negativa. Analisando-se a questão da entropia, pode-se qualitativamente deduzir que existirá uma menor quantidade de estados microscópicos associados ao estado adsorvido que ao estado solubilizado, pois o movimento do íon na fase adsorvida é muito pequeno, enquanto na fase solubilizada o movimento é maior. Para atendimento a equação 2.1, a entalpia de adsorção deverá ser negativa. Como a pressão e o volume não variam significativamente para adsorções em fase líquida, a variação negativa da entalpia ocasiona uma redução da energia interna e, por consequência, liberação de calor.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T * \Delta S^{\circ} \quad (2.1)$$

A correlação entre as propriedades termodinâmicas e os dados de equilíbrio dos sistemas de adsorção pode ser realizada através da equação 2.2, conhecida como equação de Van't Hoff (Fogler, 2002). A obtenção da constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) demanda o ajuste dos dados de equilíbrio em um modelo de isoterma de adsorção.

$$\Delta G^{\circ} = -R * T * \ln(K_{eq}) \quad (2.2)$$

### 2.7.1 Isotermas de Adsorção

Para modelagem e representação matemática do fenômeno da adsorção é comum o uso de isotermas de adsorção, ou seja, equações que relacionam a quantidade de adsorvato presente na fase fluída com a quantidade de adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente, onde os parâmetros são válidos para a temperatura na qual foram determinados.

As isotermas foram classificadas em cinco tipos por Brunnaer, Deming, Emmett e Teller (Gregg, 1982), e possuem o comportamento apresentado na Figura 2. O tipo I é o mais comum nos casos de adsorção (Ruthven,1984), inclusive na adsorção de íons em zeólita de cinzas de carvão mineral (Phair et al., 2004; Hui et al., 2005; Fungaro e Izidoro, 2006; Penilla et al., 2006; França et al, 2008; Wu et al., 2008; Sui et al., 2008). Os tipos II e IV são típicos na adsorção de gases e vapores em sólidos porosos (Gregg, 1982) enquanto os tipos III e V são raros e surgem quando a interação entre adsorvente e adsorvato é menor que as interações entre as moléculas do adsorvato (Ruthven,1984).

A literatura apresenta diversos modelos de isotermas, oriundos de vertentes como considerações cinéticas, estudos termodinâmicos e ajustes empíricos (Maron e Pruttom, 1951; Kirev, 1972; Butt *et al.*, 2006; Atkins, 1992,Ruthven 1984). Serão apresentados apenas os modelos utilizados neste trabalho: Langmuir, Freundlich, DKR e Toth. Cabe ressaltar que esses modelos foram desenvolvidos para adsorção de gases e vapores (Maron e Pruttom, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006) porém são utilizados também para adsorções onde a fase fluída é líquida e o adsorvato é um íon.

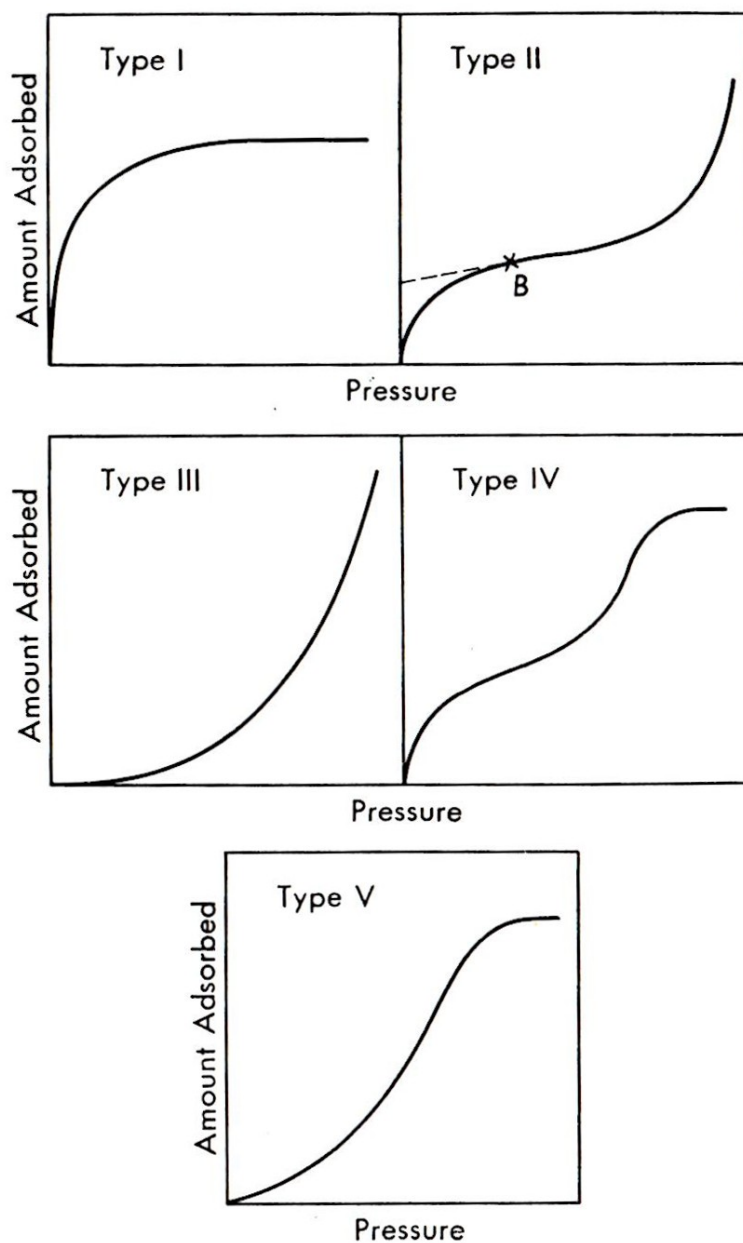


Figura 2: Tipos de isoterma

Fonte: Maron e Prutton (1951)

### 2.7.2 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é oriundo de estudos cinéticos, considerando o equilíbrio das taxas de adsorção e dessorção do adsorvato. Este modelo considera

que a adsorção ocorre em sítios ativos do adsorventes, que os mesmos são iguais, ou seja, possuem mesma entalpia de adsorção e não que interferem entre si. No modelo de Langmuir é considerado que ocorre a existência de apenas uma camada de adsorção, ou seja, o adsorvato interagem apenas com o sólido, e não com outras moléculas do adsorvato (Maron e Prutton, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006).

A expressão matemática do modelo de Langmuir, apresentada na equação 2.3, relaciona a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $q_{eq}$ ) com a concentração de equilíbrio na fase fluida ( $C_{eq}$ ) através de dois parâmetros: a concentração máxima na monocamada ( $q_{max}$ ) e uma contante de equilíbrio ( $b$ ).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} * b * C_{eq}}{1 + b * C_{eq}} \quad (2.3)$$

Caso a concentração de equilíbrio na solução ( $C_{eq}$ ) seja muito pequena, de modo que o produtos  $b * C_{eq}$  seja muito menor que a unidade, o modelo de Langmuir resulta na lei de Henry (equação 2.4) sendo a constante de Henry o produto  $q_{max} * b$  (Maron e Prutton, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} * b * C_{eq}}{1} \quad (2.4)$$

Alguns estudos (Hui *et al.*, 2005; Fan *et al.*, 2008; Nascimento *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009) demonstram que a isoterma de Langmuir é melhor que a de Freundlich para representar a zeólitas oriundas de cinzas de carvão mineral, mas para a cerâmica com zeólita não é possível nenhuma afirmação prévia devido a falta de dados experimentais na literatura consultada.

### 2.7.3 Modelo de Freundlich

Outro modelo muito utilizado para representação de dados é o da isoterma de Freundlich, uma isoterma de modelo matemático empírico, que possui dois parâmetros que devem ser ajustados aos dados experimentais (Maron e Prutton, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006), onde na equação 2.5  $k$  e  $n$  são constantes empíricas sem nenhum significado físico.

$$q_{eq} = k * (C_{eq})^{1/n} \quad (2.5)$$

O modelo de Freundlich tem a capacidade de representar adsorventes com sítios ativos com diferentes entalpias de adsorção (Maron e Prutton, 1951; Kirev, 1972; Atkins, 1992; Ruthven 1984; Butt *et al.*, 2006).

### 2.7.4 Modelo de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DKR)

Uma terceira isoterma utilizada na literatura (Erdem *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2007; Hsu, 2009; Shah *et al.*, 2009; Natarajan *et al.*, 2011) é a isoterma de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DKR), a qual foi desenvolvida a partir do princípio do potencial de Polanyi (Ruthven, 1984; Butt *et al.*, 2006) o qual considera um potencial de atração entre o sítio ativo do adsorvente e o adsorvato. O potencial de Polanyi possui a expressão matemática da equação 2.6, e a isoterma DRK é apresentada matematicamente na equação 2.7 e sua forma linearizada pela equação 2.11 as quais são apresentadas a seguir:

$$\varepsilon = R * T * \ln\left(\frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (2.6)$$

$$q_{eq} = q_{max} * \exp(-\beta * \varepsilon^2) \quad (2.7)$$

Onde  $\varepsilon$  é o potencial de Polanyi,  $q_{\max}$  é a capacidade da monocamada e  $\beta$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção.

### 2.7.5 Modelo de Toth

O modelo de Toth é uma modificação do modelo de Langmuir onde a introdução do parâmetro  $nt$  na equação 2.3 gera a equação 2.8 (Toth, 1971). Este parâmetro  $nt$  habilita a representação de sólidos heterogêneos e varia entre 0 e 1 e com o valor de 1 a equação 2.8 reduz-se à 2.3.

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} * b * C_{eq}}{(1 + (b * C_{eq})^{nt})^{\frac{1}{nt}}} \quad (2.8)$$

## 2.8 CERÂMICA VERMELHA

Cerâmicas são materiais compostos elementos metálicos e não metálicos, geralmente óxidos, nitretos e carbetos (Callister, 2006), incluindo neste grupo as zeólitas mencionadas anteriormente. O grupo de interesse das cerâmicas neste trabalho são as chamadas cerâmicas vermelhas.

As cerâmicas vermelhas são materiais produzidos a partir de argilas com elevado teor de ferro, o qual produz a cor vermelha no produto final (Santos, 1989). Estes materiais possuem boa resistência mecânica e química. Existem diversos usos para a cerâmica vermelha, incluindo a fabricação de tijolos, telhas e lajotas (Santos, 1989; Callister, 2006). A produção da cerâmica vermelha pode ser realizada com processos de baixa tecnologia e capital (Santos, 1989).

Na calcinação de argilas compostas majoritariamente de ilitas, ocorrem mudanças mineralógicas e químicas em determinadas faixas de temperaturas. Entre 200°C e 400°C ocorre a combustão da matéria orgânica e piritas, acima desta faixa existe uma alteração na ilita onde entre 450°C e 600°C são eliminadas as hidroxilas

e entre 870°C e 930°C ocorre a perda da estrutura da ilita (Santos, 1989). Para as cerâmicas, Callister (2006) estabelece o início dos processos de vitrificação a 900°C.

Apesar de existirem vários estudos de adsorção de íons metálicos em argilas (Suraj *et al.*, 1998; Hizal e Apak, 2006; Adebawale *et al.*, 2007; Arfaouia *et al.*, 2008; Phothitontimongkol *et al.*, 2009; Oubagaranadin e Murthy, 2010), foram localizados poucos estudos sobre adsorção em cerâmicas. Pode-se citar o trabalho de Chen *et al* (2010) onde adsorve-se Arsênio em cerâmica produzida com argila “*akadama*”.

## 2.9 TRATAMENTO DE EFLUENTES DE MINERAÇÕES DE CARVÃO

Atualmente o tratamento de efluentes dos processos de mineração e beneficiamento de carvão mineral envolvem a correção do pH através da adição de carbonatos ou hidróxidos alcalinos, como calcário, hidróxido de cálcio ou sódio, entre outros compostos similares gerando grandes quantidades de lodo que devem ser dispostos em aterros, e não removendo os metais pesados existentes no efluente (Fungaro e Izidoro, 2006).

Observa-se que a literatura apresentada investiga a capacidade de adsorção da zeólita como obtida do processo hidrotérmico alcalino, mas nesta forma a zeólita não é apta para um uso prático e econômico, pois seriam necessárias operações unitárias de mistura da zeólita com o efluente e sua posterior separação. Na granulometria atual da zeólita, a mesma não pode ser usada em leito fixo, devido a perda de carga elevada e arraste do material.

Portanto é necessário buscar uma forma de uso da zeólita que seja aplicável na indústria com facilidade e baixo custo, tanto na mineração (Fungaro e Izidoro, 2006) quanto na indústria têxtil (Fungaro e Bruno, 2008; Magdalena, 2010). Neste trabalho será investigada a possibilidade de atendimento a esse objetivo através de produção de cerâmica de argila com zeólita.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para realização dos experimentos, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Cinzas do filtro manga da Usina Termelétrica de Figueira – Paraná, coletada no dia 9 de setembro de 2009;
- Hidróxido de sódio P.A. Merk;
- Argila Taguá, proveniente da região metropolitana de Campo do Tenente - Paraná;
- Ácido sulfúrico P.A. Merk;
- Ácido clorídrico P.A. Merk;
- Solução de  $H_3AsO_4$  em  $HNO_3$  (1000ppm de As), Merk;
- Solução de  $Cd(NO_3)_2$  em  $HNO_3$  (1000ppm de Cd), Merk;
- Solução de  $Zn(NO_3)_2$  em  $HNO_3$  (1000ppm de Zn), Merk;
- Estufa Heraeus;
- Forno Linn Elektro Therm;
- pHmêtro PHTEK PHS-3B;
- Moinho de carbeto de tungstênio AMEF AMP1-M;
- Incubadora refrigerada com agitação marca Tecnal, modelo TE-421;
- Espectrômetro de emissão óptica por plasma de Argônio indutivamente acoplado, marca Varian modelo VARIAN 720 ES;
- Microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30;
- Microscópio eletrônico de varredura, marca Fei, modelo Phenom Tabletop;
- Sistema de Difractometria de Raios X, modelo PW-1830, marca Philips;
- Porosímetro, marca: QuantaChrome, modelo: NOVA 1200.

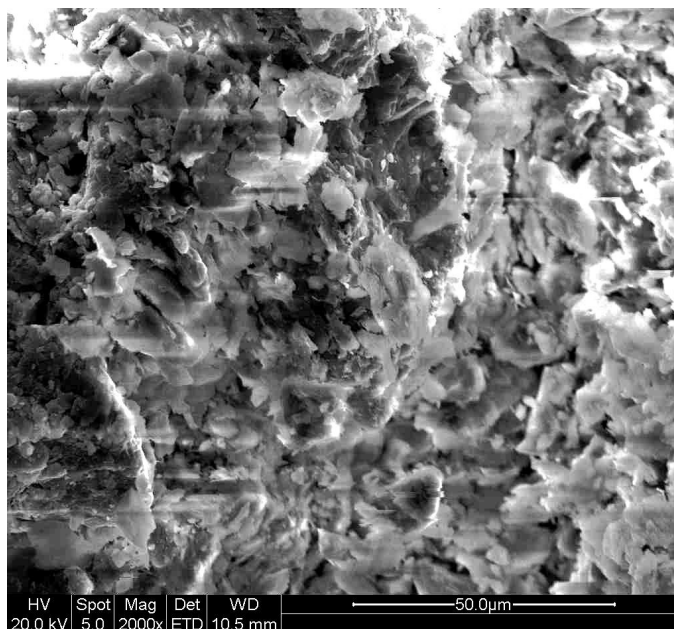
### 3.1.1 Caracterização da argila

A argila utilizada neste trabalho, denominada Folheto de Mariental, foi coletada em Campo do Tenente – Paraná. Esta argila, quando calcinada, produz uma cerâmica de coloração avermelhada, devido a presença de óxido de ferro em sua composição. Na Tabela 1 são apresentados os componentes majoritários da argila e na Figura 3 tem-se uma imagem da argila ampliada duas mil vezes, obtida por microscopia eletrônica de varredura. A mesma argila foi avaliada por Toledo (2005) e apresentou na composição mineralógica quartzo, ilita, anatásio e magnetita.

Tabela 1: Composição química da argila

SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	MnO (%)
57,5	19,7	8,7	3,8	1,4	0,9	0,1	0,1	0,1

Fonte: Klitzke, acervo pessoal.



**Figura 3: Argila ampliada 2000 vezes.**

Fonte: Klitzke, acervo pessoal.

### 3.1.2 Caracterização das cinzas do filtro manga

As cinzas utilizadas neste trabalho são oriundas da termelétrica de Figueira – Paraná, coletadas do filtro de mangas cuja imagem é apresentada na Figura 4. Magdalena (2010) utilizou cinzas coletadas na mesma época da coleta do material para este trabalho. A composição química das cinzas apresentada na tabela 2, é válida para as cinzas deste trabalho, assim como a composição mineralógica das cinzas, com presença de quartzo, mulita e hematita determinadas por difração de raio X, cujos resultados são semelhantes ao encontrado por Magdalena (2010).

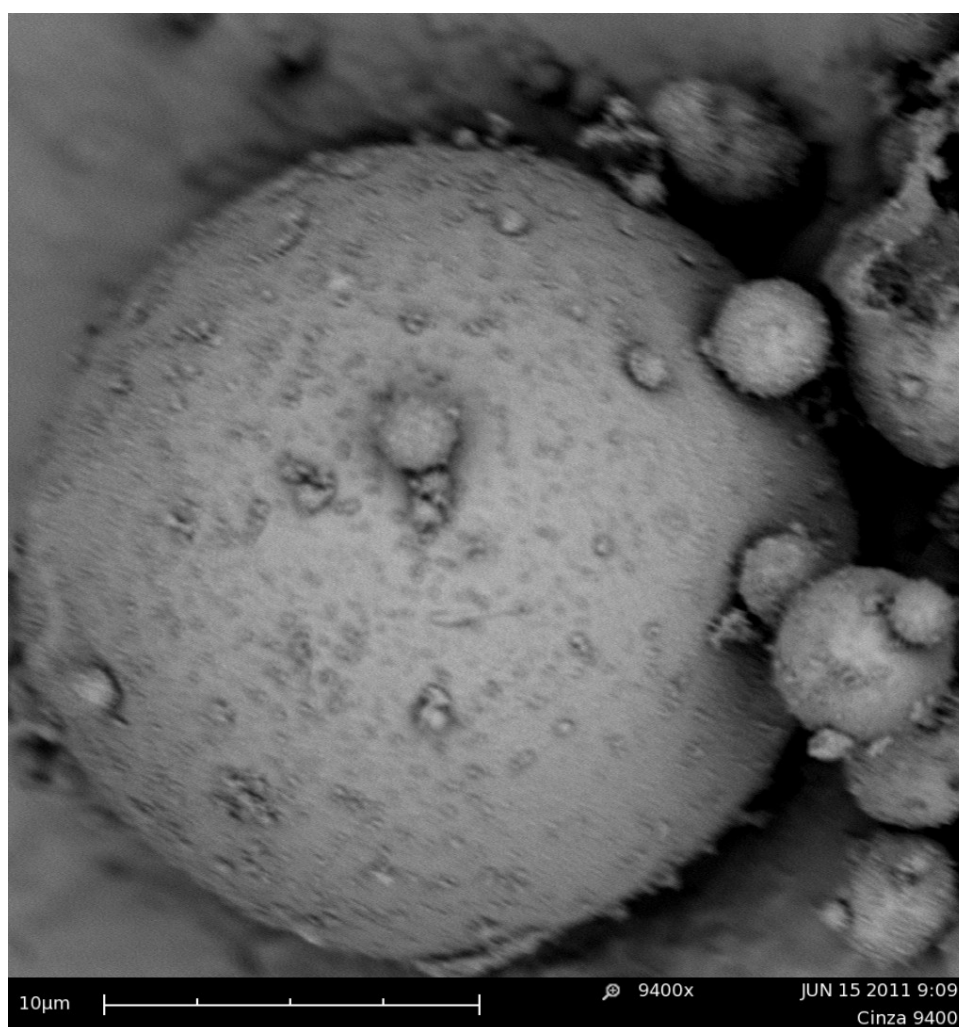


Figura 4: Cinzas de carvão mineral

Tabela 2: Composição química das cinzas.

