



UNILASALLE
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



ALEXANDRE WASEM

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES UTILIZANDO
ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO**

CANOAS, 2012

ALEXANDRE WASEM

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES UTILIZANDO
ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação do Curso de Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração do Centro Universitário La Salle - Unilasalle, como exigência parcial para a obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof^a Dra. Ana Cristina Borba da Cunha
Centro Universitário La Salle – Unilasalle

CO-Orientação: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Universidade Federal do rio Grande do Sul - UFRGS

CANOAS, 2012

ALEXANDRE WASEM

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES UTILIZANDO
ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração pelo Centro Universitário La Salle - Unilasalle,

Aprovado pela banca examinadora em 29 de junho de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Profª Dra. Mariliz Gutterres Soares
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann
Centro Universitário La Salle - Unilasalle

Profª. Drª. Simone Schneider Amaral
Centro Universitário La Salle - Unilasalle

Dedico este trabalho a minha esposa Ivana e minhas filhas Maitê e Juline, pelo apoio e incentivo em enfrentar esta etapa da vida e pela paciência e compreensão durante todo este tempo em que me empenhei nestes estudos, e que certamente lhes faltaram.

AGRADECIMENTOS

A professora Ana Cunha pela orientação, paciência, compreensão e cooperação em todas as etapas de realização deste trabalho.

Ao professor João Henrique pela co-orientação e disponibilização de alguns recursos imprescindíveis para a realização e conclusão deste trabalho.

A todos os professores do Unilasalle pelo esforço e empenho dedicados ao Curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais, cujo resultado se reflete nas amizades conquistadas.

Aos colegas que juntos, formaram a primeira turma deste curso de mestrado, conquistando não somente o conhecimento mas também os laços de amizade que se formaram, e que jamais serão esquecidos, principalmente devido as saídas de campo.

Ao Unilasalle por proporcionar toda a estrutura utilizada durante o curso.

A UFRGS e em especial o Instituto de Química pela disponibilização de recursos e equipamentos sem os quais este trabalho não poderia existir da maneira como se apresenta hoje.

A todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra, contribuíram de alguma forma e fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus familiares e amigos, que me acompanharam e encorajaram durante todo este tempo de trabalho e estudo.

A Deus, sem o qual nada disso teria sentido.

A todos,

Muito obrigado!

RESUMO

É crescente a preocupação que se está tendo com relação aos resíduos industriais gerados em grande escala e que não possuem atualmente meios viáveis de reutilização ou destinação final adequada. As cinzas pesadas de carvão se enquadram perfeitamente neste contexto, se tornando um dos maiores problemas ambientais para as empresas que utilizam o carvão mineral como fonte de energia, devido a grande quantidade de material gerado. Dentre algumas alternativas de reutilização deste tipo de resíduo, o processo de transformação deste em material zeolítico com características específicas desejadas tem sido muito estudado em diversos países. Neste trabalho foi estudado e aplicado o processo hidrotérmico em meio alcalino para a síntese de zeólitas, utilizando como matéria prima as cinzas pesadas de carvão mineral (cinzas de lagoa). A formação da zeólita desejada (Na-P1) foi confirmada através da análise de difração de raios-X. Objetivando-se a redução de nitrogênio em efluentes industriais foram avaliados testes de adsorção de nitrogênio amoniacal em um sistema de leito fluidizado com recirculação interna e zona de decantação, e em um sistema de leito fixo. Os resultados de adsorção de nitrogênio encontrados foram considerados satisfatórios para os testes no sistema de leito fluidizado, entretanto os resultados não foram satisfatórios em relação ao sistema de leito fixo.

Palavras-chave: Resíduos industriais. Cinzas. Carvão. Zeólitas. Nitrogênio amoniacal.

ABSTRACT

Nowadays there is a growing concern about large scale production of industrial residues, its currently uneconomically viable reutilization and also proper final destination. The bottom ashes of mineral coal fit perfectly this scenario, becoming one of the greatest environmental issues for the companies that use the mineral coal as fuel. Among some reutilization possibilities for this type of residue, there is the transformation of it in a zeolitic material with specific desired characteristics. This alternative has been studied in many countries. In this paper it was studied and applied the hydrothermal process under alkaline conditions for the zeolite synthesis using bottom ashes of mineral coal (lagoon ashes) as raw material. The formation of the desired zeolite (Na-P1) was confirmed through x-rays diffraction analysis. Aiming nitrogen reduction in industrial effluents, there were evaluated tests of ammoniac nitrogen adsorption in a fluidized bed system with internal recirculation and zone of decantation, and in a fixed bed system as well. The obtained results of nitrogen adsorption had been considered adequate for the tests in the fluidized bed system. However, the results found in the fixed bed system had not been satisfactory.

Keywords: industrial waste. Ash. Coal. Zeolites. Ammoniac nitrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema estrutural da zeólita em tetraedros do tipo TO_4 , com representação da permuta do cátion de compensação.	18
Figura 2 - Exemplos de estruturas cristalinas das zeólitas, formando cavidades internas que aumentam a superfície de contato do material.	18
Figura 3 - Representação esquemática do fenômeno de adsorção que ocorre na superfície estrutural das zeólitas.	19
Figura 4 - Fluxograma da rota de síntese das zeólitas a partir das cinzas de carvão, pelo método de síntese hidrotérmica.	29
Figura 5 – Esquema do sistema de leito fluidizado montado.	32
Figura 6 - Vista do sistema de leito fluidizado montado e em operação. Reator, separador sólido-líquido e bombas de alimentação (branca) e reciclo (azul).	33
Figura 7 - Detalhe do reator e separador sólido-líquido.	34
Figura 8 – Vista em detalhe do separador sólido-líquido (decantador).	35
Figura 9 - (a) Esquema do sistema de leito fixo montado. Alimentação superior, reator com leito fixo e saída pela extremidade inferior. (b) Detalhe do reator com as camadas de areia e mistura areia/zeólita, formando o leito fixo.	37
Figura 10 - Difratoograma obtido por análise de DRX das cinzas utilizadas.	40
Figura 11 - Difratoogramas obtidos por análise de DRX das amostras de zeólitas sintetizadas com formulação direcionada para obtenção de zeólita do tipo LTA...	42
Figura 12 – Comparativo entre difratograma da amostra de zeólita do tipo LTA sintetizada neste trabalho e o seu padrão puro.	43
Figura 13 – Comparativo entre difratogramas da amostra de cinza, amostra de zeólita do tipo Na-P1 sintetizada neste trabalho e o seu padrão puro.	45
Figura 14 – Difratoogramas obtidos por análise de DRX das amostras de zeólitas sintetizadas. Formulação direcionada para obtenção de zeólita do tipo Na-P1.....	46
Figura 15 – Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal na zeólita sintetizada, utilizando uma solução preparada de cloreto de amônio.	48
Figura 16 – Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste da zeólita do tipo Na-P1 utilizando uma solução preparada de cloreto de amônio em sistema de leito fluidizado.	51

Figura 17 - Massa adsorvida de nitrogênio amoniacal no teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando uma solução preparada de cloreto de amônio em sistema de leito fluidizado	53
Figura 18 – Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fluidizado.....	54
Figura 19 – Massa adsorvida de nitrogênio amoniacal no teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fluidizado.	55
Figura 20 - (a) Esquema do sistema de adsorção de nitrogênio amoniacal em leito fixo; (b) detalhe do leito formado, montado entre duas camadas de areia.	58
Figura 21 - Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fixo.	59
Figura 22 – Massa adsorvida de nitrogênio amoniacal no teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fixo.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos parâmetros utilizados para a síntese das zeólitas LTA e Na-P1 neste estudo.	30
Tabela 2 – Análises granulométricas das cinzas de lagoa (cinzas pesadas).	38
Tabela 3 - Concentração dos constituintes maiores das cinzas de lagoa (cinzas pesadas).....	39
Tabela 4 – Comparação entre os valores de CTC reportados na literatura e os obtidos neste estudo.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ARIP	Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)
C	Concentração instantânea da amostra no tempo/volume de amostragem, em mg L ⁻¹
C ₀	Concentração inicial da amostra, em mg L ⁻¹
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente – RS
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DEPGEO	Departamento de Geologia – CIENTEC
DEQUIM	Departamento de Química – CIENTEC
DRX	Difração de raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
IQ	Instituto de Química – UFRGS
IZA	Associação Internacional de Zeólita (International Zeolite Association)
JCPDS	Comissão Mista sobre Padrões de Difração em Pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
LCZN	Laboratório de Catálise Ziegler-Natta – UFRGS
LTA	Zeólita do tipo LTA (Linde tipo A)
m	massa, em g
M	massa, em g
meq	miliequivalente
min	minutos
Na ⁺	Íon sódio
Na-P1	Zeólita do tipo Na-P1 (Gismondina - GIS)
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NH ₃	Amônia na forma livre
NH ₄ ⁺	Amônia na forma iônica (aquosa)
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
OH ⁻	Íon hidroxila

Q	vazão volumétrica, em L h ⁻¹
®	Marca registrada
t	tempo, em minutos
T	Temperatura, em °C
V	Volume

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1.	Cinzas de carvão	16
2.2.	Zeólitas.....	17
2.3.	Síntese hidrotérmica	20
2.4.	Caracterização de cinzas de carvão e zeólitas	21
2.4.1.	<i>Difração de Raios-X</i>	<i>21</i>
2.4.2.	<i>Capacidade de Troca Catiônica</i>	<i>22</i>
2.5.	Remoção de nitrogênio de águas servidas por zeólitas.....	23
2.5.1.	<i>Reator de leito fluidizado</i>	<i>24</i>
2.5.2.	<i>Reator de leito fixo.....</i>	<i>25</i>
3.	METODOLOGIA	26
3.1.	Amostragem e preparação das amostras	26
3.2.	Caracterização química e mineralógica das cinzas e zeólitas	26
3.2.1.	<i>Caracterização química das cinzas.....</i>	<i>26</i>
3.2.2.	<i>Caracterização mineralógica das cinzas</i>	<i>27</i>
3.3.	Síntese de Zeólitas a partir da cinza do carvão	28
3.3.1.	<i>Síntese de Zeólita do tipo LTA</i>	<i>30</i>
3.3.2.	<i>Síntese de Zeólita do tipo Na-P1.....</i>	<i>31</i>
3.4.	Teste de Capacidade de Troca Catiônica.....	31
3.5.	Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fluidizado	32
3.6.	Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fixo	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1.	Caracterização Física e Química das Cinzas	38
4.2.	Caracterização Mineralógica das Cinzas	40
4.3.	Síntese de zeólitas	41

	13
4.3.1. Síntese de zeólitas do tipo LTA.....	41
4.3.2. Síntese de zeólitas do tipo Na-P1	44
4.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	47
4.5. Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fluidizado	50
4.6. Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fixo	57
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

A legislação referente ao lançamento de águas e efluentes industriais em corpos hídricos tem exigido cada vez mais das indústrias a redução na concentração de alguns poluentes, fixando parâmetros menores para serem atendidos. Além disso, o monitoramento e a quantidade de parâmetros a serem observados também aumentaram com o desenvolvimento das metodologias analíticas.

As Resoluções do CONAMA Nº 357 de 2005 e Nº 430 de 2011, tratam sobre a classificação dos corpos hídricos e definem os padrões de lançamento de efluentes nesses, segundo uma série de critérios, sendo sua abrangência para todo o território nacional.

Especificamente no estado do Rio Grande do Sul foi promulgada a Resolução CONSEMA Nº 128/2006 que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nas águas superficiais do estado, bem como, na mesma época, foi promulgada também a Resolução CONSEMA Nº 129/2006, que dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul, com prazos e padrões devendo ser atendidos conforme a vazão de lançamento do empreendimento.

Dentre as várias alterações apresentadas nas resoluções, podemos citar a que define a concentração máxima permitida para o lançamento de nitrogênio nos efluentes, estabelecendo limites ou máximos de acordo com o porte da empresa, podendo também atender apenas a uma redução mínima de 75% deste no sistema de tratamento¹. Entretanto, a resolução obriga as empresas a atenderem o valor máximo de 20 mg L⁻¹ para lançamento de Nitrogênio Amoniacal², independente do porte da empresa, sua vazão de lançamento ou o local onde está instalada.

Estas alterações obrigaram muitas empresas a buscarem alternativas modernas para a adequação de seus processos a fim de atenderem aos novos

¹ Conforme o Art. 20º, § 1º, inciso III e IV, que estabelece os padrões de lançamento para o parâmetro Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), de acordo com a vazão de lançamento de efluentes.

² Nitrogênio na forma de amônia, podendo ser livre (NH₃) ou iônica (NH₄⁺), dependendo do pH do meio líquido onde se encontra.

padrões de lançamento, surgindo assim grandes dificuldades de aplicação de metodologias eficientes a um baixo custo operacional.

O uso de zeólitas nos processos de remoção de materiais contaminantes de águas vem em crescente desenvolvimento, uma vez que possuem uma grande seletividade e uma operação muito simples e fácil de ser adaptada aos processos de tratamento.

Além disso, o fato de poder transformar um resíduo industrial como as cinzas pesadas (cinzas de lagoa), resultantes dos processos de queima do carvão mineral, em um material com valor agregado e com grande aplicabilidade industrial, vem ao encontro do crescente conceito mundial de sustentabilidade dos processos, considerando-se uma das premissas básicas o reaproveitamento dos resíduos gerados nos setores industriais.

Assim este trabalho vem auxiliar na aplicação de novas tecnologias que possam ser aplicadas no tratamento de diferentes tipos de resíduos líquidos gerados pelas diversas atividades industriais existentes, colaborando para o reaproveitamento destes, e também no aprimoramento de técnicas que visem a descontaminação dos recursos naturais utilizados pelos processos industriais, garantindo ao meio ambiente o retorno destes de maneira a gerar a menor agressão possível.

O objetivo inicial foi a síntese da zeólita do tipo LTA (Linde Tipo A), que possui uma quantidade maior de sítios ativos, o que aumenta a eficiência em termos de troca catiônica, além da sua grande utilização em diversos processos industriais. Porém os resultados negativos nos testes de difração de raios-X obrigaram a alteração do objetivo de síntese, resultando na obtenção da zeólita do tipo Na-P1.

De acordo com Umanã (2002), a zeólita Na-P1 possui grande interesse do ponto de vista comercial em termos de retenção de amônio em função de atingir valores de CTC entre 20 e 37 mg NH_4^+ g⁻¹ em poucos minutos de contato.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cinzas de carvão

O consumo de combustíveis fósseis nos dias atuais representa a matriz energética de maior consumo para a geração de energia. Dentre estes, o carvão mineral é o mais abundante e possui reservas comprovadas da ordem de um trilhão de toneladas (BP Statistical Review of World Energy, 2010), ocupando assim a primeira colocação entre os recursos energéticos não renováveis em termos de perspectiva de vida útil, que chega a mais de duzentos anos.

O mundo consumiu em 2010 perto de 6,5 bilhões de toneladas de carvão mineral, dos quais cerca de 20 milhões foram consumidas no Brasil (PORTAL BRASIL, 16 setembro 2012).

As cinzas geradas em um processo de combustão terão características físicas e químicas de acordo com o tipo do carvão mineral utilizado, sofrendo ainda influência conforme o processo de queima empregado, projeto e operação do equipamento de combustão, grau de beneficiamento do mineral, sistema de extração e manuseio (ADRIANO *et al.*, 1980). Devido a esse fato, não se pode ter uma previsão precisa a respeito das características das cinzas que serão geradas.

No Brasil ainda não existe legislação específica a respeito de cinzas, sendo estas, em sua maioria, classificadas como “resíduo classe II – A – não inerte”, conforme a NBR 10.004, 10.005, 10.006 e 10.007. Sendo assim, as cinzas devem ser encaminhadas para aterro industrial quando não houver alternativa de reciclagem (ROHDE *et al.*, 2006).

