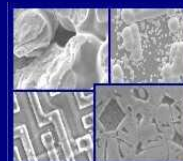




PUCRS

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**SÍNTESE INTEGRADA EM CONDIÇÕES BRANDAS DE ZEÓLITAS 4A
E NaP1, A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO, PARA O USO EM
DETERGENTE E DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

ARIELA MILBRATH CARDOSO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

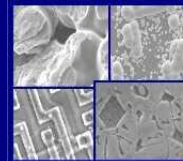
Julho, 2012



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE INTEGRADA EM CONDIÇÕES BRANDAS DE ZEÓLITAS 4A E NaP1, A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO, PARA O USO EM DETERGENTE E DESCONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

ARIELA MILBRATH CARDOSO

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. MARÇAL J. R. PIRES.

CO-ORIENTADORA: Dra. LIZETE SENANDES FERRET.

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Julho, 2012

*“O mundo está nas mãos
daqueles que tem coragem de
sonhar, e correr o risco de viver
seus SONHOS”*

(Paulo Coelho)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, em especial, a minha mãe por sempre me apoiar nas minhas escolhas e fazer o possível e o impossível para que eu alcance os meus objetivos. Dedico também a Deus, pois sem a força que somente nele encontrei, para enfrentar os momentos difíceis que surgiram, com certeza eu não alcançaria tamanha conquista.

Dedico ao meu namorado e amor da minha vida Daniel, por ser o maior incentivador desta batalha, pelo carinho, paciência e por sempre acreditar em mim, me impulsionando a vencer os obstáculos com os quais me deparei. Também dedico a todos os amigos queridos que estiveram comigo constantemente nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marçal J. R. Pires e Dra Lizete Senandes Ferret pelo incentivo e orientação durante a realização da pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental da PUCRS principalmente a Martha Horn, Estrella Thomaz e Heldiane dos Santos pelo apoio e auxílio nas atividades realizadas.

À professora Berenice Anina Dedavid pelo auxílio nas análises e interpretação de dados do MEV-EDS.

À empresa Killing pelo auxílio nas análises de determinação da Brancura L.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa e ao CNPq pelo financiamento do projeto.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE QUADROS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Cinzas oriundas da combustão do carvão	22
3.2. Zeólitas.....	24
3.2.1. Zeólitas Naturais	25
3.2.2. Zeólitas Sintéticas	26
3.2.2.1. Propriedades e aplicações das zeólitas sintéticas	27
3.3. Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinzas de carvão	27
3.4. Caracterização de zeólitas	30
3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.4.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	31
3.4.3. Difração de Raios-X (DRX)	34
3.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	35
3.5. Zeólita 4A como coadjuvante na formulação de detergentes	36
3.6. Zeólita NaP1 para tratamento de efluentes contendo metais e amônio.....	39
3.6.1. Tratamento da DAM	39

3.6.2. Uso de zeólitas NaP1 para remoção de íons amônio em efluentes da suinocultura.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais e Reagentes.....	43
4.2. Caracterização física, química e mineralógica das cinzas.....	44
4.3. Síntese de Zeólitas a partir da cinza do carvão.....	45
4.3.1. Zeólita tipo NaP1	45
4.3.2. Zeólita tipo 4 A	48
4.3.3. Síntese Integrada das zeólitas tipo 4 A e NaP1.....	51
4.4. Caracterização física, química e mineralógica das zeólitas sintetizadas. ...	53
4.4.1. Caracterização física	53
4.4.2. Caracterização química e mineralógica.....	54
4.4.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	54
4.4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)	55
4.4.2.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	55
4.4.2.4. Teste de lixiviação e análise de lixiviado	56
4.5. Análise das conformidades das zeólitas 4 A.....	56
4.6. Tratamento do Efluente Suinícola contendo Amônio com zeólita NaP1.....	57
4.7. Tratamento da Drenagem Ácida de Mina com zeólita NaP1.....	59
4.8. Tratamento e disposição de resíduos líquidos e/ou sólidos gerados	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1. Síntese de Zeólitas a partir de cinza de carvão.....	61
5.1.1. Zeólita tipo NaP1	61
5.1.2. Síntese da Zeólita tipo 4 A	63
5.1.3. Síntese Integrada das zeólita 4 A e NaP1.	66
5.2. Caracterização física, química e mineralógica das zeólitas sintetizadas ...	68
5.2.1. Caracterização física	68
5.2.2. Caracterização química e mineralógica.....	70
5.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	70
5.2.2.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	73
5.2.2.3. Teste de lixiviação e análise de lixiviado	75
5.3. Análise das conformidades das zeólitas 4 A.....	77
5.4. Tratamento do Efluente Suinícola contendo amônio com zeólitas NaP1 ...	78

5.5. Tratamento da Drenagem Ácida de Mina com zeólita NaP1.....	82
6. CONCLUSÕES	84
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
ANEXOS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Unidade estrutural básica das zeólitas.....	25
Figura 3.2. Imagens MEV de zeólitas sintéticas: a) NaP1, b) 4A.....	31
Figura 4.1. Fluxograma do processo de síntese da zeólita NaP1 em condições brandas.....	46
Figura 4.2. Fluxograma do processo de síntese da zeólita 4A.....	50
Figura 4.3. Fluxograma do processo de síntese integrado 1.....	52
Figura 4.4. Fluxograma do processo de síntese integrado 2.....	53
Figura 5.1. Imagens por MEV: A) NaP1, B) chabazita, C) 4A, D) 4A, E) NaP1, F) 4A, G) 4A, H) NaP1.....	69
Figura 5.2. Difratogramas de DRX: A) NaP1, B) Quartzo, Mullita, Sodalita e NaP1, C) Quartzo, Muliita e NaP1. Q = Quartzo, M = Mullita, P = NaP1, S = Sodalita.....	71
Figura 5.3. Difratogramas de DRX: A) 4 A, B) 4 A e NaP1, C) 4 A e X. P = NaP1, A = 4 A, X = tipo X.....	72
Figura 5.4. Percentual de amônio adsorvido do efluente suíno em função do tempode contato com a zeólita NaP1 comercial e sintética em dosagens de 10, 20 e 40 g L ⁻¹	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação quanto ao teor de Si nas zeólitas sintéticas.....	26
Tabela 3.2. Valores de CTC para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão reportados na literatura.....	33
Tabela 3.3. Cálculo teórico das quantidades mássicas e molares dos elementos constituintes da estrutura da zeólita 4 A.....	38
Tabela 3.4. Cálculo das quantidades mássicas e molares dos elementos constituintes da estrutura da zeólita 4 A (IQE), a partir dos valores obtidos por FRX e adotados como padrões na indústria de detergente.....	38
Tabela 4.1. Caracterização das cinzas leves unidade B (UB) usadas nos testes de zeolitização.....	45
Tabela 4.2. Parâmetros de estudo para a síntese da zeólita NaP1 em condições brandas.....	47
Tabela 4.3. Características do efluente suinícola coletado na Região do Vale Taquari (RS).....	57
Tabela 4.4. Parâmetros investigados nos testes iniciais de contato das zeólitas (comercial e sintéticas) com 50 mL do efluente suíno.....	58
Tabela 5.1. Condições de síntese e caracterizações básicas das espécies zeolíticas obtidas em reator de vidro. Todos os testes foram conduzidos a 100° C por 24 h.....	62
Tabela 5.2. Condições de síntese e caracterização básica das espécies zeolíticas 4 A obtidas em reator de vidro. Todos os testes foram realizados com NaOH 2,0 mol L ⁻¹ e conduzidos 1,5 h 90°C e 2,5 h 95°C.....	64
Tabela 5.3. Condições de síntese e caracterização básica das espécies zeolíticas NaP1 e 4 A obtidas em reator de vidro pelo processo integrado. Todos os testes foram conduzidos 1,5 h 90°C e 2,5 h 95°C para a zeólita 4 A e 24 h 100°C para a zeólita NaP1.....	67
Tabela 5.4. Análise do lixiviado, das zeólitas NaP1 e 4A sintetizadas no Processo Integrado 1.....	76

- Tabela 5.5. Resultados dos testes de conformidade das zeólitas 4A sintetizadas em ambos os Processos Integrado (1 e 2), em comparação com os valores indicados pela indústria de detergentes.....77
- Tabela 5.6. Remoção de amônio do efluente suíno após dois contatos sequenciais com a zeólita NaP1 sintética 1º contato (30 min; 20 g L⁻¹), 2º contato (30 min; 10 g L⁻¹).....80
- Tabela 5.7. Concentrações iniciais e finais (após contato com as zeólitas NaP1 sintéticas) de todos os cátions presentes no efluente suíno.....81
- Tabela 5.8. Concentrações de metais na DAM, após precipitação, e após o tratamento com as zeólitas NaP1 (sintética) e NaP1 (IQE) nas diferentes dosagens 10, 20 e 40 g L⁻¹.....82

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Diferentes tipos de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes citados na literatura	28
Quadro 3.2. Fórmula química de diversas zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão	33

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
µm	Micrômetro
µS cm ⁻¹	Micro siemens por centímetro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
CB	Capacidade <i>breakthrough</i>
CE	Capacidade Efetiva
Cf	Concentração Final
CI	Cromatografia Iônica
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia do RS
CNMT	Capacidade de Nível Máximo de Troca
Co	Concentração Inicial
CO	Capacidade Operacional
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CTI	Capacidade de Troca Ideal
CTR	Capacidade de Troca Real
CTT	Capacidade de Troca Teórica
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRS	Espectroscopia de UV-Vis por Refletância Difusa
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersa
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FRX	Fluorescência de Raios-X
g	Grama
g L ⁻¹	Grama por litro
h	Horas
IEA	International Energy Agency
IQE	Indústria Química del Ebro S.A – Espanha

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LEAMET	Laboratório de Estudos Ambientais para Metalúrgica
LQAmb	Laboratório de Química Analítica Ambiental
L kg ⁻¹	Litro por quilograma
L/S	Líquido/Sólido
m	Massa
meq g ⁻¹	Miliequivalente por grama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFC	Massa final de cinza
MFCZ	Massa final de cinza com zeólita formada
mg	Miligrama
mg g ⁻¹	Miligrama por grama
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
MIC	Massa inicial de cinza
min	Minuto
mL	Mililitro
mL g ⁻¹	Mililitro por grama
mol L ⁻¹	Mol por litro
MPU	Matéria-prima útil
MZP	Massa de zeólita produzida
MΩ cm ⁻¹	Miliohm por centímetro
PE	Precipitador Eletrostático
pH	Potencial Hidrogeniônico
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
RS	Rio Grande do Sul
SC	Santa Catarina
STPP	Tripolifosfato de Sódio
TS	Teor semiquantitativo de conversão
UB	Unidade B
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UTPM	Usina Termelétrica Presidente Médici
WCA	World Coal Association
wt	Massa Total

RESUMO

CARDOSO, Ariela M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4 A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental.** Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O principal uso do carvão é a geração de eletricidade, o que representa 41% de toda a eletricidade gerada no mundo. A combustão do carvão nas usinas dos estados do sul do Brasil gera $3,0 \times 10^6$ toneladas de cinzas por ano. O presente trabalho visa a síntese integrada de zeólitas NaP1 e 4 A em condições brandas, utilizando cinzas volantes de carvão como matéria-prima. Estas zeólitas apresentam aplicações industriais e ambientais de grande importância para o país, visando a minimização dos impactos ambientais e os resíduos gerados. Para a síntese das zeólitas foi realizado processo hidrotérmico com diferentes concentrações de NaOH em reator de vidro de baixo custo. A relação L/S, temperatura, as fontes de alumínio, entre outros fatores, também foram investigados. Várias técnicas foram utilizadas, para caracterizar as zeólitas sintetizadas, tais como MEV, DRX, FRX, CTC, entre outras. Os melhores produtos zeolíticos foram utilizados no tratamento de efluentes. Sob as condições utilizadas neste estudo as zeólitas NaP1 e 4 A foram obtidas com valores de CTC de 2,5 e 4,5 meq g⁻¹, respectivamente, indicando conversões elevadas. A zeólita NaP1 provou ser altamente eficiente na remoção de Mn e NH₄⁺, de drenagem ácida de mina e efluentes de dejetos suínos, respectivamente, dentro do limites de emissões impostos pela legislação. Os resultados deste estudo indicaram que a zeólita 4 A pode ser utilizada em substituição dos polifosfatos na formulação de detergentes.

Palavras-Chaves: cinzas, síntese, zeólitas, DAM, efluente suinícola.

ABSTRACT

CARDOSO, Ariela M. **Integrated synthesis under mild conditions of zeolites 4 A and NaP1, from coal fly ash, for use in detergent and environmental decontamination.** Porto Alegre. 2012. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The main use of coal is the generation of electricity, which represents 41% of all electricity generated in the world. Coal burning power plants in the southern states of Brazil produce 3.0×10^6 tons of ash per year. The present work aims the integrated synthesis of zeolites NaP1 and 4A under mild conditions using coal fly ash as raw material. These zeolites present industrial and environmental applications of great importance for the country, aiming at the minimization of environmental impacts and waste generated. For the synthesis of zeolites hydrothermal process was carried out with different concentrations of the NaOH in low cost glass reactor. The liquid/solid ratio, temperature, sources of aluminum, among other factors, was also investigated. Several techniques were used, to characterize the synthesized zeolite, such as SEM, XRD, XRF, CEC, among others. The best zeolitic products were used in the effluents treatment. Under the conditions used in this study NaP1 and 4A zeolites were obtained with CEC values of 2.5 and 4.5 meq g⁻¹, respectively, indicating high conversions. The zeolite NaP1 proved been highly efficient in removing Mn and NH₄⁺, from Acid Mine Drainage and Swine manure effluents, respectively, within the emission limits imposed by legislation. The results of this study indicate that the zeolite 4A is could be used in replacement of the polyphosphate in detergents.

Key-words: ash, synthesis, zeolites, AMD, swine effluente.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a principal aplicação do carvão no mundo é a geração de energia elétrica, por meio da queima deste combustível fóssil. De acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA, 2009) o uso do carvão corresponde a 41% de toda energia elétrica gerada no mundo, e a 26% da produção global de energia primária, que considera outros usos além da produção de eletricidade. Estima-se que o combustível fóssil manterá posição semelhante nos próximos 30 anos.

Para muitos países, o carvão representa a maior parcela, entre as matérias-primas na geração de eletricidade, como por exemplo: África do Sul (93%), Polônia (92%), China (79%), Índia (69%), Estados Unidos (49%), entre outros (WCA, 2010). Em contrapartida no Brasil, a produção de energia é dominada pelas hidrelétricas (89%), restando para as usinas térmicas (8%) e para a usina nuclear (3%). Sendo que a participação do carvão na matriz elétrica brasileira é menor ainda, representando pouco mais de 1,5% da energia gerada (Oliveira, 2009).

No que concerne à quantidade de resíduo (cinzas) gerada no Brasil, pela queima do carvão nas usinas termelétricas, cabe salientar que apesar de o percentual do combustível fóssil utilizado ser baixo, o montante de cinza no final do processo atinge valores bastante elevados. Somente as usinas termelétricas dos estados do sul, são responsáveis pela geração de aproximadamente 3×10^6 toneladas de cinzas por ano (Kalkreuth e Levandowski, 2009). Deste total, sabe-se que apenas uma pequena parcela é aproveitada no país na produção de clínquer utilizado para a fabricação de cimento Portland (indústria da construção civil). O restante é disposto em bacias de cinzas, aterros ou utilizado para tapar poços de minas esgotados (Kalkreuth, 2006).

A disposição das cinzas em aterros oferece perigos potenciais aos mananciais hídricos, pois contaminam as águas superficiais, as águas subterrâneas e o solo, pela lixiviação das substâncias tóxicas presentes em suas partículas. Estudos recentes demonstraram que as cinzas de carvão provenientes da região sul do Brasil continham altos teores dos elementos As, U, Mo, Hg, Pb e Cd que foram facilmente lixiviados pela água (Fungaro e Bruno, 2009).

O desenvolvimento de novas tecnologias para reaproveitar este resíduo é necessário, e uma alternativa que vem se mostrando bastante eficaz e muito utilizada para o reaproveitamento deste material é a sua utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas (Paprocki, 2009).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, largamente utilizados a nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais, tais como: sorventes para remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas, desidratantes, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis, e agente suavizante de adubo e de detergentes, entre outras (Damasceno e Luz, 1995). As zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, devido a este resíduo sólido possuir altos teores de sílica e alumínio (Vadapalli et al., 2010).

Estudos têm demonstrado a aplicação de zeólitas sintéticas como construtores alternativos de detergentes para substituir o uso de tripolifosfato de sódio (STPP). O STPP é muito utilizado nos detergentes para roupas por ser uma das principais fontes de fosfatos na água. Fosfatos são adicionados aos detergentes em pó, com o objetivo de complexar os íons metálicos responsáveis pela dureza das águas e tornar o meio alcalino, melhorando a ação de limpeza (Osorio e Oliveira, 2001).

Detergentes comerciais típicos da década de 1950, por exemplo, continham cerca de 40% de tripolifosfato de sódio ou uma mistura deste com pirofosfato de sódio. Com o passar do tempo, a utilização crescente desses produtos de limpeza aliada à aplicação não criteriosa de fertilizantes fosfatados nas lavouras levou ao surgimento de problemas ambientais de poluição de águas. Os fosfatos não atuam como materiais tóxicos no meio ambiente, mas sim como nutrientes. Em águas

naturais estagnadas, o resultado é o crescimento excessivo de algas, que pode provocar a eutrofização do manancial (Botkin e Keller, 2000).

Dentre as zeólitas existentes, a 4 A tem apresentado resultados satisfatórios, quando comparada a outras zeólitas, para utilização como “*builder*” em detergentes. Atualmente mais de $1,0 \times 10^6$ toneladas de zeólitas são usadas por ano em detergentes e produtos de limpeza em todo o mundo (Hui e Chao, 2006), somente no Brasil consomem-se $4,5 \times 10^4$ toneladas por ano de zeólita 4 A na produção de detergente em pó (Revista Química e Derivados, 2011).

Outra aplicação das zeólitas sintéticas, neste caso a zeólita tipo NaP1, que vem apresentando resultados satisfatórios em diversos estudos desenvolvidos é o tratamento de efluentes industriais, na remoção de metais pesados e amônio (Dabrowski. et al. 2004; Fungaro e Izidoro, 2006; Garau. et al. 2007; Paprocki, 2009).

Dentre os efluentes analisados nestes estudos, pode-se destacar o tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) na remoção de manganês e o tratamento de efluentes oriundos da suinocultura na remoção de amônia.

O processo de lavra e beneficiamento do carvão gera uma grande quantidade de resíduos sólidos estéreis e rejeitos. Estes estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro oxidam-se em presença do ar, da água e da ação de bactérias, desencadeando o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais, como Fe, Al, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Hg e Mn, originando a drenagem ácida de mina (DAM) (Fugaro e Izidoro, 2006).

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores mundiais de suínos, sendo Santa Catarina e Rio Grande do Sul os estados onde existem as maiores regiões de criação destes animais. A partir da década de 1970, com o aumento do confinamento de animais em pequenas áreas, gerou-se um acréscimo significativo na quantidade de dejetos muito ricos em nutrientes como, por exemplo, o amônio, conseqüentemente elevando os níveis de poluição ambiental (Sardá, 2006).

O uso de cinzas de carvão para a síntese de zeólitas é um processo de grande interesse comercial, pois possibilita o aproveitamento deste resíduo sólido e indesejável. Gera também um produto de alto valor agregado e ao mesmo tempo soluciona o problema de eutrofização dos mananciais gerado pelos STPP e minimiza as quantidades de metais pesados e amônio em efluentes industriais.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é sintetizar em condições brandas zeólitas em rotas integradas, a partir de cinzas leves de carvões brasileiros, destinadas a aplicações industriais e ambientais de grande relevância para o país, visando à minimização de impactos ambientais e efluentes gerados nos processos.

2.1. Objetivos Específicos

Desenvolver metodologias de síntese mais limpa da zeólita NaP1, através de condições mais brandas (temperatura, pressão e tipo de reator), visando sua aplicação em remoção de manganês e amônio de efluentes.

Otimizar a síntese da zeólita 4 A, utilizando diferentes fontes de alumínio, visando sua aplicação como coadjuvante na formulação de detergentes.

Desenvolver uma rota de síntese das duas zeólitas de interesse em um processo integrado, reutilizando os efluentes de pós-reação na substituição de matérias-primas.

Aplicar as zeólitas NaP1 sintéticas no tratamento de íons amônio oriundos de efluentes da suinocultura e de manganês presente na drenagem ácida de mina (DAM).

Realizar os testes de conformidade, exigidos para o uso em detergentes, com as zeólitas 4 A sintetizadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cinzas oriundas da combustão do carvão

O carvão é uma complexa e variada mistura heterogênea de componentes orgânicos e inorgânicos, fossilizados ao longo de milhões de anos. A matéria inorgânica do carvão é constituída basicamente de três grandes grupos: a) minerais amorfos ou cristalinos; b) elementos químicos ligados à parte orgânica do carvão e c) compostos inorgânicos dissolvidos em soluções nos poros do carvão (Ward, 2002).

Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. Existem dois tipos básicos de carvão na natureza: vegetal e fóssil. O vegetal é obtido a partir da carbonização da lenha. O fóssil é formado pela decomposição da matéria orgânica (como restos de árvores e plantas) durante milhões de anos, sob determinadas condições de temperatura e pressão. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos (como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos) e minerais, como a pirita (FeS_2) (Aneel, 2008).