Óxidos	Fração mássica (%)
SiO <sub>2</sub>	42,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,38
Na <sub>2</sub> O	1,18
CaO	1,09
K <sub>2</sub> O	2,82
TiO <sub>2</sub>	0,87
SO <sub>3</sub>	0,4
MgO	0,54
ZnO	0,18
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18

Fonte: Magdalena (2010).

### 3.1.3 Verificações metrológicas dos equipamentos utilizados:

Avaliando-se os equipamentos e materiais utilizados, observa-se que dois destes equipamentos possuem grande importância para os trabalhos e demandam de verificação da sua capacidade de realização de medições confiáveis, segundo os critérios colocados por Albertazzi (2008). Estes equipamentos são a balança digital e o pHmetro. Portanto durante os ensaios foram realizadas verificações metrológicas ou calibrações destes equipamentos para determinação da incerteza dos mesmos na faixa de utilização necessária nos experimentos.

### 3.1.3.1 Balança digital:

Durante o uso da balança digital, foram medidas massas entre 0,5 e 20,0 gramas. Na verificação metrológica da balança digital, foram utilizadas massas entre 0,200 e 50,000 gramas e obteve-se os resultados apresentados no apêndice 1.

Portanto a incerteza da balança é igual a sua resolução, que por sua vez é igual ao incremento digital, sendo de  $\pm 0,01$  gramas. Os pesos padrões utilizados foram cedidos pelo Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA) pertencente ao Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

### 3.1.3.2 pHmetro

Durante a execução deste trabalho não foi possível realizar uma verificação metrológica do pHmetro. Com o objetivo de reduzir o impacto deste fato, o equipamento foi calibrado todos os dias, antes do seu uso, e semanalmente comparou-se o resultado da leitura de uma solução do pHmetro usado com a leitura de outros pHmetros existentes em outros laboratórios para uma mesma solução (calibração cruzada). A calibração do pHmetro utilizou sempre de soluções tampões com pH 4,00 e 7,00.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Preparação da zeólita

Seguindo-se o processo hidrotérmico alcalino para produção da zeólita, misturou-se proporções de 30 gramas de cinzas do filtro manga da Usina Termelétrica de Figueira com 240 ml de solução de 3,5 mol/L de NaOH, mantendo-

se a mistura por 24 horas em uma estufa a 100°C, conforme literatura. Após este período a suspensão foi resfriada, filtrada e o material retido no filtro lavado em um sistema de lavagem contínua, com água potável durante 24 horas, a uma vazão de média aproximada de 10,9 litros por hora para 125 gramas de zeólita, procedimento adaptado de Fungaro e Bruno (2009).

Neste procedimento, tem-se a cinzas de carvão mineral como fonte de óxidos de silício e alumínio e a solução de hidróxido de sódio como fonte de íon de metal alcalino e de hidroxilas livres, além da própria água, que atua como solvente.

### 3.2.2 Preparação da argila

A argila foi seca em estufa a 60°C, até o valor de umidade ficar menor que 5%. A argila foi então moída em moinho de bolas e classificada em peneiras vibratórias, obtendo-se um material homogêneo (Klitzke, 2009).

### 3.2.3 Preparação da cerâmica agregada com zeólita

Para investigação do material proposto, foram produzidos corpos de prova com proporções (em massa) iguais de zeólita e argila. Este valor é resultado da pesquisa de Zanin *et al.* (submetido, 2011) onde avaliou-se as características de cerâmicas com adição de zero a 50 por cento em massa de cinzas de carvão mineral, obtendo-se bons resultados de resistência mecânica, absorção de água e porosidade com composições de até 50% de cinzas.

Após a homogenização da mistura de zeólita e argila e adição de água (10 por cento da massa de argila e zeólita), foram preparados corpos de prova de dimensões de 2 x 6 x 0,5 centímetros, através de prensagem a 200 kgf/cm<sup>2</sup>, seguindo a metodologia de Santos (1989). Também foram preparados corpos de

prova apenas com argila, para produção de cerâmica de argila pura com o objetivo de comparação dos materiais.

Devido a ocorrência de mudanças na composição e estrutura das argilas quando calcinadas em diferentes temperaturas (Santos, 1989), pela possibilidade de vitrificação do material (Callister, 2006) e para comparações com outros trabalhos envolvendo a argila utilizada (Klitzke, 2009), foram escolhidas temperaturas de 650°C, 850°C, 950°C, 1050°C e 1150°C. Os materiais produzidos estão descritos na tabela 3.

Tabela 3: Codificação das amostras.

Código da amostra	Composição	Temperatura de calcinação
A650	100% argila	650°C
A850	100% argila	850°C
A950	100% argila	950°C
A1050	100% argila	1050°C
A1150	100% argila	1150°C
Z650	50% argila e 50% zeólita	650°C
Z850	50% argila e 50% zeólita	850°C
Z950	50% argila e 50% zeólita	950°C
Z1050	50% argila e 50% zeólita	1050°C
Z1150	50% argila e 50% zeólita	1150°C
ZEOLITA	100% zeólita	Não calcinada

A secagem dos corpos de prova foi realizada em estufa Heraeus a 100°C por 12 horas e a sua calcinação em fornos Linn Elektro Therm, com curva de aquecimento de 6°C/min até a temperatura desejada para cada grupo, permanecendo nesta temperatura por 3 horas e resfriando-se naturalmente até temperatura ambiente. Após a calcinação, os corpos de prova foram resfriados naturalmente dentro do forno durante 24 horas.

Para os testes de adsorção, as cerâmicas foram moídas no moinho de carvão de tungstênio AMEF AMP1-M, pertencente ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Paraná.

### 3.2.3.1 Conservação e armazenamento dos adsorventes

Para todos os ensaios, tanto a zeólita quanto as cerâmicas foram previamente secas em estufa a 100°C por um tempo sempre superior a 4 horas e resfriadas naturalmente em dessecador com sílica-gel até temperatura ambiente, onde ficaram armazenadas até o uso.

### 3.2.4 Preparação de soluções de ácidos e metais

Preparou-se as soluções de ácido clorídrico com a mistura do ácido P.A. com água destilada. Após a mistura, determinou-se o pH real de cada solução, valores estes apresentados neste trabalho. Procedeu-se da mesma forma para o ácido sulfúrico.

No preparo das soluções de metais pesados, misturou-se soluções P.A. de Arsênio, Cádmio e Zinco com água ultrapura objetivando-se uma concentração final de 100, 50 e 10 ppm de cada metal. Determinou-se a concentração real de cada metal em cada solução, sendo estes os valores apresentados. As soluções preparadas de 100, 50 e 10 ppm serão denominadas de Solução A, Solução B e Solução C, respectivamente.

### 3.2.5 Estudos preliminares de cinética de adsorção

Com o objetivo de avaliar a cinética da adsorção e avaliar possíveis diferenças entre a zeólita pura e a cerâmica calcinada, foram realizadas corridas de adsorção em batelada. Dois sistemas foram utilizados, para observação e levantamento de dados específicos. Em ambos os sistemas, utilizou-se ácido sulfúrico para análise (P.A.) diluído em água destilada para obtenção de uma

solução ácida. Os volumes definidos de solução foram determinados com uso de pipetas volumétricas de 100 ml. Para medição do pH, foi utilizado o pHmêtro calibrado com soluções tampões de pH 7,00 e 4,00. A determinação da massa de adsorvente foi realizada em balança digital.

Um sistema, doravante denominado sistema alfa, foi preparado com o objetivo específico de determinar o tempo necessário para obtenção do equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase líquida. Este sistema consistiu de volumes de 200 ml de solução com pH  $1,13 \pm 0,02$  colocadas em beakers que receberam quantidades diferentes de zeólita (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 gramas) não moída. As massas de adsorvente escolhidas buscam obter sistemas saturados (0,5 gramas) até sistemas diluídos (20,0 gramas). As misturas foram mantidas em repouso a temperatura ambiente ( $19 \pm 2^\circ\text{C}$ ), e em intervalos de tempo foram agitadas manualmente, determinou-se o pH e novamente colocadas em repouso. O objetivo deste sistema é a determinação do tempo necessário para obtenção do equilíbrio no processo de adsorção.

Os outros sistemas, designados betas, consistiram em volumes de 100ml de solução de ácido sulfúrico e uma barra magnética, a qual foi colocada em becker sobre um agitador magnético, e o pH foi medido com baixa agitação (30 rpm). Com a manutenção de agitação, foi colocada 1,0 grama de zeólita pura ou cerâmica sendo o pH determinado ao longo do tempo, por um período mínimo de 4 horas. A relação de massa de adsorvente e volume de solução segue os valores usuais da literatura (Phair et al., 2004; Hui et al., 2005; Fungaro e Izidoro, 2006; Penilla et al., 2006; Wu et al., 2008; França et al, 2008; Sui et al., 2008). O objetivo do sistema beta é detectar a diferença na cinética da cerâmica de argila com zeólita com relação a zeólita não calcinada.

Conhecidas os valores de pH inicial, final e intermediários, calculou-se a concentração de  $\text{H}^+$  através da definição do pH (equação 3.1).

$$pH = -\log(C) \quad (3.1)$$

Para a determinação da quantidade adsorvida no equilíbrio utilizou-se da equação 3.2, onde V é o volume de solução e m é a massa de adsorvente.

$$q_{eq} = \frac{(C_{inicial} - C_{eq}) * V}{m} \quad (3.2)$$

Nos pontos intermediários, o cálculo da quantidade adsorvida instantânea foi obtida com a equação 3.3.

$$q_{instantânea} = \frac{(C_{inicial} - C_{instantâneo}) * V}{m} \quad (3.3)$$

### 3.2.6 Testes comparativos de adsorção

Como um dos objetivos deste trabalho é realizar um teste comparativo entre zeólita pura e cerâmica de argila e zeólita, os ensaios de adsorção foram realizados com uso de soluções de ácido clorídrico com pH inicial de 2,06; 2,36; 2,71; 3,04; 3,51 e 4,20. Estes valores são uma distribuição aleatória na faixa usual de pH em efluentes de mineração (Fungaro e Izidoro 2006). Para cada composição e temperatura, assim como também para a zeólita, foram preparadas três amostras com 50 mililitros de solução e 0,50 gramas de material adsorvente. As amostras foram colocadas na incubadora TE-421 (Tecnal, Brasil) a 100 rpm e temperatura de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  e mantidas por no mínimo 72 horas (tempo suficiente conforme será apresentado no item 4.1). A determinação do pH de cada solução foi realizada imediatamente após a sua remoção da incubadora. O cálculo da concentração de equilíbrio na solução e na fase sólida foram realizados com as equações 3.1 e 3.2.

### 3.2.7 Ensaio de adsorção de metais pesados

A metodologia da pesquisa deste trabalho está fundamentada na hipótese que o comportamento de adsorção de cátions dos adsorventes pode ser avaliada com o estudo da adsorção de  $H^+$  apresentado no item 3.2.6 . Para comprovar esta hipótese realizou-se um ensaio, com o adsorvente de melhor resultado para o  $H^+$ , com cátions de Arsênio, Cádmio e Zinco. A escolha destes metais foi devido a existência de literatura sobre adsorção dos mesmos em zeólita de cinzas de carvão mineral (Penilla *et al.*, 2006; Fan *et al.*, 2008; Shah *et al.*, 2009) e os mesmos também estarem presentes no efluente da mineração de carvão (Fungaro e Izidoro, 2006; Geremias *et al.*, 2010) e existirem normativas quanto aos valores máximos permitidos destes metais em efluentes (Brasil, 2011). Para comparação dos resultados, também será testada a cerâmica de argila pura calcinada na mesma temperatura do adsorvente escolhido, assim como a zeólita não calcinada.

Neste mesmo ensaio também será avaliado a concentração de Sódio em solução após a adsorção dos metais, com o objetivo de confirmar o mecanismo de adsorção proposto na literatura.

O ensaio consistiu de soluções de Arsênio, Cádmio e Zinco, descritas na tabela 3, das quais volumes de 50 mililitros receberam 0,5 gramas de adsorventes. Os adsorventes escolhidos para este ensaio são: zeólita não calcinada, cerâmica de argila pura e cerâmica de argila com zeólita, as duas últimas calcinadas na temperatura que obteve o melhor resultado para adsorção de  $H^+$  conforme será apresentado no item 4.2. As amostras foram colocadas na incubadora TE-421 (Tecnal, Brasil) a 100 rpm e temperatura controlada em  $24 \pm 1^\circ C$  por 72 horas.

Após 72 horas, as amostras foram filtradas com meio filtrante de abertura de 0,45 micrômetros, determinou-se o pH e enviou-se as amostras para análise da concentração de metais com o uso do espectrômetro de emissão óptica por plasma de Argônio indutivamente acoplado, modelo VARIAN 720 ES (Varian, EUA), com faixa de comprimento de onda 167,019 a 766,491nm.

Tabela 4: Soluções de metais

	Água ultra pura	Solução A	Solução B	Solução C
pH	6,76	2,84	3,13	4,21
Na (mg/L)	2,03	6,24	5,85	5,41
Cd (mg/L)	0,07	101,94	46,34	6,48
As (mg/L)	0,00	96,22	47,86	10,00
Zn (mg/L)	0,00	102,06	47,89	7,99

### 3.2.8 Determinação de área superficial

Para determinação da área superficial de cada material, foi realizado o ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso, sendo os dados interpretados pela isoterma de B.E.T.. Este ensaio foi realizado com o uso do Porosímetro modelo NOVA 1200 (QuantaChrome, EUA).

### 3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura e difração de raio X

Com o objetivo de verificar se existiam diferenças morfológicas entre os materiais testados, foi realizada microscopia eletrônica de varredura no microscópio modelo XL30 (Philips, EUA), com aumento de imagem de 200, 500 e 2500 vezes e microscópio Phenom Tabletop (Fei, EUA).

A avaliação das fases mineralógicas presentes nas cinzas utilizadas, na zeólita produzida e nas cerâmicas de argila e zeólita calcinadas na menor e maior temperaturas foram realizadas no sistema de Difractometria de Raios X modelo PW-1830 (PHILIPS, EUA) com ânodo de cobre.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS CINÉTICOS

#### 4.1.1 Resultado do sistema alfa

O sistema alfa apresentou os valores apresentados na tabela 5. Os valores do tempo tem uma faixa de variação de mais ou menos 10 minutos (devido ao procedimento de leitura) e o pH de mais ou menos 0,02, devido ao instrumento.

Tabela 5: Resultados cinéticos do sistema alfa

Tempo (horas)	0	14	19	38	43	47	63	67	72
Massa de zeólita (g)	pH								
0,5	1,13	1,29	1,29	1,29	1,26	1,24	1,26	1,30	1,27
1,0	1,13	1,34	1,41	1,40	1,39	1,41	1,42	1,47	1,42
2,0	1,13	1,51	1,72	1,90	2,04	2,13	2,18	2,28	2,24
4,0	1,13	1,88	3,21	3,68	3,77	3,82	3,83	3,83	3,78
6,0	1,13	3,74	4,00	4,09	4,15	4,22	4,20	4,24	4,20
8,0	1,13	3,95	4,22	4,43	4,76	5,03	5,32	5,37	5,32
12,0	1,13	4,30	5,40	5,99	6,25	6,38	6,56	6,57	6,54
16,0	1,13	4,78	6,41	7,28	7,42	7,56	7,72	7,72	7,69
20,0	1,13	6,00	7,39	7,87	7,95	8,01	8,11	8,11	8,09

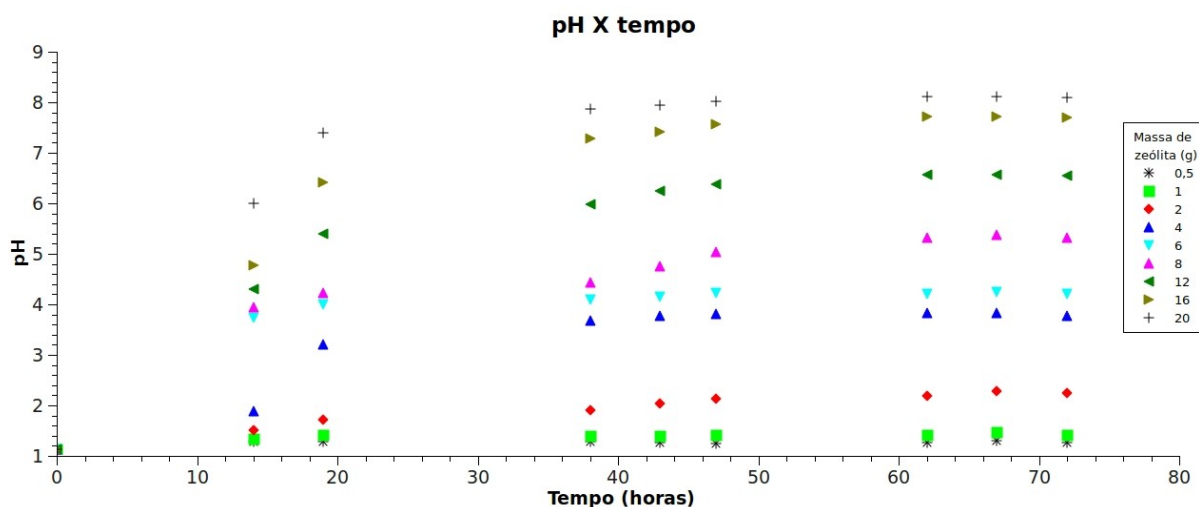


Figura 5: Resultado do sistema alfa

Observando-se a Figura 5 verifica-se que o tempo de 72 horas é adequado para obtenção do equilíbrio de adsorção.