De maneira geral, as cinzas de carvão são aluminossilicatos constituídos pelas fases amorfa e cristalina, resultando em um pó de grãos finos com propriedades pozolânicas composto de partículas vítreas e esféricas (QUEROL *et al.*, 2001).

Os elementos químicos de maior predominância nas cinzas são Al, Si, O, Fe, Ca, K e Na, além de alguns elementos traços como As, B, Mo, S e Se. O pH das cinzas pode variar entre 4,5 e 12,0 dependendo das características geoquímicas do carvão precursor (FERRET, 2004).

Nos processos de combustão do carvão mineral, diferentes tipos de cinzas são geradas, sendo elas divididas em cinzas volantes, leves, pesadas e escória, que diferem entre si principalmente pela granulometria, umidade e método de coleta. As

cinzas pesadas normalmente são removidas dos processos de combustão por via úmida, e destinadas a lagoas de decantação, o que lhes sugere a denominação de cinzas de lagoa.

Para os processos de combustão que empregam carvão mineral, as cinzas têm sido consideradas como resíduos de processo. É crescente a gama de pesquisas que estão sendo realizadas para avaliar suas características e possibilidades de uso, invertendo assim sua importância econômica através de sua exploração comercial (WANG & WU, 2006).

O uso de cinzas de carvão mineral como matéria prima para a síntese de zeólitas tem sido estudada por diversos pesquisadores (HÖLLER; WIRCHING, 1985; HENMI, 1987; OKADA, 1991; SHIGUEMOTO, 1992; KIKUCHI, 1999; QUEROL *et al.*, 1997a, 1997b, 2001; UMANÃ, 2002; FERRET, 2004; IZIDORO, 2008; PAPROCKI, 2009; FUNGARO *et al.*, 2010; AHMARUZZAMAN, 2010).

2.2. Zeólitas

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

A origem do nome “zeólita” é referente à sua propriedade particular de desorção reversível de água, e deriva das palavras gregas *zeo* – que ferve, e *lithos* – pedra, ou seja, pedra que ferve (GIANNETTO, 1990).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino terrosos (principalmente Na, K, Ca e Mg), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti, etc.) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio e podem ser representados para tetraedros de sílica e alumina pela seguinte fórmula química por célula unitária (GIANNETTO, 1990; LUZ, 1994).



Onde: M é o cátion intercambiável ou de compensação de valência n; x + y é o número de tetraedros por célula unitária e m é o número de moléculas de água.

A figura 1 apresenta um esquema simplificado de como ocorre a troca de cátions no processo de adsorção envolvendo os átomos de alumínio pertencentes à estrutura tetraédrica das zeólitas.

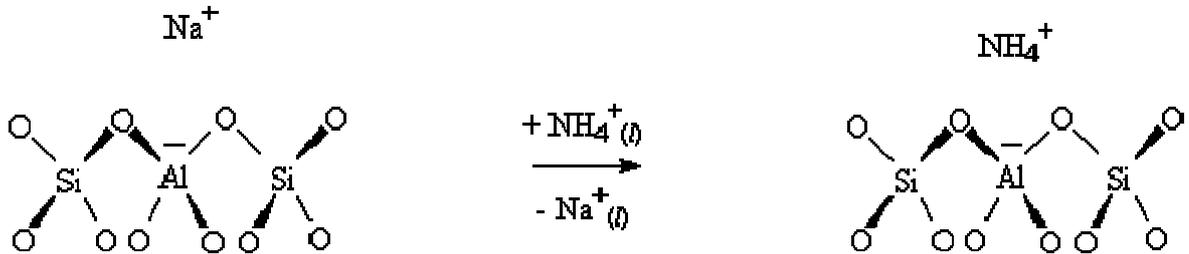


Figura 1 - Esquema estrutural da zeólita em tetraedros do tipo TO_4 , com representação da permuta do cátion de compensação.

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, onde se encontram os cátions de compensação e outros adsorbatos, além de moléculas de água. Esta estrutura microporosa confere a zeólita uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa.

A figura 2 apresenta exemplos de estruturas cristalinas das zeólitas, formando cavidades internas que aumentam a superfície de contato do material. A figura 3 mostra a representação esquemática do fenômeno de adsorção que ocorre na superfície estrutural das zeólitas.

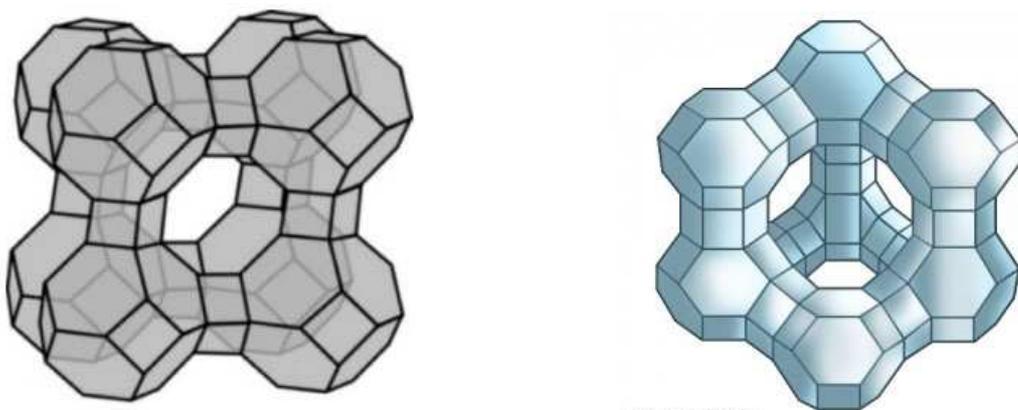


Figura 2 - Exemplos de estruturas cristalinas das zeólitas, formando cavidades internas que aumentam a superfície de contato do material.

Zeólita LTA (esquerda) e Faujasita (direita).

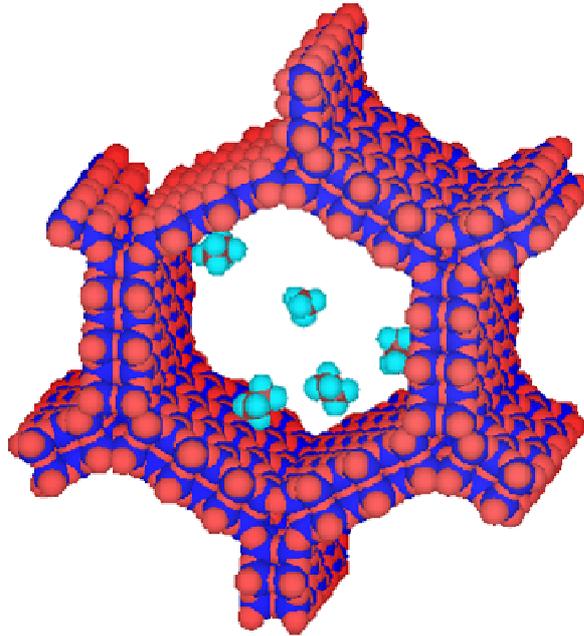


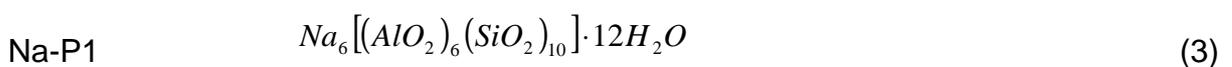
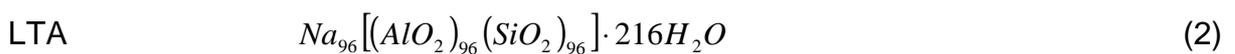
Figura 3 - Representação esquemática do fenômeno de adsorção que ocorre na superfície estrutural das zeólitas.

Fonte: <http://arrespiravel.wordpress.com/2011/05/02/termos-utilizados-em-filtracao>, 2011.

O silício e o alumínio são os principais constituintes da composição dos materiais, e no caso das zeólitas, a relação Si/Al é um fator de extrema importância sobre o material, pois através desta relação pode-se conhecer a aplicabilidade da mesma.

A aplicação tecnológica das zeólitas em diversos setores está baseada em suas propriedades de adsorção e catálise, que apresentam alta capacidade de troca catiônica, grande estabilidade e alta seletividade (FERREIRA, 1998).

Abaixo são apresentadas respectivamente as fórmulas básicas correspondentes a zeólita LTA e Na-P1:



2.3. Síntese hidrotérmica

No processo de síntese de uma zeólita, este é formulado a fim de fornecer-lhe as características e propriedades necessárias ao uso proposto. Mesmo as zeólitas naturais necessitam ser modificadas em função do alto teor de impurezas presentes (FERRET, 1999).

A síntese de Zeólitas puras pode ser realizada a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos, sob condições operacionais bastante rígidas (BARRER, 1982), em processo semelhante àquele que ocorre na natureza (GOTTARDI, 1989). Dependendo do caso, a variação de poucos graus na temperatura leva a formação de uma estrutura zeolítica bastante diferente da desejada.

As cinzas de carvão são constituídas principalmente de silício e alumínio, que são os principais elementos necessários na composição de zeólitas. Além disso, sua granulometria fina e a presença de alto conteúdo de fases reativas tornam estas uma matéria prima excelente para a síntese de zeólitas (QUEROL *et al.*, 2001).

Assim sendo, pode-se sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão através de tratamento hidrotérmico, em solução aquosa, sob temperatura (FERRET, 1999).

O processo envolve as seguintes etapas (MURAYAMA *et al.*, 2002):

- a) Dissolução de cinza entre 20 e 120 °C (a velocidade é dependente da concentração de OH⁻);
- b) Condensação ou gelatinização (reação entre os íons de aluminato e silicato com formação de gel aluminosilicato - hidrogel);
- c) Cristalização (o gel de aluminosilicato transforma-se em um cristal de zeólita. A velocidade da reação depende da quantidade de Na⁺ presente).

Devido à excelente propriedade de troca catiônica, a aplicação de zeólitas de cinzas de carvão tem se mostrado como alternativa para a remoção de íons metálicos e amônio de águas. No entanto, há poucos estudos realizados no Brasil sobre tal aplicação.

Alguns dos principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão são: tipo e composição das cinzas, tipo e concentração do meio reacional, relação solução/cinzas, pressão, temperatura e tempo de reação.

As quantidades de Si e Al presentes influenciam de maneira significativa a cristalização da zeólita sintetizada, controlando o tipo de material formado, através do processo hidrotérmico. Por isso a relação Si/Al deve ser analisada, a fim de verificar a possibilidade de formação da zeólita pretendida.

O processo hidrotérmico, realizado em meio alcalino com bases fortes, realiza inicialmente a dissolução lenta das cinzas, ocasionando um aumento na concentração de Si e Al em solução. A taxa de dissolução gradualmente decresce com o aumento da concentração de Si e Al na solução (ANTONIC *et al.*, 1993, 1994; CISMEK *et al.*, 1991, 1992). A cristalização das zeólitas ocorre quando a solução fica supersaturada em Si e Al.

2.4. Caracterização de cinzas de carvão e zeólitas

As técnicas analíticas modernas de caracterização de materiais tem auxiliado em muitos trabalhos de descrição e previsão das propriedades de diversos materiais, entre eles, as cinzas e as zeólitas sintetizadas a partir destas.

As propriedades das zeólitas sintetizadas são totalmente dependentes de sua estrutura, e por esta razão torna-se extremamente necessário caracterizá-las.

Muitas técnicas têm sido empregadas para a caracterização deste tipo de material, dentre elas destaca-se: Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia de Varredura Eletrônica e a Capacidade de Troca Catiônica.

2.4.1. Difração de Raios-X

O método mais utilizado para a identificação de cinzas e zeólitas é a Difração de Raios-X. Trata-se de uma técnica bastante simples devido ao fato do material analisado ocorrer na forma de cristais (FERRET, 1999).

A análise de difração de raios-X possibilita o estudo de detalhes do reticulado cristalino de vários materiais, o qual tem dimensões da ordem de Angstroms (PADILHA; FILHO, 1985).

A técnica baseia-se na difração dos raios-X pelos elétrons dos átomos nos cristais constituintes de uma amostra, fornecendo assim informações sobre a

estrutura da mesma. A amostra que normalmente está sob a forma de pó, difrata os raios-X e forma picos de difração, que são detectados e medidos, gerando um difratograma característico da amostra analisada (SKOOG, 2009).

A comparação do difratograma obtido experimentalmente com difratogramas-padrão, que são únicos para cada composto, fornece a composição mineralógica de uma determinada amostra (FERRET, 2004).

2.4.2. Capacidade de Troca Catiônica

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) é uma das principais propriedades a ser verificada nas zeólitas, visto que estes materiais possuem uma vasta gama de aplicações como adsorventes.

A CTC é utilizada para verificar a mobilidade entre os cátions originalmente presentes na estrutura zeolítica, quando em presença de outros eletrólitos, fornecendo informações sobre a quantidade máxima de troca entre os íons, ou ainda a seletividade desta troca. Para a zeólita do tipo Na-P1 a seletividade segue a seguinte ordem: $Ba^{+2} > Pb^{+2} > NH_4^+ = Cd^{+2} > Zn^{+2}$ (UMANÃ, 2002).

O método é conhecido como simples troca, que consiste em colocar a amostra de zeólita em contato com a solução padronizada do íon que se deseja trocar (geralmente NH_4^+), em constante agitação por um determinado período de tempo (até alcançar a saturação), a temperatura ambiente. A concentração final dos íons da solução é determinada no sobrenadante e a quantidade de íons incorporados à zeólita é calculada pela seguinte expressão (EMBRAPA, 1999):

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (4)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial ($mg L^{-1}$); C é a concentração da solução amostrada em determinado tempo ($mg L^{-1}$); V é o volume (L) e m é a massa de zeólita (g) (ENGLERT, 2004).

2.5. Remoção de nitrogênio de águas servidas por zeólitas

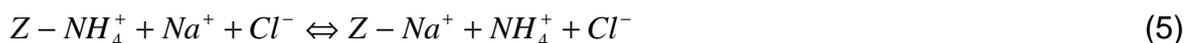
Alguns estudos realizados têm apontado bons resultados na remoção de nitrogênio, principalmente o amoniacal, através do emprego de zeólitas naturais, devido a sua alta seletividade e capacidade de troca iônica (ZHANG, 2011; ANDRADE, 2009; LIMA *et al.*, 2008; LEITÃO, 2006; FALCÃO, 2006). Além disso, a possibilidade de regeneração das zeólitas aumenta significativamente sua vida útil podendo assim ser usada várias vezes até que seja necessária sua substituição.

O nitrogênio é um nutriente para algas e outros microrganismos, que podem produzir substâncias tóxicas devido ao seu metabolismo, reduzindo a concentração de oxigênio dissolvido e sendo responsável também pelo fenômeno de eutrofização das águas superficiais (LIMA *et al.*, 2008).

É com a forma amoniacal do nitrogênio que se deve desprender maior atenção, em função do seu alto potencial tóxico às espécies aquáticas, mesmo quando esta presente em baixas concentrações.

Estudos realizados com amostras de zeólitas naturais na verificação do potencial de troca iônica para a remoção de nitrogênio amoniacal, utilizando soluções aquosas com concentrações de 100 mg L⁻¹ de NH₄⁺ e relação de 0,25 g de zeólita para 100 mL de solução, resultaram em valores de adsorção da ordem de 12,3 mg g⁻¹ (relação NH₄⁺/massa de zeólita) (ENGLERT & RUBIO, 2005).

Uma vez que as zeólitas estejam saturadas com NH₄⁺, a regeneração química da zeólita é possível através da utilização de uma solução de NaCl (1 mol L⁻¹). Quando colocada em contato com a solução de NaCl, uma parte dos íons amônio da zeólita saturada serão desprendidos de acordo com a equação a seguir (SARIOGLU, 2005):



Porém a regeneração química das zeólitas deve ser analisada quanto ao custo operacional, uma vez que envolve a utilização de solução de NaCl, além de diminuir a eficiência desta em torno de 30% (SARIOGLU, 2005).