O grau de diagênese e metamorfismo que o carvão foi submetido pelo soterramento e efeitos tectônicos determinam o grau de carbonificação (*rank*). Após soterramento, processos geoquímicos convertem turfa em linhito, e mais tarde a carvão e antracito. Os parâmetros principais para se medir o *rank* do carvão são: umidade, poder calorífico, matéria volátil, carbono fixo total, teor de hidrogênio. Esses parâmetros são referidos como estágios de carbonificação, e indicam o nível do *rank* do carvão de cada região (Lunke, 2010).

As maiores jazidas de carvão brasileiro situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. As menores jazidas, no Paraná e São Paulo. Do volume de reservas, o Rio Grande do Sul responde por 89,25%; Santa Catarina, 10,41%; Paraná, 0,32% e São Paulo, 0,02%. Somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38% de todo o carvão nacional, sendo este caracterizado pelo *rank* como sub-betuminoso (Lunkes, 2010).

A combustão do carvão, geralmente para a produção de energia elétrica, se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600°C, onde as cinzas leves e pesadas são geradas. Cinzas volantes são as cinzas de textura mais fina, arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e abatidas por precipitadores eletrostáticos (PE) ou filtros de mangas. Cinzas pesadas são as cinzas de textura mais grosseira que caem no fundo da fornalha em tanques de resfriamento e removidas mecanicamente ou hidraulicamente, por fluxos de água (Silva et al. 1999)

Aproximadamente $3,0 \times 10^6$ toneladas de cinzas são geradas a cada ano no país no processo de geração de eletricidade, somente nas sete termelétricas dos estados do sul do Brasil, as quais são compostas de 65 a 85% de cinza leve e 15 a 35% de cinza pesada (Kalkreuth e Levandowski, 2009). Deste total se sabe que apenas uma pequena parcela de cinzas é aproveitada, para a fabricação de cimento Portland (indústria da construção civil), e o restante é disposto em bacias de cinzas, aterros ou utilizado para tapar poços de minas esgotados (Kalkreuth, 2006).

Devido à disposição inadequada das cinzas em aterros, e à inevitável exposição prolongada ao intemperismo, pode ocorrer à lixiviação das substâncias tóxicas presentes nas partículas das cinzas contaminando as águas superficiais, as águas subterrâneas e o solo, oferecendo assim um grande perigo aos recursos hídricos (Fungaro e Bruno, 2009).

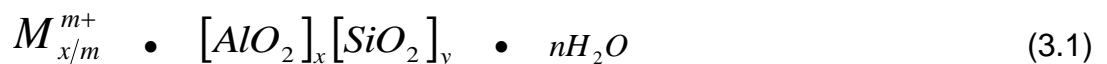
As cinzas remanescentes da combustão do carvão consistem de uma mistura complexa de fases cristalinas e amorfas. A parcela inorgânica do carvão se caracteriza por agregar em sua composição uma grande diversidade de óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , entre outros. Cabe salientar que estes elementos serão em sua grande maioria constituintes das cinzas (Bagatini et al.

2007). As principais fases minerais encontradas nas cinzas de carvão são: quartzo (SiO_2), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematita (Fe_2O_3), entre outras. Em adição a estes minerais, podem ainda conter gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (Umanã, 2002).

Devido a sua composição química e mineralógica, descrita anteriormente, pode-se citar algumas aplicações para que este resíduo possa ser utilizado, tais como: compostos cerâmicos (tijolos e blocos) para aproveitamento na construção civil (Silva et al., 1999), pavimentação e preenchimento de cava de minas de carvão (Vassilev et al., 2001; Hall e Livingston, 2002), condicionamento de solos (Martins, 2001) e síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica (Umanã, 2002; Ryu et al., 2006; Wang et al., 2003; Paprocki, 2009), entre outras.

3.2. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e micro porosos compostos por tetraedros do tipo TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O) (Auerbach et al., 2003). Na Figura 3.1 observa-se a unidade estrutural básica das zeólitas compreendida pela combinação das unidades TO_4 ($T = \text{Si}$), que leva à forma da sílica (SiO_2), um sólido sem carga. A incorporação de alumínio dentro da estrutura da sílica, a carga +3 do Al deixa a estrutura carregada negativamente, necessitando a presença de cátions de compensação para manter a neutralidade global da mesma. Os cátions de compensação são íons permutáveis, do grupo I ou II da tabela periódica, que atribuem a estes materiais uma rica troca iônica. A composição da zeólita pode ser descrita por meio da Equação 3.1:



Onde: M é o cátion intercambiável ou de compensação de valência m; n é o número de moléculas de águas e $x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária (Auerbach et al., 2003).

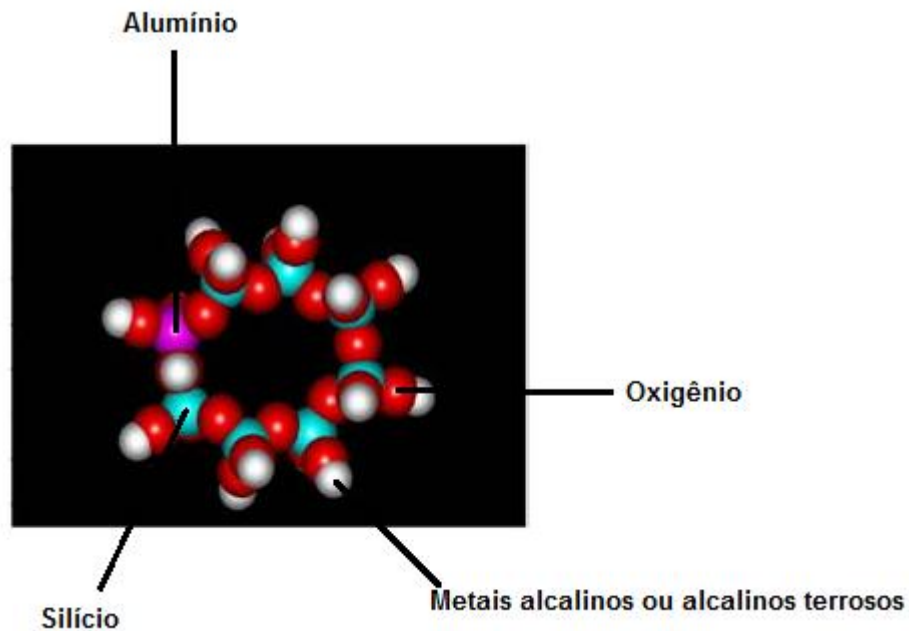


Figura 3.1. Unidade estrutural básica das Zeólitas (Adaptado Sardá, 2006).

As zeólitas apresentam em sua estrutura cavidades e canais interconectados de dimensões moleculares, nas quais se encontram moléculas de água, íons de compensação ou outros adsorvatos. Esse tipo de estrutura confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Essa estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, porém sendo limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (Gianneto, 1989 apud Luz, 1995).

3.2.1. Zeólitas Naturais

Zeólitas são facilmente encontradas na natureza, o primeiro mineral zeolítico foi descoberto em 1756 pelo sueco A. F. Cronstedt. Cerca de 60 zeólitas naturais já são conhecidas. As zeólitas mais conhecidas de ocorrência natural apresentam baixas razões Si/Al, visto que os agentes necessários para a formação de uma zeólita siliciosa estão ausentes na composição do meio ambiente onde ocorre a formação espontânea deste material (Auerbach et al., 2003).

São quatro mecanismos básicos que explicam a ocorrência das zeólitas naturais: hidrotermal, diagenética (por alteração de componentes de um sedimento),

magmática (por erupção vulcânica) e geodos e vesículas em rochas (principalmente em basalto) (Gottardi, 1989).

Como as zeólitas naturais apresentam um elevado teor de impurezas e/ou não possuem as propriedades necessárias para aplicações como: trocadores iônicos, suporte para catalisadores, peneiras moleculares, coadjuvantes em detergentes, etc, viu-se a necessidade de começar a sintetizar zeólitas.

3.2.2. Zeólitas Sintéticas

As zeólitas sintéticas podem ser classificadas em três tipos: zeólitas com baixo teor de Si ($\text{Si/Al} = 1,0 - 1,5$); zeólitas com teores intermediários de Si ($\text{Si/Al} = 2,0 - 5,0$) e zeólitas com altos teores de Si ($\text{Si/Al} = 10 - 100$) (Auerbach et al., 2003). A Tabela 3.1 mostra alguns exemplos de zeólitas sintéticas para cada classificação:

Tabela 3.1. Classificação quanto ao teor de Si nas zeólitas sintéticas

Classificação	Razão Si/Al	Zeólita Sintética
Baixo teor Si	1,0 - 1,5	4 A, X
Teor intermediário Si	~2,0 - 5,0	Y, NaP1, L
Alto teor de Si	10 - 100	ZSM-5

Fonte: Auerbach et al., 2003

Basicamente, o processo de síntese de zeólitas se dá a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Gianneto, 1989 apud Luz, 1995).

Os processos de obtenção das zeólitas sintéticas se dividem em dois tipos: por via úmida (hidrotérmico) e por via seca (gel seco). Comercialmente existe um único processo de fabricação de zeólitas, o processo hidrotérmico (Ferret, 2004). O processo hidrogel e a conversão de materiais sólidos naturais e/ou resíduos são variantes do mesmo processo hidrotérmico. Enquanto o primeiro utiliza soluções

supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), o segundo usa como fontes de Si e Al aluminossilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão, etc.) (Paprocki, 2009).

3.2.2.1. Propriedades e aplicações das zeólitas sintéticas

As aplicações das zeólitas estão diretamente ligadas com suas propriedades. Todas as zeólitas com importância comercial devem seu valor agregado, a pelo menos, uma das três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (Auerbach et al., 2003; Ferret, 2004).

A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina micro porosa que funciona como peneira molecular. Esta estrutura é responsável pela seletividade de forma (Luz, 1995; Ferret, 2004).

A elevada capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas gerado pela relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion para manter a neutralidade da molécula. E por último, mas não menos importante às propriedades catalíticas das zeólitas está relacionada à substituição do Si pelo Al nas estruturas cristalinas com a consequente formação de sítios ácidos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas (Ferret, 2004).

3.3. Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinzas de carvão

A geologia explica muito bem o termo hidrotérmico e o descreve como um processo de transformação da crosta e formação de rochas e minerais através da ação da água e elevadas temperaturas e pressões. Para entender estas transformações minerais foi desenvolvida a tecnologia hidrotermal. Em 1892 esta tecnologia foi utilizada pela primeira vez industrialmente para beneficiamento de minério de ouro. Em 1948, foi sintetizada por R. Barrer a primeira zeólita por processo hidrotérmico, quando então foi aberto um novo campo das ciências, o das peneiras moleculares (Ferret, 2004).

Como já mencionado anteriormente, zeólitas puras podem ser facilmente sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos sob condições experimentais rigorosas (Barrer, 1982). As cinzas volantes são fontes de alumínio e silício, os quais são os principais elementos na composição das zeólitas, devido ao seu elevado conteúdo de fases reativas e a sua granulometria fina, as mesmas são consideradas matéria-prima excelente para a síntese (Querol et al., 2002).

Muitos autores propõem métodos de ativação hidrotérmica para sintetizar zeólitas a partir de diferentes cinzas volantes como matéria-prima para a síntese de diferentes tipos de zeólitas, devido suas características químicas, mineralógicas e morfológicas, sendo que todos os métodos se baseiam na dissolução de Si e Al, presentes nas cinzas, com soluções alcalinas (geralmente NaOH e KOH) (Bang-Sup et al., 1995; Park e Choi, 1995; Querol et al. 1997a, 2001a; Singer e Berggaut, 1995; Amrhein et al., 1996; Ferret, 2004). No quadro 3.1 adaptado de Paprocki (2009) é mostrado diferentes tipos de zeólitas que já foram sintetizadas, a partir de cinzas volantes, em variados estudos.

Quadro 3.1. Diferentes tipos de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes citados na literatura

Tipo de Zeólita	Referência
X	Querol et al., 2001; Amrhein et al.1996.
Y	Srinivasan e Grutzeck, 1999
A	Querol. et al., 2001; Querol et al., 2001; Srinivasan e Grutzeck, 1999; Ferret, 2004; Hui e Chao, 2006.
P	Shih e Chang, 1995; Berggaut e Singar, 1995; Ferret, 2004.
P1	Querol et al., 2001; Amrhein et al., 1996; Adamczyk et al. 2005; Wu et al., 2008; Paprocki, 2009.
Analcima	Querol et al., 2001; Querol et al., 1997; Lin e His, 1995.
Faujasita	Querol et al., 2001; Shih e Chang, 1995; Ferret, 2004
Sodalita	Querol et al., 2001; Mondragon et al., 1990; Singar e Berggaut, 1995; Querol et al., 1997.

A zeólita tipo A que vem apresentando crescente aplicação como substituinte, para o tripolifosfato de sódio nos detergentes, também pode ser sintetizada a partir

das cinzas leves oriundas da combustão do carvão pelo processo hidrotérmico (Wang et al., 2007; Hui e Chao, 2006).

Análises químicas já mostraram que as cinzas leves que foram utilizadas neste trabalho apresentam SiO_2 e Al_2O_3 como os componentes majoritários correspondendo a aproximadamente 90% do material, sendo a presença de SiO_2 maior que a presença de Al_2O_3 (Paprocki, 2009).

Para que a cristalização da zeólita A seja preferencial num processo hidrotérmico, é necessário que a razão Si/Al seja igual a 1 (Ferret, 2004). Considerando que as cinzas de Candiota (RS) apresentam mais Si que Al se faz indispensável a adição de uma fonte de Al externa durante a síntese.

Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes, entre eles: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinza; entre outros (Ferret, 2004).

Os constituintes da matéria-prima (cinza) tem um papel determinante no processo hidrotérmico de síntese de zeólitas. Estudos apontam que para a síntese da zeólita A o limite máximo permitido de CaO é de 4,5% acima desta quantidade este componente passa a agir como um inibidor no processo (Catalfamo et al., 1994 apud Ferret, 2004).

O ferro (Mondragon et al., 1990), relação Si/Al (Shigemoto et al., 1995) e a forma estrutural a qual se encontram minerais de Al e Si (cristalino ou amorfo) são fatores determinantes no tipo de zeólita formada. Alguns pesquisadores continuam desenvolvendo estudos que levam em consideração a relação Si/Al no processo hidrotérmico de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão (Inada et al. 2005; Sun et al. 2009).

O estudo do tempo de reação é um fator de grande relevância para a síntese de zeólitas, pois o mesmo influencia diretamente no crescimento dos cristais, onde para maiores tempos de reação maior é o tamanho dos cristais formados. Os

tempos de reação investigados para a zeolitização de cinzas volantes vão desde horas, dias até semanas (Paprocki, 2009).

Um tempo de 2 h para dissolução prévia das cinzas sob ação de agitação e temperatura de 100°C, tem apresentado resultados significativos na formação da zeólita A, com a redução do tempo de tratamento hidrotérmico, após a dissolução prévia, para apenas 4 h (Hui e Chao, 2006).

3.4. Caracterização de zeólitas

A caracterização das zeólitas é muito importante, para que seja possível acompanhar o processo de formação da estrutura da mesma, já que as propriedades de uma zeólita, com alto valor agregado comercialmente, está diretamente relacionada à sua estrutura.

Dentre as técnicas que permitem a caracterização de zeólitas podem-se destacar algumas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Energia Dispersa (EDS), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), entre outras.

3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons como é utilizado em um microscópio óptico convencional. É um aparelho que pode fornecer de forma rápida informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos presentes em uma amostra sólida (Dedavid, Gomes e Machado, 2007).

Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir um equipamento de microanálise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas (EDS – Espectroscopia por dispersão de energia). A análise consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico de cada elemento presente na amostra, o seu comprimento de onda ou sua

energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação (Dedavid, Gomes e Machado, 2007).

Apenas analisando a imagem obtida no microscópio eletrônico é possível identificar a zeólita sintetizada, pois muitas delas apresentam uma morfologia bastante característica, como mostram as imagens da Figura 3.2.

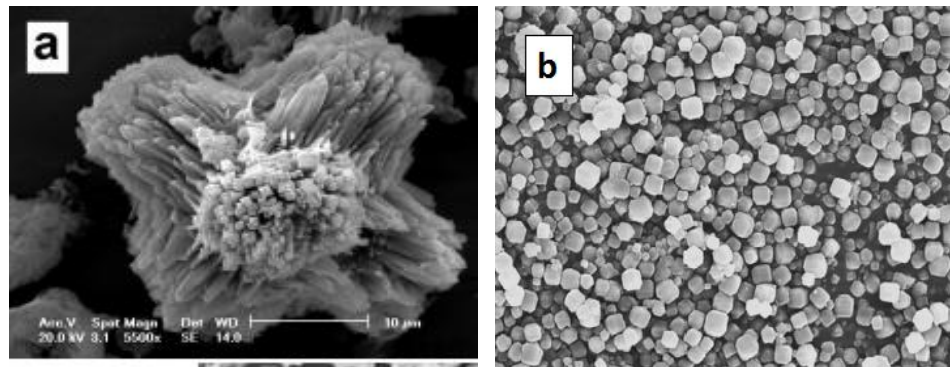


Figura 3.2. Imagens MEV de zeólitas sintéticas. a) NaP1 (Paprocki, 2009) b) 4 A (Hui e Chao, 2006)

3.4.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC é utilizada para verificar a mobilidade entre os cátions originalmente presentes na estrutura zeolítica, quando em presença de outros eletrólitos, fornecendo informações da capacidade máxima de captura do íon (uptake) ou a seletividade de captura de uma mistura de íons por unidade de massa do material, geralmente expressa por miliequivalente de íons X por unidade de massa da zeólita em gramas (meq X g^{-1}), onde X pode representar íons de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros (Paprocki, 2009).

O processo binário de troca iônica se dá através do intercâmbio entre o cátion A inicialmente em solução e o cátion B inicialmente presente na zeólita após um determinado tempo de contato, como descrito abaixo (Dyer, 2005):



Buscando criar uma metodologia unificada para a capacidade de troca catiônica de zeólitas, Inglezaski (2005) classificou a CTC em sete tipos: capacidade de troca teórica (CTT), capacidade de troca ideal (CTI), capacidade de troca real (CTR), capacidade de nível máximo de troca (CNMT), capacidade operacional (CO), capacidade efetiva (CE) e capacidade *breakthrough* (CB).

Para determinar a capacidade de nível máxima de troca (CNMT) diversos métodos são utilizados, não existindo uma metodologia padrão para sua obtenção. Dentre estes, cita-se a determinação da CTC pelo método da simples troca. O método da simples troca consiste em colocar a amostra zeolítica em contato com a solução do íon que se deseja trocar, geralmente o íon NH_4^+ , em constante agitação por um determinado período de tempo (até alcançar a saturação) a temperatura ambiente. A concentração inicial dos íons da solução, antes do contato com a zeólita e a final após o contato são determinados no sobrenadante. A quantidade de íons incorporada à zeólita (CTC) é calculada pela Equação 3.3 (Englert e Rúbio, 2005):

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (3.3)$$

Onde:

q = quantidade de íons incorporados à zeólita (mg g^{-1})

C_0 = concentração inicial (mg L^{-1});

C_f = concentração final (mg L^{-1});

V = volume (L);

m = massa de zeólita (g)

Na Tabela 3.2 pode-se verificar os valores de CTC para as zeólitas NaP1 e 4 A sintetizadas a partir de cinzas de carvão encontrados na literatura. Cabe salientar que para a zeólita 4 A os testes de contato foram realizados com soluções de Ca^{+2} , devido a aplicação de maior importância desta zeólita ser o uso na formulação de detergentes para remoção de íons (Ca^{+2} e Mg^{+2}) que conferem a dureza da água.

Não foi encontrado na literatura valores de CTC para Mg^{+2} , mas estudos relatam que a adsorção deste metal é limitada pela tendência de solvatação dos

íons de Mg^{+2} formando complexos com os íons da molécula de H_2O (Kuhl e Sherry, 1988). Nos estudos realizados por Mao et al. (1994) observou-se que a percentagem de íons Ca^{+2} removidos da solução foi 3,8 vezes maior que a percentagem de remoção de íons de Mg^{+2} .

Tabela 3.2. Valores de CTC para zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, reportados na literatura.

Zeolita NaP1		Zeolita 4 A	
CTC (meq NH_4^+ g^{-1})	Ref.	CTC (meq Ca^{+2} g^{-1})	Ref.
2,7	Querol et al., 2002	1,25	Sidheswaran et al, 1997
1,8	Adamczyk et al., 2005	4,7	Querol et al. 2002
1,98	Juan et al., 2007	3,1-3,6	Hui e Chao, 2006
2,0-2,7	Querol et al., 2007		
1,9-3,9	Paprocki, 2009		
1,9	Wu et al., 2008		

A capacidade teórica de troca catiônica de uma zeólita pode ser facilmente obtida a partir de sua fórmula química. A razão entre o número de cátions de compensação pela soma do peso atômico dos elementos constituintes da fórmula química determina a CTT. Segue abaixo Quadro 3.2 com as fórmulas químicas de algumas zeólitas, bem como a NaP1 e 4 A, de grande interesse neste estudo.

Quadro 3.2. Fórmula química de diversas zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Zeólita	Fórmula química
NaP1	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \times 12H_2O$
NaP	$Na_{3,6}Al_{3,6}Si_{12,4}O_{32} \times 12H_2O$
4 A	$Na_2Al_2Si_2O_8 \times 4,5H_2O$
X	$NaAlSi_{1,23}O_{4,46} \times 3,07H_2O$
Y	$NaAlSi_{2,43}O_{6,86} \times 4,46H_2O$
Analcima	$NaAlSi_2O_6 \times H_2O$
Faujasita	$Na_2Al_2Si_{3,33}O_{8,8} \times 6,7H_2O$
K-Chabazita	$K_2Al_2SiO_6 \times H_2O$

Fonte: Adaptado Ahmaruzzaman, 2010.