Com os valores finais de pH, volume de solução e massa de adsorvente e aplicando a correção necessária (cálculo de equilíbrio da dissociação do primeiro e segundo próton) devido ao efeito tampão do ácido sulfúrico, obtêm-se os dados apresentados na Tabela 6 e a isoterma na Figura 6.

Tabela 6: Resultados do equilíbrio do sistema alfa

Massa zeólita (gramas)	[H+] no equilíbrio (g/L)	mg(H+)/g(zeólita)
0,5	5,37E-02	8,17E+00
1	3,80E-02	7,22E+00
2	5,75E-03	6,84E+00
4	1,66E-04	3,70E+00
6	6,31E-05	2,47E+00
8	4,79E-06	1,85E+00
12	2,88E-07	1,24E+00
16	2,04E-08	9,27E-01
20	8,13E-09	7,41E-01

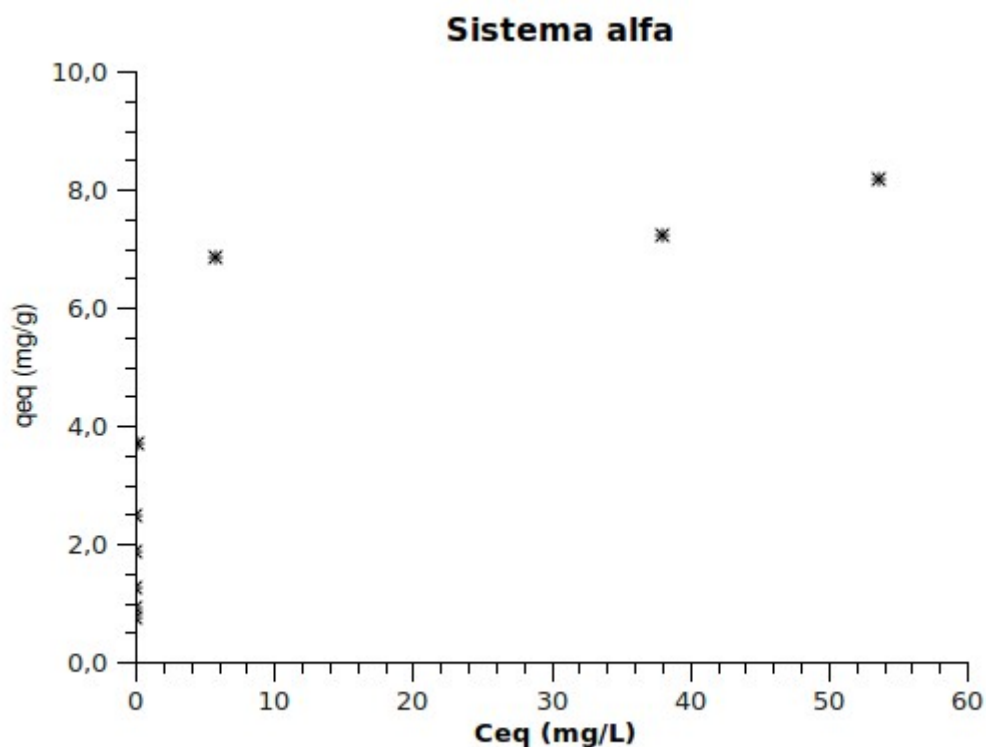


Figura 6: Isoterma de adsorção de  $H^+$  em ZEOLITA (solução de ácido sulfúrico)

#### 4.1.2 Resultados dos sistemas betas

Os sistemas betas demonstraram as curvas cinéticas da com uma grande velocidade de adsorção no início, a qual é reduzida com o passar do tempo até zerar no equilíbrio. Exemplificando-se com a Figura 7, a zeólita possui uma cinética de adsorção muito maior que a cerâmica durante a primeira hora, após este período a cinética é lenta para ambos os materiais. Como o objetivo do trabalho é verificar a viabilidade do uso da cerâmica de argila e zeólita em leitos fixos de adsorção, a diferença cinética não é crítica.

Considerando-se que o tempo de equilíbrio estabelecido no item 4.1.1 é de setenta e duas horas para a ZEOLITA e após a primeira hora a cinética de ambos os

materiais são iguais, o tempo de equilíbrio da ZEOLITA é aplicável para as cerâmicas calcinadas.

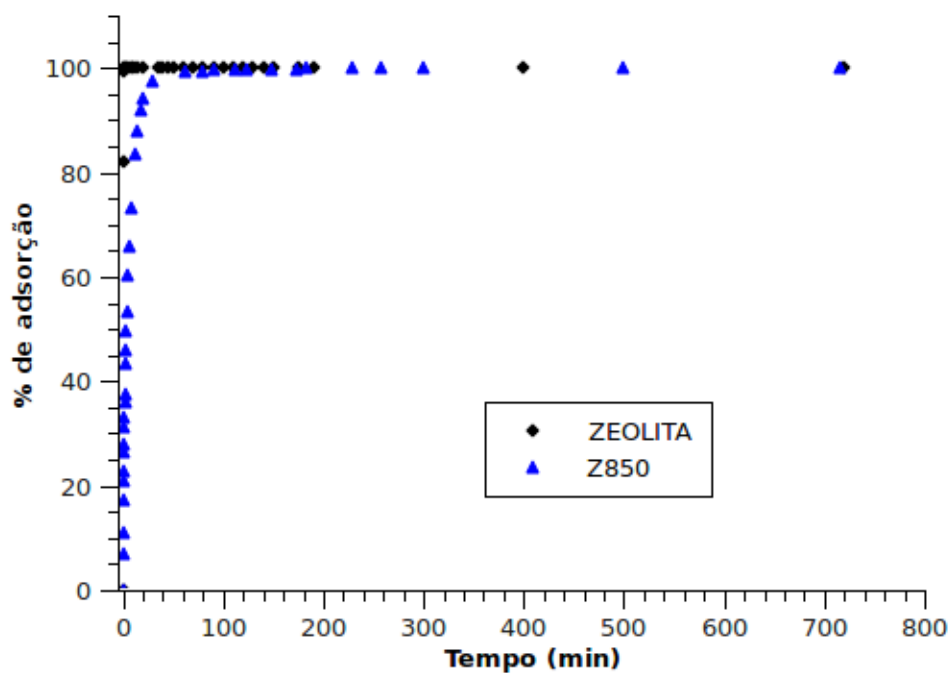


Figura 7: Adsorção versus tempo dos sistemas beta

#### 4.2 RESULTADOS DOS TESTES COMPARATIVOS DE ADSORÇÃO DE H<sup>+</sup>.

Com o procedimento descrito no item 3.2.6, obteve-se os dados de equilíbrio de adsorção de H<sup>+</sup>, disponibilizados no apêndice 2 e representados graficamente nas Figuras 8 a 18, as quais apresentam as isotermas de adsorção na forma clássica.