2.5.1. Reator de leito fluidizado

Fluidização é a operação exercida sobre sólidos particulados através do contato com um gás ou um líquido, levando estes a um estado similar ao de um fluido (KUNII & LEVENSPIEL, 1969).

Dependendo da vazão ascendente aplicada a um sistema, este pode comportar-se em diferentes estágios partindo desde um simples leito fixo, onde ocorre apenas a passagem (percolação) do fluido através dos espaços vazios entre as partículas, passando pelo estágio de fluidização parcial e total do leito (vazões maiores), chegando até o ponto de dispersão deste, onde ocorre o arraste das partículas para fora do sistema (transporte hidráulico), resultando na perda de massa de sólidos do sistema (KUNII; LEVENSPIEL, 1969).

O estudo do processo de adsorção em reatores de leito fluidizado (expandido), com a finalidade de aplicação ambiental é relatado por Thelen e Ramirez (1997). Estes autores salientam como desvantagem desta técnica a atual inexistência de uma adequada compreensão do processo de fluidização feita com os materiais comerciais disponíveis (carvão, resinas, etc.).

O processo de troca iônica tem sido realizado tradicionalmente em equipamentos de leito fixo, mas o uso de reatores em leito fluidizado tem ganhado um número maior de aplicações para o mesmo devido as suas vantagens com relação aos reatores de leito fixo, como operação com vazões maiores e melhora no contato sólido-líquido (DÍAZ *et al.*, 1998; HWANG & LU, 1995). Dentre as principais vantagens de sistemas de leito fluidizado em comparação com os de leito fixo tem-se a maior transferência de massa entre as fases sólida e líquida, devido ao melhor contato existente entre essas, além de praticamente eliminar os problemas de entupimento do sistema (DÍAZ *et al.*, 1998; HWANG; LU, 1995).

No presente trabalho foi utilizada a denominação de sistema de leito fluidizado aos processos que operaram em estado de fluidização completa do leito, porém sem transporte de massa para fora do sistema.

2.5.2. Reator de leito fixo

Sistemas operando com reatores ou colunas de leito fixo de carvão ativado ou zeólitas são comumente utilizados em tratamento de águas e efluentes, podendo operar isoladamente ou em série (sequência de colunas). Normalmente o fluxo aplicado à coluna é descendente, ou seja, com aplicação no topo e retirada pelo fundo da coluna, permanecendo o leito suportado por algum sistema de retenção e drenagem ao fundo da coluna.

Um dos principais problemas relacionados com a operação de leitos fixos é referente ao aumento da perda de carga, que são normalmente diminuídos ou eliminados com a operação de retrolavagem do leito. Usualmente os sistemas de colunas de leito fixo são compostos de duas ou mais colunas instaladas em paralelo, permitindo assim que o sistema continue em operação mesmo quando necessitar de regeneração de uma das colunas (METCALF; EDDY, 2003).

3. METODOLOGIA

A síntese das zeólitas foi desenvolvida no Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre (LCZN-IQ-UFRGS).

Os testes de aplicação das zeólitas formadas foram realizados no laboratório do Instituto de Química do Unilasalle, em Canoas.

3.1. Amostragem e preparação das amostras

O presente trabalho foi realizado com amostras de cinzas pesadas resultantes da queima de carvão mineral extraído de jazidas do Rio Grande do Sul (Minas do Leão/RS), utilizado para a geração de vapor em uma empresa do ramo petroquímico. A coleta foi realizada nas bacias de decantação da empresa.

Foi coletada uma amostra composta de aproximadamente cinco quilogramas, a qual foi seca em estufa a 70 °C por 48 horas, para a remoção da umidade.

Depois de seca, a amostra foi peneirada em peneira com malha de 20 mesh (0,833 mm), para a remoção do material grosseiro. A porção passante foi moída utilizando um gral e pistilo, a fim de diminuir e uniformizar a granulometria do material.

3.2. Caracterização química e mineralógica das cinzas e zeólitas

3.2.1. Caracterização química das cinzas

As composições químicas das cinzas utilizadas foram adotadas como sendo as mesmas da determinada no Laboratório de Análises Inorgânicas do Departamento de Química da CIENTEC (DEQUIM), onde foram seguidos os procedimentos indicados nas normas da ASTM (ASTM D4326 – 94, 1996) (CIENTEC, 2006).

A relação Si/Al existente nas cinzas foi calculada levando-se em conta as frações correspondentes de SiO_2 e Al_2O_3 presentes, conforme determinação por fluorescência de raios-X.

3.2.2. Caracterização mineralógica das cinzas

As composições minerais das cinzas e das zeólitas sintéticas foram analisadas através da técnica de Difração de Raios-X, em um difratômetro marca Siemens D500 dotado de um monocromador de grafite com radiação Cu K- α . As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e com os padrões do IZA (International Zeolite Association) que contém padrões de difração para compostos inorgânicos.

3.3. Síntese de Zeólitas a partir da cinza do carvão

As zeólitas de cinzas de carvão foram sintetizadas seguindo a metodologia denominada de tratamento hidrotérmico, em presença de solução de NaOH, sob temperatura constante (conforme metodologias propostas por QUEROL *et al.*, 2001, UMANÃ, 2002, FERRET, 2004, IZIDORO, 2008.).

O objetivo inicial foi a síntese da zeólita do tipo LTA (Linde Tipo A), que possui uma relação Si/Al igual a um e dessa forma um maior número de sítios ativos, o que aumenta a eficiência de adsorção em relação à massa de zeólita, além da sua grande utilização em diversos processos industriais.

A síntese da zeólita do tipo LTA não foi concretizada uma vez que os resultados mineralógicos de difração de raios-X não confirmaram a formação desta zeólita, conforme pode ser visto nas figuras 10 e 11 que apresentam os difratogramas obtidos.

Diante do exposto acima, o trabalho foi redirecionado na tentativa de formação de outro tipo de zeólita, a Na-P1, que possui uma relação Si/Al da ordem de 1,67 (10:6), conforme pode ser observado através da sua fórmula simplificada ($\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].12\text{H}_2\text{O}$).

A figura 4 indica o fluxograma utilizado para a síntese da zeólita do tipo LTA e Na-P1, alterando apenas a quantidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$ entre elas, conforme apresenta a tabela 1. O procedimento de síntese foi feito a partir de duas soluções iniciais alcalinas (A e B) contendo o hidróxido de alumínio (aluminato de sódio) e as cinzas, respectivamente. A mistura destas duas soluções forma o gel de síntese que posteriormente é transferida para o reator de Teflon[®] onde ocorre a etapa de cristalização do material.

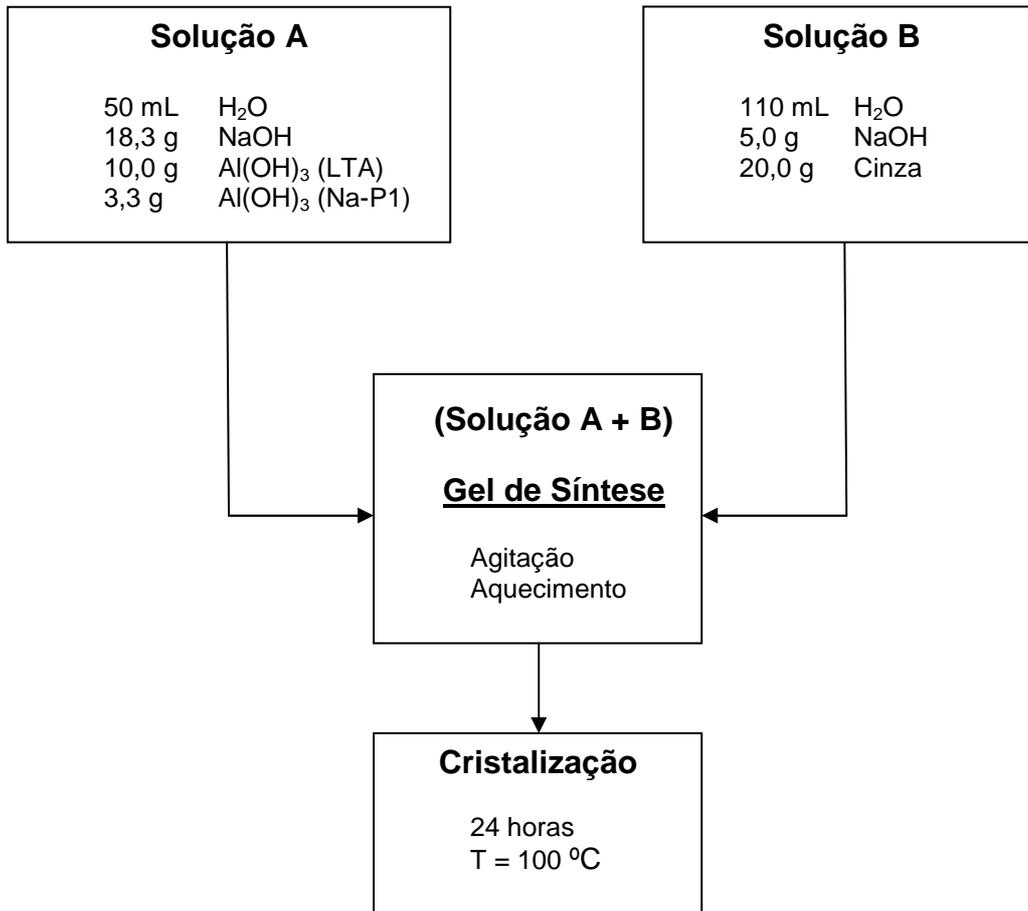


Figura 4 - Fluxograma da rota de síntese das zeólitas a partir das cinzas de carvão, pelo método de síntese hidrotérmica.

Foram utilizados dois reatores de Teflon[®] para a realização das bateladas, com um volume total de cerca de 250 mL cada.

A tabela 1 apresenta todos os parâmetros, relações e especificações utilizadas nas bateladas de síntese das zeólitas formadas (LTA e Na-P1), sendo que a única variável alterada entre os dois processos foi a relação Si/Al, que possui valores diferentes entre os dois tipos de zeólitas pesquisadas, sendo este o parâmetro principal a ser observado com relação ao direcionamento na formação do material desejado.

Tabela 1 - Relação dos parâmetros utilizados para a síntese das zeólitas LTA e Na-P1 neste estudo.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor utilizado</i>
Concentração NaOH*	3,5 mol L ⁻¹
Relação solução/cinzas*	8 mL g ⁻¹
Tempo cristalização*	24 horas
Temperatura de cristalização*	100 °C
Relação molar Si/Al (zeólita LTA)**	1,0 (96:96)
Relação molar Si/Al (zeólita Na-P1)**	1,67 (10:6)

* Relações conforme metodologias utilizadas por HENMI (1987), FERRET (2004) e IZIDORO (2008).

** As correções na relação Si/Al natural das cinzas foram feitas adicionando alumínio na forma de aluminato de sódio.

3.3.1. Síntese de Zeólita do tipo LTA

A síntese da zeólita tipo LTA foi realizada conforme o procedimento a seguir: Em um copo de Becker de 250 mL foi preparada uma solução, denominada de A, contendo 50 mL de água deionizada, onde foram adicionados cerca de 18,3 g de NaOH (hidróxido de sódio em micro esferas), sob agitação e aquecimento a 80° C. Depois de completamente dissolvido, foram adicionados cerca de 10,02 g de Al(OH)₃ à solução de NaOH, e mantida agitação por aproximadamente 15 minutos até a completa dissolução do hidróxido de alumínio, formando aluminato de sódio (NaAlO₂).

Em outro copo de Becker de 250 mL foi preparada outra solução denominada de B: 110 mL de água deionizada e cerca de 5,0 g de NaOH, sob agitação e aquecimento a 80° C. Depois de completamente dissolvido, foram adicionados cerca de 20 g de cinzas à solução de NaOH, e mantida a agitação por cerca de 15 minutos.

Após o tempo determinado, foi vertida a solução A em B que ficou sob agitação por mais 15 minutos.

A solução resultante foi transferida para uma autoclave de Teflon[®] que foi tampada e colocada em estufa aquecida a 100^o C durante 24 horas. Foram utilizadas duas autoclaves idênticas para a síntese.

O sólido obtido foi lavado com água deionizada até $\text{pH} \leq 9$, medido através de fita de indicação de pH da Merck. O sólido retido e lavado foi colocado em estufa por 12 horas.

3.3.2. Síntese de Zeólita do tipo Na-P1

A síntese da zeólita tipo Na-P1 foi realizada de maneira similar ao procedimento descrito anteriormente, alterando-se apenas a quantidade de hidróxido de alumínio para satisfazer a relação Si/Al desejada.

Para a síntese da zeólita Na-P1 a massa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi de cerca de 3,3 g para atender a estequiometria necessária para satisfazer a relação molar $\text{Si}/\text{Al} = 1,67$.

Todas as demais etapas e procedimentos utilizados na síntese da zeólita LTA foram repetidos no processo de síntese da zeólita Na-P1.

3.4. Teste de Capacidade de Troca Catiônica

Os testes de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foram realizados com as zeólitas sintetizadas do tipo Na-P1, utilizando-se uma solução preparada de cloreto de amônio.

Foram adicionados cerca de 0,25 g de zeólitas em 250 mL de solução de cloreto de amônio com concentração de 50 mg L^{-1} , sob agitação em temperatura ambiente (20 °C). Foram coletadas alíquotas de aproximadamente 5 mL nos tempos 1, 3, 5, 10, 20, 40 e 120 minutos. As alíquotas foram centrifugadas em centrífuga da marca Coleman, durante cerca de 2 minutos.

Após a centrifugação, o sobrenadante foi coletado e analisado quanto à concentração residual de nitrogênio amoniacal existente na amostra, utilizando-se os

kits de análise da marca NANOCOLOR[®], e leitura realizada em espectrofotômetro NOVA 400 da MERCK, com ajuste do comprimento de onda em 690 nm.

A calibração do equipamento foi feita com padrões quantitativos preparados a partir de cloreto de amônio sólido.

3.5. Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fluidizado

O teste de adsorção de amônio em reator de leito fluidizado foi realizado no laboratório de Química do Unilasalle (em escala de bancada), consistindo na passagem de uma solução contendo uma concentração de 50,68 mg L⁻¹ de íons amônio por uma coluna de vidro, em fluxo ascendente, e com recirculação externa através de uma bomba de diafragma com ajuste de vazão.

As figuras 5 e 6 apresentam respectivamente um esquema do sistema de leito fluidizado e uma vista do sistema montado e em operação, composto pelo reator e bombas de alimentação e recirculação.

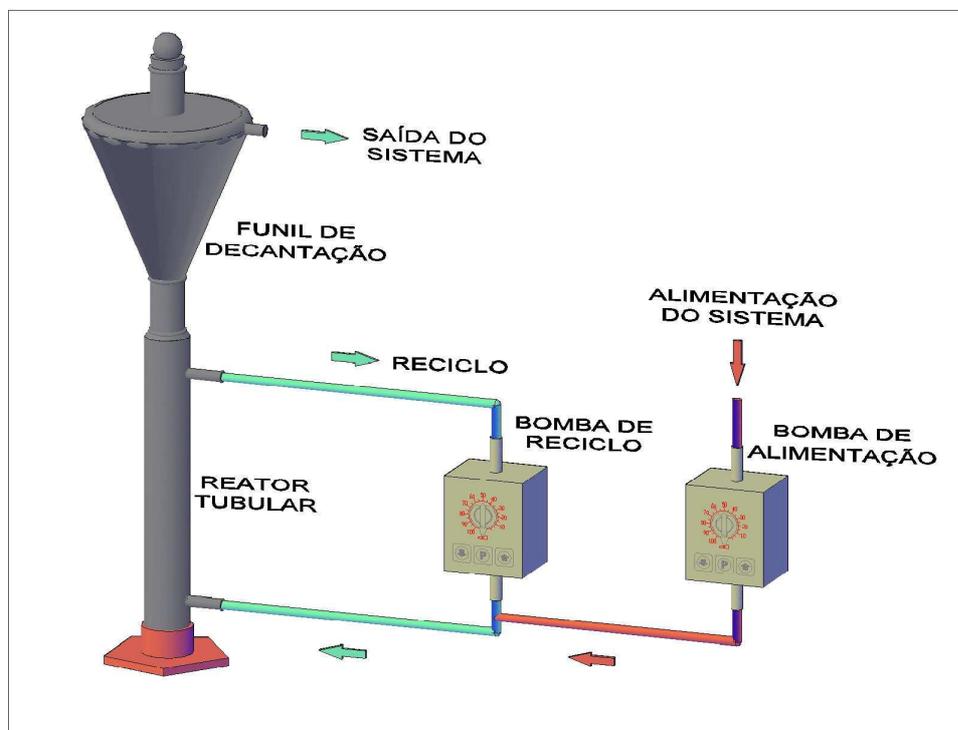


Figura 5 – Esquema do sistema de leito fluidizado montado.