A CTC pode ser utilizada para estimar teores semiquantitativos (TS) da cristalinidade (conversão) da zeólita no material recuperado, após tratamento

hidrotérmico. Segundo Querol e colaboradores (2002) isto é feito a partir da comparação direta dos valores de CTC de um padrão zeolítico puro (100 %) com os valores de CTC do material zeolítico sintético. Quando o padrão não apresenta valores máximos de CTC, esperado pelo cálculo teórico realizado através da sua fórmula química utiliza-se a CTT da zeólita para estimar o teor semiquantitativo (TS) de conversão do material sintetizado.

3.4.3. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X é um dos principais métodos para a caracterização de microestruturas de materiais cristalinos, apresentando aplicações nos mais variados campos do conhecimento, tais como, engenharia e ciência dos materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, entre outros.

Os Raios-X ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente, sem perder energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de Raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Analisando pelo ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua como centro de emissão de Raios-X (Kahn, s.d.).

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de Raios-X vão depender da diferença de caminho percorrido pelos Raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente.

A intensidade difratada depende, dentre outros fatores, do número de elétrons no átomo, adicionalmente os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam distintas para os diversos planos cristalinos (Kahn, s.d.).

O fato de as zeólitas ocorrerem principalmente como cristais, torna o método da Difração de Raios-X o mais utilizado para identificar as mesmas (Ferreira, 1998).

Através da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas padrão (que são únicos para cada composto) do programa Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), obtém-se a composição mineralógica de uma dada amostra (Izidoro, 2008).

Muitos são os pesquisadores que utilizam a técnica de Difração de Raios-X com um dos métodos para caracterizar as zeólitas sintetizadas em seus trabalhos (Fungaro, Flues e Celebroni, 2004; Hui e Chao, 2006; Wang et al. 2007; Paprocki, 2009).

3.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Fluorescência de Raios-X é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma grande variedade de tipos de amostras, oferecendo a vantagem de poder analisar vários elementos de uma só vez. Possibilita a quantificação de elementos majoritários constituintes das cinzas de carvão e zeólitas (Inglezaski, 2005).

A amostra é irradiada por um feixe de Raios-X que causa a emissão de fluorescência característica. A fluorescência emitida pelos elementos presentes na amostra é detectada e resolvida de acordo com a sua energia, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência (comprimento de onda x Intensidade). Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade dessa radiação (Tasch e Damiani, 2000).

O limite de detecção em materiais sólidos é de algumas partes por milhão, mas a obtenção destes resultados depende de alguns fatores como o elemento sobre análise e a composição da matriz de átomos.

As aplicações deste método são inúmeras, dentre elas pode-se destacar: análises químicas de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, profundidade química em filmes finos, análise de compostos minerais, vegetais nos estados sólido, líquido ou de soluções homogêneas, entre outras (Tasch e Damiani, 2000).

Neste estudo, a principal aplicação desta técnica de caracterização esta relacionada com a determinação de um dos parâmetros de conformidade exigidos para a zeólita 4 A, que é a composição química de três óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O).

3.5. Zeólita 4A como coadjuvante na formulação de detergentes

O processo de limpeza é prejudicado pela presença de cátions bivalentes, sobretudo Ca^{2+} e Mg^{2+} , devido a três fatores (Leite, 2010):

a) A adsorção de cátions polivalentes na camada negativa reduz os potenciais elétricos, dificultando assim a remoção da sujidade, facilitando a sua redeposição.

b) Podem funcionar como ligações entre a camada carregada negativamente do substrato e a parcela carregada positivamente da sujidade, promovendo assim sua deposição. Eles também podem atuar como elos entre a carga negativa dos tensoativos aniônicos e a camada carregada negativamente da sujidade ou substrato, causando inversão na orientação do tensoativo, que passa a se posicionar com sua parcela polar em direção ao substrato e sua parcela hidrofóbica na direção do banho. A orientação desta forma resulta no aumento da aderência, impedindo a remoção da sujidade.

c) Em altas concentrações, os correspondentes sais de metais dos tensoativos aniônicos e de outros ânions podem precipitar sobre o substrato.

Para diminuir esses efeitos e reduzir a dureza da água gerada pela presença de cátions bivalentes geralmente é empregado na formulação de detergentes

o tripolifosfato de sódio (STPP) que é um agente quelante responsável por complexar os íons metálicos e melhorar a ação de limpeza (Osorio e Oliveira, 2001).

Detergentes comerciais típicos da década de 1950, por exemplo, continham cerca de 40% de tripolifosfato de sódio ou uma mistura deste com pirofosfato de sódio. Com o passar do tempo, a utilização crescente desses produtos de limpeza aliada à aplicação não criteriosa de fertilizantes fosfatados nas lavouras levou ao surgimento de problemas ambientais de poluição de águas. Os fosfatos não atuam como materiais tóxicos no meio ambiente, mas sim como nutrientes. Em águas naturais estagnadas, o resultado é o crescimento excessivo de algas, que pode provocar a eutrofização do manancial (Botkin e Keller, 2000).

Estudos tem demonstrado à aplicação de zeólitas sintéticas como construtores alternativos de detergentes para substituir o uso de tripolifosfato de sódio (STPP) (Osório e Oliveira, 2001). Dentre as zeólitas existentes, a 4 A tem apresentado resultados satisfatórios, quando comparada a outras zeólitas, para utilização como construtores em detergentes.

Atualmente mais de $1,0 \times 10^6$ toneladas de zeólitas são usadas por ano em detergentes e produtos de limpeza em todo o mundo (Chao e Hui, 2006), somente no Brasil consomem-se por ano $4,5 \times 10^4$ toneladas por ano de zeólita 4 A na produção de detergente em pó (Revista Química e Derivados, 2011).

Analisando as exigências técnicas da indústria de detergentes, é possível destacar alguns parâmetros de conformidade que são comumente analisados e aos quais a zeólita deve estar adequada para o uso como substituinte dos polifosfatos, tais como: Poder sequestrante de Ca, Composição Química de Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O ; Perda por Calcinação; Adsorção de Azeite, Tamanho Médio de Partícula; Brancura L; pH a 5%, Densidade Aparente e Perda por Calcinação a $800^\circ C$ (Grupo IQE, 2005).

Cabe salientar, dentre os parâmetros de conformidade, a importância da determinação da composição química dos óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O), pois através dos valores obtidos por FRX, é possível confirmar a formação da zeólita 4 A, através

de cálculos das quantidades mássicas e molares de Si, Al e Na, sendo estes os elementos constituintes da estrutura da zeólita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \times 4,5\text{H}_2\text{O}$). Na Tabela 3.3 verifica-se o percentual mássico e molar, calculados teoricamente a partir de sua fórmula química.

Tabela 3.3. Cálculo teórico das quantidades mássicas e molares dos elementos constituintes da estrutura da zeólita 4 A.

Calculo Teórico					
Elementos	Base	Base	Massa	Percentual	Percentual
Estrutura	molar	mássica	zeólita 4 A	molar	Mássico
4 A	mol	g	g	%	%
Na	2	23	46	0,55	12,6
Al	2	27	54	0,55	14,8
Si	2	28	56	0,55	15,4
O	8	16	128	2,19	35,1
Total sem H₂O(g)			284	3,84	77,8
H	9	1	9	2,47	2,5
O	4,5	16	72	1,23	19,7
Total com H₂O (g)			365	7,53	100

Através dos valores dos óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O) tabelados pela Indústria (IQE) para a zeólita 4 A comercial, pode-se realizar os cálculos feitos anteriormente com os valores teóricos. Na Tabela 3.4 pode-se analisar que os percentuais molares de Si, Al e Na, são iguais aos valores encontrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.4. Cálculo das quantidades mássicas e molares dos elementos constituintes da estrutura da zeólita 4 A (IQE), a partir dos valores obtidos por FRX e adotados como padrões na indústria de detergentes.

Cálculo através dos valores padrões obtido por FRX				
4 A (IQE)				
Óxidos	%	Elemento	%	Percentual Molar
	g		g	%
Na_2O	17	Na	12,6	0,55
Al_2O_3	28	Al	14,8	0,55
SiO_2	33	Si	15,4	0,55

Esse resultado é um forte indicativo de que a zeólita analisada é uma zeólita 4 A, bem como uma justificativa para a análise deste parâmetro.

3.6. Zeólita NaP1 para tratamento de efluentes contendo metais e amônio

Como já mencionado anteriormente as aplicações das zeólitas estão diretamente ligadas com suas propriedades, sendo a capacidade de troca iônica a propriedade que confere a aplicabilidade desses minerais no tratamento de efluentes industriais (Dabrowski et al. 2004), domésticos (Kalló, 2001), drenagem ácida de minas (Fungaro e Izidoro, 2006; Paprocki, 2009), solos contaminados (Garau et al. 2007), como fertilizante na agricultura (Ming e Allen, 2001), entre outras.

3.6.1. Tratamento da DAM

O processo de lavra e beneficiamento do carvão gera uma grande quantidade de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, constituídos basicamente por materiais carbonosos e minerais (pirita e argilominerais) sem valor comercial, que são depositados em áreas próximas ao local de mineração. Estes estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro oxidam-se em presença do ar, da água e da ação de bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*, desencadeando o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais, como Fe, Al, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Hg e Mn, eventualmente presentes nestes materiais, originando a drenagem ácida de mina – DAM (Fungaro e Izidoro, 2006).

A DAM é considerada um dos problemas ambientais mais graves associados à mineração. Portanto, em função dos severos impactos ambientais causados por estes efluentes, técnicas de controle de drenagem ácida devem ser investigadas.

Os métodos de tratamento mais comum são os métodos químicos como, por exemplo, a neutralização utilizando substâncias alcalinas como cal (CaO), hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Rúbio e Tessele, 2001 apud Paprocki, 2009). Porém esses tratamentos geram uma grande quantidade de lodo que devem ser dispostos

de maneira adequada (em aterro de resíduos industriais perigosos) envolvendo altos custos.

Alguns tratamentos alternativos vêm sendo estudados para a substituição destes métodos já existentes, dentre eles cabe destacar o uso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes. Podemos citar diversos estudos que têm sido feitos para sintetizar zeólitas do tipo NaP1 de elevada capacidade de troca catiônica a partir da ativação hidrotérmica de cinzas volantes para sua utilização na remoção de metais em efluentes líquidos (Querol et al., 1999; Wang et al., 2003; Ryu et al., 2006; Paprocki, 2009).

3.6.2. Uso de zeólitas NaP1 para remoção de íons amônio em efluentes da suinocultura

A amônia é considerada um poluente por ter efeitos eco toxicológico em corpos hídricos. O íon amônio pode ser encontrado em efluentes tais como: líquidos provenientes da drenagem do petróleo, curtume, dejetos suínos, entre outros (Ganem, 2007).

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores mundiais de suínos, sendo Santa Catarina e Rio Grande do Sul os estados onde existem as maiores regiões de criação destes animais. A partir da década de 70, com o aumento do confinamento de animais em pequenas áreas, gerou-se um acréscimo significativo na quantidade de dejetos, conseqüentemente elevando os níveis de poluição ambiental (Sardá, 2006).

De acordo com a cartilha do Sebrae de suinocultura (2007), a criação de mil animais em terminação, representa o equivalente a uma cidade de quatro mil habitantes em termos de dejetos. Estes efluentes são muito ricos em matéria orgânica e nutrientes, podendo aumentar os riscos de comprometimento da qualidade dos recursos hídricos e solo. Essa contaminação ocorre devido ao uso, armazenamento e tratamento inadequado, contribuindo também para a proliferação de insetos nocivos, como por exemplo, o borrachudo.

O impacto provocado pelo manejo incorreto dos dejetos suínos cresce em importância a cada dia, quer seja pela maior consciência ambiental dos criadores ou pelo aumento das exigências de órgãos fiscalizadores, sabendo que em sua maioria, são lançados no solo e em cursos de água sem maiores tratamentos (Hernandes, 2010).

Dentre os tratamentos comumente realizados pelos suinocultores, pode-se destacar: a) tratamento preliminar (decantador) utilizado para separação líquido/sólido (L/S), visando à utilização do material resultante (lodo) como adubo orgânico e aumentando a eficiência dos processos subsequentes; b) tratamento primário e secundário (lagoas anaeróbias e lagoas facultativas) cuja principal função é a de reduzir a carga orgânica e pequena parcela de nutriente do efluente; c) tratamento terciário (lagoa de aguapés) visando uma remoção dos teores de nitrogênio e fósforo presentes nos dejetos suínos (Dartora et al. 1998).

Este sistema de lagoas é bastante simples, de baixo investimento, fácil operação e boa eficiência no verão, porém no inverno esta eficiência decai, em função da desaceleração do crescimento vegetativo das plantas (Perdomo, 2000). Entretanto estes processos, baseados em separação de fases e lagoas são muito eficazes quando se trata de remoção de carga orgânica (DBO e DQO), porém bastante limitados para nutrientes, como fósforo e nitrogênio, pois para estes elementos o processo não atinge os limites exigidos legalmente para a liberação do efluente em cursos d'água (CONAMA, 2008).

Analisando estes aspectos, desenvolvimento de tecnologias complementares aos tratamentos já existentes para a redução dos teores de nutrientes deste efluente é necessário, visto que os tratamentos atuais não resolvem este problema. Uma alternativa que cada vez mais vem se mostrando bastante eficaz já reportada por diversos autores, é o uso de materiais adsorventes como as zeólitas, principalmente para o tratamento de íons amônio (Otal et al., 2003; Sardá, 2006; Higarashi et al., 2008 e Zordan et al., 2008)

A capacidade de troca iônica da zeólita NaP1, com o íon amônio, pelo método de simples troca, apresentou valores bastante significantes nos estudos

realizados por Paprocki (2009). Procedimento que resulta conseqüentemente em uma zeólita rica em íons amônio.

Segundo Ferret (2004), esta zeólita poderia ser utilizada no solo para fornecer controladamente o nutriente N (nitrogênio) às plantas. Sendo que a alta capacidade de troca iônica das zeólitas as torna também, efetivos suportes para herbicidas e pesticidas (Rodrigues, 1986 apud Ferret, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e Reagentes

O presente trabalho foi realizado com amostras de cinzas leves, retiradas no precipitador eletrostático (PE), geradas na combustão do carvão na Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) em Candiota (RS).

A Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), possui três Unidades de trabalho: A, B e C, os testes realizados neste estudo foram feitos somente com as cinzas leves oriundas da Unidade B (UB), pois a planta C ainda não estava em operação. Dados de literatura apontam que esta planta da UTPM apresenta uma maior eficiência de combustão, conseqüentemente gerando cinzas com teores de material incombusto inferiores as cinzas oriundas da planta A (Paprocki, 2009).

As amostras da Unidade B (50 kg) foram coletadas, acondicionadas em sacos plásticos e levadas ao Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAmb) da Faculdade de Química da PUCRS. Chegando ao laboratório às amostras foram secas em estufa (105°C, 2 h) e imediatamente estocadas em baldes plásticos incolores e opacos ao abrigo da luz e temperatura ambiente até serem analisadas.

Amostra de zeólitas comerciais do tipo NaP1 (5 kg) e 4 A (5 kg) foram recebidas e foram utilizadas como material de referência para testes de comparação com as zeólitas produzidas. As amostras oriundas da Indústria Química del Ebro (IQE) na Espanha foram secas em estufa (105°C, 2 h), armazenadas em frascos de vidro e imediatamente armazenadas em dessecador.

Em Julho de 2011, 2 L de efluente suíno que passaram unicamente por um tratamento preliminar (separação sólido-líquido), foram coletadas em uma unidade

de criação de pequeno porte da região do Vale Taquari (RS), sendo imediatamente refrigeradas sob condições adequadas, chegando ao laboratório (LQAmb) foram caracterizadas quanto ao pH, condutividade e concentração de cátions.

Em Novembro de 2011, uma amostra de 5 L de efluente DAM oriunda de uma mina de carvão do Sul do país (Criciúma - SC), coletada e caracterizada pelo Laboratório de Estudos Ambientais para Metalúrgica - LEAMET da UFRGS foi enviada ao laboratório (LQAmb), onde imediatamente foi estocada ao abrigo da luz e sob condições de refrigeração adequada até os testes de tratamento com zeólitas.

Reagentes de grau p.a NaOH (99,5%), NH₄Cl (99,8%), MgCl₂.6H₂O (100%), CaCl₂.2H₂O (100%) da Merck, foram utilizados para preparação de soluções destes compostos em diferentes concentrações. Para os testes de zeolitização da 4 A foram utilizadas soluções alcalinas de: NaAlO₂ (100% Sial) e alumínio metálico (grau comercial), na etapa do ajuste molar. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada ultra pura (Milli-Q, Millipore, > 18 MΩ cm⁻¹).

4.2. Caracterização física, química e mineralógica das cinzas.

Os testes de caracterização física, química e mineralógica das amostras de cinza, que foram utilizadas neste trabalho, foram anteriormente realizados no trabalho desenvolvido por Paprocki (2009), não havendo necessidade de se refazer determinados testes. Porém, visto que é de extrema importância o conhecimento de alguns destes dados de caracterização das matérias-primas (cinzas) utilizadas neste estudo, alguns resultados serão devidamente apresentados para fins de conhecimento.

Os testes foram realizados na Faculdade de Química da PUCRS, exceto os testes de Difração de Raios-X (DRX) - realizado na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC e Fluorescência de Raios-X (FRX), realizado no Instituto de Geociências da UFRGS.

Tabela 4.1. Caracterização das cinzas leves Unidade B (UB) usadas nos testes de zeolitização.

Composição Química		Razão Molar	
Óxidos	(% wt)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,1
SiO ₂	67,89	Si/Al	2,7
Al ₂ O ₃	21,94	Análise Mineralógica (% wt)	
Fe ₂ O ₃	4,49	Fase Cristalina	18,2
MgO	0,86	Quartzo	10,7
MnO	0,02	Mullita	6,4
TiO ₂	0,78	Hematita	1,1
K ₂ O	1,95	Fase Amorfa	81,2
CaO	1,38	Análise Granulométrica μm	
Na ₂ O	<LD	D ₁₀	3
P ₂ O ₅	0,05	D ₅₀	18
SO ₄	0,10	D ₉₀	67
Somatório	99,46	CTC (meq NH₄⁺ g⁻¹)	0,03

D₁₀ = diâmetro médio 10%, D₅₀ = diâmetro médio 50%, D₉₀ = diâmetro médio 90%.

4.3. Síntese de Zeólitas a partir da cinza do carvão

4.3.1. Zeólita tipo NaP1

O procedimento de síntese da zeólita tipo NaP1 utilizando cinzas leves do carvão foi realizado conforme metodologia adaptada dos estudos de Paprocki (2009).

Muitos autores já relatam os fatores que podem influenciar no processo de zeolitização, tais como: razão L/S, temperatura, tipo e concentração do meio reacional, tempo e tipo de agitação, entre outros (Paprocki, 2009; Ferret, 2004; Fukui et al., 2006).

Neste trabalho os testes de produção da zeólita NaP1 foram realizados em reatores de vidro (marca Schott). Uma determinada massa foi pesada e adicionada dentro do reator, em seguida o volume necessário de solução de NaOH, para que a razão L/S fosse alcançada. O reator foi imediatamente fechado e colocado em estufa sobre temperatura e tempo adequado.

Após 24 h de ativação hidrotérmica o reator foi retirado da estufa e ao atingir a temperatura ambiente o material zeolítico formado foi filtrado (membrana de fibra de vidro, Millipore) e lavado com pequenas quantidades de água deionizada. O filtro contendo o material formado foi seco (105°C, 2 h) e colocado em dessecador, até peso constante. Sendo então determinada sua massa, para cálculo do rendimento da reação, e armazenado para posteriores caracterizações e aplicações. O filtrado foi coletado e armazenado para análises dos teores de Si e Al. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processo de síntese da zeólita NaP1 em condições brandas.

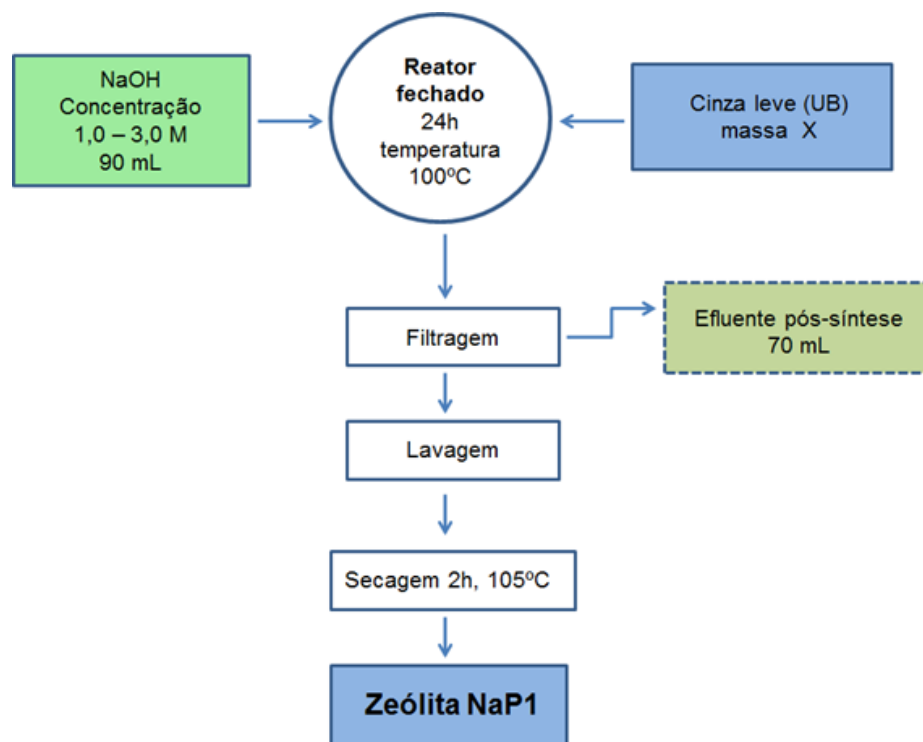


Figura 4.1. Fluxograma do processo de síntese da zeólita NaP1 em condições brandas.