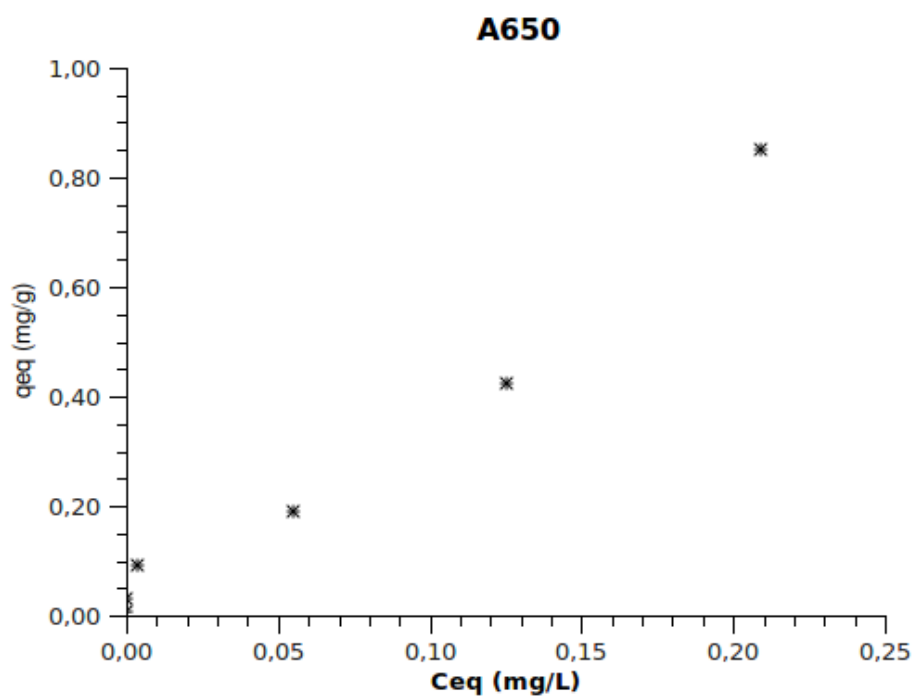


Figura 8: Isotherma de adsorção de  $H^+$  na amostra A650

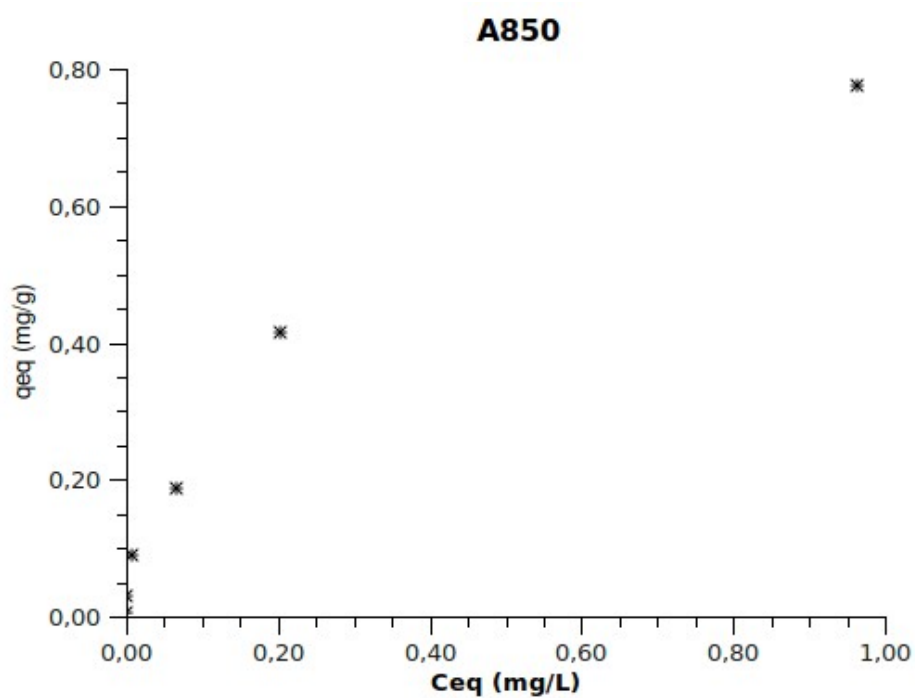


Figura 9: Isotherma de adsorção de  $H^+$  na amostra A850

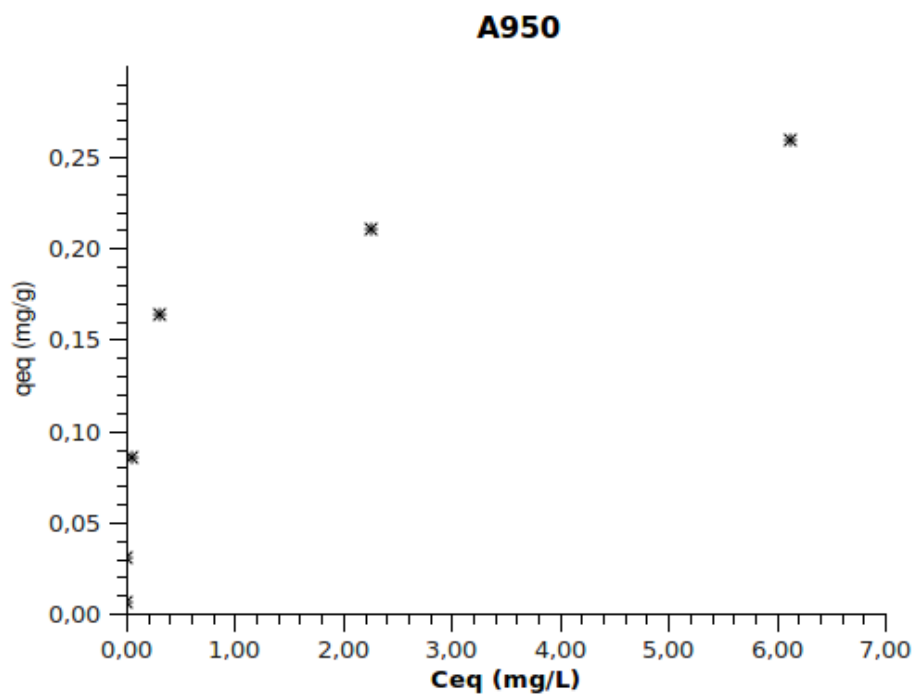


Figura 10: Isotherma de adsorção de  $H^+$  na amostra A950

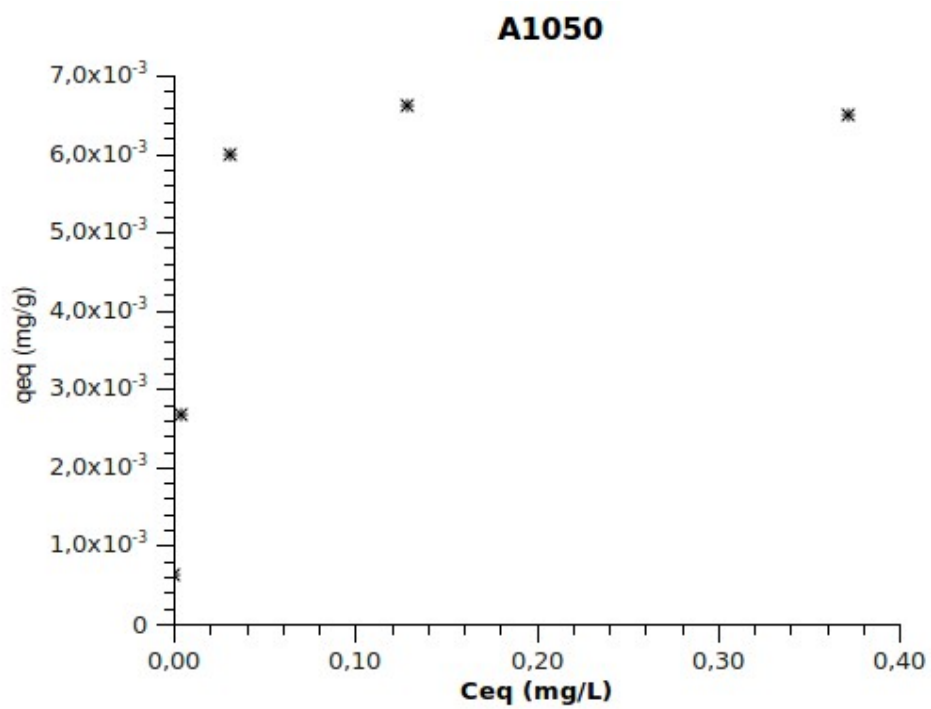


Figura 11: Isotherma de adsorção de  $H^+$  na amostra A1050

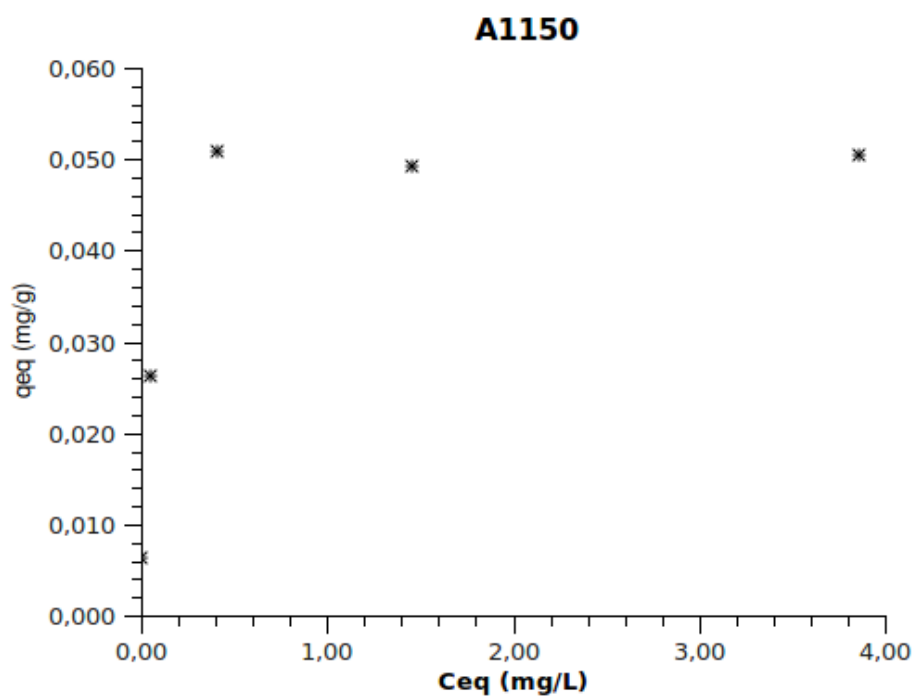


Figura 12: Isoterma de adsorção de  $H^+$  na amostra A1150

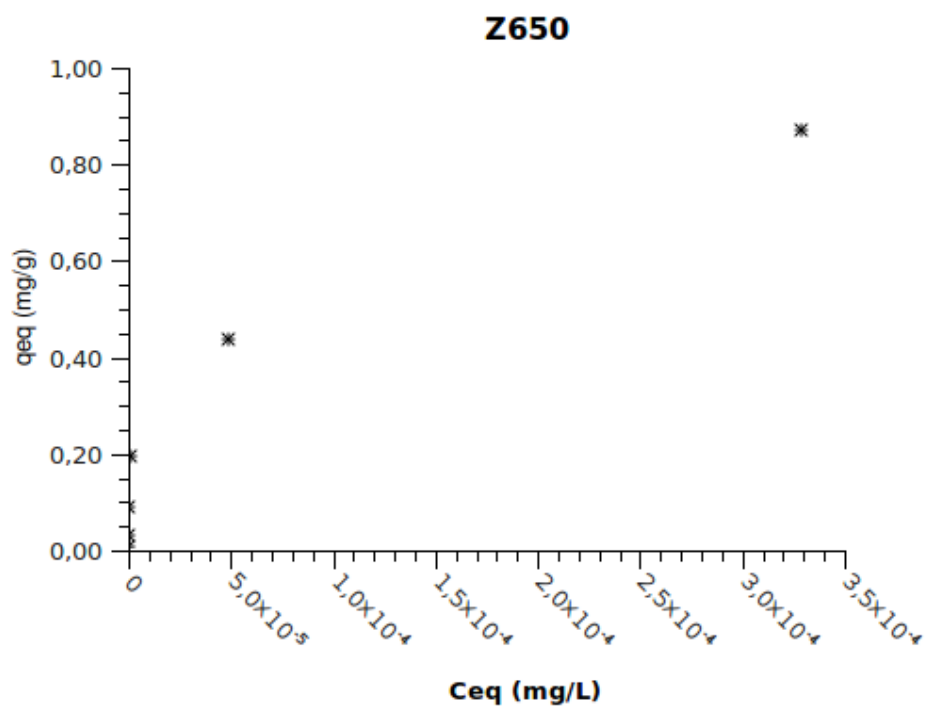


Figura 13: Isoterma de adsorção de  $H^+$  na amostra Z650

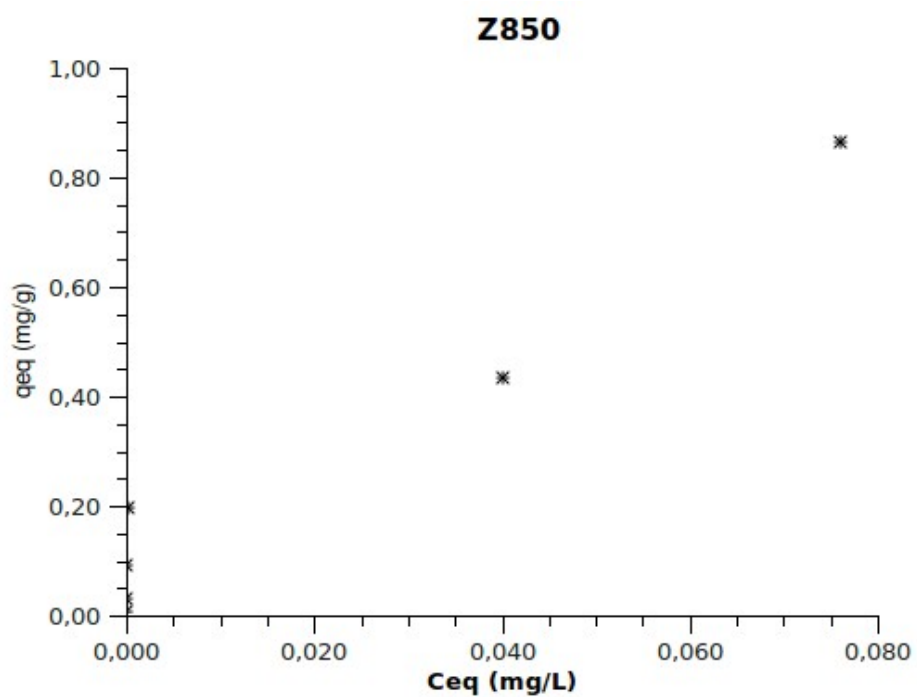


Figura 14: Isotherma de adsorção de  $H^+$  na amostra Z850

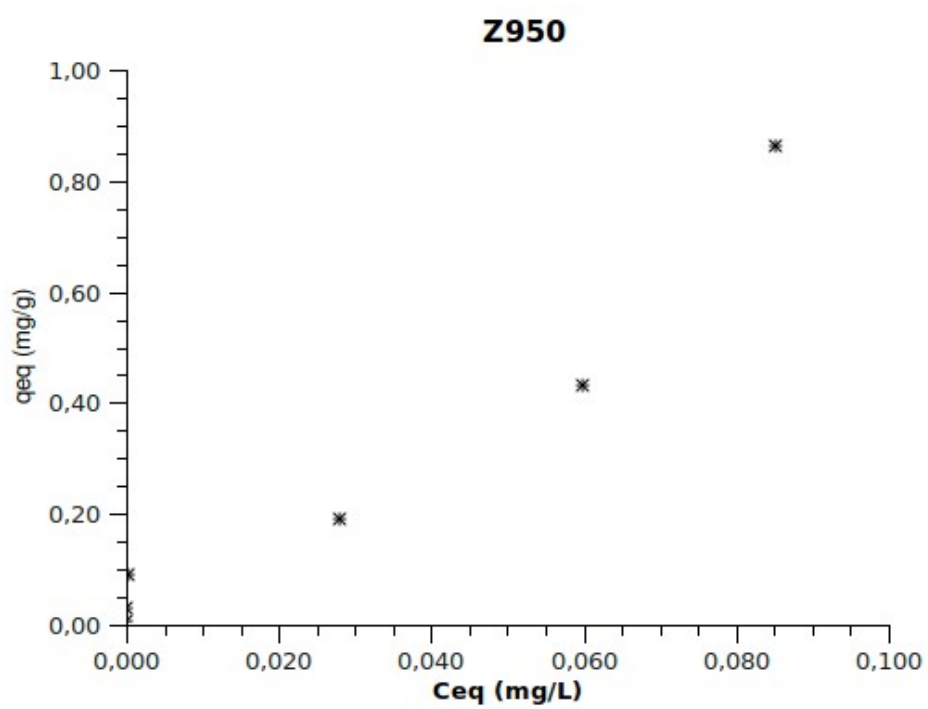


Figura 15: Isotherma de adsorção de  $H^+$  na amostra Z950

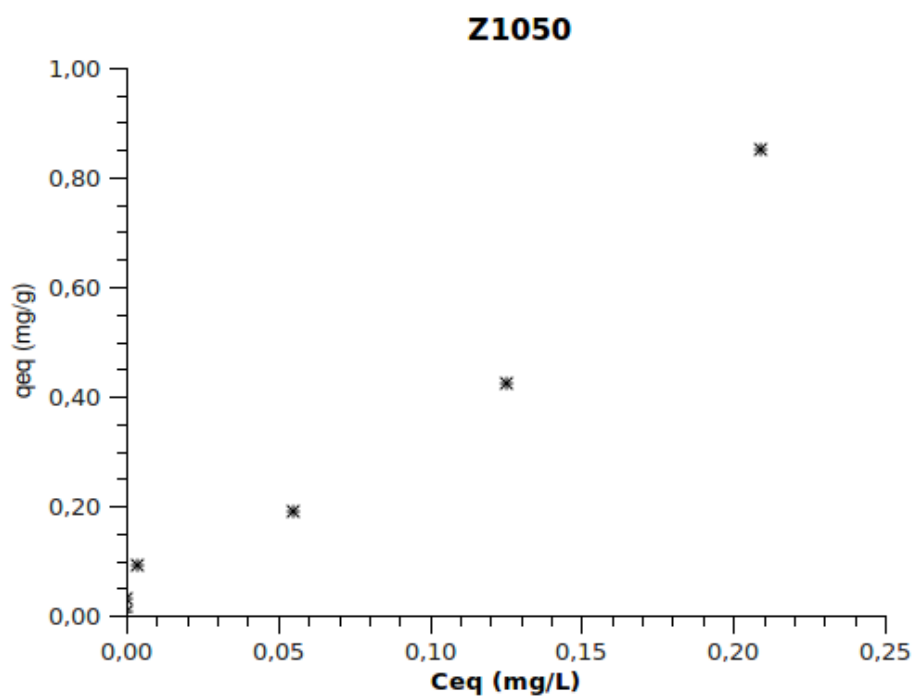


Figura 16: Isoterma de adsorção de  $H^+$  na amostra Z1050

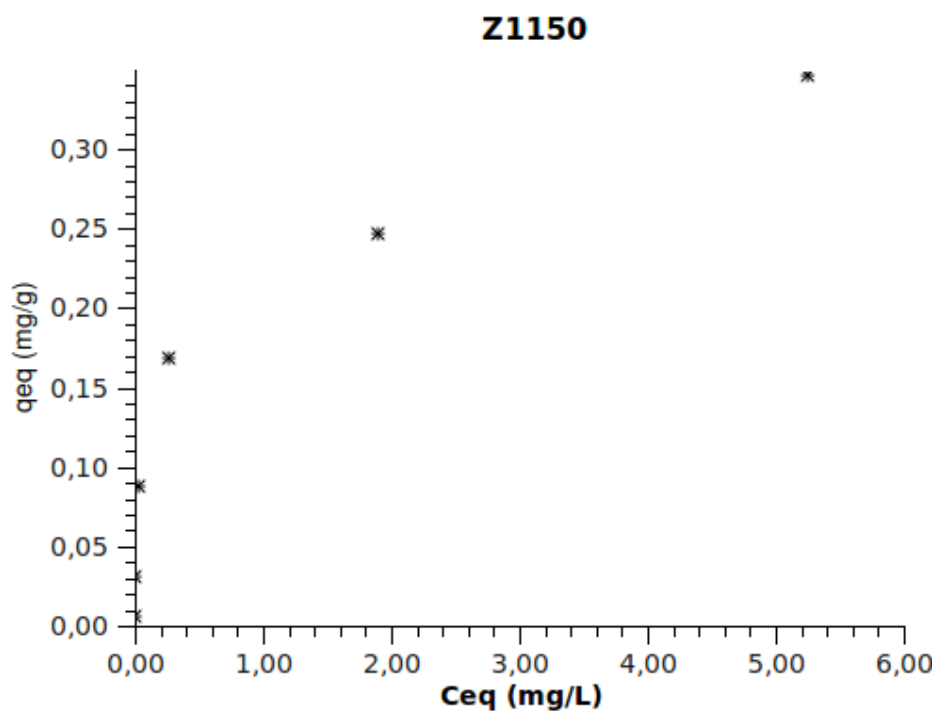
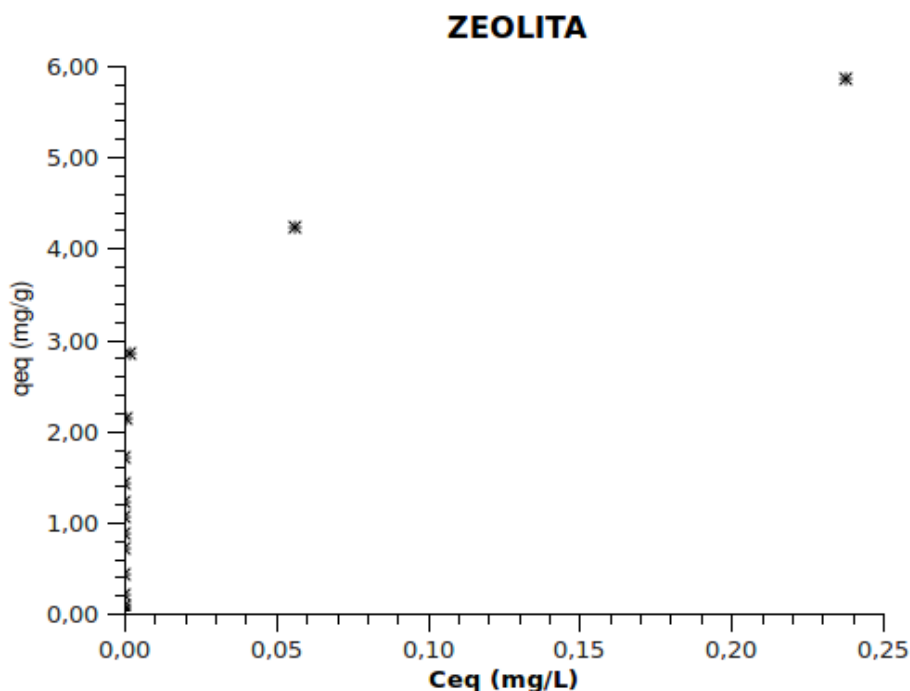


Figura 17: Isoterma de adsorção de  $H^+$  na amostra Z1050



**Figura 18: Isoterma de adsorção de H<sup>+</sup> na amostra ZEOLITA**

Avaliando-se as isotermas apresentadas acima em relação aos tipos definidos por Brunnaer, Deming, Emmett e Teller identifica-se as curvas das amostras A850, A950, A1050, A1150, Z1150 e ZEOLITA como isotermas tipo I, e as curvas das amostras A650, Z850, Z950 e Z1050 como tipo II ou IV. Para a diferenciação entre os tipos II e IV seriam necessários ensaios com uma relação adsorvato por adsorvente maior que as utilizadas neste trabalho.

Um comportamento observado nas medições experimentais e evidenciado nas isotermas de adsorção é que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a redução na capacidade de adsorção dos materiais e com isso, a menor temperatura de calcinação produz o melhor adsorvente. A principal evidência deste fato são os valores de concentração de H<sup>+</sup> em solução, menores para os materiais de menor temperatura de calcinação.

Portanto a cerâmica composta de argila e zeólita com melhor desempenho de adsorção de H<sup>+</sup> foi a Z650, cuja concentração de equilíbrio de H<sup>+</sup> em solução foi

menor que as demais cerâmicas de argila com zeólita e que as cerâmicas de argila pura. Porém o desempenho das cerâmicas foi inferior ao da ZEOLITA.

Tabela 7: Modelos de isotermas de adsorção de H<sup>+</sup> para cada amostra

	Langmuir			Freundlich			DKR		
	q <sub>max</sub> (mol/g)	b (L/g)	R <sup>2</sup>	k	n	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> (mol/g)	beta	R <sup>2</sup>
A650	7,81E-4	2,05E+4	0,5730	2,80E-2	2,18E+0	0,9360	1,80E-3	2,91E-9	0,9318
A850	8,23E-4	1,10E+4	0,9392	1,34E-2	2,39E+0	0,9611	1,29E-3	2,77E-9	0,9554
A950	2,59E-4	7,41E+3	0,9935	1,74E-3	3,08E+0	0,9665	3,98E-4	2,51E-9	0,9966
A1050	6,56E-5	4,40E+4	0,9997	3,63E-4	3,84E+0	0,9582	1,09E-4	2,03E-9	0,9794
A1150	5,06E-5	5,05E+4	0,9998	2,47E-4	4,18E+0	0,9415	8,41E-5	1,93E-9	0,9787
Z650	8,87E-4	8,50E+7	0,9795	7,18E-1	2,31E+0	0,7783	1,31E-2	1,86E-9	0,8000
Z850	7,46E-4	3,01E+5	0,8524	2,90E-2	2,72E+0	0,8776	2,63E-3	2,10E-9	0,9208
Z950	6,90E-4	6,33E+4	0,5517	2,45E-2	2,48E+0	0,9068	1,84E-3	2,38E-9	0,9161
Z1050	1,04E-3	1,08E+4	0,6064	1,58E-2	2,44E+0	0,9095	1,25E-3	2,47E-9	0,8900
Z1150	3,44E-4	5,50E+3	0,9806	2,06E-3	3,15E+0	0,9542	4,68E-4	2,36E-9	0,9747
Zeólita	5,82E-3	6,65E+5	0,9922	1,66E-1	3,30E+0	0,7261	1,80E-2	1,50E-9	0,7994

Pode ser observado que os valores de adsorção máxima na monocamada, apresentados na Tabela 7, dos modelos de Langmuir e DRK não são iguais, mesmo nos casos em que ambos ajustam adequadamente os dados experimentais, porém nesses casos os valores são da mesma ordem de grandeza.

Adicionalmente testou-se o modelo de Toth, porém o mesmo apresentou valores de capacidade máxima de adsorção irreais (superiores a um grama de adsorvato por grama de adsorvente) para as amostras A650, A850 e Z650 assim como para as amostras A650, A1050, A1150, Z850, Z950, Z1050 e ZEOLITA encontrou-se valores para  $n_t$  superiores a 1, limite superior para este parâmetro (Toth, 1971).

Para avaliar se os modelos de isotermas de adsorção representam adequadamente o fenômeno físico, é necessário comparar a predição do modelo com os valores experimentais. Devido aos valores fisicamente inconsistente dos parâmetros encontrados para o modelo de Toth, o mesmo não foi comparado.

Nas comparações apresentadas nas Figuras 19 a 29 a linha verde a situação de valor do modelo igual ao experimental, as linhas amarelas diferença entre o modelo e o experimental de  $\pm 25\%$  e a vermelha de  $\pm 50\%$ . Para melhor visualização das relações, os dados são apresentados na forma do negativo do logaritmo das concentrações.