Figura 6 - Vista do sistema de leito fluidizado montado e em operação. Reator, separador sólido-líquido e bombas de alimentação (branca) e reciclo (azul).

O reator tubular tem perfil cilíndrico com duas aberturas laterais, nas extremidades inferior e superior do cilindro, por onde foram feitas a alimentação da solução e a recirculação da suspensão, também com fluxo ascendente. A alimentação foi realizada por outra bomba, também de diafragma, com ajuste de vazão através de circuito eletrônico.

A figura 7 apresenta um detalhe do reator e do separador sólido líquido, feitos de vidro.



Figura 7 - Detalhe do reator e separador sólido-líquido.

Na extremidade superior do cilindro foi adaptado um recipiente cilindro-cônico, com saída lateral na parte superior. Esse recipiente atuou como separador sólido-líquido (decantador), através da sedimentação gravitacional das zeólitas, evitando assim a saída destas do sistema.

A figura 8 apresenta uma vista do decantador em operação, onde pode ser observada a presença de material sedimentado na parte inferior deste.



Figura 8 – Vista em detalhe do separador sólido-líquido (decantador).

A solução na corrente de saída do sistema foi amostrada em diferentes tempos em intervalos de aproximadamente uma hora até a exaustão do leito e as alíquotas foram centrifugadas, a fim de determinar a concentração de amônio presente.

O reator foi inicialmente cheio com a solução contendo o íon amônio, e depois foi introduzida a zeólita já com a bomba de recirculação em funcionamento, com uma vazão de aproximadamente 5 L h^{-1} . O sistema foi mantido sem alimentação durante 30 minutos, permanecendo apenas a recirculação para manter as zeólitas em suspensão dentro do reator.

Após 30 minutos, foi acoplado o decantador na parte superior do reator e foi ligada a bomba de alimentação do sistema, com uma vazão de alimentação de aproximadamente 1 L h^{-1} .

Foram colhidas alíquotas de saída do sistema em diferentes tempos. Estas alíquotas foram centrifugadas e o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro para verificar a concentração de íon amônio resultante.

Os valores médios obtido foram utilizados para a obtenção da curva de ruptura, onde a razão da concentração final na saída do sistema (C), pela concentração inicial (C_0) é plotada em função do volume de solução adentrada ao sistema (V).

A massa total de íon amônio adsorvido até o ponto de exaustão das zeólitas (M) é calculada pela área abaixo da curva formada pela relação entre as concentrações inicial e final (C_0-C) versus o volume tratado (V), conforme a equação 6 a seguir.

$$M = \int (C_0 - C) \cdot dV \quad (6)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}); C é a concentração da solução amostrada em determinado tempo/volume (mg L^{-1}) e M é a massa de íon amônio adsorvida (g) (ENGLERT, 2004).

Foi considerado como ponto de exaustão do leito o primeiro resultado obtido com valor superior a 0,95 para a razão das concentrações do íon amônio ($C/C_0 \geq 0,95$).

Tendo sido utilizado uma solução preparada de cloreto de amônio e um efluente tratado de um aterro industrial de resíduos sólidos (efluente final), que possui elevada concentração de nitrogênio amoniacal mesmo após o tratamento, a razão (M/m) entre a massa total de íon amônio adsorvido (M) e a massa de zeólita utilizada no sistema (m) foi utilizada como principal parâmetro de comparação entre as condições experimentais testadas.

Não foram testadas as condições de regeneração do leito, porém diversos estudos apontam esta possibilidade, resultando provavelmente, numa pequena perda de eficiência após cada regeneração.

3.6. Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fixo

Foi realizado o teste de adsorção de nitrogênio amoniacal de um efluente tratado proveniente de um aterro de resíduos sólidos industriais em um sistema de leito fixo, onde as zeólitas foram misturadas em uma certa quantidade de areia fina seca e peneirada, com relação aproximada zeólita/areia de 1:5 em peso. Foram utilizadas cerca de 5 g de zeólitas.

Esta mistura foi colocada no interior de uma coluna de vidro, entre duas camadas de aproximadamente 5 cm de areia. Sobre este tubo foi acoplado outro

recipiente onde foi adicionado o efluente contendo o nitrogênio amoniacal, com uma concentração inicial de $336,2 \text{ mg L}^{-1}$ de amônio.

Em uma saída na parte inferior do tubo foram coletadas alíquotas e essas foram analisadas com relação à concentração de nitrogênio amoniacal remanescente na amostra.

A figura 9 apresenta o esquema do sistema de leito fixo montado, com detalhe da montagem do leito em camadas.

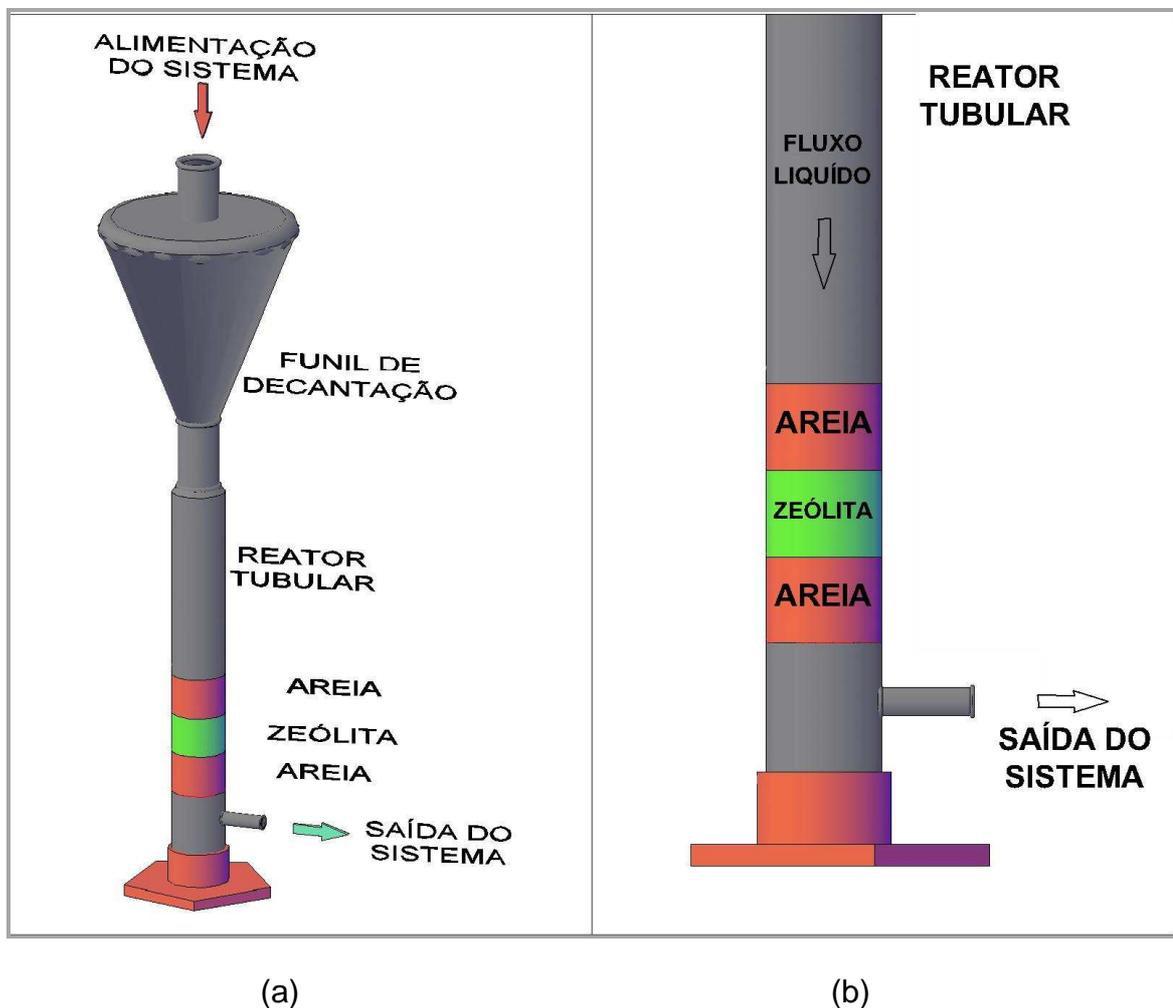


Figura 9 - (a) Esquema do sistema de leito fixo montado. Alimentação superior, reator com leito fixo e saída pela extremidade inferior. (b) Detalhe do reator com as camadas de areia e mistura areia/zeólita, formando o leito fixo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física e Química das Cinzas

Foram utilizados os dados de composição química das cinzas apresentados e analisados pela CIENTEC, no Laboratório de Solos do DEPGEO e no Laboratório de Análises Inorgânicas do DEQUIM, publicados no livro Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil (CIENTEC, 2006), os quais são encontradas nas tabelas 2 e 3. Todos os procedimentos adotados pela CIENTEC foram de acordo com as normas da ABNT.

A tabela 2 apresenta a distribuição granulométrica das cinzas de lagoa (cinzas pesadas).

Tabela 2 – Análises granulométricas das cinzas de lagoa (cinzas pesadas).

<i>Diâmetro dos Grãos</i>	<i>Composição (%)</i>
Argila	1
Silte	30
Areia fina	42
Areia média	20
Areia Grossa	7

Fonte: CIENTEC, 2006

O resultado da análise de massa específica das cinzas de lagoa (cinzas pesadas) apresentou o valor de 2280 kg m⁻³, o que representa um valor baixo se comparado com as massas específicas dos grãos dos solos em geral, e estão relacionados, basicamente, à presença de partículas ocas com gases inclusos no seu interior (CIENTEC, 2006). A tabela 3 apresenta a concentração dos principais constituintes nas cinzas de lagoa.

Tabela 3 - Concentração dos constituintes maiores das cinzas de lagoa (cinzas pesadas).

Constituintes maiores	Concentração (%)
SiO ₂	64,40
Al ₂ O ₃	22,00
Fe ₂ O ₃	7,10
TiO ₂	0,89
CaO	1,70
MgO	0,40
K ₂ O	1,15
Na ₂ O	0,14
C	0,33
S	0,12
Outros	1,77

Fonte: CIENTEC, 2006

A partir destes resultados de composição, foi calculada a relação molar Si/Al existente nas cinzas, que de acordo com a estequiometria, é de aproximadamente 2,49 ($\text{Si/Al} = 1,073 \cdot 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} / 4,313 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} = 2,49$).

A partir deste foram calculadas as concentrações necessárias de alumínio a serem adicionadas para satisfazerem a relação desejada.

4.2. Caracterização Mineralógica das Cinzas

A caracterização mineralógica das cinzas foi realizada em um difratômetro de Raios-X (Siemens D500), do Instituto de Física da UFRGS.

No difratograma obtido foi identificada a presença de quartzo (Q) e mulita (M), que são os principais constituintes das cinzas.

A figura 10 apresenta o difratograma obtido das cinzas analisadas, bem como a identificação de cada pico característico presente.

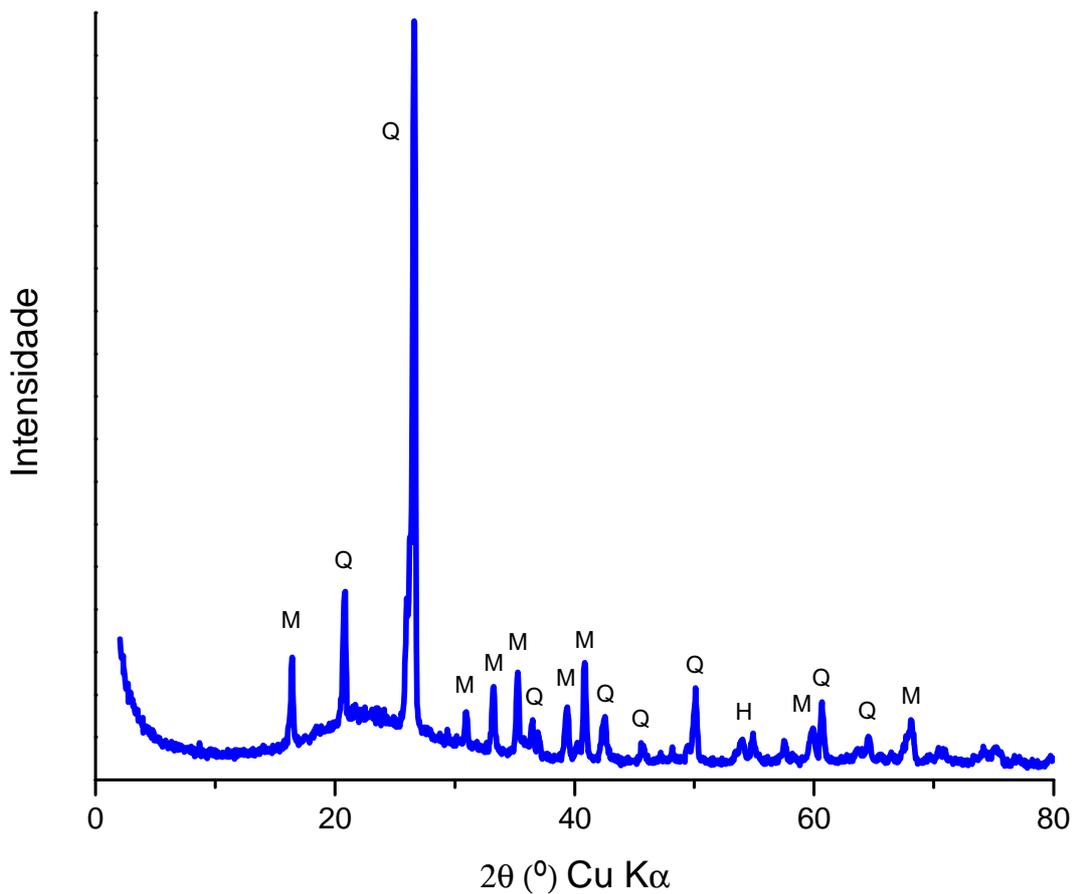


Figura 10 - Difratograma obtido por análise de DRX das cinzas utilizadas.

(H = hematita, M = mulita e Q = quartzo).

4.3. Síntese de zeólitas

Neste trabalho foi adotado o método de síntese hidrotérmica (hidrogel), conforme as condições e relações apresentadas na tabela 1. As cinzas utilizadas foram as cinzas de lagoa (cinzas pesadas), removidas por via úmida do processo de queima do carvão mineral.

A escolha por uma cinza do tipo pesada (enviada para bacias de decantação) para a realização dos testes foi no sentido de obter uma aplicabilidade para este tipo de material, que atualmente é muito abundante e praticamente não possui nenhum tipo de reaproveitamento ou utilização como matéria prima ou subproduto. Praticamente todos os demais estudos de síntese de zeólitas utilizam as cinzas leves (volantes)(PAPROCKI, 2009; IZIDORO, 2008; BRUNO, 2008; FERRET, 2004; DETONI, 2004; UMANÃ, 2002; MORENO, 2002; QUEROL, *et al.*, 2001), que são frações mais finas e que possuem um mercado disputadíssimo pelas empresas cimenteiras, pois se trata de um material agregante muito utilizado na fabricação de cimentos e correlatos.