Legenda: Cor verde: líquido; cor azul: sólido.

Paprocki (2009) em seu trabalho utilizou dois tipos reatores, um de aço e outro polimérico, concluindo que: a agitação não era um fator que interferia significativamente; o uso da fração mais fina e retirada da fração magnética não melhorava o processo de zeolitização desta zeólita de interesse; que a temperatura e tempo ideal de reação eram 150°C e 24 h, respectivamente, e finalmente que a concentração de solução alcalina (NaOH) que apresentava os melhores resultados era de 1,0 mol L⁻¹ e a razão L/S que favorecia a síntese da zeólita NaP1 era a de 18 L kg⁻¹.

Verificando que as condições de síntese neste estudo foram diferentes, pois a ideia é um processo em condições mais brandas, em maior escala e ao mesmo tempo viável economicamente, foi utilizado um reator de vidro onde alguns parâmetros foram estudados novamente para as cinzas leves oriundas da unidade B (UB). Os parâmetros de estudo para a síntese da zeólita NaP1 em condições brandas estão indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros de estudo para a síntese da zeólita NaP1 em condições brandas.

Parâmetros	Unidades	Variações
Concentração NaOH	mol L ⁻¹	1,0 - 3,0
Razão L/S	L kg ⁻¹	6 - 18

Para comparar os 12 testes realizados, entre si, e analisar alguns parâmetros, como: rendimento, efluente gerado por massa de zeólita formada, conversão da matéria-prima em material zeolítico, etc, foram desenvolvidas equações para a obtenção desses resultados. Esses valores são encontrados na pág. 62.

Cabe salientar a importância deste acompanhamento, para verificar a eficiência do processo de síntese como um todo, desde a matéria-prima utilizada (cinza), eficiência de capacidade de troca iônica da zeólita, até o volume de efluente gerado, bem como a concentração de elementos químicos como Si e Al nesse efluente.

A matéria-prima (cinza) útil (MPU) percentual, ou seja, a quantidade que foi convertida em zeólita da massa inicial de cinza utilizada foi calculada através da Equação 4.1. Para obter o volume (mL) de efluente gerado no final do processo por massa (g) de zeólita produzida utilizou-se a Equação 4.2:

$$MPU(\%) = \left(\frac{MFCZ \times TS}{100} \right) \times \left(\frac{100}{MIC} \right) \quad (4.1)$$

Onde:

MFCZ = massa final de cinza com zeólita formada (g);

TS = teor semiquantitativo de concersão (%)

MIC = massa inicial de cinza (g)

$$\frac{Efl}{MZP} (\text{mL g}^{-1}) = \left(\frac{Efl}{MFCZ \times TS} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Onde:

Efl = efluente gerado no final do processo de síntese (mL)

MFCZ = massa final de cinza com zeólita formada

TS = teor semiquantitativo de conversão (%)

MZP = massa de zeólita produzida (g)

O teor semiquantitativo de conversão (TS) percentual foi calculado através da Equação 4.3.

$$TS(\%) = \frac{CTC \times 100}{CTT} \quad (4.3)$$

Onde:

CTC = capacidade de troca catiônica (meq g^{-1})

CTT = capacidade de troca teórica calculada através da fórmula química da zeólita (meq g^{-1})

TS = teor semiquantitativo de conversão (%)

4.3.2. Zeólita tipo 4 A

Os testes de síntese da zeólita 4 A, utilizando cinzas de carvões como matérias-primas, foram realizados com base na metodologia adaptada de estudos já conhecidos (Hui e Chao, 2006; Wang et al., 2007).

A síntese se dá em duas etapas, a primeira etapa consiste basicamente de um tratamento para extração de Si de uma fonte (cinza), e a segunda etapa consiste em adicionar uma fonte de Al em solução alcalina e realizar o processo hidrotérmico.

Primeira etapa: Adicionou-se 30,0 g de cinza em um reator aberto com 300 mL de NaOH de concentração $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. O reator foi mantido em banho maria, sob agitação magnética por 2 h a 100°C . Após o término da extração do Si, o filtro contendo a cinza foi seco em estufa (105°C , 2 h) e armazenado para posteriores testes. O filtrado (de aproximadamente 250 mL) foi reservado para a segunda etapa.

Segunda etapa: Foi adicionada uma fonte de Al em solução NaOH ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$ aproximadamente 100 mL) ao filtrado obtido na primeira etapa e esta solução final (350 mL) foi adicionada no reator de vidro (marca Schott, capacidade de 500 mL), que foi imediatamente fechado e colocado em estufa por 1,5 h à 90°C em seguida por mais 2,5 h à 95°C . Depois de finalizado o processo hidrotérmico (4 h) o material zeolítico foi retirado da estufa e ao atingir a temperatura ambiente foi filtrado (membrana de fibra de vidro, Millipore) e lavado até atingir pH 10,0 (Hui e Chao, 2006). O filtro contendo a zeólita de interesse formada foi seco em estufa (105°C , 2 h) e armazenado para posteriores testes e caracterização. O filtrado foi coletado e armazenado em frascos para posteriores testes de quantificação de Si e Al. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma sequencial do processo de síntese da zeólita 4 A.

Foram testados dois tipos de fonte de Al neste trabalho para preparar a solução que entrará em contato com o Si extraído da cinza na primeira etapa de síntese, visando encontrar a que apresentasse melhores resultados em termos de qualidade da zeólita 4 A cristalizada. A primeira fonte foi Alumínio metálico (Al) e a outra foi Aluminato de Sódio Anidro. Foi realizado um teste de síntese, onde se adotou metodologia adaptada de Wang et al., 2007. Neste teste foi feita uma lavagem ácida na cinza com HCl 4,5% antes da primeira etapa de síntese, visando um aumento de CTC na zeólita formada.

A análise de Fluorescência de Raios-X das cinzas leves que foram utilizadas para os processos de síntese neste estudo, mostraram que estas cinzas possuem uma razão Si/Al igual a 2,7 (Paprocki, 2009).

No que concerne o processo de síntese da zeólita 4 A, sabe-se que a razão de Si/Al dissolvidos no meio reacional deve ser igual a 1, para favorecer a formação

da mesma (Ferret, 2004). Diante deste valor fica evidente a necessidade da adição de uma fonte de Al, para o ajuste adequado deste parâmetro, que é determinante no processo de síntese da zeólita 4 A.

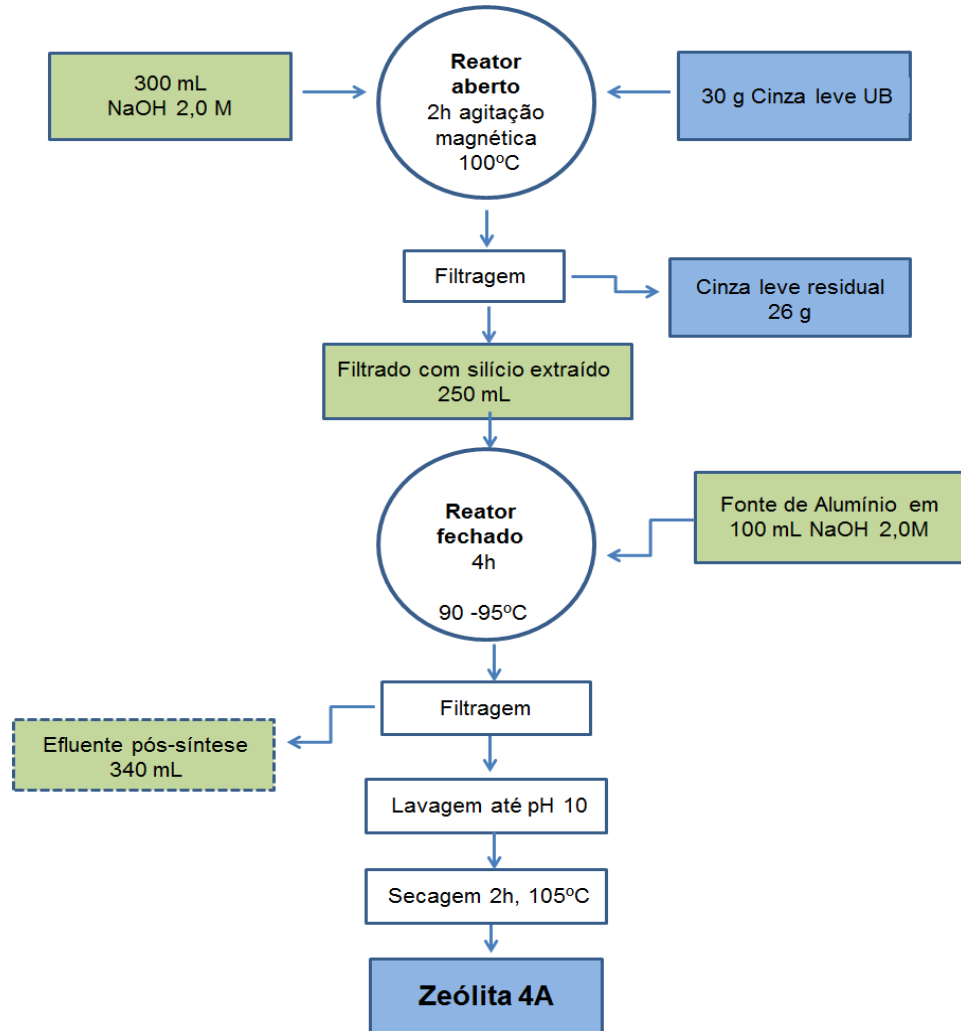


Figura 4.2. Fluxograma do processo de síntese da zeólita 4 A.

Legenda: Cor verde: líquido; cor azul: sólido.

Para os testes de síntese da zeólita 4 A, também foi calculada a matéria-prima útil (MPU) (Equação 4.1), o volume de efluente gerado por zeólita formada (Equação 4.2) e o teor semiquantitativo de conversão (TS) (Equação 4.3). Cabe salientar que nos cálculos da matéria-prima útil foi somada a massa de alumínio ou aluminato de sódio (MA) utilizada, com a massa inicial de cinza (MIC) para a obtenção do resultado. Resultados apresentados na pág. 64.

4.3.3. Síntese Integrada das zeólitas tipo 4 A e NaP1.

As sínteses integradas das zeólitas 4 A e NaP1 foram realizadas por duas vias distintas denominadas Processo 1 e Processo 2, nas quais adotaram-se as condições ótimas de cada zeólita sintetizada individualmente. A Figura 4.3 apresenta o fluxograma do processo de síntese integrada 1.

No processo 1 sintetizou-se inicialmente a zeólita NaP1 pelo método hidrotérmico convencional. A ativação da cinza foi feita com solução NaOH ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e a razão L/S foi mantida em 6 L kg^{-1} . A mistura foi colocada em um reator de vidro (marca Schott, 500 mL) o reator foi fechado e imediatamente colocado na estufa pré-aquecida a 100°C . Após 24 h o reator foi retirado e deixado esfriar a temperatura ambiente. O produto resultante da ativação térmica foi separado por filtração (membrana de fibra de vidro, Millipore) e lavado com água deionizada e, em seguida seco (100°C durante 2 h).

As concentrações de Si e Al no filtrado foram analisadas (F AAS) e para o ajuste da razão molar, que deve ser igual a 1, foi adicionado 100 mL de uma solução alcalina preparada usando uma fonte sólida de alumínio (alumínio metálico em pó) dissolvida em NaOH com concentração $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução resultante foi transferida para um reator de vidro (Schott, 250 mL) e agitada (2 min a 25°C) sendo imediatamente colocada em estufa onde permaneceu a 90°C por 1,5 h e em seguida a temperatura de síntese foi ajustada para 95°C por mais 2,5 h, conforme metodologia adaptada Hui e Chao, 2006.

O sólido obtido foi tratado da mesma maneira como descrito anteriormente. O líquido de aproximadamente (110 mL) foi armazenado para posteriores caracterizações, visando seu reuso.

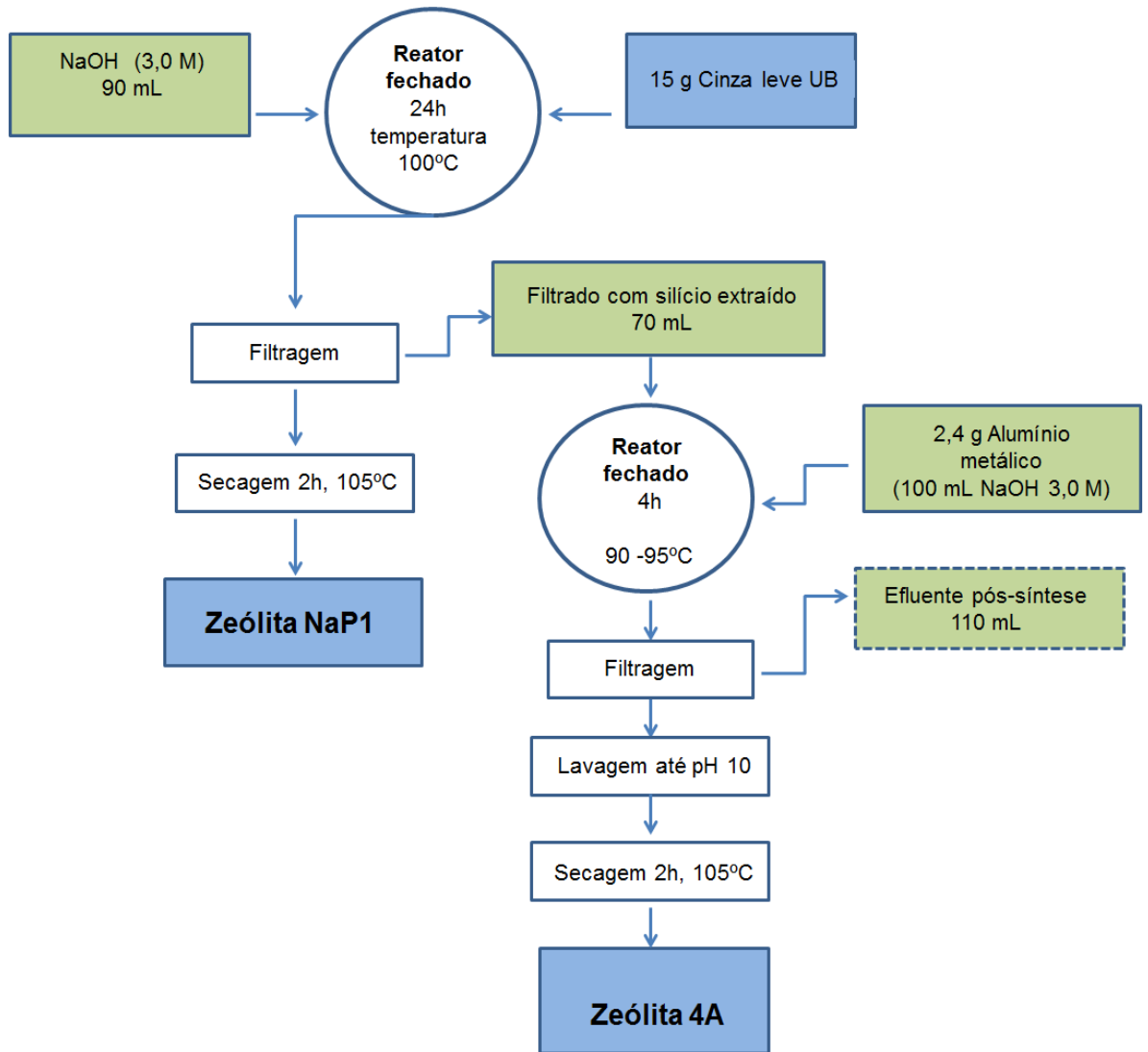


Figura 4.3. Fluxograma do processo de síntese integrada 1.

Legenda: Cor verde: líquido; cor azul: sólido.

No Processo 2 sintetizou-se primeiramente a zeólita 4 A, na primeira etapa foram utilizadas 30,0 g de cinzas e 300 ml da NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, onde a mistura foi mantida em banho maria a 100°C por 2 h com agitação constante. Após foi realizada a filtração com bomba de vácuo. O filtrado foi usado para a síntese da zeólita 4 A realizada da mesma forma como descrito no processo 1. O sólido residual, empobrecido em silício e alumínio, foi utilizado para síntese da zeólita NaP1 pelo processo hidrotérmico convencional anteriormente mencionado em um reator de vidro fechado. Os filtrados resultantes deste processo foram devidamente armazenados para caracterizações complementares. A Figura 4.4 apresenta o fluxograma representativo do processo integrado 2.

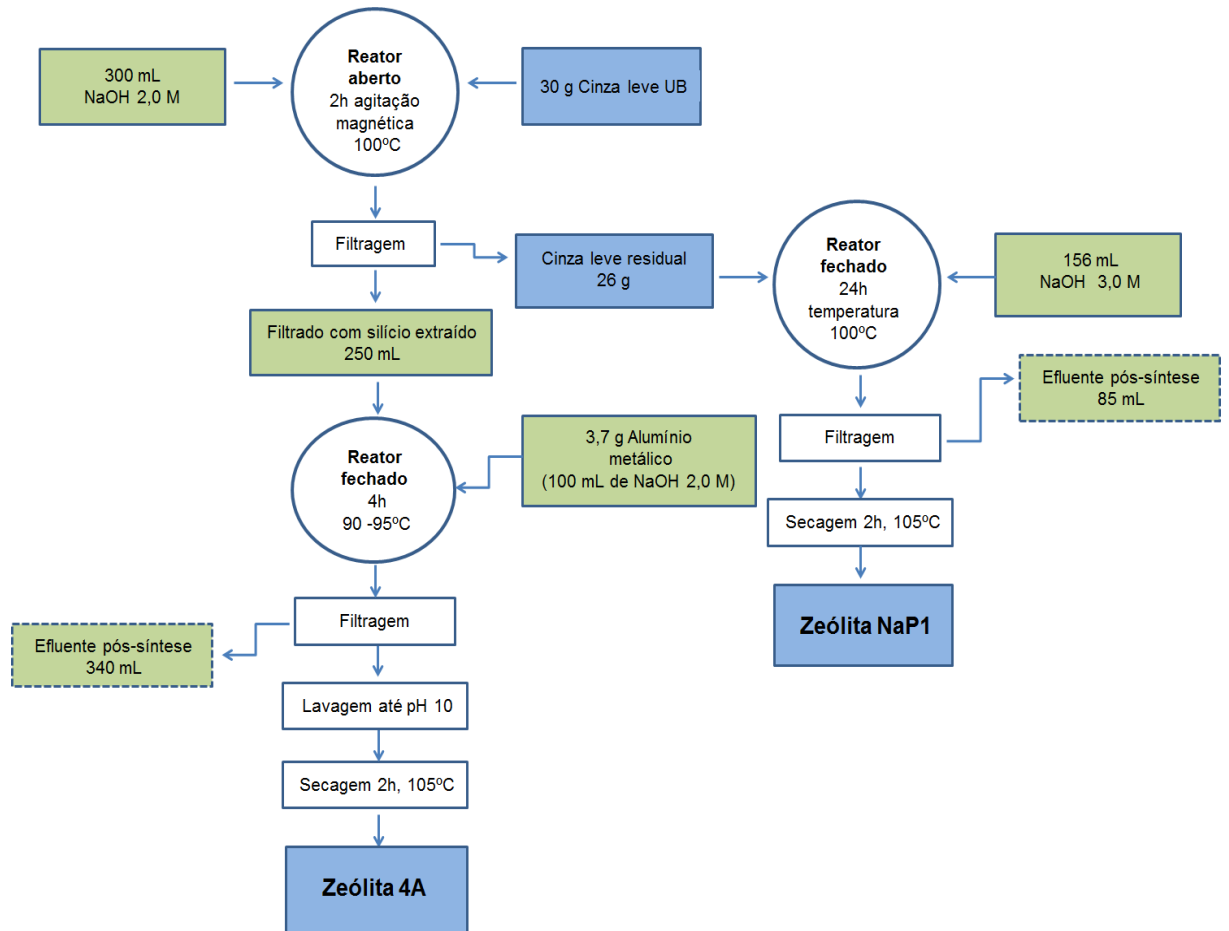


Figura 4.4. Fluxograma do processo de síntese integrada 2.

Legenda: Cor verde: líquido; cor azul: sólido.

Como já mencionado anteriormente, para os testes de síntese integrada também foi calculada a matéria-prima útil (MPU), o volume (mL) de efluente gerado por massa (g) de zeólita formada e o teor semiquantitativo de conversão (TS). Esses resultados são apresentados na pág. 67.

4.4. Caracterização física, química e mineralógica das zeólitas sintetizadas.

4.4.1. Caracterização física

Para a caracterização física das zeólitas sintetizadas neste trabalho, foi realizado o estudo morfológico e elementar das partículas feito no Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS, através do microscópio eletrônico de

varredura modelo XL 30 Philips com um sistema de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) para análises elementares qualitativas, utilizando o software EDAX.

As amostras foram secas e fixadas com o auxílio de uma fita de carbono sobre um porta amostra (stub), e em seguida foram metalizadas com um filme condutor de Au e Pd para evitar efeitos de carregamento.

Foi também realizado o estudo do tamanho médio de partícula (μm), para a zólita 4 A por ser um dos parâmetros de conformidade, feito na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC e analisado pelo método de distribuição contínua com uso de um espectrômetro de laser da CILAS 1180 líquido.

4.4.2. Caracterização química e mineralógica

Para a caracterização química das zeólitas sintetizadas foram realizadas as seguintes análises: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Teste de lixiviação e análise de lixiviado.