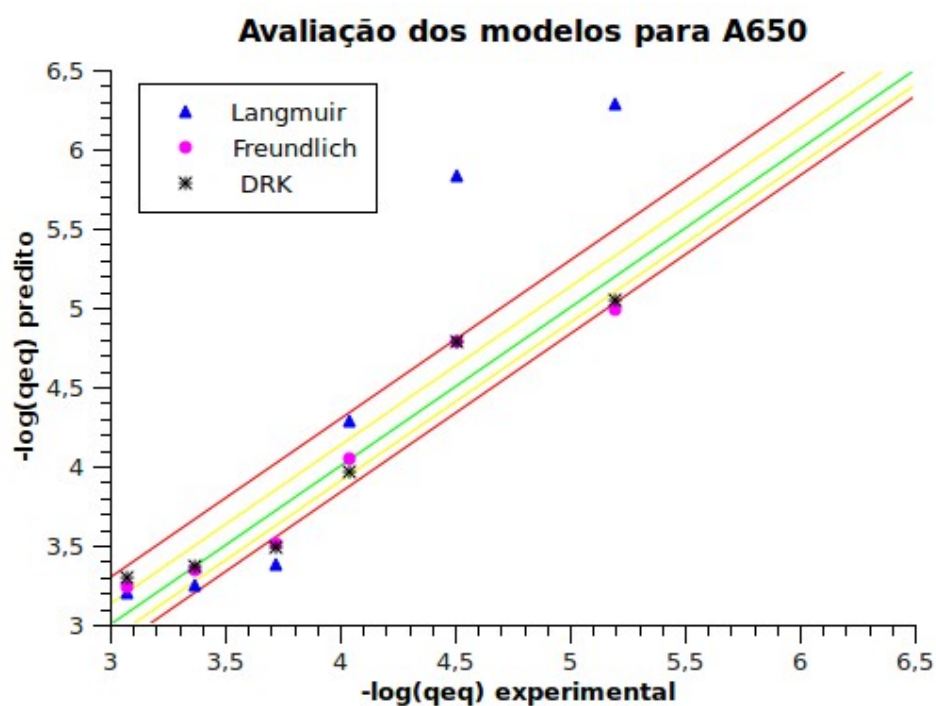


Figura 19: Avaliação dos modelos para A650

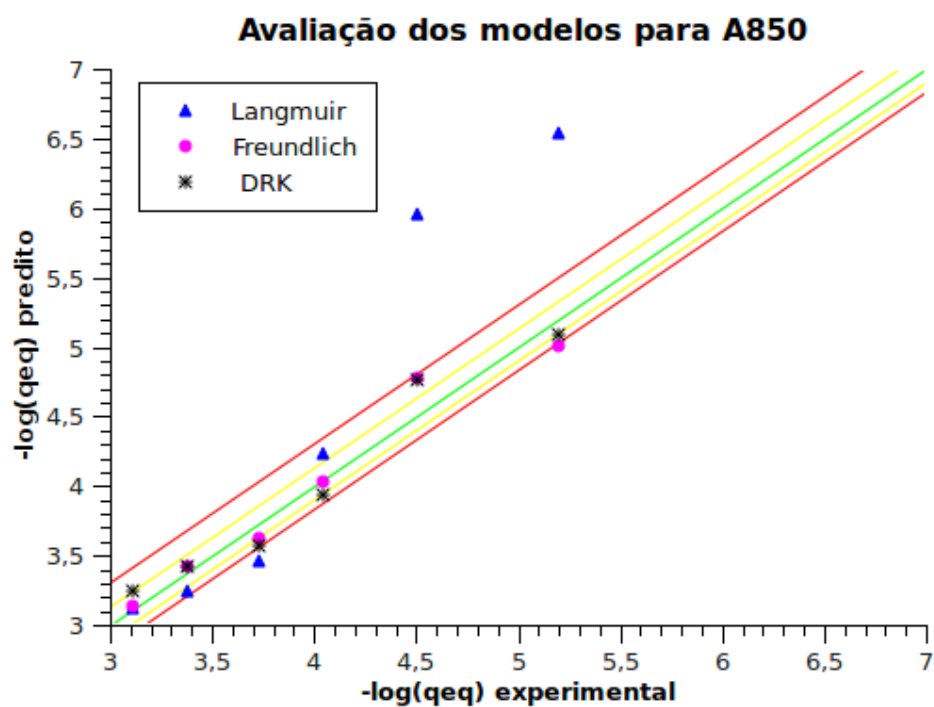


Figura 20: Avaliação dos modelos para A850

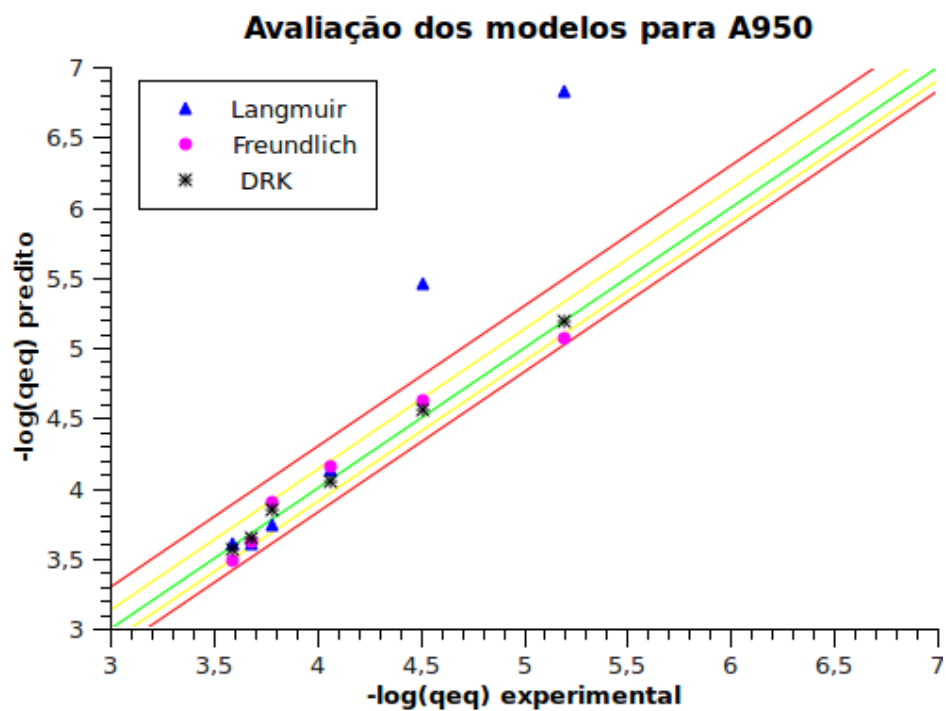


Figura 21: Avaliação dos modelos para A950

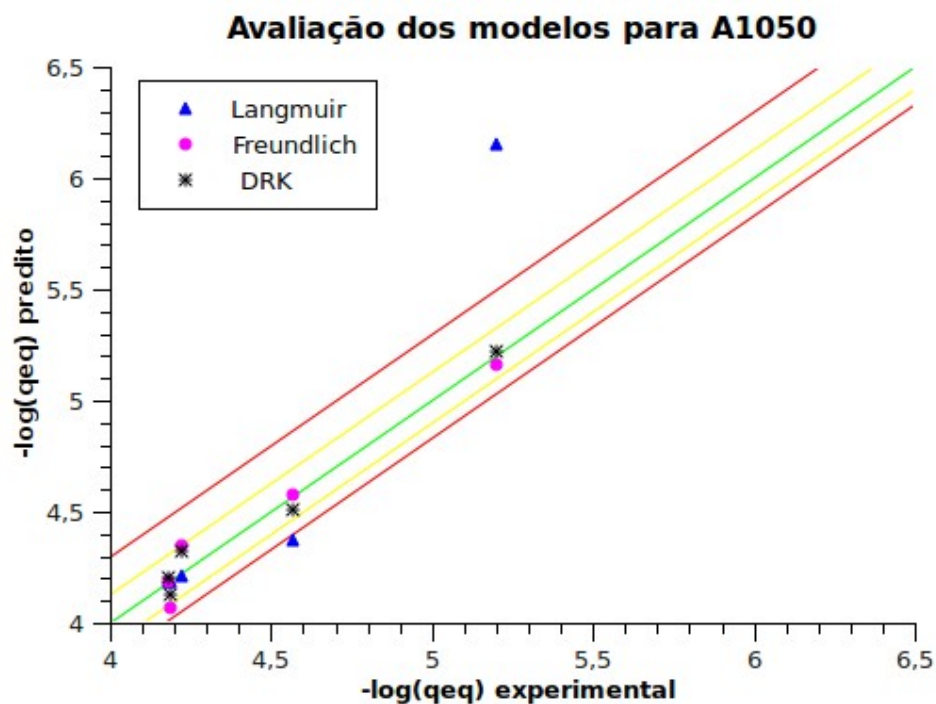


Figura 22: Avaliação dos modelos para A1050

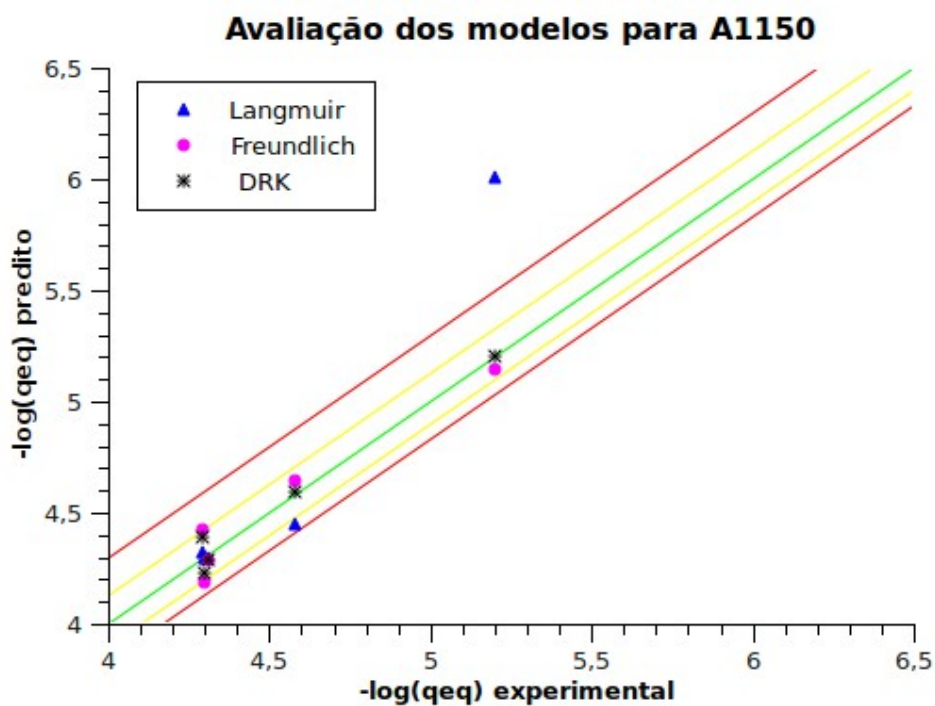


Figura 23: Avaliação dos modelos para A1150

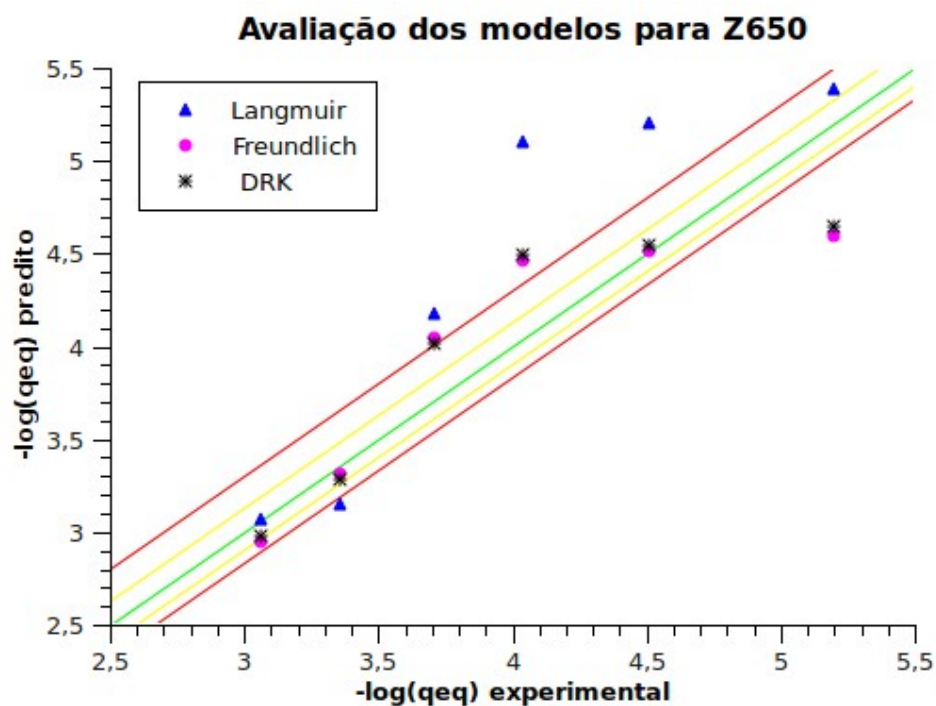


Figura 24: Avaliação dos modelos para Z650

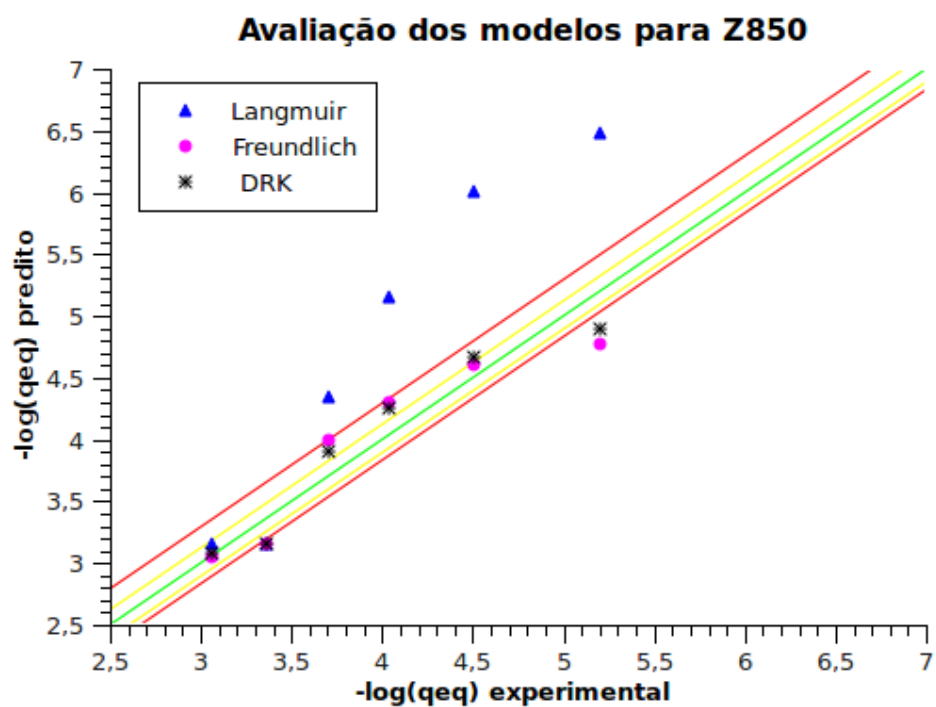


Figura 25: Avaliação dos modelos para Z850

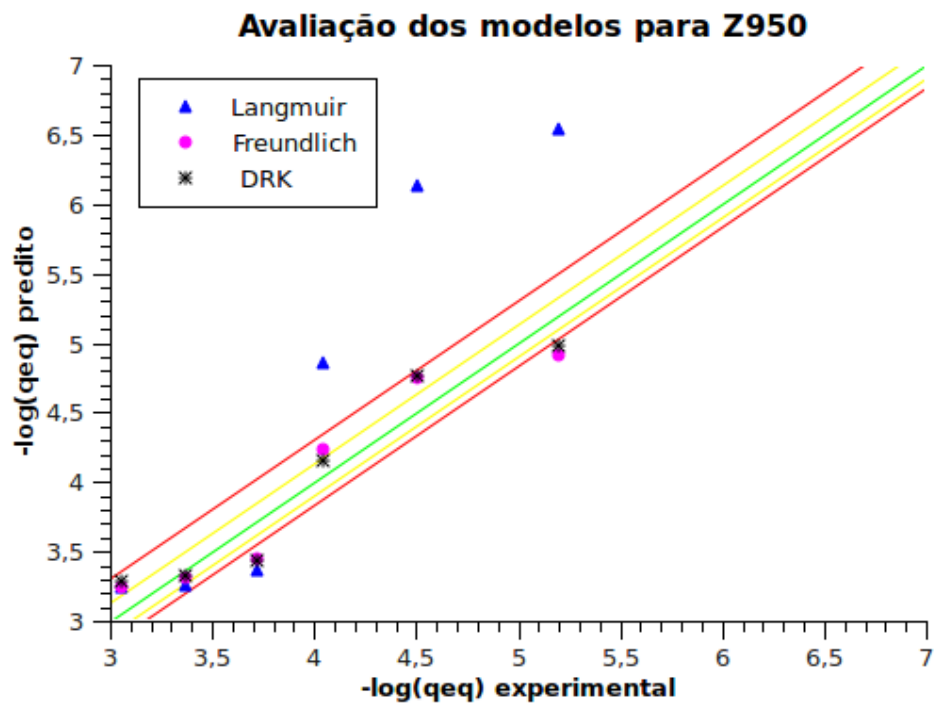


Figura 26: Avaliação dos modelos para Z950

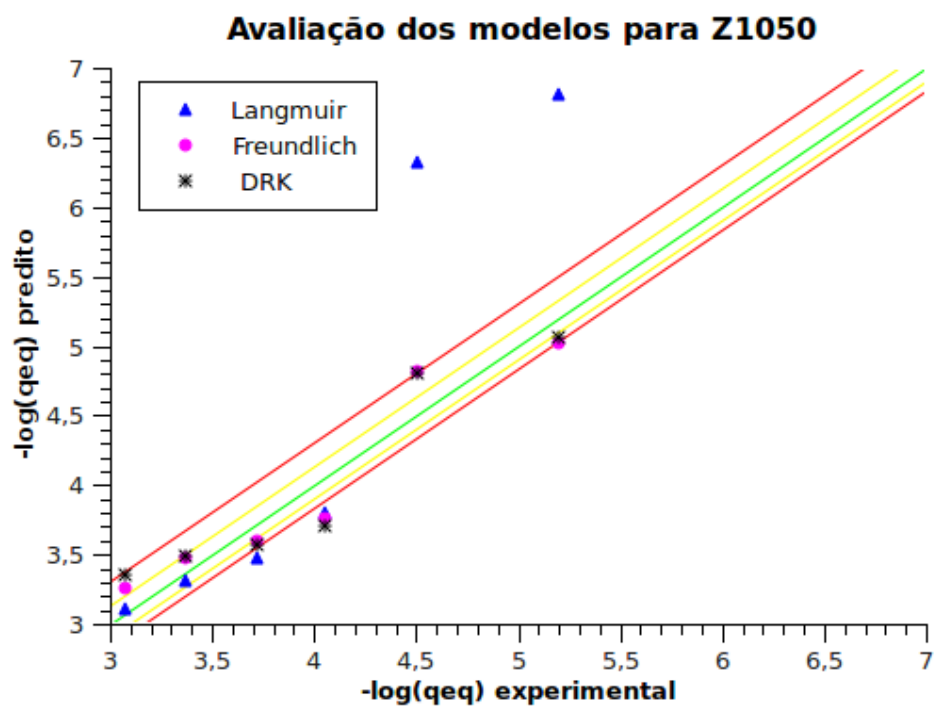


Figura 27: Avaliação dos modelos para Z1050

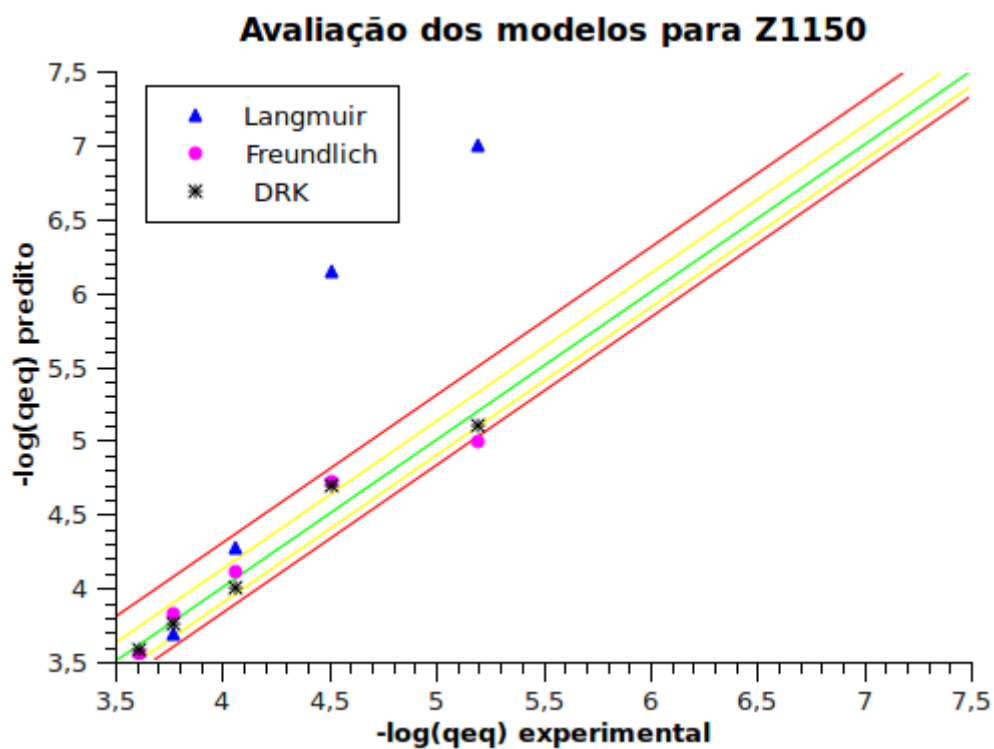


Figura 28: Avaliação dos modelos para Z1150

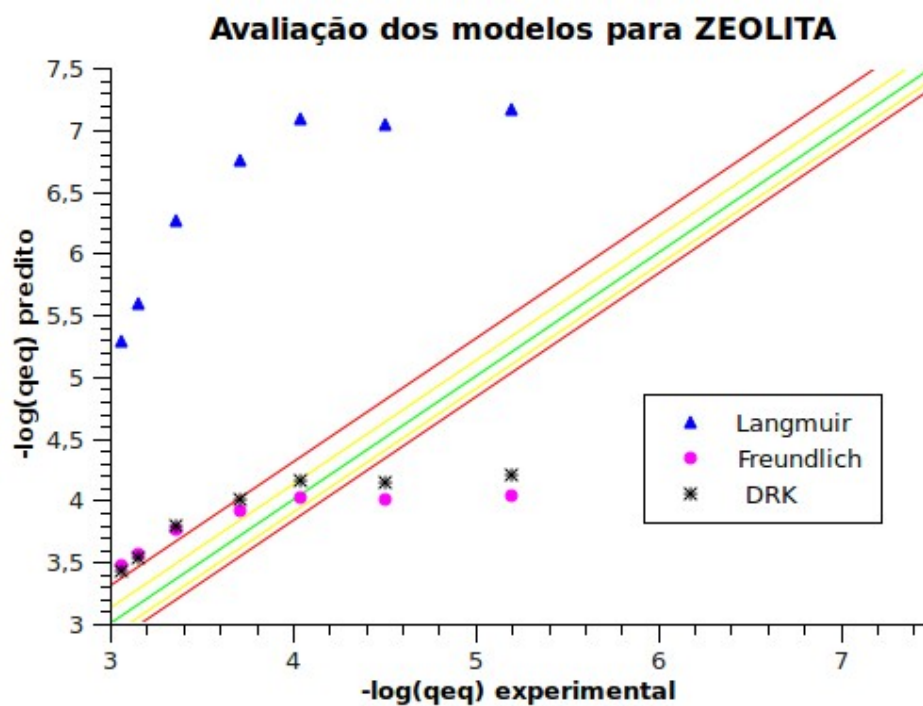


Figura 29: Avaliação dos modelos para ZEOLITA

Conforme apresentado nas Figuras 19 a 29, nenhum dos modelos utilizados na literatura para representação da adsorção de cátions de metais pesados (Phair *et al.*, 2004; Hui *et al.*, 2005; Penilla *et al.*, 2006; Fungaro e Izidoro, 2006; Wu *et al.*, 2008; Fungaro e Bruno, 2008; França *et al.*, 2008; Sui *et al.*, 2008; Magdalena, 2010) em zeólitas de cinzas de carvão mineral obteve bons resultados para predizer o comportamento do sistema em toda a faixa de concentração estudada.