Neste trabalho foram aplicadas as técnicas conhecidas de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, utilizando cinzas pesadas depositadas em lagoas de sedimentação, testando o material formado quanto a sua característica mineralógica (tipo de zeólita formada) bem como sua eficiência em termos de remoção de nitrogênio amoniacal de águas e efluentes.

4.3.1. Síntese de zeólitas do tipo LTA

As zeólitas do tipo LTA (Linde tipo A) possuem grande valor comercial, pois possuem uma grande quantidade de sítios ativos (relação Si/Al = 1). Em função disto, foi objetivo inicial deste trabalho o direcionamento do processo de zeolitação para obtenção da zeólita LTA. Para tanto, foram feitos os ajustes necessários na concentração de alumínio necessária para tal, através da adição deste na forma de aluminato de sódio.

O material sintetizado foi analisado em um difratômetro de raios-X, tendo como resultado os difratogramas apresentados na figura 11.

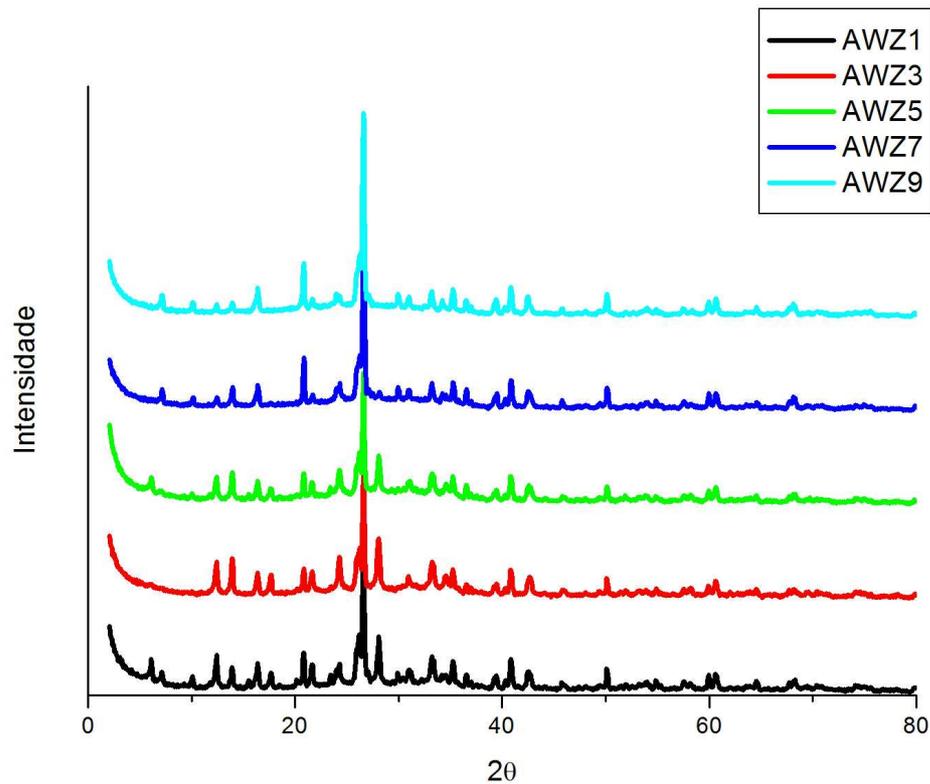


Figura 11 - Difratogramas obtidos por análise de DRX das amostras de zeólitas sintetizadas com formulação direcionada para obtenção de zeólita do tipo LTA.

As amostras de zeólitas sintetizadas foram nomeadas como AWZ, acrescidas do número correspondente a batelada realizada.

A formação da zeólita do tipo LTA não foi obtida no experimento, uma vez que os picos característicos do difratograma padrão da zeólita LTA não foram observados no material sintetizado.

A figura 12 demonstra este comparativo entre o difratograma padrão da zeólita LTA com o obtido do material sintetizado, onde os picos característicos da zeólita LTA (em vermelho) não coincidem com os picos apresentados no difratograma da amostra de zeólita analisada (em preto).

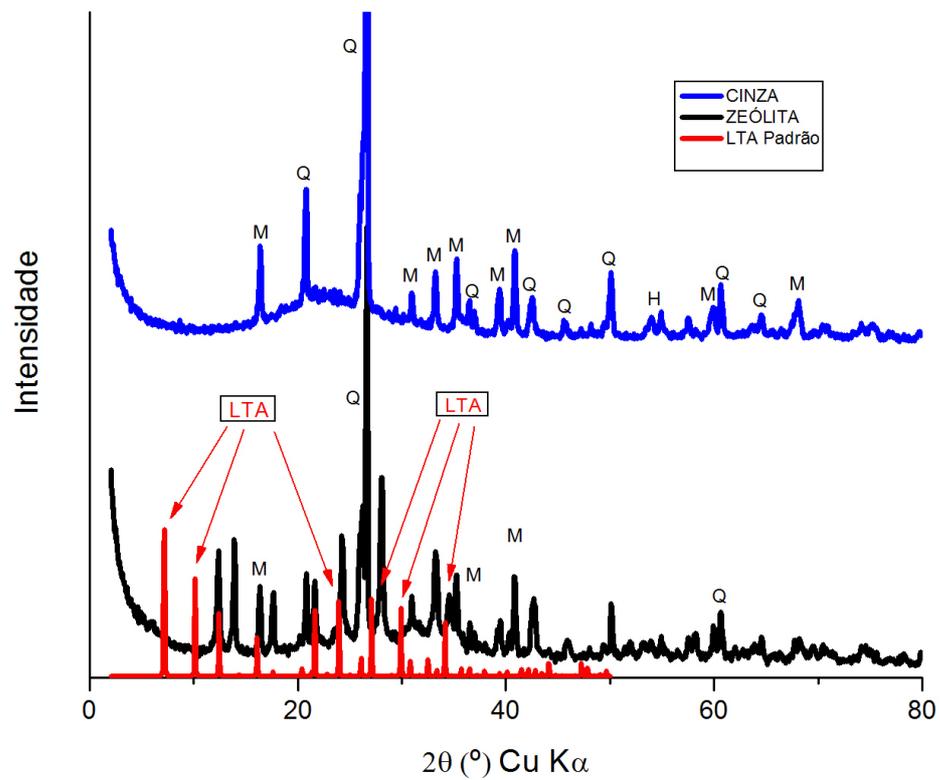


Figura 12 – Comparativo entre difratograma da amostra de zeólita do tipo LTA sintetizada neste trabalho e o seu padrão puro.

(H = hematita, M = mulita e Q = quartzo).

Sendo assim, diante da não efetivação da formação do material desejado, foi alterado o procedimento de síntese, objetivando a formação da zeólita Na-P1, que também possui grande utilização comercial, porém uma quantidade de sítios ativos um pouco inferiores a da zeólita LTA.

4.3.2. Síntese de zeólitas do tipo Na-P1

A zeólitas do tipo Na-P1 são também conhecidas e classificadas de acordo com a nomenclatura internacional definida pela IZA (*International Zeolite Association*) como sendo do tipo Gismondina (GIS)(www.iza-online.org).

Conforme demonstra sua fórmula estrutural básica ($\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), a relação entre o número de átomos de silício e alumínio (Si/Al), é de aproximadamente 10:6, ou seja, aproximadamente 1,67.

Com isto, o procedimento de síntese foi alterado a fim de proporcionar a relação adequada entre estes minerais, sendo adicionada a quantidade faltante de alumínio para satisfazer a relação desejada.

Pelas relações estequiométricas baseadas na composição mineral das cinzas utilizadas, foi necessário a adição de cerca de 57,1 mg de alumínio por grama de cinzas.

A zeólita sintetizada foi analisada em um difratômetro de raios-X e os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com os padrões existentes.

A figura 13 apresenta o comparativo entre o difratograma padrão da zeólita Na-P1 (em vermelho) com o difratograma obtido da amostra de zeólita sintetizada (em preto).

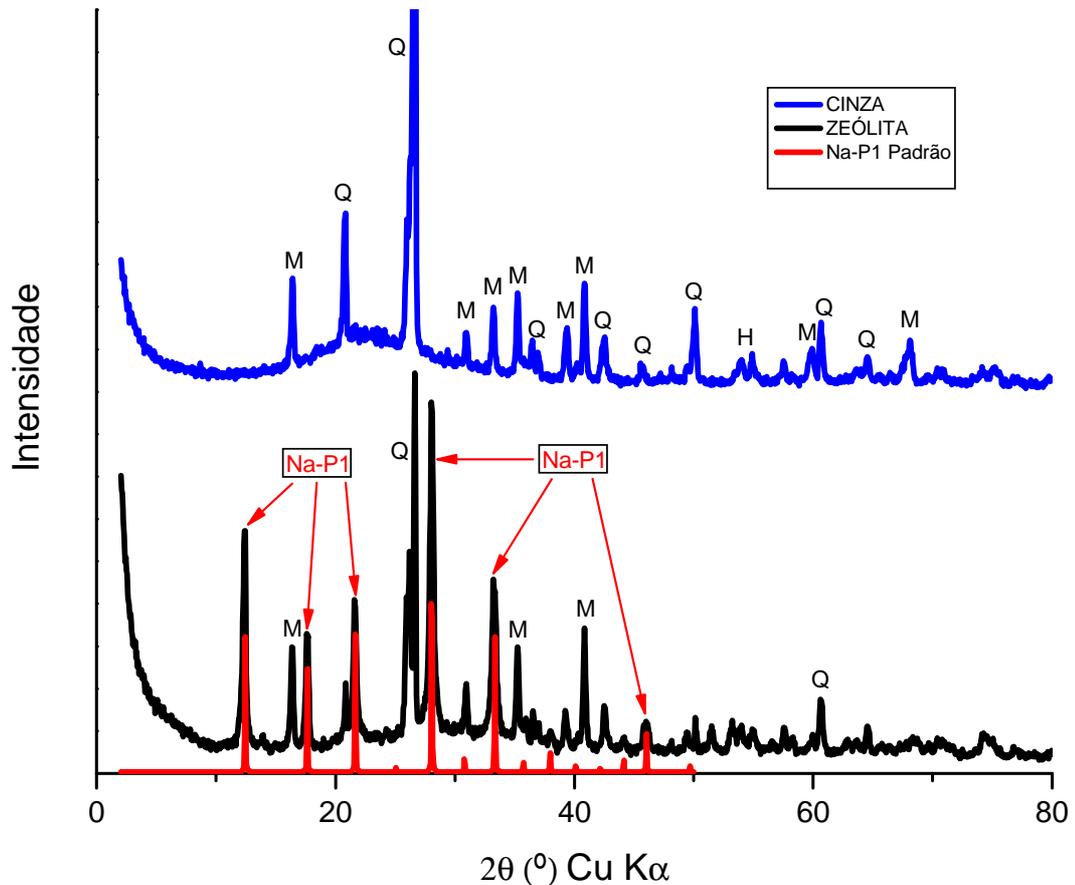


Figura 13 – Comparativo entre difratogramas da amostra de cinza, amostra de zeólita do tipo Na-P1 sintetizada neste trabalho e o seu padrão puro.

(H=hematita, M = mulita e Q=quartzo)

Conforme pode ser observado na figura 13, a formação da zeólita do tipo Na-P1 foi confirmada através do surgimento de picos característicos deste tipo de material, que coincidem com os picos existentes no padrão do material puro. Também é possível verificar que estes picos não existiam no difratograma das cinzas, o que caracteriza a formação do material durante o processo de síntese.

Foram realizadas cerca de 30 bateladas de síntese da zeólita Na-P1, porém apenas as doze primeiras foram analisadas em difratômetro a fim de comprovar a formação do mineral, conforme a figura 14.

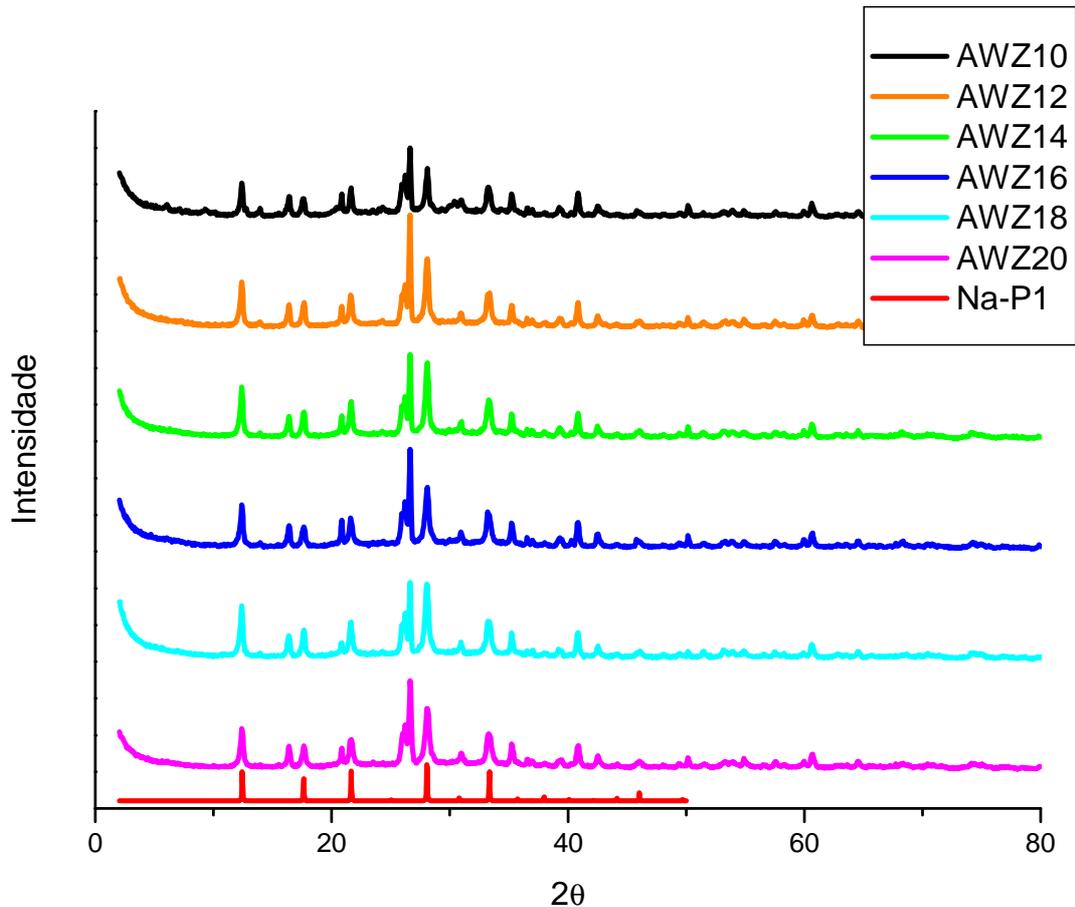


Figura 14 – Difratoogramas obtidos por análise de DRX das amostras de zeólitas sintetizadas. Formulação direcionada para obtenção de zeólita do tipo Na-P1.

Devido à boa qualidade dos resultados obtidos pelo teste de difração de raios-X, onde a formação do tipo de zeólita pretendida (Na-P1) ficou bastante evidenciado através dos picos formados em comparação ao padrão do material puro, não se fizeram necessários novos ensaios com técnicas e métodos diferentes de identificação das zeólitas (infravermelho, microscopia eletrônica, etc.).

Conforme os estudos realizados por Paprocki (2009), o filtrado obtido com a lavagem do material zeolítico após a síntese é rico em hidróxido de sódio, juntamente com outros extratos minerais provenientes das cinzas, como alumínio e silício, dentre outros.