Todos os testes de caracterização química das zeólitas sintetizadas foram realizados na faculdade de Química da PUCRS, exceto Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX) que foram realizados na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC.

4.4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) usando um difratômetro de Raios-X (Rigaku Dengi, modelo D-Max 2000). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para compostos inorgânicos e com o auxílio do programa de computador Jade Plus 5 (MDI, 2000).

4.4.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química das zeólitas sintetizadas, em forma de óxidos majoritários foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX) usando o equipamento disponível na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC.

4.4.2.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades das 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.

Este teste foi realizado visando a troca dos íons Na^+ da estrutura das zeólitas (comercial e sintetizadas neste trabalho) pelos íons NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} de soluções puras de cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2) conforme procedimento descrito a seguir.

O procedimento consiste em adicionar 50 mL de soluções NH_4Cl , CaCl_2 e MgCl_2 todas com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em 0,5 g de zeólita (comercial e sintetizada), previamente seca e pesada em balança analítica (AG200), em um tubo Falcon com capacidade de 50 mL.

Colocou-se o tubo Falcon em um agitador mecânico, Cientec CT-156, que permaneceu em agitação por 30 min. Após o término do tempo de contato a solução foi centrifugada por 5 min em centrifugador (Excelsa Baby II, Modelo 206-R da empresa FANEM) a uma velocidade de 7000 rpm.

Retirou-se uma alíquota de 0,1 mL do sobrenadante e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL. A concentração, antes e após o contato com a zeólita, do íon NH_4^+ foi medida usando o método de Nessler adaptado (ABNT, 1998).

Para as medidas de concentração do íon trocado NH_4^+ foi utilizado um espectrofotômetro Hewlett Packard-HP 8453 e cubetas de quartzo com caminho ótico de 10 mm. As medidas de absorvância foram feitas no comprimento de onda de 420 nm.

Para analisar a concentração, antes e após o contato com a zeólita, dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , um alíquota do sobrenadante foi retirada e diluída, para que as mesmas ficassem dentro da curva de trabalho. Posteriormente as amostras foram devidamente filtradas e analisadas por cromatografia iônica (CI). Utilizando um cromatógrafo Dionex (modelo DX500) com auto-supressão operando em reciclo (ASRS-ULTRA II 4 mm, 50 mA) e detecção por condutividade elétrica ED40. Cabe salientar que o mesmo foi utilizado para realizar todas as análises por cromatografia iônica deste estudo.

4.4.2.4. Teste de lixiviação e análise de lixiviado

Os testes de lixiviado das zeólitas sintetizadas foram realizados conforme metodologia adaptada descrita por Paprocki (2009). O procedimento consiste em adicionar 1,0 g de zeólita dentro de tubo Falcon com capacidade de 50 mL, imediatamente acrescentar 50 mL de água deionizada ultra pura (Milli-Q, Millipore, $> 18\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). A mistura foi agitada por 2 h em agitador de Wagner, seguida de centrifugação, medida de pH (Digimed DM-21) e condutividade (SHOT Lab 960). Os cátions extraídos no teste de lixiviação foram analisados por cromatografia iônica (CI), e os metais foram analisados pela empresa BIOENSAIOS.

4.5. Análise das conformidades das zeólitas 4 A

Como já mencionado anteriormente na revisão bibliográfica item 3.5, existem alguns parâmetros, exigidos comercialmente pela indústria de detergentes, e que devem ser analisados e monitorados, para que uma zeólita seja adequada para substituição dos polifosfatos. No presente trabalho foram analisadas as conformidades técnicas (conforme procedimentos operacionais padrões, utilizados e fornecidos pela Indústria Química del Ebro (IQE) descritas a baixo. Os

procedimentos foram realizados para a zeólita 4 A sintetizada no Processo Integrado 1, bem como para a zeólita 4 A obtida no Processo Integrado 2.

O teste para determinar o Poder Sequestrante de Ca (mg CaO g^{-1}) da zeólita, foi realizado e analisado por Cromatografia Iônica (CI). Na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC foram realizados dois testes: a Composição Química dos Elementos (Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O), analisada por Fluorescência de Raios-X (FRX) e o Tamanho Médio de Partícula (μm) analisado pelo método de distribuição contínua com uso de um espectrômetro de laser (CILAS 1180 líquido). Na Faculdade de Química da PUCRS foram realizados os demais testes de: pH 5% (m/v) em água deionizada, Densidade Aparente (g L^{-1}), Adsorção de Azeite (%) e Perda por Calcinação a 800°C . Para determinação da Brancura L, as zeólitas sintetizadas foram analisadas na Killing S/A Tintas e Adesivos em um Espectrofotômetro (SpectraMatch CM 2600d) que utiliza o software SpectraMatch (Version V.3.5 D – Color Sensor Version: 141).

4.6. Tratamento do Efluente Suinícola contendo Amônio com zeólita NaP1

Uma alíquota da amostra de efluente suíno coletado na Região do Vale Taquari – RS foi caracterizada no laboratório quanto ao pH, condutividade e concentração de cátions. Estas características são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Características do efluente suinícola coletado na região do Vale Taquari (RS).

Parâmetro	Unidade	Valor
pH		5,7
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	13,62
NH_4^+	mg L^{-1}	1.205,6
K^+	mg L^{-1}	1.747,3
Ca^{+2}	mg L^{-1}	54,1
Mg^{+2}	mg L^{-1}	231,1
Na^+	mg L^{-1}	1.128,5

Foram realizados diversos testes de tratamento do efluente suinícola contendo amônio com as zeólitas NaP1 comercial e sintetizadas neste trabalho.

Dentre as zeólitas sintetizadas, foi escolhida para os testes com efluente a que apresentou melhor CTC para amônio.

Para os testes de remoção de amônio, as zeólitas NaP1 (comerciais e sintéticas) foram colocadas em contato com 50 mL de efluente suíno sobre constante agitação, sendo imediatamente, após término do contato, centrifugadas e o sobrenadante analisado. As análises dos teores de amônio antes e após o contato foi realizada por cromatografia iônica (CI).

Foram investigados alguns parâmetros como: dosagem de zeólita (10, 20 e 40 g L⁻¹), tempo de contato e concentração de amônio inicialmente presente no efluente. Nos testes iniciais, as variações de tempo e massa de zeólita foram realizadas com o efluente puro, ou seja, com uma concentração de amônio de 1.205,6 mg L⁻¹, sendo que estes testes tinham como propósito a compreensão da cinética da reação de troca catiônica, bem como a determinação do ponto de saturação de troca dos íons de sódio da estrutura da zeólita com os íons amônio do efluente, conforme indicado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros investigados nos testes iniciais de contato das zeólitas (comercial e sintética) com 50 mL de efluente suíno.

Teste	Tempo min	[NH₄⁺]_{inicial} mg L⁻¹	Massa Zeólita g	Dosagem g L⁻¹
1	15	1205,6	0,5	10
2	15	1205,6	1,0	20
3	15	1205,6	2,0	40
4	30	1205,6	0,5	10
5	30	1205,6	1,0	20
6	30	1205,6	2,0	40
7	60	1205,6	0,5	10
8	60	1205,6	1,0	20
9	60	1205,6	2,0	40

Todos os testes (1 a 9) foram realizados com a zeólita NaP1 sintética e para fins de comparação alguns testes (1, 4 e 7) também foram realizados com a NaP1 comercial (IQE), totalizando 12 testes de investigação da cinética de troca.

Após se verificar as condições ideais de tempo e massa, foram realizados testes secundários onde se variou a concentração inicial de amônio, através de diluições (2, 4 e 10 vezes) antes do contato.

Com o objetivo não somente de tratar o efluente, mas sim também de adequá-lo nos parâmetros exigidos pelo CONAMA para o descarte adequado, nas amostras que foram diluídas 4 e 10 vezes e apresentavam concentrações de amônio teórica de 301 e 120 mg L⁻¹, respectivamente, um segundo contato sequencial foi feito com 0,5 g de zeólita e tempo ideal determinado nos primeiros testes.

4.7. Tratamento da Drenagem Ácida de Mina com zeólita NaP1

Devido a elevada concentração de Fe (1.113 mg L⁻¹) e elevada acidez da amostra de DAM (pH = 3,50), foi feito um pré-tratamento na mesma, para a precipitação do Fe, antes do contato com a material zeolítico, pois sabe-se que este elemento pode vir a depositar-se na superfície da zeólita impedindo a troca efetiva dos cátions da sua estrutura com os íons da solução em contato. O procedimento foi realizado com Ca(OH)₂ adicionando-se aproximadamente 1,0 g para 500 mL de amostra de DAM, sob constante agitação até que a solução atingisse pH de 5,10. Após o pré-tratamento foi realizado o contato com a zeólita NaP1 sintética que apresentou melhor CTC para amônio em diferentes dosagens de 10, 20 e 40 g L⁻¹. Para fins de comparação o teste foi igualmente realizado com a zeólita NaP1 comercial (IQE), porém somente na dosagem de 10 g L⁻¹.

A mistura (zeólita/DAM) permaneceu em contato por 30 min sob agitação constante (Agitador de Wagner) e temperatura ambiente. Logo após a mistura foi centrifugada e analisada. Os metais de interesse que foram analisados antes e após o contato com a zeólita foram: Fe, Al, Zn e Mn.

4.8. Tratamento e disposição de resíduos líquidos e/ou sólidos gerados

O presente trabalho tem como uma de suas propostas, minimizar a geração de resíduos potencialmente poluidores ao meio ambiente, visando em primeiro lugar à reutilização dentro dos processos realizados neste estudo. Dentro das condições estabelecidas, todo efluente e resíduo que foi gerado e não foi possível a reutilização, foi devidamente encaminhado ao tratamento para que possa ser corretamente disposto, sem apresentar nenhum risco ao meio ambiente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese de Zeólitas a partir de cinza de carvão

5.1.1. Zeólita tipo NaP1

Na Tabela 5.1 é apresentado um resumo das principais condições de síntese e as espécies zeolíticas obtidas neste estudo para reatores em vidro quando se utiliza a cinza leve UB. Analisando que a temperatura de síntese estudada é diferente da temperatura em reatores de aço e também é mais branda (100°C), foram testadas diferentes concentrações de NaOH (1,0; 2,0 e 3,0 mol L⁻¹) e diferentes razões L/S, pois sabe-se que estes parâmetros estão diretamente interligados.

A influência da concentração de NaOH foi avaliada e observou-se que para as concentrações de 1,0 e 2,0 mol L⁻¹ não houve a cristalização de zeólitas. A análise por MEV revelou apenas cinza não reagida. Constatando-se que o poder de ativação destas soluções alcalis, não foi suficientemente elevado para uma efetiva ativação do silício e do alumínio presentes na cinza. Porém, quando a concentração do álcali foi aumentada para 3,0 mol L⁻¹ foi possível observar a formação de zeólitas.

Visto que a concentração 3,0 mol L⁻¹ apresentou resultados satisfatórios, foi também investigado a relação L/S. Sabe-se que para reator de aço a melhor relação é a de 18 L kg⁻¹ (Paprocki, 2009). Porém em condições brandas de síntese (100°C, reator de vidro, maior escala) a melhor relação encontrada neste estudo, foi a de 6 L kg⁻¹ que resultou em um teor semiquantitativo de conversão em zeólita NaP1 de (54%), e a segunda melhor relação foi a de 18 L kg⁻¹ (46%). Essas relações L/S são respectivamente o menor e o maior valor testado. Nessas condições a única fase zeolítica identificada foi a de interesse (NaP1).

Tabela 5.1. Condições de síntese e caracterizações das espécies zeolíticas obtidas em reator de vidro. Todos os testes foram conduzidos a 100° C por 24 h.

ID	Síntese				Rendimento				Efluente		CTC	TS	Identificação fases	
	NaOH	MIC	Vol. Sol	Razão L/S	Efl.	MFCZ	MPU	Efl./MZP	Si	Al	NH ₄ ⁺	%	MEV	DRX
	mol L ⁻¹	g	mL	L kg ⁻¹	mL	g	%	mL g ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	meq g ⁻¹			
1	1,0	15,0	90	6	70	13,9979	10	46	n.d	n.d	0,5	11	m.n.r	n.d
2	1,0	7,5	90	12	71	5,9466	0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	m.n.r	n.d
3	1,0	6,0	90	15	72	5,3245	0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	m.n.r	n.d
4	1,0	5,0	90	18	70	4,2732	6	251	n.d	n.d	0,3	7	m.n.r	Q, M, H
5	2,0	15,0	90	6	71	13,6932	10	47	n.d	n.d	0,5	11	m.n.r	n.d
6	2,0	7,5	90	12	72	6,0537	0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	m.n.r	n.d
7	2,0	6,0	90	15	70	4,2956	0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	m.n.r	n.d
8	2,0	5,0	90	18	73	3,8929	0	n.d	n.d	n.d	0,9	19	m.n.r	Q, M, H, NaP1
9	3,0	15,0	90	6	71	13,5837	49	9	18.500,0	21,8	2,5	54	NaP1	NaP1, Q, M, SOD
10	3,0	7,5	90	12	70	6,1125	34	28	12.715,0	121,8	1,9	41	NaP1, CHAB	n.d
11	3,0	6,0	90	15	70	4,7982	31	37	9.490,0	89,8	1,8	39	NaP1, CHAB	n.d
12	3,0	5,0	90	18	71	3,9337	36	39	9.325,0	152,6	2,1	46	NaP1	NaP1, Q, M, X, SOD

MIC = massa inicial de cinza, MFCZ = massa final de cinza com zeólita formada, MPU = matéria-prima (cinza) útil, Efl = efluente, MZP = massa de zeólita produzida, TS = teor semiquantitativo de conversão, SOD = zeólita sodalita, CHAB = zeólita chabazita, Q = quartzo, M = mullita, H = hematita, m.n.r = material (cinza) não reagido, n.d = não determinado.

Já nas duas razões L/S intermediárias foi possível verificar a presença da zeólita chabazita. A presença deste contaminante pode ser um fator que desfavoreceu a CTC para amônio nos extremos das relações L/S estudadas.

Outros dois fatores que devem ser analisados são: a disponibilidade de silício e alumínio e a dissolução do meio em cada relação L/S. Como foram utilizadas massas de cinzas diferentes, no caso da menor razão (6 L kg^{-1}) existe uma quantidade maior de silício e alumínio disponível. Este fato pode ter favorecido a zeolitização, quando comparada com as outras relações L/S. Já no caso da maior razão (18 L kg^{-1}) a disponibilidade de silício e alumínio é menor. Em contrapartida, o meio está 3 vezes mais dissolvido, o que pode ter também influenciado positivamente na formação das zeólitas. É importante destacar que na condição de menor razão a matéria-prima útil (cinza) apresentou valor mais elevado (49%). Metade da massa inicial de cinza utilizada foi convertida em zeólita, enquanto nas outras condições (12, 15 e 18 L kg^{-1}) a matéria-prima útil (MPU) foi de 34, 31 e 36%, respectivamente. Outro aspecto positivo dos resultados encontrados neste estudo, é que a melhor condição para a síntese em reator de vidro (100°C , 24 h) além de ter a maior conversão de matéria-prima é a que menos gera efluente por massa de zeólita formada. Nessa condição, se utilizou apenas 6 ml de solução NaOH ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) para cada 1,0 g de cinza.

Os produtos zeolíticos dos 12 testes foram identificados quanto à morfologia por MEV e suas capacidades de troca catiônica (CTC) foram determinadas pela troca do sódio com amônio.

5.1.2. Síntese da Zeólita tipo 4 A

Foram realizados 6 testes de síntese da zeólita 4 A, visando reproduzir a metodologia adotada neste estudo. As condições de cada teste e os produtos obtidos são apresentadas na Tabela 5.2. Conforme descrito na metodologia para a cristalização da zeólita 4 A é necessário o ajuste molar da razão Si/Al para 1, visto que a cinza utilizada neste trabalho possui uma razão 2,7. Para se chegar a razão Si/Al adequada foram investigadas duas fontes de alumínio (alumínio metálico em pó e aluminato de sódio).

Tabela 5.2. Condições de síntese e caracterização básica das espécies zeolíticas 4 A obtidas em reator de vidro. Todos os testes foram realizados com NaOH 2,0 mol L⁻¹ e conduzidos 1,5 h 90°C e 2,5 h 95°C.

Síntese					Rendimento				Efluente		CTC	TS	Identificação fases					
ID	1º Etapa (Extração)				2º Etapa (Ajuste molar)				Efl. mL	MFCZ g	MPU %	Efl/MZP mL	Si mg L ⁻¹	Al mg L ⁻¹	Ca ⁺² meq g ⁻¹	%	MEV	DRX
	Vol. mL	MIC g	MFC g	LC HCl (4,5%)	Vol. mL	Fonte Alumínio	MA g	Filt. Sol. c/ alumínio										
1	300	30	26,0	Não	100	ALM	3,0	não	348	9,2	24	43	420	5480	4,8	88	4 A	4 A
2	300	30	25,5	Não	100	ALM	3,0	não	350	9,4	25	43	330	5995	4,8	88	4 A	4 A
3	300	30	26,2	Não	100	ALS	8,4	não	350	9,8	19	48	n.d	n.d	4,1	75	4 A	4 A
4	300	30	26,0	Sim	100	ALS	8,4	não	349	9,6	19	47	n.d	n.d	4,2	77	4 A	n.d
5	300	30	25,7	Não	100	ALM	3,0	sim	350	9,5	19	56	335	4220	3,6	66	m.n.r	n.d
6	300	30	26,0	Não	100	ALM	3,7	sim	345	9,6	23	44	300	5400	4,5	82	4 A	4 A , NaP1

ALM = alumínio metálico, ALS = aluminato de sódio, MIC = massa inicial de cinza, MFC = massa final de cinza, LC = lavagem da cinza, MA = massa de alumínio ou aluminato de sódio, MFCZ = massa final de cinza com zeólita formada, MPU = matéria-prima útil, MZP = massa de zeólita produzida, Efl = efluente, CTC = capacidade de troca catiônica, TS = teor semiquantitativo de conversão, n.d = não determinado, m.n.r = material não reagido.

A extração de silício e alumínio na primeira etapa foi feita sob agitação magnética por 2 h com NaOH 2,0 mol L⁻¹, condições indicadas na literatura (Hui e Chao, 2006).

Observa-se que os testes utilizando alumínio metálico em pó (1 e 2) apresentaram os melhores valores de CTC (4,8 meq Ca g⁻¹). Porém o sólido formado (zeólita 4 A) apresentou cor acinzentada, fator este que não se enquadra nos parâmetros exigidos para sua utilização na formulação de detergentes. Esta coloração evidencia-se na etapa de preparo da solução alcalina com a fonte externa de alumínio, pois neste momento ocorre uma reação bastante violenta e exotérmica, formando um sobrenadante de coloração cinza. Diante deste problema, foi então testada outra fonte de alumínio (aluminato de sódio), visto que o mesmo é amplamente utilizado em outros trabalhos encontrados na literatura (Wang et al., 2007). A zeólita 4 A sintetizada quando se faz uso deste reagente apresentou coloração branca. Entretanto a CTC obtida nestas condições teste (3) foi (4,1 meq Ca g⁻¹), valor inferior ao encontrado nos testes com alumínio metálico.

Wang et al. (2007) reportaram um aumento significativo na CTC quando se realizava um pré-tratamento de lavagem ácida da cinza. Em função disso, foi realizado um teste de zeolitização seguindo este procedimento, utilizando-se aluminato de sódio para o ajuste molar. Pode-se observar no teste (4) que a CTC não apresentou um aumento significativo (4,2 meq Ca g⁻¹). Esse resultado não justifica o gasto extra com o pré-tratamento (lavagem ácida) das cinzas.

Ainda em busca de melhores resultados, tanto de cor, CTC como fonte de alumínio mais barata, outros testes foram realizados com alumínio em pó. Esse reagente apresentou os melhores resultados de CTC e seu custo é mais vantajoso quando comparado com aluminato de sódio. Para resolver o problema da cor, foi então reproduzido o procedimento dos testes (1 e 2), porém com uma etapa de filtragem da solução de alumínio. A CTC obtida nesse teste (5) foi de (3,6 meq Ca g⁻¹), valor inferior ao esperado (4,8 meq g⁻¹). Em função disso o produto da zeolitização foi analisado por MEV e constatou-se, através dos resultados obtidos por EDS, que houve falta de alumínio no meio reacional provocando a não formação da zeólita desejada, sendo que este alumínio provavelmente foi perdido na etapa de

filtragem. Diante disto foi então analisado em F AAS o extrato pós-filtragem da solução de alumínio para quantificar a perda do mesmo.

Os resultados encontrados pelo F AAS indicaram que se perdeu na etapa de filtragem aproximadamente 20% do alumínio inicial. Sendo assim foi realizado um teste sequencial, teste (6) com o ajuste adequado da quantidade de alumínio necessário para a formação da zeólita 4 A. Como indicado na Tabela 5.2 esse teste apresentou a formação da zeólita 4 A de coloração branca e CTC elevada (4,5 meq Ca g⁻¹). Através da análise de DRX foi possível verificar a formação de traços da zeólita NaP1. Entretanto a presença desta zeólita não é um fator negativo para o uso em detergentes. A zeólita NaP1 também é utilizada como aditivo na formulação de detergentes (CEFIC, 2000).

5.1.3. Síntese Integrada das zeólita 4 A e NaP1.

Na Tabela 5.3 é apresentado um resumo das duas rotas de síntese integrada estudadas e as espécies zeolíticas obtidas. Como já descrito na metodologia, na síntese integrada se fixou as condições ótimas anteriormente descritas nas sínteses de cada zeólita (NaP1 e 4 A) individualmente. Objetivou-se aperfeiçoar o processo de síntese, de forma a aproveitar ao máximo, resíduos e efluentes finais gerados em cada síntese, ao mesmo tempo obter zeólitas com purezas e qualidades equivalentes às obtidas para as zeólitas resultantes dos processos individuais.