É importante salientar que mesmo para a ZEOLITA os modelos não demonstraram capacidade de predição do comportamento de adsorção de  $H^+$ . A literatura consultada (Fungaro e Izidoro, 2006; Fungaro e Bruno, 2008; Magdalena 2010) para este adsorvente, oriundo das cinzas da termelétrica de Figueira, é referente a adsorção de cátions de metais pesados em uma pequena amplitude de concentração.

#### 4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE METAIS

Conforme apresentado no item 4.2, a cerâmica composta de argila e zeólita com melhor desempenho para adsorção de  $H^+$  foi a Z650 e portanto ela foi escolhida para os ensaios de adsorção de metal pesado. Para comparação dos resultados, também foram testados os materiais A650 e ZEOLITA.

A amostra A650 mostrou uma capacidade muito baixa de adsorção de Cádmio e de Zinco, conforme Figuras 30 e 31. Porém pode ser observado que este material teve um desempenho apreciável para adsorver o Arsênio (Figura 32), resultado este coerente com o estudo de Chen *et al* (2010).

A ZEOLITA mostrou um comportamento inverso, sendo muito eficiente para adsorver o Cádmio e o Zinco, mostrando uma seletividade maior para o Zinco, sem adsorver significativamente o Arsênio.

O material Z650 obteve os bons resultados da ZEOLITA para o Cádmio e o Zinco, e o bom resultado do Arsênio obtido pelo A650, mostrando a viabilidade do uso do Z650 como adsorvente de metais pesados. Considerando que o Z650 é

apenas 50% zeólita e mostrou superioridade no conjunto de adsorções de metais pesados, a argila não é apenas um aglomerante, mas participa também do fenômeno da adsorção.

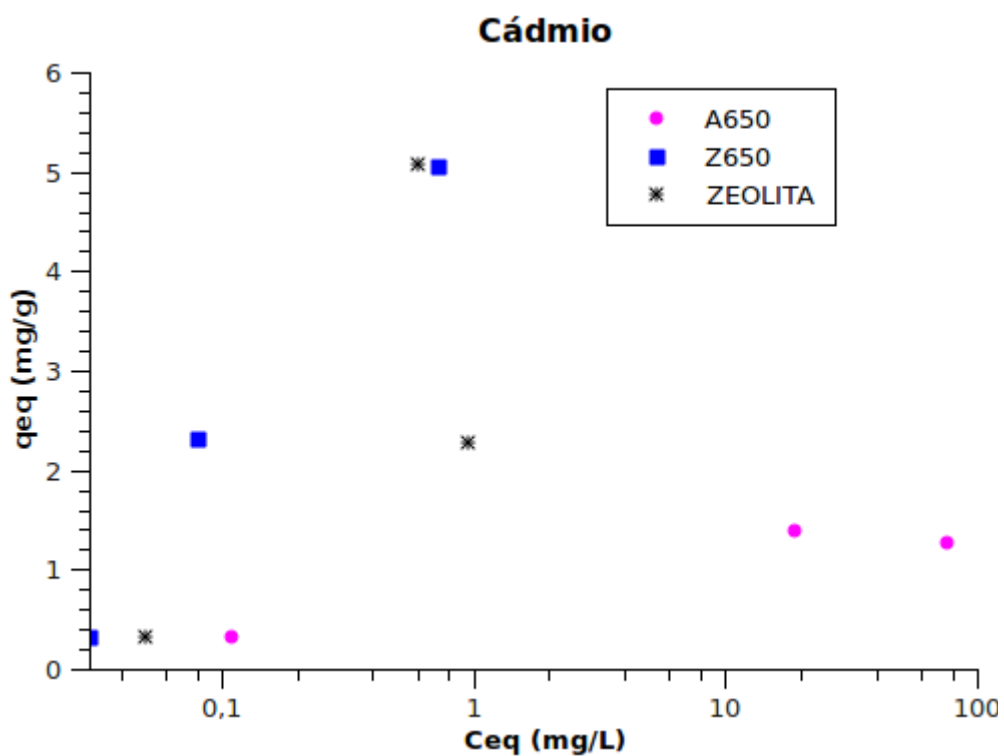


Figura 30: Adsorção de Cádmio

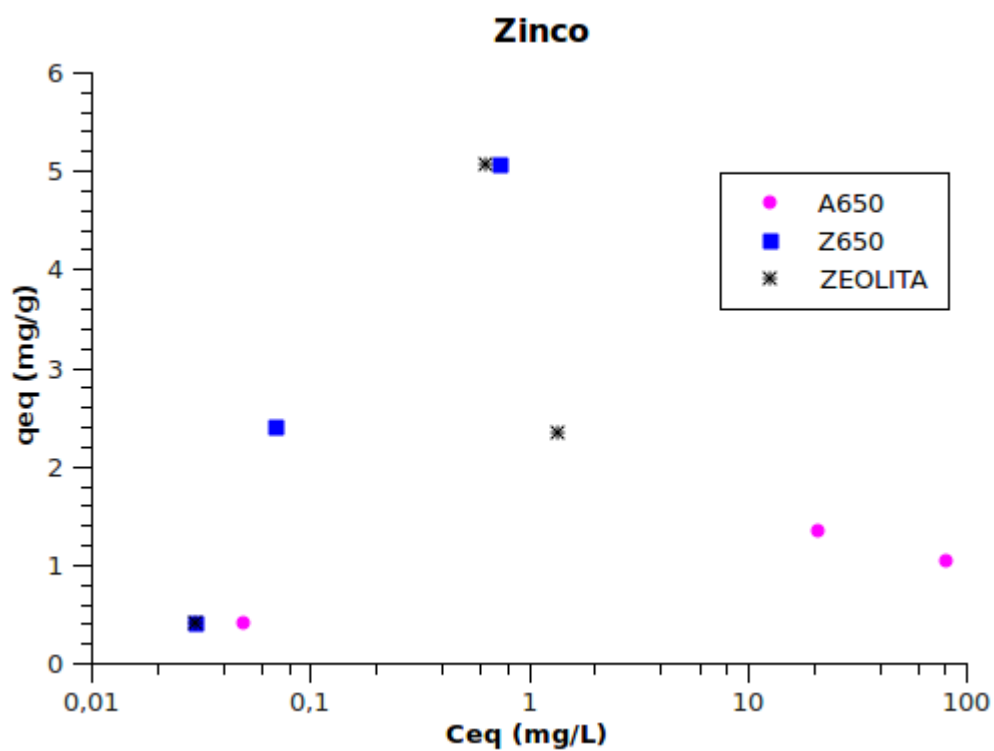


Figura 31: Adsorção de Zinco

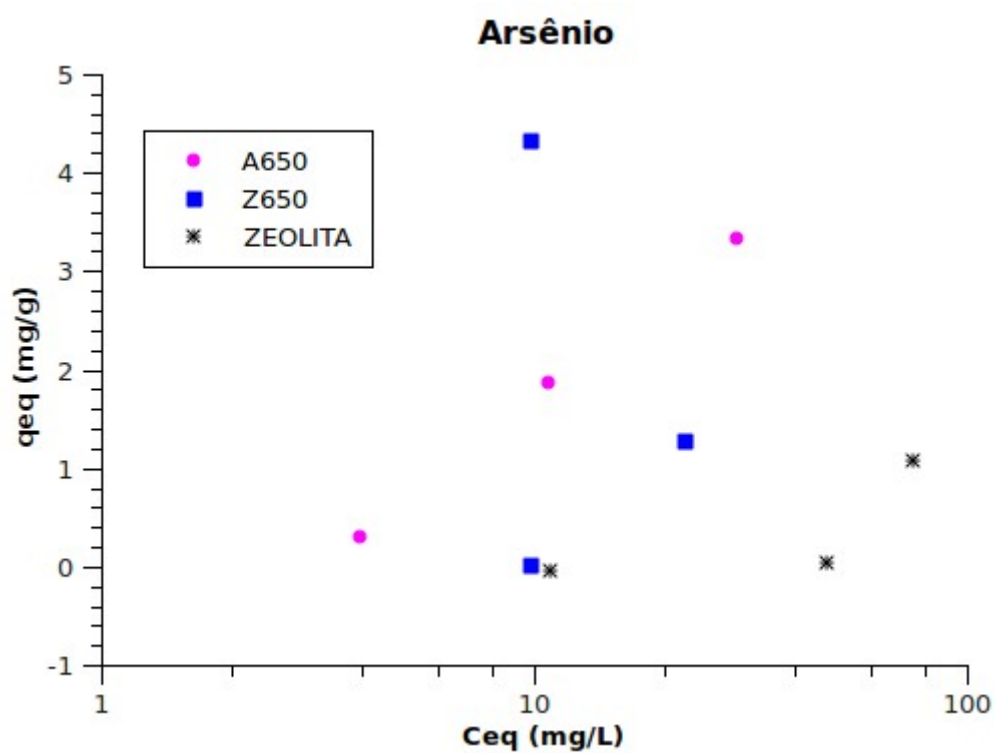


Figura 32: Adsorção de Arsênio

Os ensaios de metais não objetivaram a determinação de isotermas, apenas buscaram comprovar a eficácia da cerâmica de argila com zeólita na remoção de metais de soluções aquosas. A determinação destas isotermas necessitam de estudos específicos, e separados, visto que no teste realizado ocorreu a competição entre os metais em relação aos sítios ativos.

#### 4.3.1 Dessorção de Sódio

Pela teoria proposta na literatura para explicar a adsorção de cátions na zeólita, é esperado a liberação de sódio para a solução quando da remoção de outros cátions da mesma. Os valores de concentração de Sódio em solução são apresentados na numericamente na Tabela 8, e graficamente na Figura 33.

Tabela 8: Sódio desorvido em solução

	Sódio em solução no equilíbrio (mg/L)		
	A650	Z650	ZEOLITA
Água ultra pura	4,49	63,76	185,10
Solução A	9,80	134,21	231,07
Solução B	9,32	106,30	205,97
Solução C	7,95	75,62	198,08

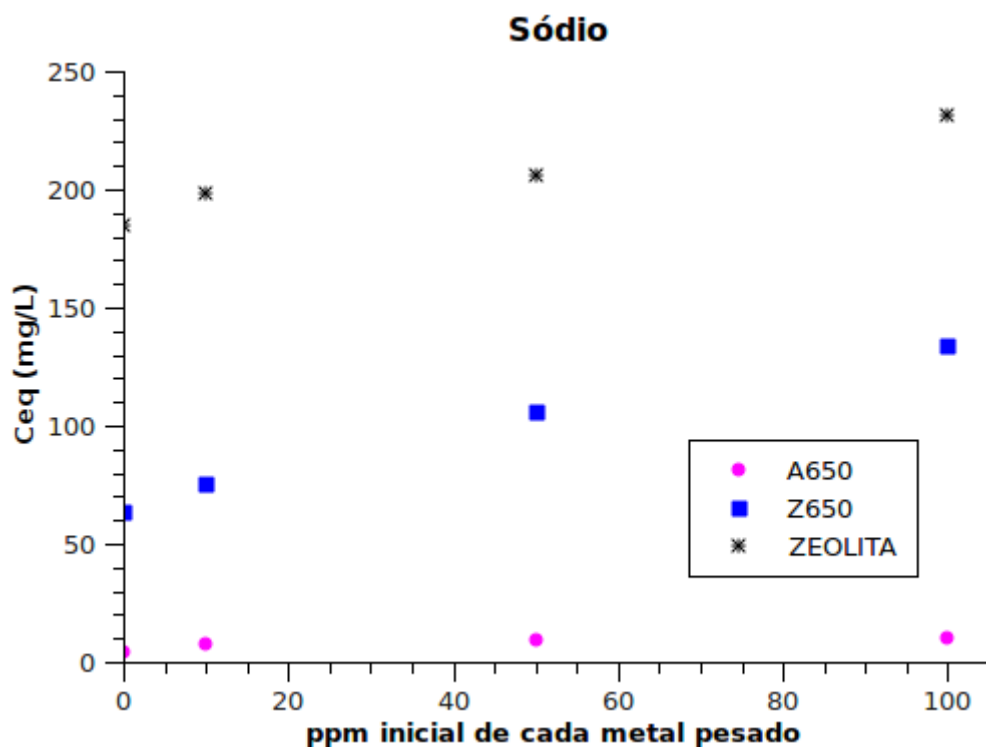


Figura 33: Dessorção de Sódio

Observa-se na Figura 33, a tendência para a zeólita de maior liberação de Sódio para a solução quanto maior a adsorção de outros cátions. Este comportamento é qualitativamente igual para a cerâmica de argila e zeólita, porém quantitativamente verifica-se que esta cerâmica libera aproximadamente metade da quantidade de Sódio desorvida da zeólita não calcinada. Na cerâmica de argila pura não ocorre a tendência descrita para os demais materiais.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL

Os ensaios de área superficial através de adsorção de nitrogênio geraram os resultados apresentados na tabela 9. É importante ressaltar que todos os materiais foram moídos seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.2.3. Como comportamento geral foi observado que as cerâmicas de argila pura possuem uma

área superficial maior que as cerâmicas de argila com zeólita, e que a zeólita possui uma área maior que todas as cerâmicas produzidas neste estudo.

Tabela 9: Área superficial do adsorventes testados

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
A650	38,01
A850	19,93
A950	7,87
A1050	13,59
A1150	10,29
Z650	19,91
Z850	7,95
Z950	5,45
Z1050	4,92
Z1150	17,3
Zeólita	62,09

A área superficial da zeólita obtida por Fungaro e Bruno (2009) com cinzas da mesma usina termelétrica, variou entre 53,4 e 90,7 m<sup>2</sup>/g, portanto o material deste trabalho está condizente com o esperado para este parâmetro. Corroborando com os resultados das pesquisas brasileiras, Wui et al (2008) produziu zeólitas com cinzas de quatorze diferentes termelétricas na China e obteve valores de área superficial entre 29,0 e 91,49 m<sup>2</sup>/g.

Os valores de áreas superficiais de pesquisas envolvendo cerâmicas como adsorvente, exemplificadas pelos trabalhos de Chen et al (2010) e Zaspalis et al (2007), obtiveram respectivamente valores de 38,19 m<sup>2</sup>/g e 40 m<sup>2</sup>/g. O valor encontrado para a cerâmica de argila pura calcinada a 650°C está alinhado com os valores da literatura.

Para avaliar se as diferenças de área superficial entre os materiais são suficientes para explicar as mudanças de desempenho na adsorção de H<sup>+</sup>, determinou-se a capacidade de adsorção por área, apresentada na tabela 10.

Tabela 10: Capacidade de adsorção da monocamada por área (g H<sup>+</sup>/m<sup>2</sup>)

Material	Langmuir	DKR
A650	2,05E-5	4,74E-5
A850	2,17E-5	3,40E-5
A950	6,81E-6	1,05E-5
A1050	1,73E-6	2,86E-6
A1150	1,33E-6	2,21E-6
Z650	2,33E-5	3,45E-4
Z850	1,96E-5	6,93E-5
Z950	1,81E-5	4,85E-5
Z1050	2,74E-5	3,30E-5
Z1150	9,06E-6	1,23E-5
Zeólita	1,53E-4	4,74E-4

Avaliando-se os resultados demonstrados na Tabela 10, observa-se que não existe relação proporcional entre a área superficial e a capacidade de adsorção, comprovando que a temperatura de calcinação afeta a capacidade de adsorção do material, além de modificar a sua área superficial, conforme Tabela 9.