Este filtrado não foi analisado quanto a sua composição, mas trata-se de material com características favoráveis ao reaproveitamento como solução alcalina

para realização de novas sínteses, desde que sejam feitas as correções de concentrações necessárias. É pertinente a realização de estudos adicionais com este tipo de material, para se avaliar a real possibilidade de reaproveitamento desta solução, seja para a realização de novo processo de síntese de zeólita ou ainda em algum outro processo existente.

O filtrado foi armazenado em frascos de plástico e enviado para a central de resíduos do Unilasalle.

4.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

O teste de Capacidade de Troca Catiônica foi realizado com uma solução preparada a partir de cloreto de amônio e o procedimento foi realizado conforme a descrito no item 3.5.

O valor da capacidade de troca catiônica obtido, expresso em número de equivalentes (meq g^{-1}), foi calculado de acordo com o número de equivalente-grama do cátion amônio adsorvido ($18 \text{ mg NH}_4^+ \text{ meq}^{-1}$), já que este é o principal íon participante da reação de troca iônica (DEMIR, *et al*, 2002).

De acordo com Umanã (2002), a zeólita Na-P1 possui grande interesse do ponto de vista comercial em termos de retenção de amônio em função de atingir valores de CTC entre 20 e 37 $\text{mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ em poucos minutos de contato.

As cinzas de lagoa apresentam uma capacidade de troca catiônica inferior a $0,05 \text{ meq g}^{-1}$ (cerca de $0,3 \text{ mg g}^{-1}$ - CIENTEC, 2006), o que é muito inferior ao valor obtido após a transformação de síntese desta em zeólita.

A figura 15 apresenta a cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal quando utilizada uma solução preparada de cloreto de amônio com concentração inicial de $50,68 \text{ mg L}^{-1}$.

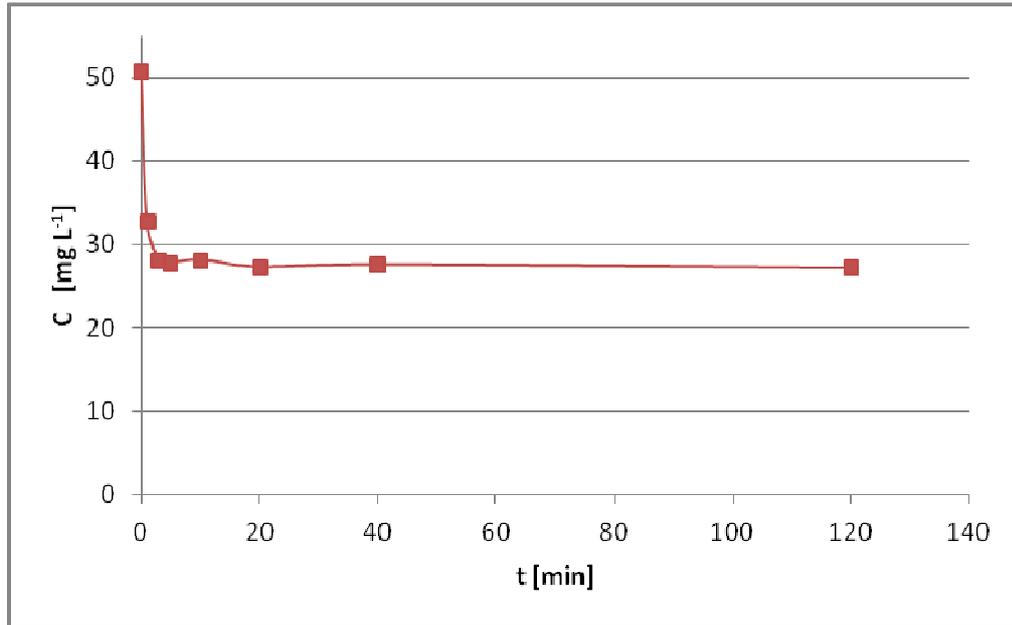


Figura 15 – Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal na zeólita sintetizada, utilizando uma solução preparada de cloreto de amônio.

(C = Concentração de amônio na solução [mg L⁻¹] e t = tempo [minutos]).

Conforme pode ser observado na figura 15, o equilíbrio químico é atingido rapidamente (em aproximadamente 5 minutos), resultando numa alta cinética do processo de adsorção, nas condições estudadas. De acordo com Umanã (2002), o tempo máximo de adsorção da zeólita Na-P1 é de aproximadamente 10 minutos.

O resultado obtido foi interpretado utilizando-se a equação 4, resultando em um valor de CTC de 23,10 mg g⁻¹ (1,3 meq g⁻¹) para adsorção do íon amônio, conforme demonstrado na figura 15.

O valor de CTC ficou similar aos encontrados em trabalhos semelhantes, utilizando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão, zeólitas naturais e outros materiais comumente utilizados em sistemas de troca iônica de águas e efluentes (KLIEVE e SEMMENS, 1980; METCALF e EDDY, 2003).

Na tabela 3 podem ser visualizados alguns dos valores encontrados referentes à adsorção de íon amônio em experimentos convencionais utilizando cinzas leves de carvão.

Tabela 4 – Comparação entre os valores de CTC reportados na literatura e os obtidos neste estudo.

Zeólita Na-P1	CTC	CTC
Literatura	[mg NH₄⁺ g⁻¹]	[meq NH₄⁺ g⁻¹]
Amrhein <i>et al.</i> , 1996	54,0	3,0
Kim <i>et al.</i> , 1997	39,6	2,2
Hollman <i>et al.</i> , 1999	36 – 45	2,0 – 2,5
Moreno <i>et al.</i> , 2001	36 – 48,6	2,0 – 2,7
Querol <i>et al.</i> , 2001	28,8 – 46,8	1,6 – 2,6
Umanã, 2002	22,5 – 27,4	1,2 – 1,5
Zeng <i>et al.</i> , 2002	36 – 37,8	2,0 – 2,1
Inada <i>et al.</i> , 2005	54	3,0
Ryu <i>et al.</i> , 2006	39,6	2,2
Wu <i>et al.</i> , 2008	34,2	1,9
Juan <i>et al.</i> , 2009	23,4	1,3
Paprocki, 2009	34,2 – 70,2	1,9 – 3,9
Neste estudo	23,1	1,3

Os valores obtidos neste estudo se assemelham muito aos menores valores encontrados nos diversos estudos da literatura, conforme apresentado na tabela 3.

Contudo, praticamente todos os trabalhos publicados e consultados (tabela 3) são referentes a utilização de cinzas volantes, ou seja, cinzas leves. Estas cinzas possuem uma quantidade maior de aluminossilicatos em fase amorfa, que durante o processo de síntese, se cristalizam formando a estrutura zeolítica, aumentando o

rendimento do processo de conversão, e conseqüentemente os valores de troca catiônica por unidade de massa de cinzas utilizadas.

A utilização de cinzas pesadas para testes de síntese de zeólitas não foi encontrada na literatura, devido a grande quantidade de material cristalino existente (quartzo e mulita), o que diminui a eficiência do processo de síntese. Mesmo assim, pode-se afirmar que os valores encontrados de CTC com as zeólitas formadas a partir das cinzas pesadas, possuem valores aceitáveis quando comparados com os valores resultantes da utilização de cinzas leves.

4.5. Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fluidizado

Os testes de adsorção de íon amônio em reator de leito fluidizado foram realizados conforme a descrição do item 3.6, e foram avaliados com:

- a) Solução preparada de cloreto de amônio com concentração inicial de 50,68 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal;
- b) Efluente tratado proveniente de um aterro de resíduos industriais com concentração inicial de 196,62 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal.

A figura 16 apresenta a curva de ruptura obtida para o teste de utilização da zeólita do tipo Na-P1 sintetizada, em solução preparada de cloreto de amônio.

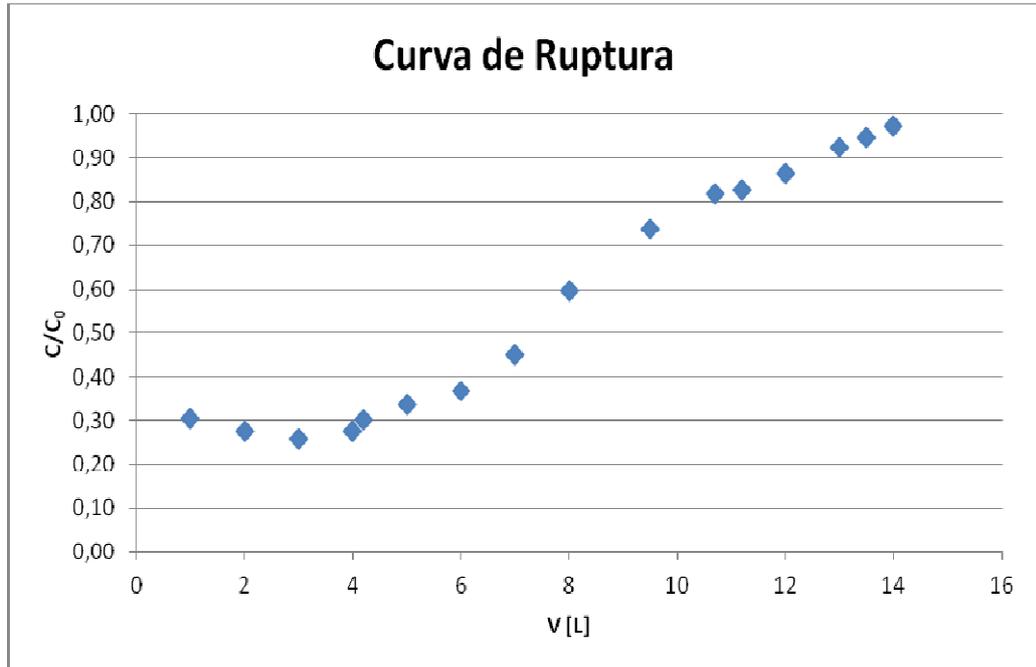


Figura 16 – Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste da zeólita do tipo Na-P1 utilizando uma solução preparada de cloreto de amônio em sistema de leito fluidizado.

(C_0 = Concentração de amônio na solução inicial [mg L^{-1}]; C = Concentração de amônio na alíquota amostrada [mg L^{-1}] e V = volume [L]).

O acompanhamento do processo de adsorção foi realizado através da razão entre a concentração do íon amônio existente nas alíquotas amostradas após a passagem de diferentes volumes pelo sistema (conforme pontos indicados no gráfico apresentado na figura 16), com a concentração inicial deste na solução de alimentação do sistema (C/C_0). Quando esta razão passa a ter valores próximos de 1,0 significa que o processo de adsorção está chegando ao fim, ou seja, está ocorrendo a saturação do leito.

Conforme Englert (2004), o limite de adsorção do sistema é identificado quando este atinge uma eficiência de adsorção igual ou menor que 5% em termos de remoção de nitrogênio amoniacal, ou seja, a razão entre as concentrações nas correntes de entrada e saída do sistema é igual ou superior a 95% ($C/C_0 \geq 0,95$).

Conforme pode ser observado na figura 16, a exaustão do leito de zeólitas ocorreu para a solução de cloreto de amônio após a passagem de 13,5 litros da

solução ($C/C_0 \geq 0,95$). A concentração de cloreto de amônio na solução utilizada na alimentação do sistema foi de 50,68 mg L⁻¹.

Conforme a interpretação da equação 6, pode-se verificar que é possível calcular a quantidade de material adsorvido no sistema a partir da relação gráfica entre a diferença das concentrações inicial e final obtida em cada amostra retirada do sistema ($C_0 - C$), relacionada ao volume aplicado nesse (V). A soma da área formada abaixo do gráfico montado com os dados obtidos resulta na quantidade de material adsorvido no sistema, em massa (M) (ENGLERT, 2004).

$$M = \int (C_0 - C) \cdot dV \quad (7)$$

A figura 17 apresenta o gráfico elaborado a partir da diferença entre a concentração inicial e de equilíbrio em função do volume de solução aplicada ao reator. A área obtida abaixo da curva formada representa a massa de íon amônio adsorvido.

A razão entre a massa total de íon amônio adsorvido e a massa de zeólita utilizada no teste (M/m), indica a capacidade de troca catiônica da zeólita para as condições do teste realizado (leito fluidizado/expandido), onde o valor obtido foi de cerca de 23,31 mg g⁻¹. A área abaixo da curva do gráfico foi obtida pelo método dos trapézios.

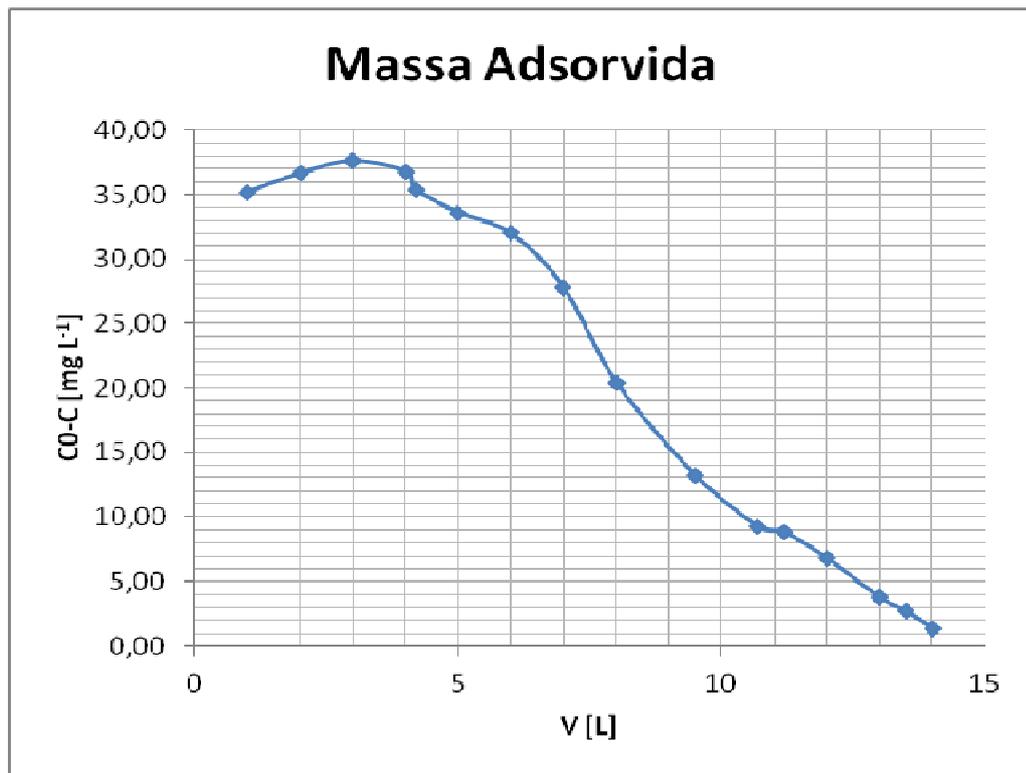


Figura 17 - Massa adsorvida de nitrogênio amoniacal no teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando uma solução preparada de cloreto de amônio em sistema de leito fluidizado

(C_0 = Concentração de amônio na solução inicial [mg L^{-1}]; C = Concentração de amônio na alíquota amostrada [mg L^{-1}] e V = volume [L]).

O valor calculado para a condição de utilização em leito fluidizado é muito parecido com o valor de CTC obtido no processo em batelada, que foi de $23,10 \text{ mg g}^{-1}$ (item 4.4).

Além da solução preparada de cloreto de amônio, foi utilizado um efluente tratado, proveniente de um Aterro de Resíduos Sólidos Industriais Perigosos - ARIP, que possui uma grande concentração de nitrogênio amoniacal.

A figura 18 apresenta a curva de ruptura obtida no teste realizado com o efluente tratado proveniente do aterro com a zeólita do tipo Na-P1 sintetizada.