Foi avaliado o processo como um todo, iniciando pelos produtos zeolíticos obtidos e suas capacidades de troca iônica, finalizando com o volume de efluentes finais gerados. Quando se trabalha com a síntese integrada o resíduo sólido, que é gerado na síntese da 4 A é totalmente reaproveitado para a síntese da NaP1.

Em ambas as rotas de síntese as zeólitas de interesse foram formadas com fases majoritárias (MEV e DRX). No processo integrado 1, além da zeólita NaP1, foi observada a formação em baixa concentração da zeólita sodalita. Verificou-se também a zeólita tipo X como contaminante da zeólita 4 A.

Tabela 5.3. Condições de síntese e caracterização básica das espécies zeolíticas NaP1 e 4A obtidas em reator de vidro pelo processo integrado. Todos os testes foram conduzidos 1,5 h 90°C e 2,5 h 95°C para a zeólita 4 A e 24 h 100°C para a zeólita NaP1.

ID	Zeólitas	Síntese							Rendimento				Efluente		CTC		TS	Identificação fases	
		NaOH	MIC	Vol. Sol (1)	Filt. 1	Vol. Sol (2) c/ alumínio	MA	Filt. 2	Efl.	MFCZ	MPU	Efl/MZP	Si	Al	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺		%	MEV
		mol L ⁻¹	g	mL	mL	mL	g	mL	mL	g	%	mL	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	meq g ⁻¹				
1	1° NaP1	3,0	15	90	65	n.u	n.u	n.p	110	13,5	51	7	1272	1242	n.r	2,6	57	NaP1	NaP1, SOD
	2° 4A	3,0	15	165	n.r	100	2,02	110		9,5	46				4,5	n.r	82	4 A	4 A, X
2	1° 4A	2,0	30	300	250	100	3,7	340	425	9	22	20	18800	5941	4,5	n.r	82	NaP1	NaP1
	2° NaP1	2,0	26	156	n.r	n.u	n.u	85		23,5	55				n.r	2,8	61	4 A	4 A, NaP1

MIC = massa inicial de cinza, MA = massa de alumínio, Filt. = filtrado, MFCZ = massa final de cinza com zeólita formada, MPU = matéria-prima útil, MZP = massa de zeólita produzida, Efl = efluente, CTC = capacidade de troca catiônica, TS = teor semiquantitativo de conversão, n.r = não realizado, n.d = não determinado, n.p = não produzido, n.u = não utilizado, X = zeólita tipo X, SOD = zeólita sodalita.

No processo integrado 2 observou-se a presença da zeólita NaP1 na etapa de formação da zeólita 4 A. Esse resultado não compromete a qualidade do produto zeolítico, visto que a zeólita NaP1 também é utilizada na formulação de detergentes, como já mencionado anteriormente. Cabe salientar que no processo de formação da zeólita NaP1 ocorre somente a formação desta, indicando, elevada seletividade.

No que concerne a qualidade das zeólitas formadas, analisada pelas suas capacidades de troca iônica, em ambos os processos a zeólita 4 A apresentou um elevada conversão (82%). A zeólita NaP1 apresentou maior conversão no processo 2 (61%). Quando se realiza uma avaliação mais completa dos dois processos integrados verifica-se um volume de efluente gerado no processo integrado 2 de aproximadamente 4 vezes ao volume gerado no processo integrado1.

Cabe salientar que o efluente do processo integrado 2, além de apresentar maior volume, também possui concentrações mais elevadas de Si e Al. Baixos níveis destes elementos no Processo 1 indicam que a Economia Atômica foi maximizada para incorporar matéria-prima no produto final , o que atende a um dos princípios da Química Verde (Anasta e Warner, 1998).

5.2. Caracterização física, química e mineralógica das zeólitas sintetizadas

5.2.1. Caracterização física

Na Figura 5.1 são mostradas as imagens de MEV das zeólitas obtidas nos testes realizados neste estudo utilizando as cinzas leves da unidade B (UB). A Figura 5.1. A revela uma imagem típica da zeólita NaP1, cristalizada na melhor condição dentre as investigadas (100°C, reator de vidro, razão L/S 6 L kg⁻¹, NaOH 3,0 mol L⁻¹). Na sequência observa-se a estrutura da zeólita chabazita (Figura 5.1. B).

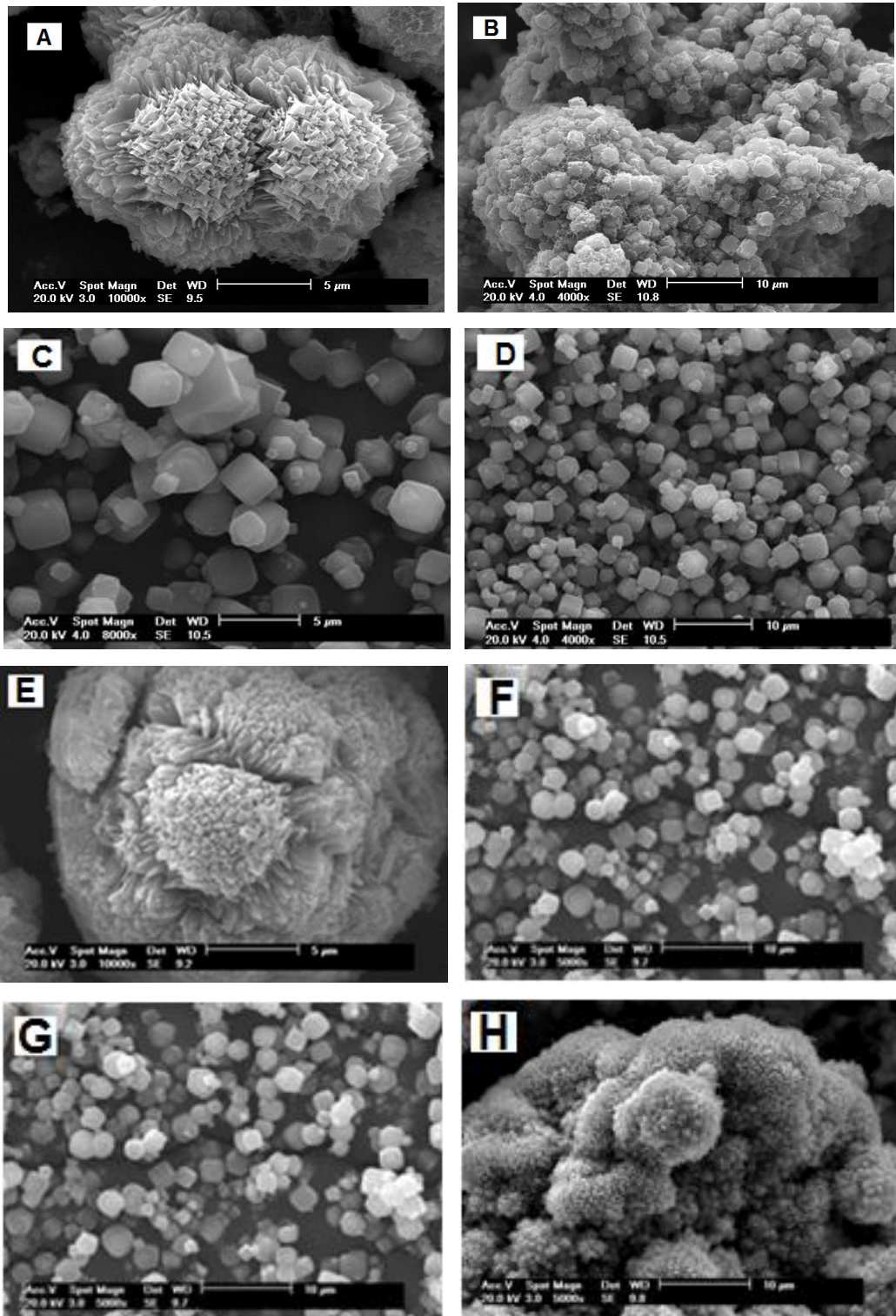


Figura 5.1. Imagens por MEV: A) NaP1, B) chabazita, C) 4 A, D) 4 A, E) NaP1, F) 4 A, G) 4 A, H) NaP1.

Estas estruturas reveladas nas imagens de MEV são bem características e amplamente reportadas em outros estudos encontrados na literatura (Endres et al. 2001; Umanã, 2002; Ferret, 2004 e Paprocki, 2009).

A formação da zeólita 4 A também foi confirmada pelas imagens de MEV (Figuras 5.1. C; 5.1. D). Estas imagens são características de um processo de síntese onde se utilizou alumínio metálico para o ajuste molar com a etapa de filtragem para atingir coloração desejada.

Esta zeólita já foi sintetizada por outros autores, que utilizaram cinzas de carvão como matéria-prima para a síntese, e a mesma morfologia foi reportada (Hui e Chao, 2006; Wang et al. 2007).

Finalizando, as Figuras 5.1. E; 5.1. F obtidas por MEV no Processo Integrado 1 e as Figuras 5.1. G; 5.1. H reveladas nos produtos obtidos no Processo Integrado 2. Como pode-se observar, em ambas as rotas de síntese as zeólitas NaP1 e 4 A foram confirmadas pela microscopia eletrônica de varredura, caracterizada por planos de cristalização bem definidos para NaP1 e por cubos bem facetados com superfície bastante regular para 4 A.

5.2.2. Caracterização química e mineralógica

5.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 5.2 são mostrados alguns espectros de difração das zeólitas comerciais e sintetizadas neste estudo: NaP1 comercial (Figura 5.2. A), NaP1 sintetizada em condições brandas (100°C, reator de vidro não pressurizado) na razão L/S de 6 L kg⁻¹(Figura 5.2. B), NaP1 obtida como produto final da síntese Integrada Processo 2 (Figura 5.2. C).

Zeólita 4 A comercial (Figura 5.3. A), 4 A sintética na condição ótima (Figura 5.3. B) e 4 A sintética obtida como produto final da síntese Integrada Processo 1 (Figura 5.3. C).

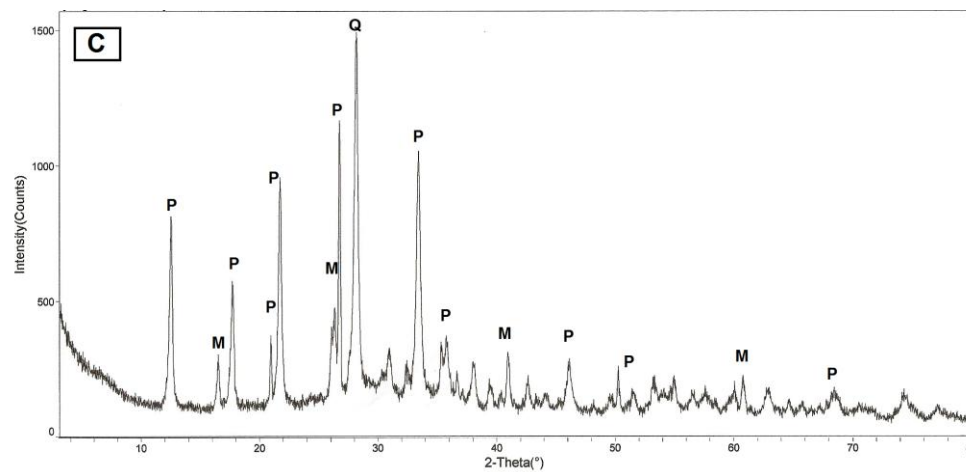
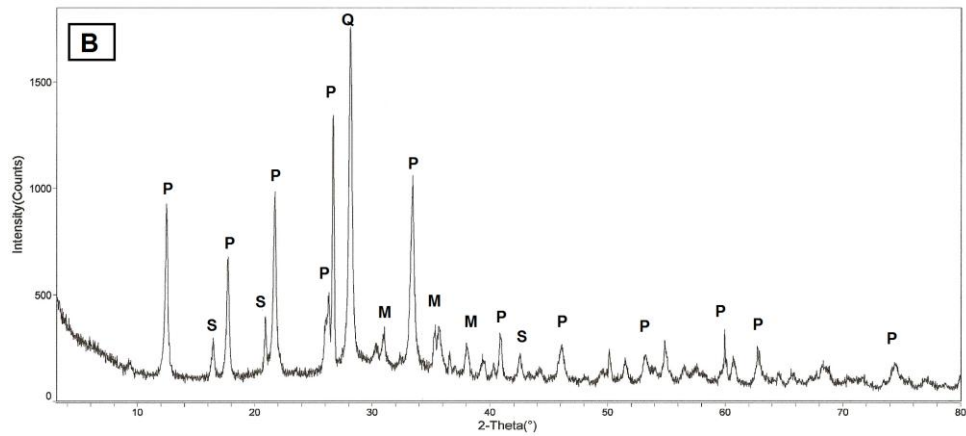
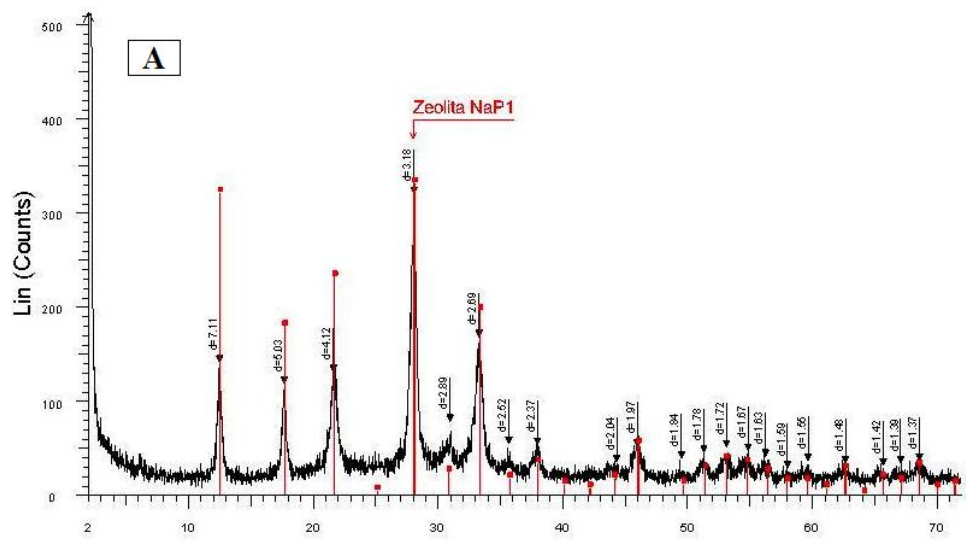


Figura 5.2. Difractogramas de DRX: A) NaP1, B) Quartzo, Mullita, Sodalita e NaP1, C) Quartzo, Mullita e NaP1. Q = Quartzo, M = Mullita, P = NaP1, S = Sodalita.

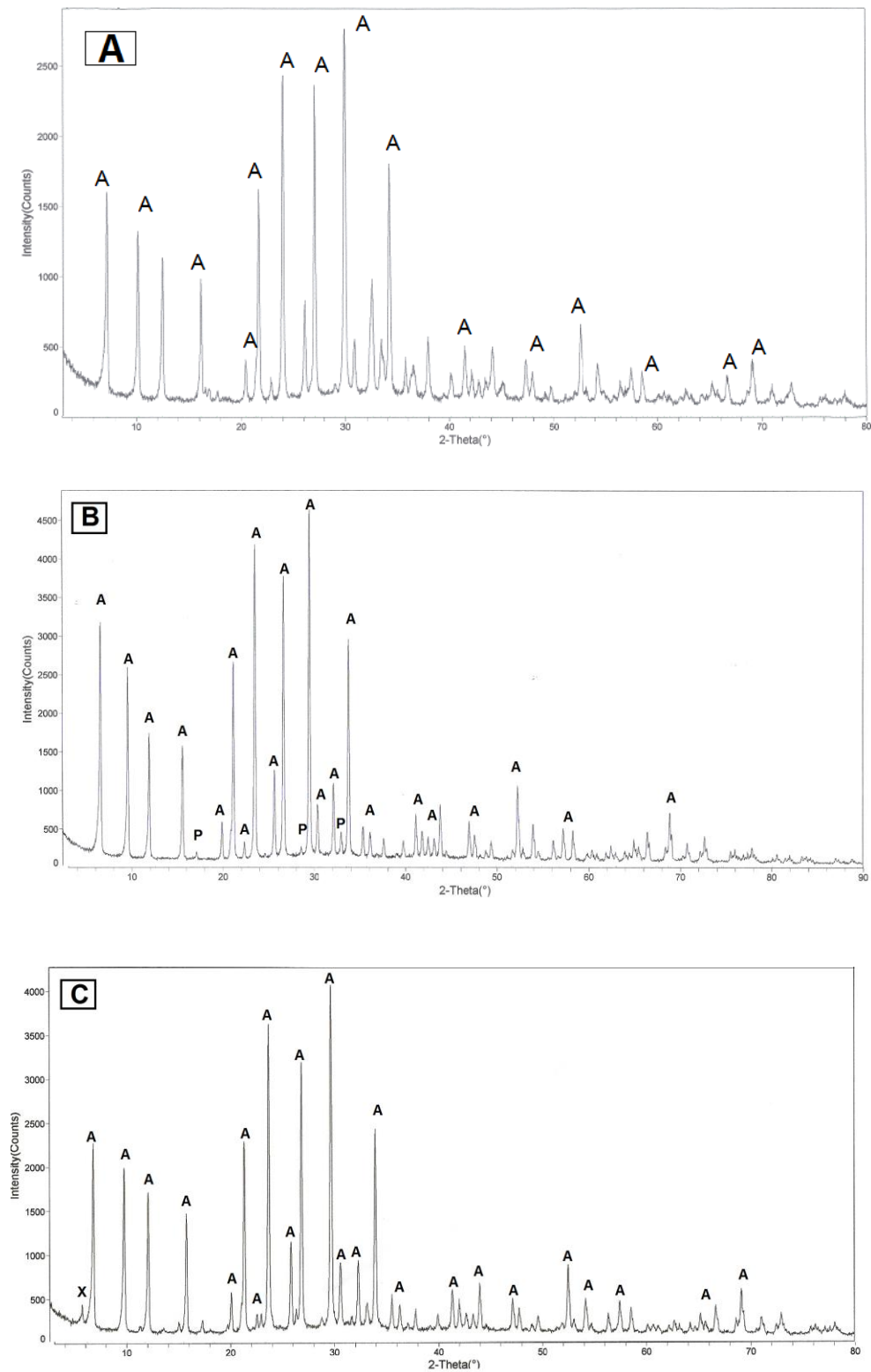


Figura 5.3. Difratoigramas de DRX: A) 4 A, B) 4 A e NaP1, C) 4 A e X. P = NaP1, A = 4 A, X = tipo X.

Observa-se nos difratogramas das zeólitas comerciais (NaP1 e 4 A) que as únicas fases zeolíticas reveladas foram NaP1 e 4 A. Não se verifica nenhuma

contaminação, o que comprova a pureza dos padrões utilizados neste estudo como materiais de referência.

No difratograma da zeólita NaP1 sintética, além da zeólita de interesse, aparecem traços de sodalita (Figura 5.2. B) bem como quartzo e mullita não dissolvidos. A presença destes compostos indica, provavelmente à saturação do meio líquido reacional com Si e Al. Esses elementos advêm da dissociação preferencial do material amorfo da cinza, como já mencionado por Ferret (2004).

Cabe destacar que todos os picos característicos das zeólitas 4 A sintéticas, apresentam similaridade com os da zeólita. Observam-se também traços de zeólitas tipo X e NaP1 na formação da 4 A. Estes resultados já haviam sido reportados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3.

5.2.2.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os testes de CTC foram realizados para todas as zeólitas sintetizadas neste estudo (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3) com as zeólitas comerciais (NaP1 e 4 A). Para a zeólita NaP1 a CTC foi determinada para o íon amônio (NH_4^+) enquanto que para zeólita 4 A a CTC foi determinada utilizando o íon cálcio (Ca^{2+}) e em alguns teste para o íon Mg^{+2} .

A conversão foi calculada conforme procedimento descrito no item 3.4.2 adotando o valor de CTT das zeólitas NaP1 e 4 A, como fases puras. Nos testes realizados neste trabalho o tempo de contato, para ambas as zeólitas (NaP1 e 4 A), foi fixado em 30 min, tempo suficiente para que a troca máxima ocorra como já registrado em outros estudos (Paprocki, 2009).

O resultado obtido para CTC da NaP1 comercial (IQE) nas condições utilizadas neste estudo foi de $4,6 \text{ meq g}^{-1}$ (100 % pura). Esse valor está dentro da gama ($4,6$ a $5,2 \text{ meq g}^{-1}$) dos valores encontrados na literatura (Ryu et al. 2006; Paprocki, 2009). As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas leves da UB com NaOH

3,0 mol L⁻¹ nas razões L/S: 6, 12, 15 e 18 L kg⁻¹ apresentaram valores de CTC de 2,5; 1,9; 1,8 e 2,1 meq g⁻¹, respectivamente.

Nas condições adotadas neste trabalho, como desafiadoras de uma síntese eficaz e com uma redução significativa de custos energéticos, a zeólita NaP1 foi sintetizada com conversões de 54% e 46% nas razões L/S de 6 L kg⁻¹ e 18 L kg⁻¹, respectivamente. Essas foram as melhores condições para uma síntese em reator de vidro a temperatura reacional de 100°C. Já era esperado que a CTC da zeólita formada com razão L/S (18 L kg⁻¹) apresentasse valores significativos para 24 h de síntese, uma vez que favorece a dissolução de mullita, quartzo e matriz vítrea como mostra as investigações Querol et al. (2002). A diminuição da razão L/S reduz o tempo de reação, porém leva à obtenção de materiais zeolíticos com maior teor de impurezas (quartzo e mullita não reagidos). Devido ao fator do tempo de reação ter sido mantido nas 24 h foi possível a obtenção de valores de CTC relevantes também na menor razão L/S testada.