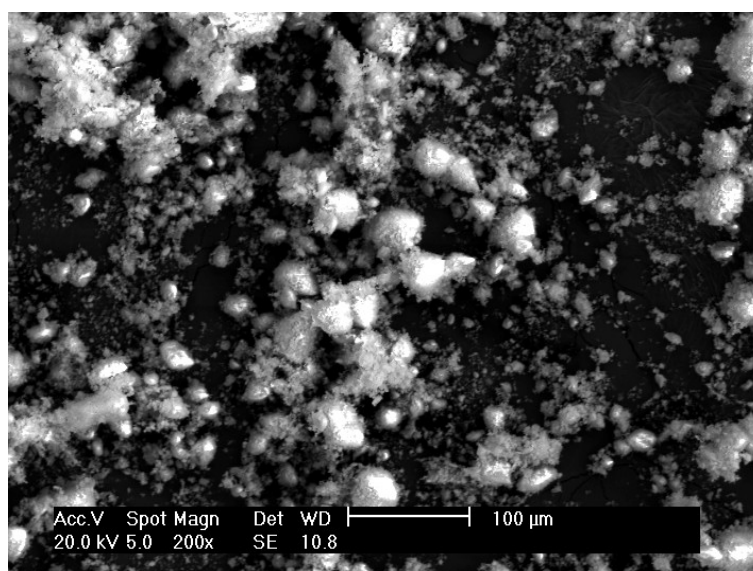
#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Considerando que a adsorção é um fenômeno de superfície, diferenças na superfície dos grãos obtidos da moagem dos diversos materiais poderiam influenciar nos resultados obtidos para as curvas de equilíbrio de adsorção. Com o objetivo de verificar a possível ocorrência de grãos com tamanhos e formas muito diferenciados, realizaram-se ensaios de uma microscopia eletrônica de varredura.

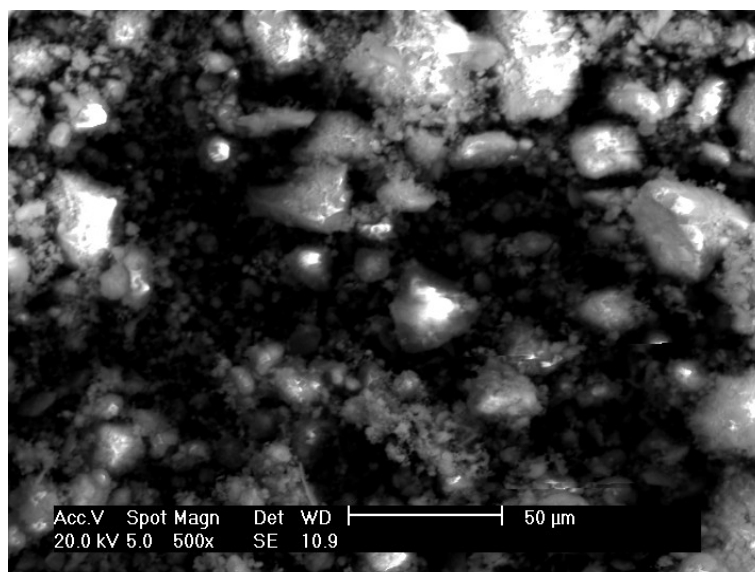
Na realização da microscopia eletrônica de varredura, concluiu-se que todas as amostras eram morfologicamente semelhantes, sem diferenças capazes de ocasionar efeitos significativos na adsorção. Como exemplos são apresentadas algumas imagens desta análise nas Figuras 34 a 37.

Realizou a difração de raios X das amostras ZEOLITA, Z650 e Z1150. Para todos estes materiais, foram identificadas fases cristalinas e a existência de fases amorfas. Os difratogramas encontram-se no apêndice 3.

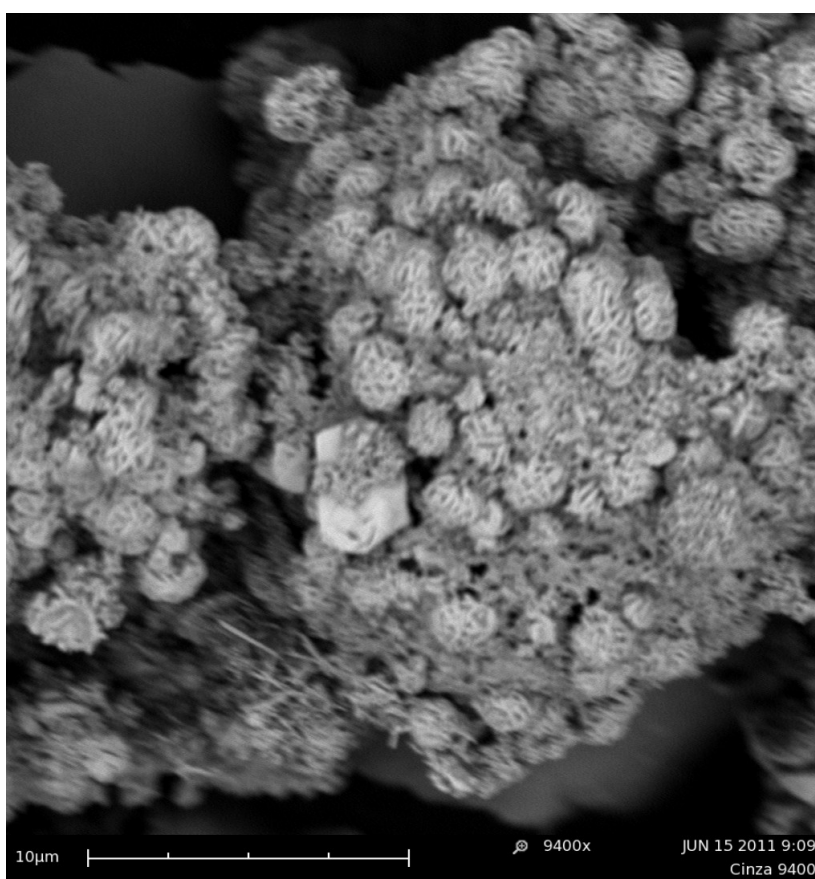
Para a amostra ZEOLITA, identificou-se a presença de quartzo, hematita e fases cristalinas do grupo das zeólitas, podendo ser a analcima, a albita e a faujasita. Na amostra Z650, adicionalmente as fases cristalinas existentes na ZEOLITA, identificou-se o grupo das micas, podendo ser a illita existente na argila. A amostra Z1150 apresentou quartzo, hematita e sinais fracos da presença de fases cristalinas zeolíticas, indicando a possibilidade de perda da estrutura cristalina responsável pela existência de sítios ativos para a adsorção de cátions.



**Figura 34: A850 ampliado 200 vezes**



**Figura 35: Z650 ampliado 500 vezes**



**Figura 36: ZEOLITA ampliado 9400 vezes**

## 5. CONCLUSÕES

Observou-se que a exposição da zeólita a altas temperaturas e sua mistura com argila não desativa a mesma, porém reduz sua capacidade de adsorção. Essa redução da capacidade de adsorção não pode ser atribuída exclusivamente a redução da área superficial da cerâmica, visto que mesmo a capacidade de adsorção por área de adsorvente é afetada negativamente pela temperatura de calcinação.

Os materiais expostos a menor temperatura, 650°C, foram os que apresentaram maior capacidade de adsorção e menor concentração do cátion em solução, sendo portanto os melhores para uso em leito fixo. A calcinação em diferentes faixas de temperatura prejudicam a zeólita, reduzindo a sua capacidade de adsorção de metais e de H<sup>+</sup> devido a conversão da fase cristalina zeolítica em fase amorfa, sem sítios ativos para a adsorção.

O material Z650 obteve os bons resultados de adsorção da ZEOLITA (prótons, Cádmiu e Zinco) e da adsorção da cerâmica A650 (Arsênio), provando a viabilidade do uso do Z650 como adsorvente de metais pesados e demonstrando que a argila não é apenas um aglomerante, mas participa também do fenômeno de adsorção.

Portanto o uso da cerâmica de argila e zeólita proposto neste trabalho é viável, pois gera um produto apto a realizar a função desejada de modo muito satisfatório.

Mesmo quando os ajustes dos dados experimentais aos modelos de isotermas foram adequados, nenhum modelo foi capaz de prever o comportamento dos sistemas de adsorção com uma margem de erro aceitável. A literatura disponível afirma que o modelo de Langmuir representa adequadamente o comportamento da zeólita, o que não ocorreu neste trabalho.

A metodologia de estudos usando o cation H<sup>+</sup> como indicador da capacidade de adsorção de cátions mostrou-se válida, e pode ser utilizada em estudos futuros. Esta metodologia permite pesquisas com maior agilidade e menor custo, pois não

são necessários ensaios de determinação de metais, mais caros e demorados. Com essa metodologia, uma variável que necessitaria ser controlada passa a ser a variável de interesse.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS E SUGESTÕES

Com este trabalho, não teve-se a pretensão de exaurir o tema, mas pelo contrário, demonstrar a viabilidade do conceito apresentado, ou seja, da produção da cerâmica adsorvente composta de argila e cerâmica. Na sequência sugere-se o estudo aprofundado do material, considerando resistência mecânica e porosidade do mesmo, inclusive variando-se a fração de argila e zeólita e até mesmo adicionando um agente para elevar a porosidade. Também sugere-se investigar as temperaturas entre 650 e 850°C, também considerando a resistência mecânica e demais propriedades físicas do material. Após estes estudos, deve-se realizar novos estudos de adsorção com o material proposto.

O material proposto neste trabalho deve ser testado em colunas, gerando os dados da curva de ruptura e possibilitando o estudo da cinética do leito.

Outra linha de pesquisa sugerida é a investigação do uso do material adsorvente para tratamento de efluentes de indústrias diversas, inclusive em leito fixo.

Para aplicação em leito fixo do material é necessário um estudo de fluidodinâmica do leito fixo, avaliando-se as dimensões e formas para o recheio e as condições de operação dos efluentes a serem tratados.

Os modelos de isotermas utilizados neste trabalho não obtiveram capacidade de predição adequada, portanto recomenda-se a investigação de outros modelos ou mesmo a proposição de um modelo específico para estes materiais.

A metodologia de estudos de adsorção de cátions através do uso da leitura de pH pode ser aprofundada, com estudos específicos para validar os cátions que tem comportamento qualitativamente semelhante ao  $H^+$  para os adsorventes em estudo.

## REFERÊNCIAS

ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, E. I.; OLU-OWOLABI B. I.; **Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay**, Chemical Engineering Journal, 136, 2007

AHMARUZZAMAN, M.; **A review on the utilization of fly ash** , Progress in Energy and Combustion Science, 36, 2010

ALBERTAZZI, A.; SOUZA, A. R.; **Fundamentos de metrologia científica e industrial**, 1ª edição, Manole, Baueri, 2008

ARAUJO, A.L.P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D.; **Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada**, Scientia Plena, vol.5 num. 12, 2009

ARFAOUIA, S.; FRINI-SRASRAA, N.; SRASRAA, E.; Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays , Desalination, 222, 2008

ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry**, 4ª edição, Oxford University Press, Oxford, 1992

BRASIL, **Lei nº 6.938**, de 31 de agosto de 1981

BRASIL, **Lei nº 12.305**, de 02 de agosto de 2010

BRASIL, **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011

BEKKUM, H V.; FLANIGEN, E.M.; JANSEN, J.C.; **Introduction to Zeolite Science e Practice**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL. M.; **Physics and Chemistry of Interfaces**; 2ª Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006

CALLISTER, W. D.; **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**, 2ª edição traduzida, Rio de Janeiro, LTC 2006

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S.; **Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas**, Química Nova, Vol. 32, No. 6, 2009

CHEN, R.; ZHANG, Z.; FENG, C.; HU, K.; LI, M.; LI, Y.; SHIMIZU, K.; CHEN, N.; SUGIURA, N.; **Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution**, Microporous and Mesoporous Materials, 131, 2010

CUNDY, C. S.; COX, P. A.; **The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism**, Microporous and Mesoporous Materials 82, 2005

DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D.; **Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants**; International Journal of Coal Geology 78, 2008

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT R.; **The removal of heavy metal cations by natural zeolites**, Journal of Colloid and Interface Science 280, 2004

FAN, Y.; ZHANG, F. S.; FENG, Y.; **An effective adsorbent developed from municipal solid waste and coal co-combustion ash for As(V) removal from aqueous solution**, Journal of Hazardous Materials 159, 2008

FOGLER, H. S.; **Elementos de engenharia das reações químicas**, 3ª edição, LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2002

FRANÇA, S. C. A.; UGARTE, J. F. O.; SILVA, A. A. S.; **Minerais aplicados à tecnologia ambiental: minerais verdes**, CETEM, 2008

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. **Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes**, Química Nova, Volume 32, Nº 4, 2009

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. **Remediação de Drenagem Ácida de Mina Usando Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas Leves de Carvão**, Química Nova, Volume 29, Nº 4, 2006

GEREMIAS, R.; FAVERE, R. L. V. T.; PEDROSA, R.C.; **Rejeito de mineração de carvão como adsorvente para remoção da acidez, Fe(III), Al(III) e Mn(II) em drenagem ácida**, Química Nova, Volume 33, Número 8, 2010

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2ª edição, London, Academic Press, 1982

HIGA, M. C.; **Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos**, Dissertação de Mestrado, USP, 2008

HIZAL, J.; APAK, R.; **Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid**, Journal of Colloid and Interface Science, 295, 2006

HO, Y.; OFOMAJA, A. E.; **Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution**, Process Biochemistry 40, 2005

HSU, T. C.; **Experimental assessment of adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by oyster shell powder**, Journal of Hazardous Materials 171, 2009

HUI, K.S.; CHAO, C.Y.H.; KOT, S.C.; **Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash**, Journal of Hazardous Materials B127, 2005

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

KIREV, V.; **Physical Chemistry**, 2ª Ed.; Mir Publishers, Moscow, 1972

KLITZKE, W.; **Influência da adição de lodo de indústria papeleira na produção de cerâmica vermelha**, monografia de conclusão de curso, UFPR, 2009

KOMNITAS, K.; ZAHARAKI, D., **Geopolymerisation: A review and prospects for de mineral industry**, Mineral Engineering 20, 2007.

LACTEC - Instituto de Tecnologia para Desenvolvimento (Empresa Consultora). **Estudo de impacto ambiental (EIA) da Usina Termelétrica Figueira - PR**. Curitiba, 2001.

MACÊDO, J. A. B., **Águas e Águas**, 2ª Ed., CRQ-MG, Belo Horizonte, 2004

MAGDALENA, C. P.; **Adsorção de corante reativo remazol vermelho rb de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com daphnia similis**, Dissertação de mestrado, IPEN, 2010

MARON, H. S.; PRUTTOM, C. F.; **Principles of Physical Chemistry**; 3ª Ed., The MacMillan Company, New York, 1951

MIES, M. J. M.; REBROV, E. V.; JANSEN, J. C.; de CROON, M. H. J. M.; SCHOUTEN, J. C. ; **Hydrothermal synthesis of a continuous zeolite Beta layer by optimization of time, temperature and heating rate of the precursor mixture** , Microporous and Mesoporous Materials, 106, 2007

MISAEELIDES , P.; **Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review**, Micropor. Mesopor. Mater., 2011, doi:10.1016/j.micromeso.2011.03.024

MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J.; SOARES, J.L.; **Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado**, In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de Trabalhos Apresentados, Leonel T. Pinto (editor), pp. 85-91, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J.; **Mechanism of zeolite synthesis from fly ash by alkali hydrothermal reaction**; Internation Journal of Mineral Processing 64, 2002

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S. M.; SOUZA, V. P.; **Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method**, Fuel 88, 2009

NATARAJAN, S. T.; JAYARAJ, R.; THANARAJ, P. J.; PRASATH, P. M. D.; **The removal of heavy metal chromium (VI) from aqueous solution by using marine algae Gracilaria edulis**, J. Chem. Pharm. Res., 2011

OLIVEIRA, E. A.; **Perspectivas da geração termelétrica a carvão no brasil no horizonte 2010-2030**, Dissertação de Mestrado, Coppe, 2009

OUBAGARANADIN, J. U. K.; MURTHY, Z.V.P.; **Isotherm modeling and batch adsorber design for the adsorption of Cu(II) on a clay containing montmorillonite**, Applied Clay Science, 50, 2010

PENILLA, R. P.; BUSTOS, A.G.; ELIZALDE, S. G.; **Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash**, Fuel 85, 2006

PHAIR, J. W.; DEVENTER, J. S. J.; SMITH, J.D.; **Effect of Al source and alkali activation on Pb e Cu immobilisation in fly-ash based “geopolymers”**, Applied geochemistry 19, 2004

PHOTHITONTIMONGKOL, T.; SIEBERS, N.; SUKPIROM, N.; UNOB, F.; **Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution**, Journal of Hazardous Materials, 170, 2009

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANA, J. .C; ALASTUEY, A.; HERNANDEZ, E.; LOPEZ-SOLER, A. ; PLANA F.; **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview**, International Journal of Coal Geology, 50, 2002

RUTHVEN D. M; **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, 1ª edição, New York, John Wiley and Sons, 1984

SAMPRANPIBOON, P.; CHARNKEITKONG, P.; **Equilibrium Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Studies of Lead adsorption onto pineapple and paper waste sludges**, International Journal of Energy and Environment, Issue 3, Volume 4, 2010

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Volume 1, 2ª Ed. São Paulo.Edgard Blücher, 1989

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Volumes 2 e 3, 2ª Ed. São Paulo.Edgard Blücher, 1992

SHAH, B. A.; SHAH, A. V.; SINGH, R. R.; **Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewater using natural sorbent material**, Int. J. Environ. Sci. Tech., 6 (1), 2009

SHARMA, Y. C.; UMA; SINGH, S.N.; PARAS; GODE F.; **Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters**, Chemical Engineering Journal 132, 2007

SINGH, R.; SHAH, A. V.; SHAH, B. A.; **Sorption Behavior of Cu(II) From Acidic Solution Using Weathered Basalt Andesite Products**, E-Journal of Chemistry, Vol. 4, No. 4, 2007

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**, 5ª Ed., LTC Editora, 2000.

SOARES, J. L.; **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1998

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. 1a Ed.São Paulo.Edgard Blücher, 2003

SUI, Y.; WU, D.; ZHANG, D.; ZHENG, X.; HU, Z.; KONG, H.; **Factors affecting the sorption of trivalent chromium by zeolite synthesized from coal fly ash**, Journal of Colloid and Interface Science 322, 2008

SURAJ, G.; IYER, C.S.P.; LALITHAMBIKA, M.; **Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites**, Applied Clay Science, 13, 1998.

TOLEDO, E. B. S.; **Método de utilização de areia de fundição e resíduos de poeira de jateamento (micro esferas de vidro) para produzir cerâmica vermelha**, dissertação de mestrado, UFPR, 2005

TOTH, J. ; **State equations of the solid-gas interface layers**, Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 69, 1971.