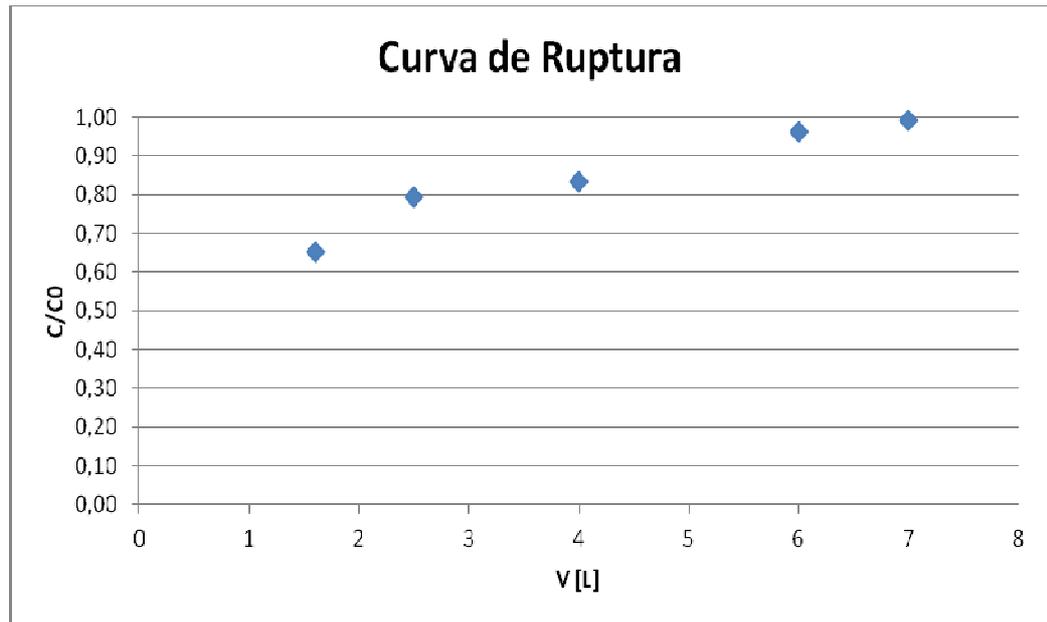


Figura 18 – Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fluidizado.

(C_0 = Concentração de amônio na solução inicial [mg L^{-1}]; C = Concentração de amônio na alíquota amostrada [mg L^{-1}] e V = volume [L]).

O critério utilizado para determinar a exaustão do leito foi o mesmo aplicado com a solução de cloreto de amônio, ou seja, quando a eficiência de adsorção fosse igual ou menor do que 5% ($C/C_0 \geq 0,95$) (ENGLERT, 2004). Como pode ser observado na figura acima, a exaustão do leito de zeólitas ocorre para o efluente tratado após a alimentação de 6,0 litros de efluente ao sistema ($C/C_0 = 0,96$). A concentração de nitrogênio amoniacal inicial presente no efluente era de $196,62 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com Hwang e Lu (1995) as curvas de ruptura obtidas de processos de troca iônica em sistemas de leito fluidizado são mais suaves das que as apresentadas em sistemas de leito fixo, ocasionando uma ruptura do sistema em volumes (ou tempos) maiores de operação.

Aplicando-se a equação 6, onde a soma das áreas criadas abaixo do gráfico formado entre a diferença das concentrações de amônio na corrente de entrada e saída do sistema ($C_0 - C$) em cada intervalo volumétrico de amostragem (V), é a massa total adsorvida de íon amônio. A razão entre a massa total adsorvida e a

massa de zeólita utilizada no teste, resulta na capacidade de troca catiônica do sistema, que neste estudo foi de $20,43 \text{ mg g}^{-1}$.

A figura 19 apresenta a curva obtida pela diferença das concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do sistema em relação ao volume aplicado a este, cuja área formada abaixo do gráfico indica a massa total adsorvida no sistema.

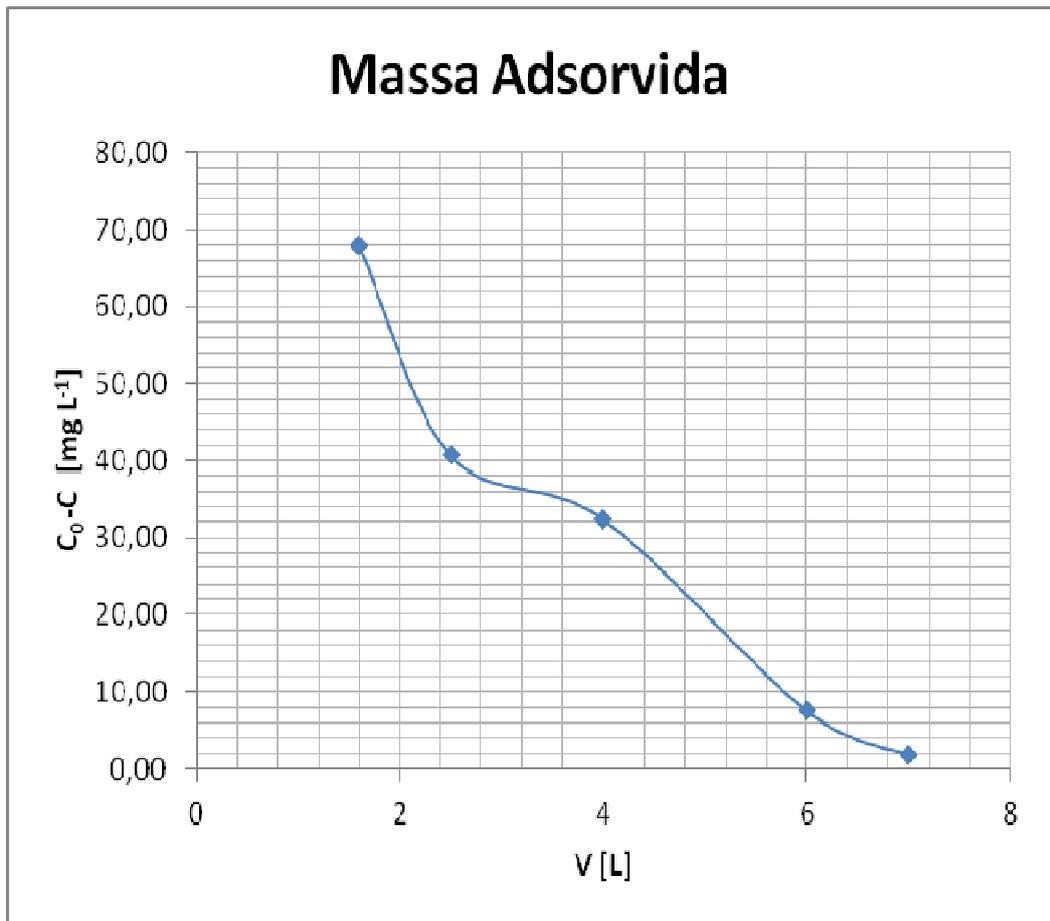


Figura 19 – Massa adsorvida de nitrogênio amoniacal no teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fluidizado.

(C_0 = Concentração de amônio na solução inicial [mg L^{-1}]; C = Concentração de amônio na alíquota amostrada [mg L^{-1}] e V = volume [L]).

O fato de ter apresentado um valor um pouco menor do que o teste realizado com a solução preparada de cloreto de amônio é plenamente aceitável tendo em vista a alta probabilidade de existência de uma variada quantidade de outros cátions no efluente que acabam sendo adsorvidos no lugar dos íons de amônio.

Até mesmo uma alta concentração de íons Na^+ presente no efluente pode resultar numa diminuição da capacidade de troca iônica da zeólita (UMANÃ, 2002).

Além disso, pode ser observado que devido a concentração elevada de íons amônio presentes no efluente, a exaustão do leito ocorreu rapidamente (cerca de 6 litros) e as concentrações iniciais obtidas nas primeiras alíquotas amostradas, apresentaram uma redução apenas de cerca de 35% na concentração de amônio, enquanto que no teste onde foi utilizada a solução preparada de cloreto de amônio a redução inicial foi da ordem de 70%.

Isto pode ser explicado devido à existência de um estado de equilíbrio entre a concentração dos íons presentes na solução e os adsorvidos pelas zeólitas. Isto pode ser observado também devido ao fato de não se obter uma concentração próxima de zero para as primeiras alíquotas amostradas do processo, mesmo quando utilizado uma solução preparada de cloreto de amônio, com concentração baixa (KOLOUSEK *et al*, 1993; UMANÃ, 2002).

Este equilíbrio pode ser utilizado favoravelmente para a realização da regeneração das zeólitas já utilizadas, através da passagem de uma solução salina saturada (NaCl) em contato com a zeólita, forçando assim a dessorção dos íons amônio adsorvidos, sendo estes substituídos pelo sódio nos sítios ativos da zeólita. Estudos realizados apresentam que cada regeneração de uma zeólita resulta na perda de cerca de 10 a 30% de sua eficiência (ENGLERT, 2004; FERRET, 2004).

O material zeolítico permaneceu totalmente fluidizado no interior do reator, através da regulação de vazão da bomba de recirculação, inclusive circulando pelo interior desta.

O separador sólido-líquido (decantador) mostrou-se bastante eficiente na retenção dos sólidos fluidizados no interior do reator, operando a uma vazão média de alimentação de $1,0 \text{ L h}^{-1}$. No entanto, foi observada a ocorrência de arraste de uma pequena quantidade de material sólido, constituído de partículas muito finas, juntamente com o líquido na corrente de saída do sistema, resultando na necessidade de centrifugação das alíquotas extraídas para a análise da concentração de amônia.

Embora tenha ocorrido este arraste a quantidade de material eliminado não foi significativo a ponto de causar alterações nas relações estequiométricas do processo de adsorção.

4.6. Teste de Adsorção de amônio em reator de leito fixo

O teste realizado em reator de leito fixo não apresentou resultado satisfatório, em comparação aos valores de adsorção obtidos no sistema de leito fluidizado. Os valores de adsorção de nitrogênio amoniacal foram da ordem de 8 mg g^{-1} , e a exaustão do leito foi rapidamente alcançada (aproximadamente após a passagem de 0,5 L de efluente).

A figura 20 apresenta o esquema do sistema de leito fixo montado e operando e um detalhe das camadas do leito formado.



(a)

(b)

Figura 20 - (a) Esquema do sistema de adsorção de nitrogênio amoniacal em leito fixo; (b) detalhe do leito formado, montado entre duas camadas de areia.

Devido às dificuldades de operação de colunas de leito fixo onde o empacotamento do material sólido além de dificultar a passagem do líquido ainda cria caminhos preferenciais através deste, o contato entre sólido e líquido fica prejudicado.

Esta pode ser a explicação para o resultado obtido neste experimento, pois as zeólitas formadas apresentaram características de boa sedimentação e compactação do leito (empacotamento).

Além disso, o processo apresentou-se bastante lento e demorado, onde foram necessárias aproximadamente 3 horas para que passassem pelo leito cerca de 500 mL de efluente, o que evidencia a possibilidade de compactação do leito.

De acordo com os resultados obtidos, o teste de aplicação das zeólitas do tipo Na-P1 sintetizadas em um reator de leito fixo não apresentou viabilidade em sua aplicação, devido a baixa capacidade de vazão e rápida ruptura do sistema.

A figura 21 apresenta a curva de ruptura obtida no teste de adsorção de nitrogênio amoniacal utilizando a zeólita do tipo Na-P1 em um reator de leito fixo.

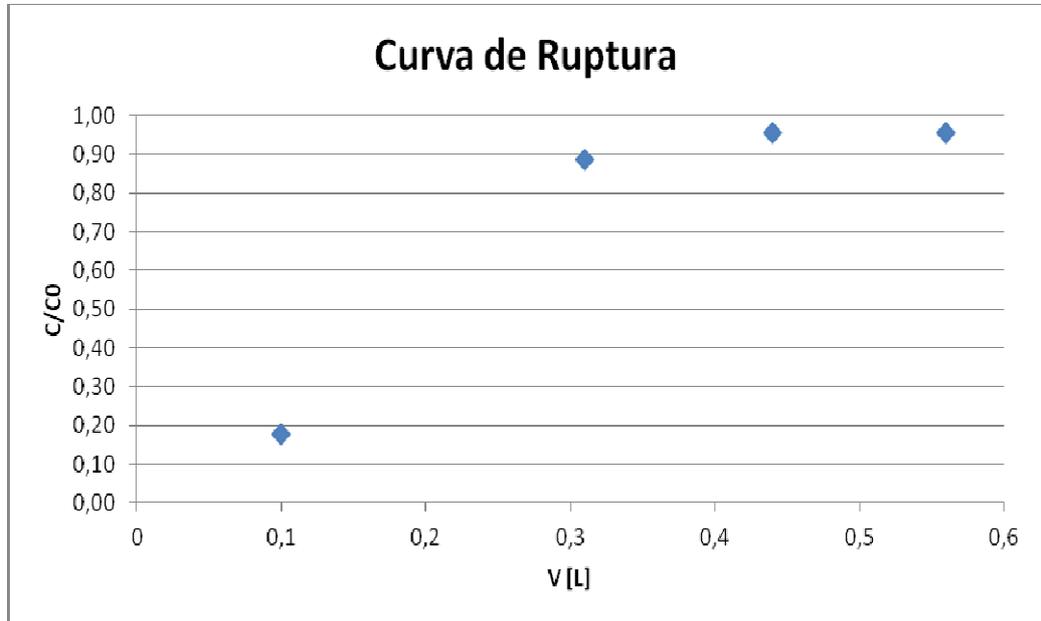


Figura 21 - Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fixo.

(C_0 = Concentração de amônio na solução inicial [mg L^{-1}]; C = Concentração de amônio na alíquota amostrada [mg L^{-1}] e V = volume [L]).

A figura 22 apresenta a curva obtida pela diferença das concentrações de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do sistema em relação ao volume aplicado a este, cuja área formada abaixo do gráfico indica a massa total adsorvida no sistema (8 mg g^{-1}).

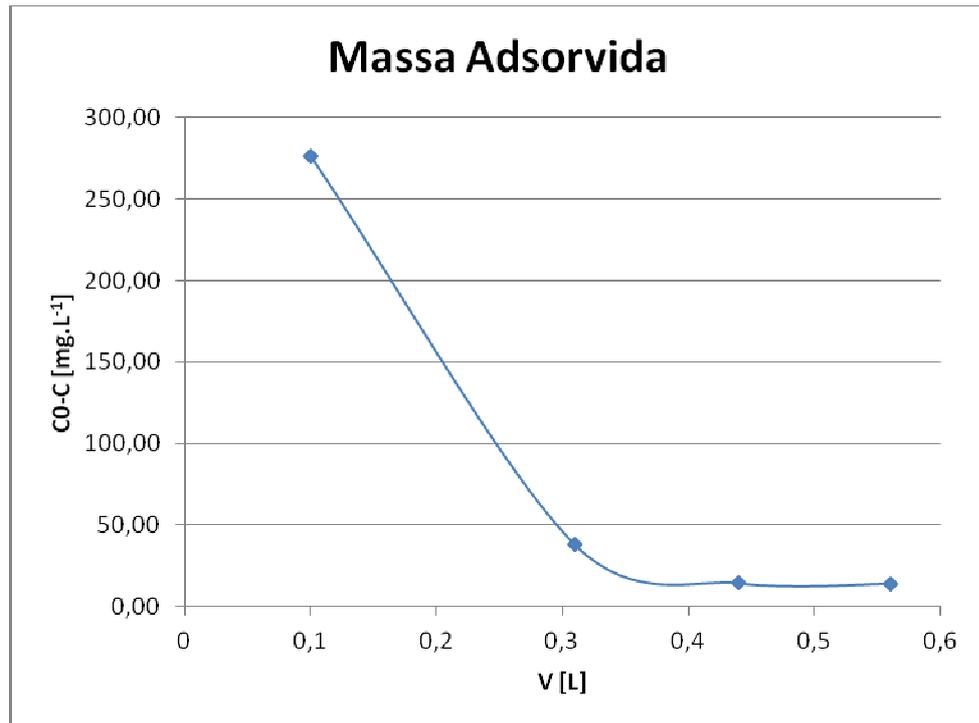


Figura 22 – Massa adsorvida de nitrogênio amoniacal no teste da zeólita do tipo Na-P1, utilizando efluente tratado de um aterro de resíduos industriais em sistema de leito fixo.