Estes valores indicam que este material possui boas características de adsorção, podendo ser uma alternativa para o tratamento de efluentes e se aproximaram daqueles encontrados quando o processo de síntese se dá em reator pressurizado e a uma temperatura mais elevada de reação, como descrito na literatura (Paprocki, 2009).

O resultado obtido para CTC da 4 A comercial (IQE) nas condições propostas neste estudo foi de 5,1 meq Ca⁺² g⁻¹ (100 % pura). Valor que está bem próximo do valor teórico para esta zeólita 5,48 meq g⁻¹, calculado através do procedimento descrito no item 3.4.2. Para o íon Mg⁺² a CTC foi de 0,9 meq g⁻¹, valor bem baixo quando comparado com o valor encontrado para cálcio, como o esperado. Dados de literatura relataram a baixa capacidade de troca iônica para este metal (item 3.4.2).

Os testes de CTC com a zeólita 4 A sintetizada apresentaram valores de 4,1 a 4,8 meq g⁻¹ para cálcio, e 1,2 a 1,5 meq g⁻¹ para magnésio. Estes valores encontrados são muito satisfatórios no que concerne a utilização de um resíduo (cinza) para a síntese de um produto com alto valor agregado para a indústria de

detergentes. Quando comparados diretamente com a zeólita 4 A comercial, estes resultados se mostraram bastante significativos. Cabe salientar que a troca iônica para magnésio foi mais elevada quando se utiliza a zeólita sintética ao invés da zeólita comercial (IQE)

Para os processos integrados, os resultados de CTC, indicados na Tabela 5.3 foram semelhantes e até superiores para a NaP1, quando comparados aos resultados de CTC obtidos com as zeólitas formadas em processo individual. Esses valores indicam que é viável sintetizar as zeólitas 4 A e NaP1, através de rotas integradas, no que concerne a capacidade de troca catiônica do material zeolítico formado.

5.2.2.3. Teste de lixiviação e análise de lixiviado

O teste de lixiviação foi realizado com as zeólitas NaP1 e 4 A obtidas no processo integrado 1, pois estes produtos zeolíticos são representativos dos melhores resultados obtidos nos demais testes de caracterização.

Na Tabela 5.4 são mostrados as concentrações de diversos elementos (cátions e metais), bem como pH e condutividade do lixiviado após 2 h de agitação com água deionizada ultra pura (dosagem 20 g L⁻¹), em comparação com os valores fixados como limite para descarte (CONAMA, 2008).

Este teste é de grande importância, pois possibilita analisar se as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão apresentam ou não a tendência de liberar algum elemento químico tóxico.

Pelos valores apresentados na Tabela 5.4 é possível afirmar, que o uso destas zeólitas não implica em riscos de contaminação, pois os metais tóxicos analisados apresentaram concentrações dentro do limite exigido pela legislação vigente para descarte de efluente em curso d'água (CONAMA, 2008). Os elementos que apresentaram maiores concentrações foram Na⁺ devido ao uso de solução de

NaOH no processo de síntese, K^+ e Ca^{+2} . Esses últimos são elementos que apresentam valores significativos na composição da cinza leve UB (Tabela 4.1).

Cabe salientar o baixo percentual de lixiviação dos cátions, calculado pela relação direta entre, as quantidades (Anexo A16 e A17) destes elementos inicialmente presentes nas zeólitas NaP1 e 4 A obtidas por FRX, com as quantidades finais desses cátions no lixiviado.

Os altos valores de pH e condutividade encontrados em ambos os lixiviados são justificados pela presença dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2}) solubilizados no meio.

Tabela 5.4. Análise do lixiviado, das zeólitas NaP1 e 4 A sintetizadas no Processo Integrado 1.

Parâmetros	No sólido		No lixiviado		Percentual lixiviado		CONAMA 397/2008
	NaP1	4 A	NaP1	4 A	NaP1	4 A	
Cátions	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Sódio	65000	112000	292,9	55,2	22,53	2,46	n.d
Amônio	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	20 ^b
Potássio	7200	3100	4,73	0,59	3,28	0,95	n.d
Magnésio	5600	4200	0,45	0,6	0,40	0,7	n.d
Cálcio	17000	1100	2,18	1,83	0,64	8,32	n.d
Metais			mg L ⁻¹	mg L ⁻¹			mg L ⁻¹
Chumbo	n.d	n.d	ND	<0,01	n.d	n.d	0,5
Manganês	n.d	n.d	<0,05	<0,01	n.d	n.d	1,0
Níquel	n.d	n.d	ND	<0,01	n.d	n.d	2,0
Cobre	n.d	n.d	ND	<0,005	n.d	n.d	1,0
Zinco	n.d	n.d	0,05	0,03	n.d	n.d	5,0
Arsênio	n.d	n.d	<0,01	<0,01	n.d	n.d	0,5
Cádmio	n.d	n.d	<0,001	<0,001	n.d	n.d	0,2
Cromo	n.d	n.d	<0,01	<0,01	n.d	n.d	0,1 e 1,0 ^a
Ferro	n.d	n.d	<0,05	<0,022	n.d	n.d	15,0
pH			11,88	10,25			n.d
Cond. (µS cm⁻¹)			1.159	957			n.d

^a - Cromo trivalente 1,0 mg L⁻¹; Cromo hexavalente 0,1 mg L⁻¹.

^b - Nitrogênio amoniacal expresso como N-NH₄⁺ mg L⁻¹.

n.d = não determinado, ND = < que o limite de detecção.

5.3. Análise das conformidades das zeólitas 4 A

Na Tabela 5.5 são mostrados os resultados encontrados nos testes de conformidade dos parâmetros exigidos pela indústria de detergentes, para o uso de uma zeólita na sua formulação. Na última coluna da tabela são apresentados os valores de referência, estes valores são os encontrados nos testes feitos com a zeólita 4 A (IQE). Essa zeólita é comercializada como coadjuvante na formulação de detergentes, substituindo polifosfatos, a qual foi utilizada como padrão nos testes realizados neste trabalho.

Tabela 5.5. Resultados dos testes de conformidade das zeólitas 4 A sintetizadas em ambos os Processos Integrado (1 e 2), em comparação com os valores indicados pela indústria de detergentes.

Parâmetros		Zeólitas Sintética		Comercial
Composição Química	Unidade	Processo 1	Processo 2	IQE ^a
Al ₂ O ₃	%	27,5	28,1	28
SiO ₂	%	33,5	31,7	33
Na ₂ O	%	16,2	16,5	17
Perda por calcinação (800°C)	% max	21,2	21,3	21
Poder sequestrante de Ca	mg CaO g ⁻¹	167	160,2	>160
Adsorção de azeite	% min	70	50	40
Tamanho médio de partícula	µm	4,91	2,82	3,0-5,0
Brancura, L		98,18	97,89	>96
pH (suspensão em H ₂ O 5%)		11,2	11,4	11
Densidade aparente	g L ⁻¹	354	361	350

^a = Valores tabelados pela Industria Quimica Del Ebro da Espanha para a zeólita 4 A (IQE).

Observa-se que em ambas as rotas (1 e 2), obteve-se como produto zeólitas 4 A de alta eficiência e qualidade. Um dos parâmetros de grande importância e especial interesse é a Brancura L, sendo dos maiores desafios deste estudo. Verifica-se que a exigência da indústria de detergentes (L>96) foi atingida nos produtos sintetizados (L>97; 98,18).

Ao comparar as zeólitas sintetizadas nos processo integrados 1 e 2, fica evidente a maior qualidade da zeólita 4 A obtida no primeiro processo. Esse produto

zeolítico apresenta melhor brancura, maior poder sequestrante de Ca, maior adsorção de azeite, além de ser verificados valores de pH, densidade aparente, perda por calcinação e tamanho de partícula mais próximos aos valores de referência.

Cabe salientar que o Processo Integrado 1 também foi aquele, mais vantajoso economicamente quando analisadas as quantidade de efluente gerado e sua composição.

5.4. Tratamento do Efluente Suinícola contendo amônio com zeólitas NaP1

Na Figura 5.4 pode-se verificar a cinética de troca em função das diferentes massas de zeólitas colocadas em contato com o efluente bruto com concentração de $1.205,6 \text{ mg L}^{-1}$ de amônio.

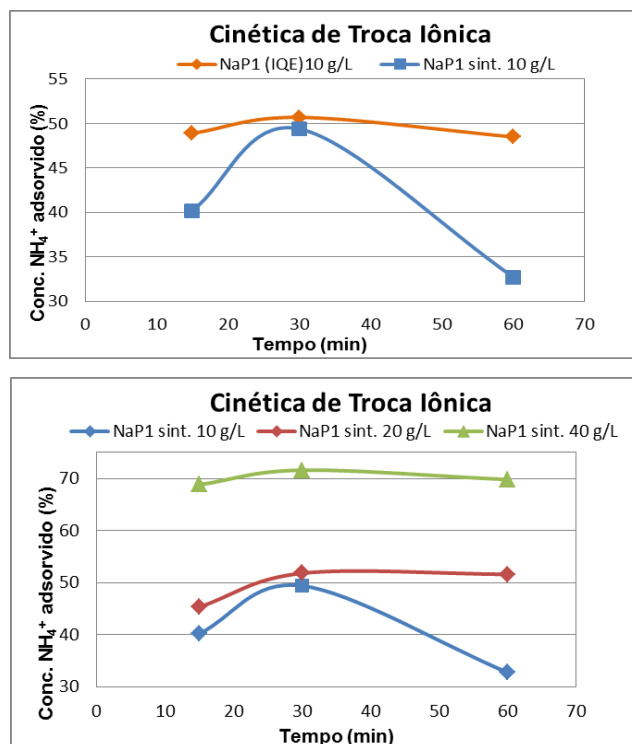


Figura 5.4. Percentual de amônio adsorvido do efluente suíno em função do tempo de contato com a zeólita NaP1 comercial e sintética em dosagens de 10, 20 e 40 g L⁻¹.

É possível observar que a zeólita NaP1 comercial apresentou uma saturação de troca próximo dos 30 min de contato (10 g L^{-1}). Esse comportamento se reproduz

no teste realizado com a NaP1 sintética, sendo o percentual de adsorção em torno de 50% para ambas as zeólitas. Através destes resultados pode-se afirmar que a eficiência de troca iônica do material zeolítico sintetizado é semelhante ao de um material comercial e puro, resultado bastante significativo e de grande relevância para este estudo.

No teste com a dosagem de adsorvente de 20 g L⁻¹ e 40 g L⁻¹. A saturação é novamente, atingida próxima dos 30 min, por esse motivo esse tempo foi adotado como ideal para os demais testes de contato realizados neste trabalho. A adsorção foi maior (70%) quando se trabalhou com dosagem de 40 g L⁻¹. Porém, o aumento na adsorção (20%), não foi tão significativo, quando comparado com o percentual adsorvido nos testes realizados na dosagem 20 g L⁻¹.

Foram verificados percentuais de máxima adsorção, no final dos testes com dosagens de 10 e 20 g L⁻¹, de 49,4 e 52%, respectivamente. Entretanto, no que concerne uma maior confiabilidade e reprodutibilidade dos dados, pode-se claramente verificar que o teste com 20 g L⁻¹ apresenta um resultado mais consistente, visto que, no teste com 40 g L⁻¹ após os 30 min de contato houve uma queda no percentual adsorvido mais significativo quando comparado com o resultado obtido na dosagem de 20 g L⁻¹. Esse comportamento, não é observado na cinética da zeólita sintética (10 g L⁻¹), pois após 30 min de contato onde se esperava saturação de troca catiônica, ocorre uma queda no percentual de adsorção de íons amônio.

Devido a estes resultados para os demais testes de adsorção adotou-se um tempo de contato de 30 min e uma dosagem de zeólita de 20 g L⁻¹. Para a concentração de amônio no efluente puro, o percentual de adsorção pós-contato nas condições padrões, foi de 52%, reduzindo a concentração de amônio deste efluente para 581 mg L⁻¹.

Cabe salientar que o percentual adsorvido é bastante elevado, analisando que se partiu de um efluente muito concentrado (1.205,6 mg L⁻¹), onde existe a presença de outros íons também em elevadas concentrações. Esses outros íons

(K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e o próprio Na^+) competem diretamente com o NH_4^+ pelos sítios ativos da zeólita. Cabe destacar que esse íons, em especial o sódio, tem alta afinidade com a zeólita NaP1 por ser o cátion de compensação de sua estrutura cristalina (Higarashi et al. 2008).

Para os testes secundários o efluente bruto foi diluído (2, 4 e 10 vezes) com água deionizada, obtendo-se concentrações iniciais de amônio 578 mg L^{-1} , 340 mg L^{-1} e 125 mg L^{-1} , respectivamente. Na Tabela 5.6 são mostrados os percentuais de remoção do amônio após 1º contato (30 min; 20 g L^{-1}). Verifica-se que após esse primeiro contato com a zeólita sintética o efluente apresentou reduções significativas na concentração de amônio (52%, 59%, 81% e 70%), respectivamente.

Entretanto, alguns efluentes que ainda apresentaram concentrações elevadas de amônio (Tabela 5.6) passaram por um 2º contato (30 min; 10 g L^{-1}). Esse procedimento foi realizado com os efluentes que apresentaram concentrações finais de 63 mg L^{-1} e 38 mg L^{-1} . Cabe salientar que a concentração inicial destes efluentes era de 340 mg L^{-1} e 125 mg L^{-1} , respectivamente. Esses valores são mais próximos às concentrações de amônio nos efluentes suínos reportados na literatura (Otal et al. 2003; Sardá, 2006; Higarashi et al. 2008 e Zordan et al. 2008).

Tabela 5.6. Remoção de amônio do efluente suíno após dois contatos sequenciais com a zeólita NaP1 sintética 1º contato (30 min; 20 g L^{-1}), 2º contato (30 min; 10 g L^{-1}).

Afluente				Efluente		Remoção		
Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Diluição	$[NH_4^+]_{\text{inicial}}$ mg L^{-1}	$[NH_4^+]_{\text{final 1}}$ mg L^{-1}	$[NH_4^+]_{\text{final 2}}$ mg L^{-1}	1º Contato %	2º Contato %	Total %
2,8	10,7	10	125	38	11,6	70	21	91
4,95	9,3	4	340	63	9,5	81	16	97
8,12	8,05	2	578	237	n.d	59	n.r	59
12,8	7,11	0	1205	581	n.d	52	n.r	52

n.r = não realizado, n.d = não determinado.

Nos estudos citados anteriormente todos os efluentes utilizados são oriundos de processos realizados em estações de tratamento de dejetos suínos. Em função

disso, os efluentes são menos concentrados, quando comparados ao utilizado neste trabalho. O efluente estudado, não recebeu qualquer tipo de tratamento químico ou biológico, apresentando conseqüentemente valores muito superiores com relação a concentração dos elementos presentes.

Os resultados encontrados após 2^o contato, colocam o efluentes suíno utilizado neste estudo dentro das exigências do (CONAMA, 2008) para o descarte em cursos d'água, com o limite máximo permitido para N-NH₄⁺ igual a 20 mg L⁻¹.

Analisando a concentração inicial de todos os cátions existentes neste efluente suíno, pode-se facilmente verificar que praticamente todos foram adsorvidos parcialmente pela zeólita NaP1 sintética. Esses íons foram trocados com os íons de sódio, presentes na estrutura da zeólita. Isso se comprova pelo aumento significativo na concentração de sódio no efluente pós-contato de acordo com a Tabela 5.7 que apresenta as concentrações iniciais e finais (realizado com o efluente puro 30 min; 20 g L⁻¹). Estes dados confirmam a competição entres os demais cátions no processo de troca iônica, fator que prejudica a adsorção de íons amônio.

Tabela 5.7. Concentrações iniciais e finais (após contato com as zeólitas NaP1 sintética) de todos os cátions presentes no efluente suíno.

Elemento	Conc. Inicial NH₄⁺ mg L⁻¹	Conc.Final NH₄⁺ mg L⁻¹	Conc. Adsorvida ou Dessorvida %.
NH₄⁺	1205,6	581,1	+51,8
K⁺	1747,3	1246,6	+28,7
Mg⁺²	231,1	135,2	+41,5
Ca⁺²	54,1	175,5	- 69,0
Na⁺	1128,5	2255	- 50,0

Além do sódio, o cálcio apresentou aumento na concentração final após contato do efluente com a zeólita. Este resultado pode ser justificado, devido ao fato de que no processo de síntese a conversão da matéria-prima (cinza) não foi completa. Em função disso restando junto à zeólita formada material não reativo. Esta cinza não reagida pode ter liberado de sua estrutura os íons cálcio, pois se

sabe através de estudos já relatados na literatura, que este elemento faz parte da composição química das mesmas. O cálcio está presente nas cinzas utilizadas neste estudo (Tabela 4.1) em concentração significativa.

5.5. Tratamento da Drenagem Ácida de Mina com zeólita NaP1

Na Tabela 5.8 são mostradas as concentrações de alguns elementos (Mn, Zn, Al e Fe) presentes na DAM (pH = 3,5), antes e após tratamento por precipitação (pH = 5,1). Observa-se que a DAM apresenta concentrações bastante elevadas de Fe e Al principalmente, além de níveis elevados de Mn e Zn, acima do permitido pela legislação vigente (CONAMA, 2008). Essa tabela também apresenta as concentrações, após o contato (30 min) com as zeólitas NaP1 sintéticas e comercial (IQE) em diferentes dosagens (10 a 40 g L⁻¹).

Tabela 5.8. Concentrações de metais na DAM, após precipitação, e após o tratamento com as zeólitas NaP1 (sintética) e NaP1 (IQE) nas diferentes dosagens 10, 20 e 40 g L⁻¹.

Metais	Afluente mg L ⁻¹	Efluente precipitado mg L ⁻¹	Tratamento de polimento com zeólitas				Limite CONAMA mg L ⁻¹
			NaP1 _(sint)			NaP1 _(IQE)	
			10 g L ⁻¹	20 g L ⁻¹	40 g L ⁻¹	10g L ⁻¹	
Manganês	35,58	15,98	0,40	0,15	<0,05	6,40	1
Zinco	14,89	0,15	0,09	0,11	<LD	0,04	5
Alumínio	198,48	<0,05	0,19	0,38	<LD	0,49	10
Ferro	1113,18	<0,05	0,13	0,79	<LD	0,02	15

LD = limite de detecção

Após o tratamento da DAM com Ca(OH)₂ até elevação do pH para 5,1, praticamente todo o ferro e alumínio foram removidos da solução. Esse comportamento era esperado, pois se sabe que estes elementos precipitam a partir de pH 4,5 (Menezes, 2009). Nota-se também que o zinco e parte do manganês precipitam juntos. Esse comportamento não era esperado, pois esses elementos não precipitam no pH utilizado. O que pode ter acontecido é um arraste dos mesmos pelo ferro e alumínio, que estavam presentes em grande quantidade na solução.

Analisando as diferentes dosagens utilizadas para o tratamento em batelada da DAM com a zeólita NaP1 sintética, pode-se afirmar que com o aumento gradativo da dosagem de zeólita, o manganês, ainda presente na DAM, após precipitação foi sendo removido da solução. A incorporação do Mn na zeólita ocorre mesmo na menor dosagem trabalhada (10 g L^{-1}) e a concentração final deste analito já atende o limite exigido pelo CONAMA ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$). O mesmo comportamento não foi verificado no uso da zeólita NaP1 comercial (IQE), pois após tratamento observou-se uma concentração elevada de manganês (cerca de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$).

Cabe salientar que a dosagem de 40 g L^{-1} , foi a que se mostrou mais eficiente no tratamento da DAM com zeólita sintética, apresentando apenas uma concentração $< 0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de manganês. Por outro lado nas demais dosagens testadas houve um aumento nas concentrações finais de alumínio, para a zeólita sintética e comercial e na concentração de ferro para zeólita sintética. Estes resultados podem ser explicados devido ao fato de que o ferro está presente na composição da cinza que foi utilizada como matéria-prima para a síntese da NaP1. Conseqüentemente, esse elemento pode estar presente na zeólita, sendo provável que no momento do contato com o efluente, o ferro fosse transferido para o meio aquoso.

No caso do alumínio, que também é um elemento presente na composição da cinza, como elemento majoritário, o mesmo pode ter ocorrido. As zeólitas sintetizadas nunca apresentam 100% de pureza, ou seja, em meio ao material zeolítico formado sempre coexiste cinza não reagida.

6. CONCLUSÕES

Nas condições investigadas neste estudo para a síntese da zeólita NaP1 a 100°C, 24 h em reator de vidro, foi obtida a zeólita desejada com maior grau de conversão na menor razão L/S (6 L kg^{-1}) com NaOH $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados encontrados para os testes de zeolitização da 4 A foram bastante significativos para ambas às fontes de alumínio utilizadas (metálico e aluminato), porém quando se utilizou alumínio metálico os valores de CTC para cálcio foram mais elevados.

Com a síntese integrada das zeólitas NaP1 e 4A, por ambas as rotas estudadas apresentaram os resultados esperados no que concerne a cristalização das zeólitas. O processo integrado 1 foi mais vantajoso em relação ao processo integrado 2 quando se compara: matéria-prima útil (MPU), volume de efluente gerado por massa de zeólita formada e a concentração de Si e Al no efluente final.

Os teste de zeolitização mostraram que as cinzas leves da Unidade B (UB) podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas NaP1 e 4 A, sendo que as mesmas foram obtidas com conversões de ($2,5 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ e $4,5 \text{ meq Ca}^{+2} \text{ g}^{-1}$), respectivamente.