VASCONCELOS, S. J. S.; LIMA, C. L.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; BARROS, E. .B; SOUSA, F. F.; ROCHA, M. G. C.; BARGIELA, P.; OLIVEIRA, A. C., **Activity of nanocasted oxides for gas-phase dehydration of glycerol** , Chemical Engineering Journal, 168, 2011

WANG, C.; LI, J.; SUN, X.; **Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals**, Journal of Environmental Sciences 21, 2009

WU, D.; SUI, Y.; ZHANG, D.; ZHENG, X.; HU, Z.; KONG, H.; **Changes of mineralogical–chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite** , Fuel 87, 2008

ZANIN, A. L. B. C.; **A influência da mineração no desenvolvimento do município de Figueira – Paraná** , Trabalho de Conclusão de Curso, UTP, 2009

ZANIN, T. L.; KLITZKE, W.; LUZ JR, L. F. L., **Estudo da influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades da cerâmica vermelha**, Cerâmica, submetido, 2011

ZASPALIS, V.; PAGANA, A.; SKLARI, S.; **Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes** , Desalination, 217, 2007

**APÊNDICE 1**

Verificação metrológica da balança

Massa (g)	Valor medido (g)	Erro (g)
0,100	0,10	0,00
0,100	0,09	-0,01
0,100	0,10	0,00
0,100	0,10	0,00
0,200	0,20	0,00
0,200	0,19	-0,01
0,200	0,20	0,00
0,200	0,20	0,00
0,200	0,20	0,00
0,200	0,20	0,00
0,500	0,50	0,00
0,500	0,51	0,01
0,500	0,49	-0,01
0,500	0,51	0,01
0,500	0,50	0,00
1,000	1,00	0,00
1,000	1,00	0,00
1,000	1,00	0,00
1,000	1,00	0,00
2,000	2,00	0,00
2,000	2,00	0,00
2,000	2,00	0,00
2,000	2,00	0,00
3,000	2,99	-0,01
3,000	3,00	0,00
3,000	3,00	0,00
3,000	3,00	0,00

Massa (g)	Valor medido (g)	Erro (g)
10,000	9,99	-0,01
10,000	10,00	0,00
10,000	10,00	0,00
10,000	10,00	0,00
10,000	10,00	0,00
20,000	20,00	0,00
20,000	19,99	-0,01
20,000	20,00	0,00
20,000	20,00	0,00
50,000	50,00	0,00
50,000	50,00	0,00
50,000	50,00	0,00

## APÊNDICE 2

Dados de equilíbrio de adsorção de H<sup>+</sup>:

Amostra	Concentração H <sup>+</sup> na solução		Concentração H <sup>+</sup> no adsorvente	
	Média (mol/L)	Desvio Padrão	Média (mol/g)	Desvio Padrão
A650	3,22E-8	2,33E-9	6,31E-6	2,33E-10
A650	9,17E-8	2,17E-8	3,09E-5	2,17E-9
A650	3,51E-6	1,09E-6	9,09E-5	1,09E-7
A650	5,50E-5	2,53E-6	1,89E-4	2,53E-7
A650	1,25E-4	3,35E-6	4,24E-4	3,35E-7
A650	2,09E-4	8,43E-6	8,50E-4	8,43E-7
A850	7,09E-6	2,54E-6	9,05E-5	2,54E-7
A850	3,18E-8	6,31E-9	6,31E-6	6,31E-10
A850	1,21E-7	1,25E-8	3,08E-5	9,59E-8
A850	6,66E-5	8,89E-7	1,88E-4	8,89E-8
A850	2,02E-4	1,92E-5	4,16E-4	1,92E-6
A850	9,63E-4	3,40E-5	7,75E-4	3,40E-6
A950	3,09E-4	0,00E+0	1,64E-4	0,00E+0
A950	3,42E-3	0,00E+0	6,50E-5	0,00E+0
A950	5,37E-5	1,24E-6	8,58E-5	1,24E-7
A950	2,46E-7	1,70E-8	6,28E-6	1,70E-9
A950	1,88E-6	2,78E-7	3,07E-5	2,78E-8
A950	6,12E-3	8,10E-5	2,59E-4	8,10E-6
A1050	3,72E-3	0,00E+0	6,50E-5	0,00E+0
A1050	4,14E-5	2,00E-6	2,68E-5	2,00E-7
A1050	3,12E-4	1,82E-5	6,00E-5	1,82E-6
A1050	1,29E-3	2,97E-5	6,61E-5	2,97E-6
A1050	2,46E-7	1,78E+0	6,28E-6	1,70E-9
A1150	3,88E-7	4,54E-8	6,27E-6	4,54E-9
A1150	4,75E-5	6,29E-7	2,62E-5	6,29E-8

Amostra	Concentração H <sup>+</sup> na solução		Concentração H <sup>+</sup> no adsorvente	
	Média (mol/L)	Desvio Padrão	Média (mol/g)	Desvio Padrão
A1150	4,04E-4	1,41E-5	2,05E-5	1,41E-6
A1150	1,46E-3	1,94E-5	4,93E-5	1,94E-6
A1150	3,86E-3	5,11E-5	5,04E-5	5,11E-6
Z650	5,43E-11	4,61E-12	6,31E-6	4,54E-9
Z650	8,41E-11	7,73E-12	3,09E-5	7,73E-13
Z650	1,07E-10	4,23E-12	9,12E-5	4,23E-13
Z650	9,41E-10	1,26E-11	1,95E-4	1,26E-12
Z650	4,87E-8	1,08E-8	4,37E-4	1,08E-9
Z650	3,29E-7	1,72E-8	8,71E-4	1,72E-9
Z850	1,48E-9	6,81E-11	6,31E-6	6,81E-12
Z850	4,33E-9	1,10E-9	3,09E-5	1,10E-10
Z850	3,08E-8	2,10E-8	9,12E-5	2,10E-9
Z850	2,09E-7	1,04E-7	1,95E-4	1,04E-8
Z850	4,01E-5	5,57E-6	4,33E-4	5,57E-7
Z850	7,60E-5	4,69E-6	8,63E-4	4,69E-7
Z950	6,59E-9	7,60E-10	6,31E-6	7,60E-11
Z950	1,69E-8	1,88E-9	3,09E-5	1,88E-10
Z950	3,25E-7	2,69E-7	9,12E-5	2,69E-8
Z950	2,80E-5	2,64E-6	1,92E-4	2,46E-7
Z950	5,98E-5	7,92E-7	4,31E-4	7,92E-8
Z950	8,52E-5	3,43E-6	8,62E-4	3,43E-7
Z1050	1,37E-8	3,21E-9	6,31E-6	3,21E-10
Z1050	4,29E-8	5,92E-9	3,09E-5	5,29E-10
Z1050	1,67E-5	4,65E-6	8,95E-5	4,65E-7
Z1050	4,30E-5	5,74E-7	1,91E-4	5,74E-8
Z1050	8,17E-5	1,02E-5	4,28E-4	1,02E-6
Z1050	2,71E-4	9,59E-6	8,44E-4	9,59E-7
Z1150	5,25E-8	1,12E-8	6,30E-6	1,12E-9
Z1150	3,81E-7	1,14E-7	3,09E-5	1,14E-8
Z1150	3,33E-5	8,93E-6	8,79E-5	8,93E-7
Z1150	2,59E-3	1,69E-5	1,69E-4	1,69E-6

Amostra	Concentração H <sup>+</sup> na solução		Concentração H <sup>+</sup> no adsorvente	
	Média (mol/L)	Desvio Padrão	Média (mol/g)	Desvio Padrão
Z1150	1,89E-3	2,50E-5	2,47E-4	2,50E-6
Z1150	5,25E-3	1,21E-4	3,46E-4	1,21E-5
ZEOLITA	1,74E-11	4,00E-13	6,31E-6	4,00E-14
ZEOLITA	2,09E-11	1,29E-12	9,12E-5	1,29E-13
ZEOLITA	2,38E-11	3,15E-13	3,09E-5	3,15E-14
ZEOLITA	4,57E-11	1,80E-12	1,95E-4	1,80E-13
ZEOLITA	1,41E-10	5,70E-12	4,37E-12	5,70E-13
ZEOLITA	6,62E-10	5,15E-11	7,09E-4	4,30E-12
ZEOLITA	1,31E-9	1,19E-10	8,71E-4	1,19E-11
ZEOLITA	5,84E-9	7,99E-10	1,06E-3	9,99E-11
ZEOLITA	1,40E-8	4,21E-9	1,22E-3	6,02E-10
ZEOLITA	3,62E-8	6,62E-9	1,42E-3	1,10E-9
ZEOLITA	7,78E-8	1,76E-8	1,70E-3	3,52E-9
ZEOLITA	3,10E-7	7,02E-8	2,13E-3	1,75E-8
ZEOLITA	2,13E-6	6,97E-7	2,84E-3	2,32E-7
ZEOLITA	5,62E-5	1,18E-5	4,23E-3	5,91E-6
ZEOLITA	2,38E-4	3,32E-5	5,86E-3	3,32E-6

## APÊNDICE 3

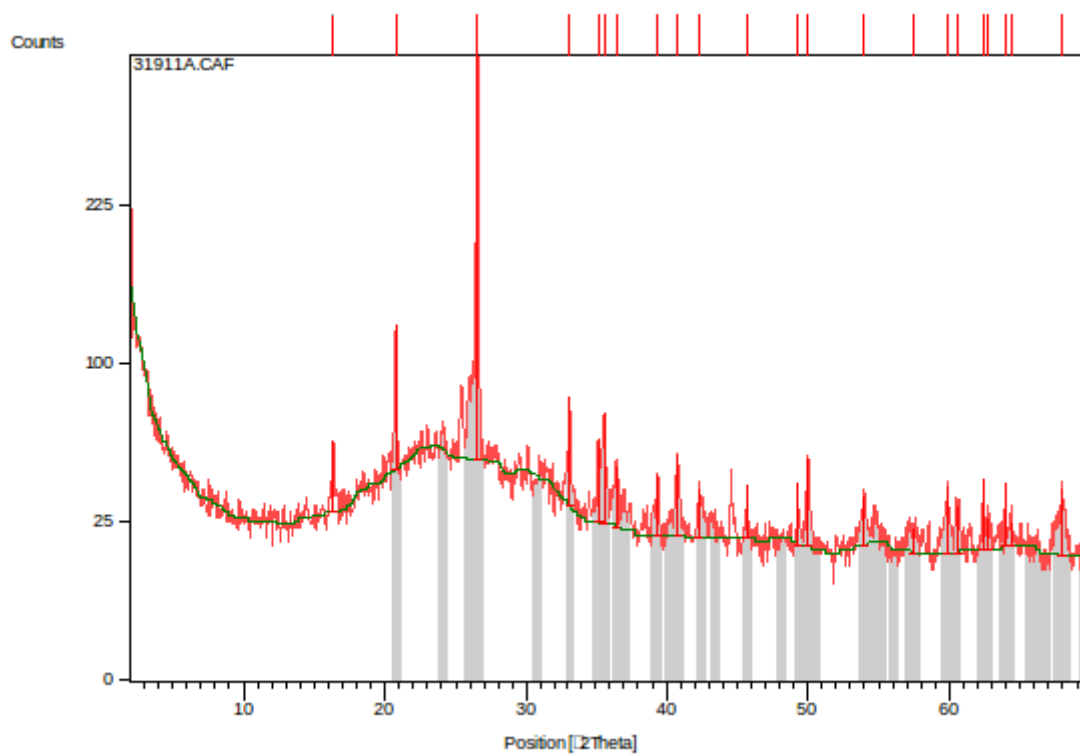


Figura 1 Apêndice 3: Difratoograma de raios X da cinzas de carvão mineral

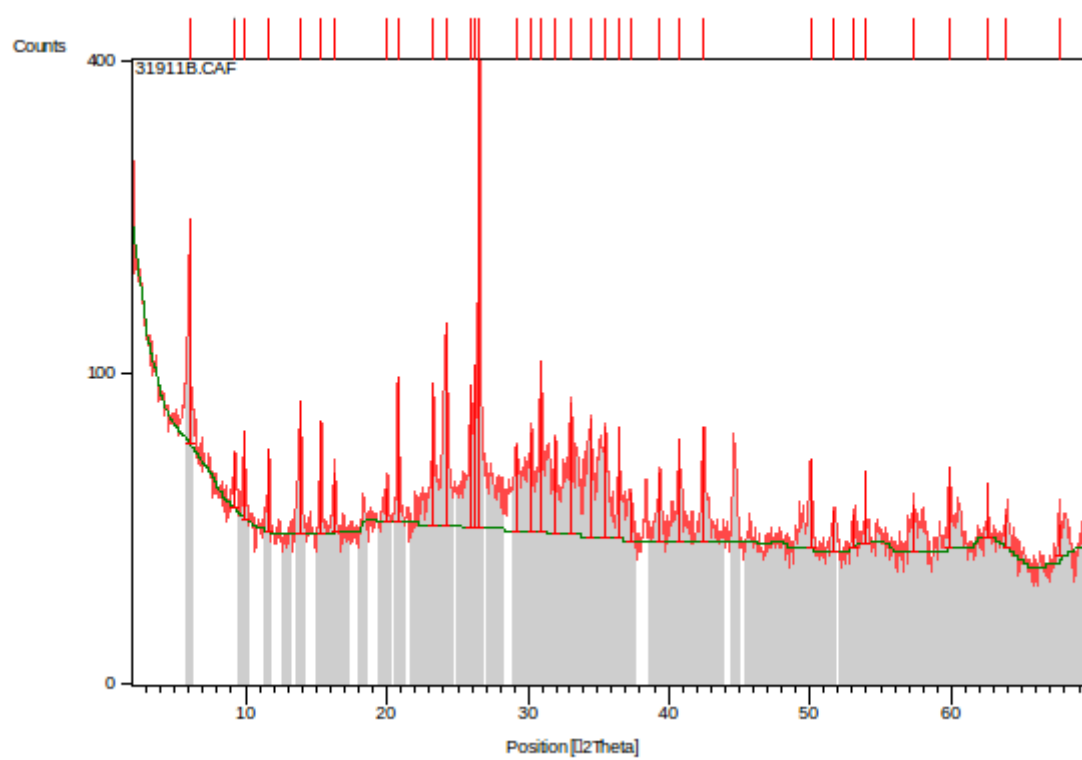


Figura 2 Apêndice 3: Difratoograma de raios X do material ZEOLITA

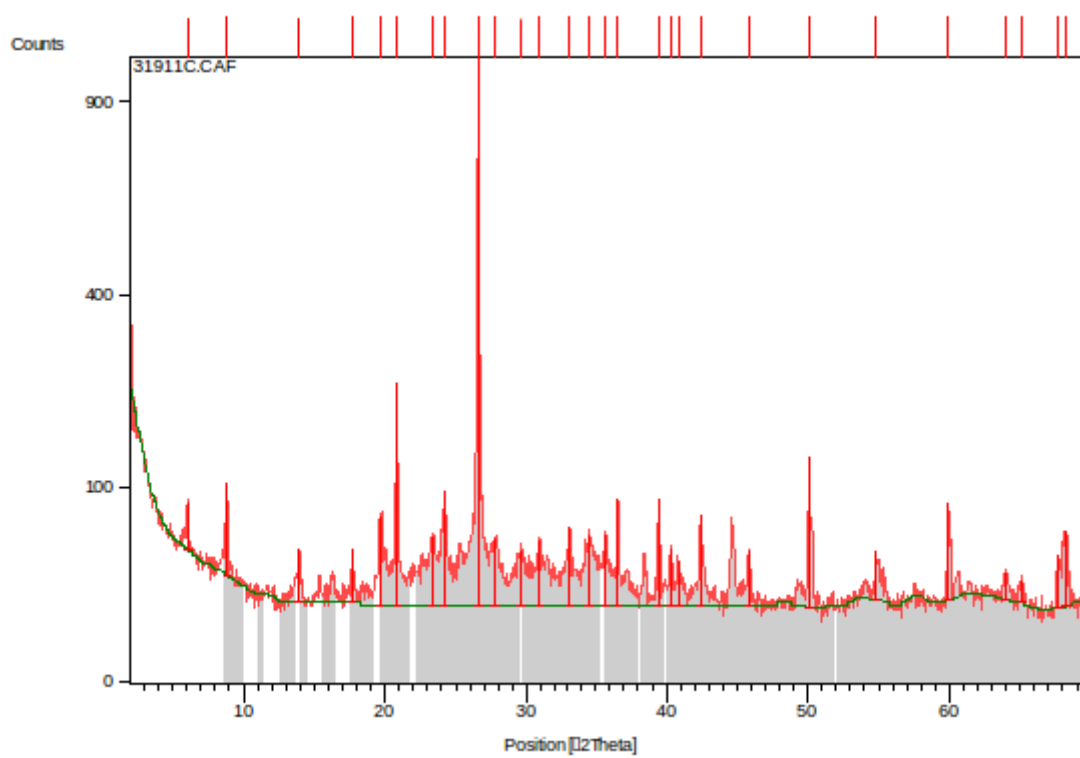


Figura 3 Apêndice 3: Difratoograma de raios X da cerâmica Z650

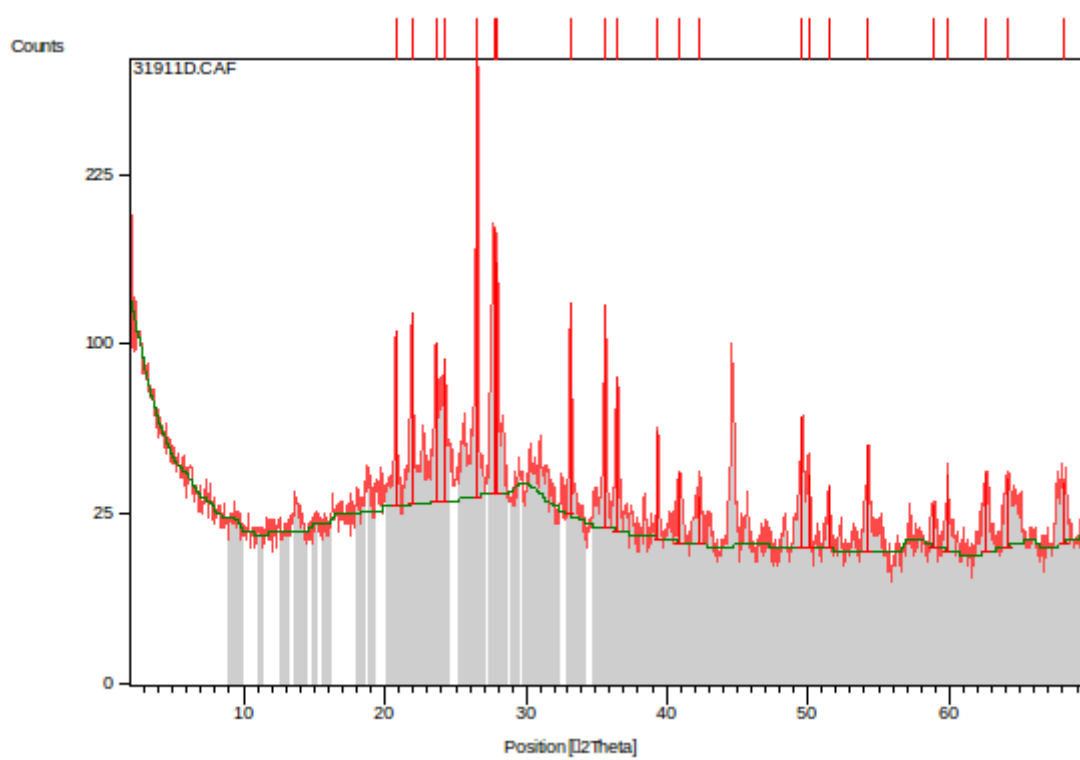


Figura 4 Apêndice 3: Difratoograma de raios X da cerâmica Z1150