(C_0 = Concentração de amônio na solução inicial [mg L⁻¹]; C = Concentração de amônio na alíquota amostrada [mg L⁻¹] e V = volume [L]).

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, ficou evidenciado que as cinzas pesadas utilizadas neste trabalho apresentaram resultado positivo quanto ao processo de síntese hidrotérmica em meio alcalino, apresentando a formação da zeólita do tipo Na-P1, conforme os resultados da caracterização morfológica (DRX), bem como os testes de CTC realizados. O processo escolhido para síntese foi em meio reacional de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, relação solução cinzas de 8 mL g^{-1} e temperatura de 100°C durante 24 horas. Foram feitas as correções necessárias na relação Si/Al a fim de formar a zeólita pretendida.

Mesmo com a correção na relação Si/Al a fim de se obter zeólita do tipo LTA, esta não foi confirmada utilizando-se este tipo de cinzas, conforme ficou evidenciado através da análise de DRX do material resultante do processo de síntese.

Apesar de não se ter disponível dados de bibliografia com síntese a partir de cinzas pesadas, os resultados obtidos neste trabalho podem ser considerados satisfatórios, uma vez que a maior proporção de material cristalino (quartzo e mulita) presente nas cinzas pesadas, diminui consideravelmente a eficiência do processo de síntese.

A capacidade de troca catiônica da zeólita sintetizada foi determinada em cerca de $23,10 \text{ mg g}^{-1}$ ($1,3 \text{ meq g}^{-1}$), resultando numa cinética bastante rápida, uma vez que em aproximadamente 5 minutos de contato o sistema entrou em equilíbrio, permanecendo praticamente inalterado até o fim do teste (120 minutos).

O teste realizado em leito fluidizado apresentou valores de adsorção bastante satisfatórios em comparação com a CTC, resultando no valor de $23,31 \text{ mg g}^{-1}$ quando utilizado com uma solução preparada a partir de cloreto de amônio. Quando utilizado o efluente tratado, o valor diminuiu um pouco, resultando em $20,43 \text{ mg g}^{-1}$, o que é plenamente compreendido em função de estar sendo utilizado um efluente, que mesmo já tendo sido tratado previamente, possui outros contaminantes e cátions que poderão interagir com as zeólitas, representando uma aparente diminuição na eficiência em função da não adsorção dos íons amônio.

Nos testes com leito fluidizado foi observado que uma pequena quantidade de material particulado, de granulometria muito fina, foi arrastado pela corrente líquida

de saída do sistema. Este material não chegou a prejudicar o teste em função de sua massa não ser relevante no sentido de composição do sistema.

Quando utilizado o efluente tratado, foi verificada a rápida exaustão do leito de zeólitas em função da grande quantidade de nitrogênio amoniacal presente no efluente (cerca de 200 mg g^{-1}), porém a capacidade de adsorção da zeólita por unidade de massa foi semelhante a determinada no teste utilizando a solução preparada de cloreto de amônio, demonstrando assim a perfeita aplicabilidade da zeólita independente do tipo e concentração da solução utilizada.

Os resultados dos testes em sistema de leito fixo não foram satisfatórios uma vez que a adsorção de nitrogênio amoniacal foi pequena (cerca de 8 mg g^{-1}) e o tempo de percolação foi bastante elevado (aproximadamente 6 horas por litro). Além disso, acredita-se que houve a ocorrência de caminhos preferências no leito, pois a ruptura deste ocorreu após a passagem de apenas cerca de 500 mL.

Não foram testadas as possibilidades de regeneração das zeólitas através da utilização de solução saturada de cloreto de sódio. Existem estudos que apontam tal viabilidade, porém diminuindo a eficiência de adsorção da zeólita a cada regeneração praticada. Estes dados poderão ser mais bem avaliados mediante a realização de testes específicos com as zeólitas sintetizadas.

Ainda resta um vasto campo de pesquisa referente a continuidade deste trabalho, onde novas técnicas de síntese e aplicação devem ser estudadas, a fim de viabilizar o processo de transformação das cinzas de carvão em zeólitas em larga escala, além de uma pesquisa mais apurada e detalhada com relação aos resíduos gerados no processo de síntese, como a solução alcalina utilizada, bem como as próprias zeólitas após o completo uso.

Também deve ser dada continuidade a caracterização das zeólitas sintetizadas através de métodos não utilizados neste trabalho, tais como microscopia de varredura eletrônica (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e o estudo da cinética de adsorção.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C. *et al.* Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **Journal Environm. Qual.**, v. 9, 1980.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Prog. Energy Combust. Science**, v. 36, 2010.

AMRHEIN, C., *et al.* Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environmental Science & Technology**, v. 30, 1996.

ANDRADE, J. C. R. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de milho.** 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

ANTONIC, T. *et al.* **Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions:** Part 1: Kinetics of the dissolution. Part 2: Mechanism of the dissolution. *Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions*, 1993.

ANTONIC, T., *et al.* **Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions.** Part 3: Influence of the temperature on the dissolution process. *Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions*, 1994.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Coletânea normas de resíduos sólidos** – NBR 10004, NBR 10005, NBR 10006 e NBR 10007. Rio de Janeiro, 2004.

BP Statistical Review of World Energy. Disponível em:
<<http://www.bp.com/worldenergy>>. Acesso em: 29 jul. 2010.

BARRER, R. M. **Hidrothermal chemistry of zeolites**. London: Academic Press, 1982.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº357 de 17 de março de 2005**. Brasil, 2005.

MMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº430 de 13 de maio de 2011**. Brasil, 2011.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. Dissertação (Mestrado). São Paulo: IPEN, 2008.

CARVALHO, T. E.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. **Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética**. São Paulo: IPEN, 2010.

CHEN, J. G., *et al.* **Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash**. Journal Colloid Interface Science, v. 300, 2006.

CIENTEC. **Cinzas de carvão fossil no Brasil: Aspectos técnicos e ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. v1.

CISMEK, A., *et al.* **Kinetics of zeolite dissolution: Part 1 and 2**. Dissolution of zeolite A and X in hot sodium hydroxide solutions. Zeolites, 1991.

CISMEK, A., *et al.* **Kinetics of zeolite dissolution: Part 3**. Dissolution of synthetic mordenite in hot sodium hydroxide solutions. Zeolites, 1992.

COELHO, C. F. Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir do tratamento alcalino hidrotérmico de cinzas de carvão. In: Jornada de Iniciação Científica, 13., 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

DEMIR, A., *et al.* **Ammonium removal from aqueous solution by ion exchange using packed bed natural zeolite**. Water, v. 28, 2002.

DETONI, C.; CAOVIALLA, M.; PERGHER, S. B. C. **Síntese da zeólita NaY e seu uso na remoção de Cu^{+2} em soluções aquosas.** Porto Alegre, UFRGS, 2004.

DÍAZ, M., *et al.* **Hidrometallurgy wastewater split-up by fluidized-bed ion-exchange continuous equipment.** Separation Science and Technology. 1998. V.33.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 1999.

ENGLERT, A. H. **Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado.** Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia - PPGEM – UFRGS, Porto Alegre, 2004.

ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. **Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite.** International Journal of Mineral Processing, V. 75, 2005.

FALCÃO, G. F. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de NH_4 .** XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2006

FERREIRA, K. D. **Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos.** Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil, 1998.

FERRET, Lizete Senandes *et al.* **Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal.** In: International Ash Utilization Symposium: 1999. Proceeding of the International Ash Utilization Symposium. 1999.

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** Porto Alegre. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FUNGARO, D. A., *et al.* **Remoção de íons Zn^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} de soluções aquosas usando composto magnético de zeólita de cinza de carvão.** São Paulo: IPEN, 2010.

GIANNETO, G. **Zeólitas, características, propiedades y aplicaciones industriales,** Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

GOTTARDI, G. **The genesis of zeolites.** European Journal of Mineralogy, 1989. v. 1.

GROSS-LORGOUILLOUX, M., *et al.* **Conversion of coal fly ashes into faujasite under soft temperature and pressure conditions.** Mechanisms of crystallization. Microporous Mesoporous Mater, 2010. v. 131.

GUO, X. *et al.* **Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment.** Journal of Hazardous Materials, 2008. v. 151.

HARRINGTON, C.; SCHOLZ, M. **Assessment of pre-digested piggery wastewater treatment operations with surface flow integrated constructed wetland systems.** Boiresource Technology, 2010. v. 101.

HENMI, T. **Increase of cation exchange capacity of coal ash by alkali treatment.** Clay Science, 1987. v. 6.

HÖLLER, H.; WIRSCHING, G. U. **Zeolite formation from fly ash.** Fortchhr Mineral., 1985. v. 63.

HOLLMAN, G. G., *et al.* **A two-step process for the synthesis of zeolite from coal fly ash.** Fuel, 1999. v. 78.

HUANG, H. M. *et al.* **Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese zeolite as adsorbent.** Journal of Hazardous Materials, 2010. v. 175.

HWANG, S.; LU, W. **Ion exchange in a semifluidized bed.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. v. 34.

INADA, M., *et al.* **Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process.** Fuel, v. 84, 2005.

INADA, M., *et al.* **Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition.** Fuel, v. 84, 2005.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structure.**

Disponível em: <<http://www.iza-structure.org>>. Acesso em 10 jul. 2011.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em águas usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.** 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

JUAN, R. H.; SUSANA, A.; CARMEM, J. M. R. **Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash.**

Journal of Hazardous Materials, 2009. v. 161.

JUNG, J. Y. *et al.* **Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchanged on zeolite in modified SBR process.** Water research, 2004. v. 38.

KIKUCHI, R. **Application of coal ash to environmental improvement. transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent.** Resources, Conservation and Recycling, 1999. v. 27.

KIM, A., *et al.* **Synthesis of Na-P1 zeolite from coal fly ash.** Journal of Ind. & Eng. Chemistry, 1997. v. 3.

KIM, A., *et al.* **Relative solubility of cations in class F fly ash.** Environmental Science & Technology, 2003. v. 37.

KLIEVE, J. R.; SEMMENS, M. J. **An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal.** Water Research, 1980. v. 14.

KOLOUSEK, D., *et al.* **Ecological utilization of power plant fly ashes by their alteration to phillipsite:** hydrothermal alteration, application. Acta Universitatis Carolinae Geologica, 1993. v. 39.

KOUKOUZAS, N., *et al.* **Characterization of CFB-coal fly ash zeolitic materials and their potential use in wastewater treatment.** In: World of coal ash conference. Lexington, 2009.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering.** John Wiley & Sons: New York, 1969.

LEITÃO, R. L. F. **Remoção de nitrogênio amoniacal de efluente de reator hidrolítico de lodo primário de estação de tratamento de esgotos utilizando adsorção em zeólita visando a produção de fonte de carbono.** 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LI, C. J. *et al.* **Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water.** Applied Clay Science, v. 52, 2011.

LIMA, R. M. G. *et al.* **Remoção de íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas de offshore por adsorção em clinoptilolita.** Química nova, v. 31, nº 5, p. 1237-1242, 2008

LUZ, A. B. **Zeólitas:** propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering:** treatment and reuse. 4. ed., Stanford: McGraw Hill, 2003.

MOLINA, A.; POOLE, C. **A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash.** Minerals Engineering, v. 17, 2004.

MORENO, N. **Immobilization of heavy metal in pollutants soils by the addition of zeolitic materials synthesized from coal fly ash.** In: International Ash Utilization Symposium. Lexington, 2001.

MORENO, N. **Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa: aplicaciones ambientales.** Barcelona: CSIC, 2002.

MOUTSATSOU, A., *et al.* **The utilization of Ca-rich and Ca-Si-rich fly ashes in zeolites production.** Fuel: Athens, 2006.

MURAYAMA, N., *et al.* **Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkaline sources.** Journal of Chemical technology and Biotechnology, 2002.

MURAYAMA, N., *et al.* **Simultaneous removal of NH_4^+ and PO_4^{-3} in aqueous solution and its mechanism by using zeolite synthesized from coal fly ash.** Separation Science and Technology, 2003.

OKADA, Y. **Synthesis of zeolite using fly ash on closed system.** Japanese J. Soil Sci. And Plant Nutr., v. 62, 1991.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo, Hemus Editora Limitada, 1985.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina.** Dissertação (mestrado), PGETEMA – PUCRS, Porto Alegre, 2009.

PARK, J., *et al.* **Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga *Scenedesmus sp.*** Boiresource Technology, v. 101, 2010.

PORTAL BRASIL – <http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/matriz-energetica/carvao-mineral-e-derivados>, acessado em 16 de setembro de 2012.

QUEROL, X. *et al.* **A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis.** *Environment Science Technology*, v. 31, 1997a.

QUEROL, X. *et al.* **Synthesis of Na-zeolites from fly ash.** *FUEL*, v. 76, 1997b.

QUEROL, X. *et al.* **Fly ash zeolitization products applied to waste water and flue gas decontamination.** Institute of Earth Sciences – CSIC, Barcelona, Spain, 2001.

QUEROL, X. *et al.* **Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications.** *Fuel*, v. 80, 2001.

QUEROL, X. *et al.* **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview.** *International Journal of Coal Geology, Environmental science and technology*, v. 50, 2002.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução CONSEMA Nº 128 de 24 de novembro de 2006.** Porto Alegre, 2006.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução CONSEMA Nº 129 de 24 de novembro de 2006.** Porto Alegre, 2006.

ROHDE, G. M. *et al.* **Cinzas de carvão no Brasil: Avaliação Técnica e Ambiental.** Porto Alegre: CIENTEC, V. 1, 2006.

RYU, T. G., *et al.* **Preparation of Na-P1 zeolite with high cation exchange capacity from coal fly ash.** *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, v. 12, 2006.

SANTOS, A. D. S. *et al.* **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**, 2 ed, Brasília, DF:2009.

SARIOGLU, M. **Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish zeolite.** *Separation and purification Technology*. 2005.

SHIGEMOTO, N., *et al.* **Preparation and characterization of zeolites from coal ash.** Nippon Kagaku Kaishi, v. 5, 1992.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica.** Ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** 6ª Ed., Editora Bookmann, Porto Alegre, 2009.

THELEN, T. V.; RAMIREZ, W. F. **Bed-height dynamics of expanded beds.** Chemical Engineering Science, v. 52, 1997.

UGURLU, M.; KARAOGLU, M. H. **Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis.** Microporous Mesoporous Mater, v. 139, 2011.

UMANÃ, J. C. **Síntesis de zeólitas a partir de cinzas volantes de centrales termeléctricas de carbon.** Tese (Doutorado), Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2002.

WANG, Q. H., *et al.* **Study on a fixed zeolite bioreactor for anaerobic digestion of ammonium-rich swine wastes.** Bioresource Technology, v. 102, 2011.

WANG, S.; WU, H. **Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents.** Journal Hazard Mater, v. B136, 2006.

WU, D. Y. *et al.* **Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 304, 2006.

WU, D. Y., *et al.* **Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite.** Fuel, v.87, 2008.

YUSOFA, A. M., *et al.* **Kinect and equilibrium studies of removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite** . Journal of Hazardous Materials, v. 174, 2010.

ZENG, R., *et al.* **Zeolite synthesis from a high Si-Al fly ash east China**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 77, 2002.

ZHANG, H., *et al.* **Removal of ammonium from aqueous solutions using synthesized from fly ash by a fusion method**. North China Electric Power University, Beijing, China, 2011.

ZHIJIAN, Z., *et al.* **Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater**. Boiresource Technology, v. 110, 2012.