Os testes de contato com o efluente suíno apresentaram resultados bastante significativos. Partindo-se de concentrações iniciais de amônio igual a ($340,1$ e $125,5 \text{ mg L}^{-1}$) o percentual de adsorção após os contatos realizados, foi de 97 e 91%, respectivamente. Estes percentuais correspondem a concentrações de íons amônio no efluente final dentro dos limites exigidos pela legislação vigente (CONAMA, 2008).

Para o estudo realizado com o efluente DAM, os resultados encontrados para remoção de Mn, foram relevantes, após contato do efluente com a zeólita NaP1 sintética por 30 min, mesmo na menor dosagem estudada (10 g L^{-1}), os níveis de concentração do metal ficaram dentro do limites exigidos pela legislação vigente.

Com os testes de conformidade, pode-se verificar a alta eficiência e desempenho das zeólitas 4A sintetizadas neste estudo, visto que em praticamente todos os parâmetros analisados a mesma apresentou resultados iguais ou até mesmo superiores aos valores padrões (IQE). Esses resultados indicam que a zeólita 4 A sintetizada neste estudo pode ser uma alternativa para a substituição dos polifosfatos em detergentes.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar fontes de alumínio alternativas, e que sejam resíduos de algum processo já existente, para a síntese da zeólita 4 A. Investigar parâmetros (tempo, concentração de NaOH) para a extração do Si e Al das cinzas na primeira etapa de síntese;

Realizar síntese integrada das zeólitas NaP1 e 4A em escala piloto;

Realizar testes de detergência com as zeólitas 4 A sintéticas;

Avaliar o uso da zeólita sintética NaP1 para remoção de outros metais presentes na DAM e para remoção de Mn em outro tipo de efluente que apresente este elemento químico;

Avaliar remoção de íons amônio, pelo contato com a zeólita NaP1, em efluentes oriundos de curtume.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANASTA, P.T.; Warner, J.C. Green Chemistry: Theory and Practice (1998). New York, Oxford University Press.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL – Carvão Mineral – ANEEL. 2008. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em: 20/07/2011

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Orientações para os consumidores de saneantes. 2003. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>> Acesso em: 13/07/2011.

AMRHEIN, C.; Haghnia, G. H.; Kim, T. S; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; Amanios, T.; De la torre, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.** v. 30, p. 735– 742. 1996.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Águas – Determinação de nitrogênio amoniacal - Métodos de nesslerização, fenato e titulométrico (NBR 10560), 1998. 14 p.

AUERBACH, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 585 p. 2003.

BAGATINI et alli. Estudo da fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica. **Tecnologia em Metalurgica e Materiais**. v. 3, n. 4, p. 52-58. 2007.

BANG-SUP, S.; Sung-oh, L.; Nam-pyo, K. Preparation of zeolitic adsorbent from waste coal fly ash. **Kor. J. Chem. Eng.** v. 12, p. 352– 356. 1995.

BARRER, R. M. **Hydrothermal chemistry of zeolites.** London: Academic Press, 360p. 1982.

BELLARDI, G.; Massimilla, S.; Piga, L. Crystallization of K-L and K-W zeolites from fly-ash. **Resource, Conservation and Recycling**, v. 24, p. 167-181, 1998.

BOTKIN, D. B; Keller, E. A. **Environmental Science- Earth as a Living Planet.** 3^a ed. John Wiley & Sons, New York, 2000. p. 421.

CARVALHO, T. P. M.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. D. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólitas sintéticas. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CEFIC, The European Chemical Industry Council. **Zeolites for Detergents – As nature intended**, Bruxelas, 2000, 24p.

CHANG, H-L; Shih, W-H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalto ions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n. 39, p. 4185-4191, 2000.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 397**, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

DABROWSKI, A.; Hubicki, Z.; Podkoscielny, P.; Robens, E. Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. **Chemosphere**, n. 56, p. 91-106, 2004.

DAMASCENO, E.; Luz, E. C. D. A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, **BRASIL MINERAL**, v. 134, p. 48-51, 1995.

DARTORA, V.; Perdomo, C. C.; Tumelero, I. L. **Manejo de dejetos suínos**. Boletim Informativo Pesquisa & Extensão (BIPERS), n. 11, p. 1-31, 1998.

DEDAVID, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicação e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DYER, A. **Ion-exchange properties of zeolites**. United Kingdom: ELSEVIER, 2005. 24 p.

ENDRES, J. C. T. et alli. The Removal of Fe, Zn, Cu and Pb from Wastewaters Using Chabazite Zeolites Produced from Southern Brazilian Coal Ashes. In: **International Ash Utilization Symposium: 2001**, University of Kentucky. Paper 20, p. 1-7.

ENGLERT, A. H.; Rubio, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **Int. J. Miner. Process**, v. 75, p. 21-29, 2005.

FERNANDES, I. D. et al. Crystalline microstructure modification of brazilian coal ash with alkaline solution. In: **International Ash Utilization Symposium: 1999**, Lexington, Kentucky, USA. Proceeding of the International Ash Utilization Symposium, Lexington: University of Kentucky, 1999. p. 239-246.

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

FERRET, L. S; Fernandes, I. D; Khahl, C. A; Endres, J. C. T; Maegawa, A. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota

coal. In: **International Ash Utilization Symposium: 1999**. Proceedings of the International Ash Utilization Symposium. 1999. Paper 89.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FRITZ, J. S.; Gjerde, D. T. **Ion Chromatography**. Germany: WILEY-VCH, 2000. 254p.

FUKUI, K.; Nishimoto, T.; Takiguchi, M.; Yoshida, H. Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. **Kona**, v. 24, p. 183-191, 2006.

FUNGARO, D. A.; Flues, M. S-M.; Celebroni, A. P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D. A.; Izidoro, J.C. Remediação de drenagem acida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735-740. 2006.

FUNGARO, D. A.; Bruno, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinza de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

GANEM, R. S. Curtumes: aspectos ambientais. (estudo junho 2007). Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtumes_aspectos_enna.pdf?sequence=1>. Acesso em: 07/08/2011.

GARAU, G.; Castaldi, P.; Santona, L; Deiana, P.; Melis, P. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial

populations and enzyme activities in a contaminates soil. **Geoderma**, v. 142, p. 47-57. 2007.

GÉRSON TRAJANO. Detergente em pó. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, Dezembro de 2011, ed. nº516, p.1-5. Disponível em:<<http://www.quimica.com.br>>. Acesso em: 02/06/2012.

GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, v. 1, p. 479-487, 1989.

Grupo IQE. Características técnicas da zeólita 4A. Disponível em: <http://www.iqe.es/detProducto.aspx?Area_ID=10&NodI_Id=19&ParI_ID=16>. Acesso em: 20/05/2012.

HAIDER, A. F. M. Y.; Rony, M. A.; Lubna, R.S.; Abedin, K. M. Detection of multiple elements in coal samples from Bangladeshy by laser-induced breakdown spectroscopy. **Optics & Laser Technology**, v.43, p. 1405-1410, 2011.

HALL, M.; Livingston, W. R. Fly ash quality, past, present and future, and effect of ash on the development of novel products. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 234-239, 2002.

HERNANDES, J. F. M. de. **Políticas públicas na gestão ambiental da suinocultura no Vale do Taquari – RS**. Porto Alegre, 100 p., 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HIGARASHI, M. M.; Kunz, A.; Mattei, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolas pré-tratados. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1156-1160, 2008.

HOLLMAN, G. G.; Steenbruggen, G; Janssen-Jurkovicova, M. A. Two-Step Process for the Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash. **Fuel**, v. 78, p. 1225-1230, 1999.

HUI, K. S.; Chao, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials B137**, p. 401-409, 2006

INAD, M; Eguchi, Y; Enormoto, N. et al. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica-alumina composition. **Fuel**, n. 84, p. 299-404. 2005.

INGLEZASKI, V. J. The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 68-79, 2005.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Coal. Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: julho de 2012.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry; Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps 1964, II. D. 1.

IZIDORO, J. D. **Estudo sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. São Paulo. 2008. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais). USP, Brasil.

JUNIOR, A. I. DA S.; Bidart, A. M. F.; Casella, R. J. Absorção Atômica. Disponível em: <http://www.shs.eesc.usp.br/downloads/instrumentacao/absorcao_atomica.pdf>. Acesso em 21/07/2011.

KAHN, H. PMI-2201 Difração de raios-X. Disponível em: <<http://www.angelfire.com/DIFRACAO.pdf>>. Acesso em 21/07/2011.

KALKREUTH, W.; Holtz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M. B.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota coal fields, Rio Grande do Sul, Brasil. **International Journal of Coal Geology**, v. 68, p. 79-119, 2006.

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

KALLÓ, D. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, p. 519-550. 2001.

KRUG, F. J. et al. **Espectrometria de Absorção Atômica**. CENA-USP, Piracicaba, 2001. 41 p.

LEITE, E. F. **Síntese e propriedades físico-químicas de novos tensoativos a base de oleaginosas brasileiras**. Lorena. 2010. 160 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, Brasil.

LIN, C. F.; His, H. C. Resources Recovery of Waste Ash: Synthesis of Zeolites-Like Materials. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 1109-1117, 1995.

LUNKES, M. K. **O carvão das camadas superiores e inferiores da jazida de candiota – RS: uma contribuição para sua caracterização química, petrológica e tecnológica visando seu potencial na geração de energia elétrica**. Porto Alegre. 2010. 81p. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso – Geologia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p. 1995.

MAMANGKEY, N. G. F.; Agatonovic, S.; Southgate, P. C. Assessing Pearl Quality Using Reflectance UV-Vis Spectroscopy: Does the Same Donor Produce Consistent Pearl Quality? **Marine Drugs** [S.l.], v. 8, p. 2517-2525, Sep 2010.

MARTINS, J. L. **Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura**. Porto Alegre. 2001. 98p. Tese (Doutorado em Engenharia – Área de concentração: Metalurgia Extrativa). PPGEM/UFRGS, Brasil

MONGRAGON, F; Rincon, F; Sierra, L; Escobar, J; Ramiriz, J; Fernandez, J. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, p. 263-266, 1990.

MING, D.W.; Allen, E.R. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, p. 453-518. 2001.

MONDRAGON, F.; Rincon, F.; Sierra, L.; Escobar, J.; Ramiriz, J.; Fernandez, J. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, p. 263-266, 1990.

OLIVEIRA, E. A. **Perspectivas da geração termelétrica a carvão no Brasil no horizonte 2010-2030**. Rio de Janeiro. 2009. 716p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

OSORIO, V. K. L.; Oliveira, W. Polifosfato em detergente em pó comerciais. **Química Nova**, v. 24, n. 5, 2001.

OTAL, E.; Arenas, L. F. V.; Moreno, N.; Querol, X.; Parapar, J. V.; Pereira, C. F. Application of zeolitized coal fly ashes to the depuration of liquid wastes. **International Ash Utilization Symposium, University of Kentucky**, papear 59, 2003.

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre. 2009. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

PARK, M; Choi, J. Synthesis of phillipsite from fly ash. **Clay Sci.**, v. 9 (4), p. 219–229. 1995

PERDOMO, C. C. Manejo e tratamento de dejetos suínos (Sistema EMBRAPA UFSC). Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br>> Acesso em: 02 mar. 2012.

QUEROL, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-soler, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**, n. 76 (8), p. 793– 799. 1997a.

QUEROL, X.; Alastuey, A.; López-soler, A.; Plana, F.; Andrés, J. M.; Juan, R.; Ferrer, P.; Ruiz, C.R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. **Environ. Sci. Technol.** 31 (9), 2527–2533. 1997b

QUEROL, X; Umaña, J. C; Alastuey, A; Bertrana, C; López-Soler, A; Plana, F. Physicochemical Characterization of Spanish Fly Ashes. **Energy Sources**, v. 21, p. 883-898, 1999.

QUEROL, X; Umanã, J. C; Plana, F; Alastuey, A; López-soler, A; Medinaceli, A; Valero, A; Domingo, M. J; Garcia-rojo, E. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. **Fuel**, n. 80, p. 857– 865. 2001a.

QUEROL, X; Moreno, N; Umanã, J. C; Alastuey, A; Hernández, E; López-soler, A; Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. rd. New York: John Wiley & Sons, 2004.

RYU, T. G; Ryu, J. C; Choi, C. H; Kim, C. G; Yoo, S. J; Yang, H. S; Kim, Y. H. Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401-407, 2006.

SARDÁ, L. G. **A utilização de zeólitas na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos**. Florianópolis, 41 p., 2006. Trabalho de conclusão curso de agronomia – Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHULTZ, Guilherme. **Boas Práticas Ambientais da Suinocultura – SEBRAE/RS**. Porto Alegre, 2007. 44p.

SHIGEMOTO, N.; Sugiyama, S.; Hayashi, H. Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeólitas and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 5777-5783, 1995.

SHIH, W; Chang, H; Shen, Z. Conversion of class-F fly ash to zeolites. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 37, p. 39-44, 1995.

SINGER, A., Berggaut, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29 (9), p. 1748– 1753. 1995.

SILVA, N. I. W; Calarge, L. M; Chies, F; Mallmann, J. E; Zwonok, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, São Paulo, 1999.

SRINIVASAN, A.; Grutzeck, M. W. The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 1464-1469, 1999.

SUN, Y-Z.; Fu, K-M.; Zhu, H.; Zhu, T-L. Silica-alumina molar ratio and some factors effect on the synthesis of zeolite from fly ash. **Journal of coal Science and engineering**, v. 15, n. 4, p. 430-433. 2009.

TASCH, P.; Damiani, F. **XRF: X-Rays Fluorescence Spectroscopy**. Unicamp, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>>. Acesso em: 20/07/2011.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: VCH, 1994. A 25 v, p. 747 – 814.

WCA. World Coal Association. 2010. Disponível em:<<http://www.worldcoal.org>>. Acesso em: 05/07/2012.

UMAÑA, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termeléctricas de carbon**. Barcelona. 2002. 254 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universid UPC, Espanha.

VADAPALLI, V. R. K.; Gitari, W. M.; Ellendt, A.; Petrik, L. F.; Balfour, G. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilisation in mine-water remediation. **South African Journal of Science**, v. 106, n. 5/6, p. 1-7, 2010.

VASSILEV, S. V. et al. Multicomponent utilization of fly ash: dream or reality. In: **International Ash Utilization Symposium**. Proceeding of International Ash Utilization Symposium, p. 216-234, 2001.

WANG, Y.; Guo, Y.; Yang, Z.; Cai, H; Querol, X. Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters. **Science in China**, v. 46, p. 967-976, 2003.

WANG, C. F.; Li, J. S.; Wang, L. J.; Sun, X. Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. **Journal of Hazardous Materials 155**, p. 58–64, 2007.

WARD, C. R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. **Int. J. Coal Geol**, v. 50, p. 135-168, 2002.

WU, D.; Sui, Y.; Chen, X.; He, S.; Wang, X.; Kong, H. Changes of mineralogicalchemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. **Fuel**, v. 87, p. 2194-2200, 2008.

ZORDAN, M. S.; Saléh, B. B.; Mendonça, A. Monitoramento da eficiência na remoção de nutrientes em lagoas de estabilização da granja escola fesurv. **Global Science Technology**, v. 1, n. 6, p. 40-49, 2008.

ANEXOS

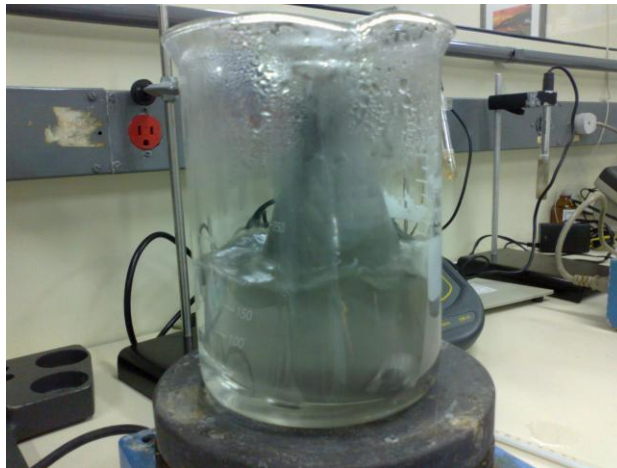


Figura A.1: Primeira etapa de síntese da zeólita 4 A (extração de Si e Al da cinza leve de carvão) sob agitação constante e banho maria durante 2 h.



Figura A.2: Após 2h de extração, etapa de filtragem.



Figura A.3: Cinza volante após etapa de filtragem, ainda com teores significativos de Si.



Figura A.4: Alumínio metálico que foi utilizado para o preparo da solução alcalina, necessário para o ajuste da razão molar que favorece a cristalização da zeólita 4 A.



Figura A.5: Solução resultante após mistura do extrato, obtido na filtragem da primeira etapa de síntese, com a solução de alumínio filtrada.



Figura A.6: Reator na estufa (1,5 h 90°C; 2,5 h 95°C).



Figura A.7: Zeólita sintética 4 A teste 6



Figura A.8: Zeólita sintética 4 A teste 1.



Figura A.9: Zeólita comercial 4 A(IQE).



Figura A.10: Zeólita sintética 4 A processo integrado 1.

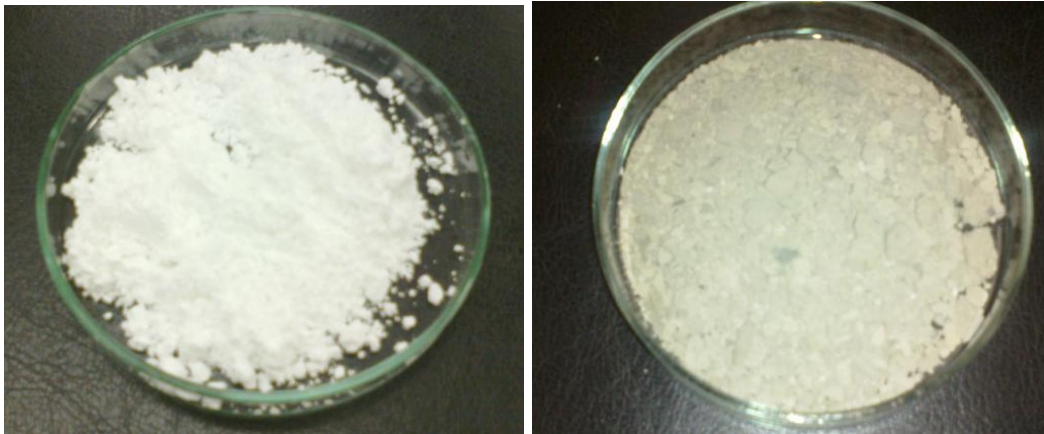


Figura A.11: Zeólita comercial NaP1 (IQE) Figura A.12: Zeólita sintética NaP1 teste 9.

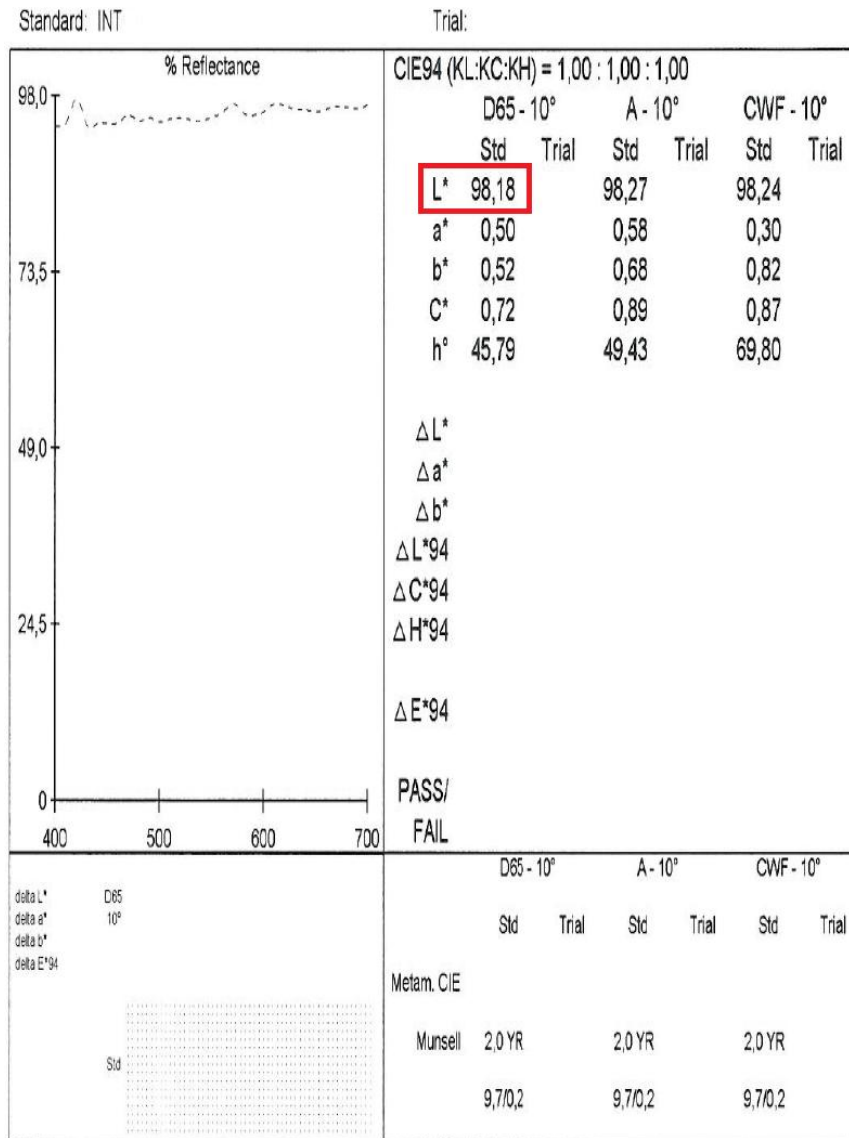


Figura A.13: Espectro 4 A processi integrado 1 (Brancura L).

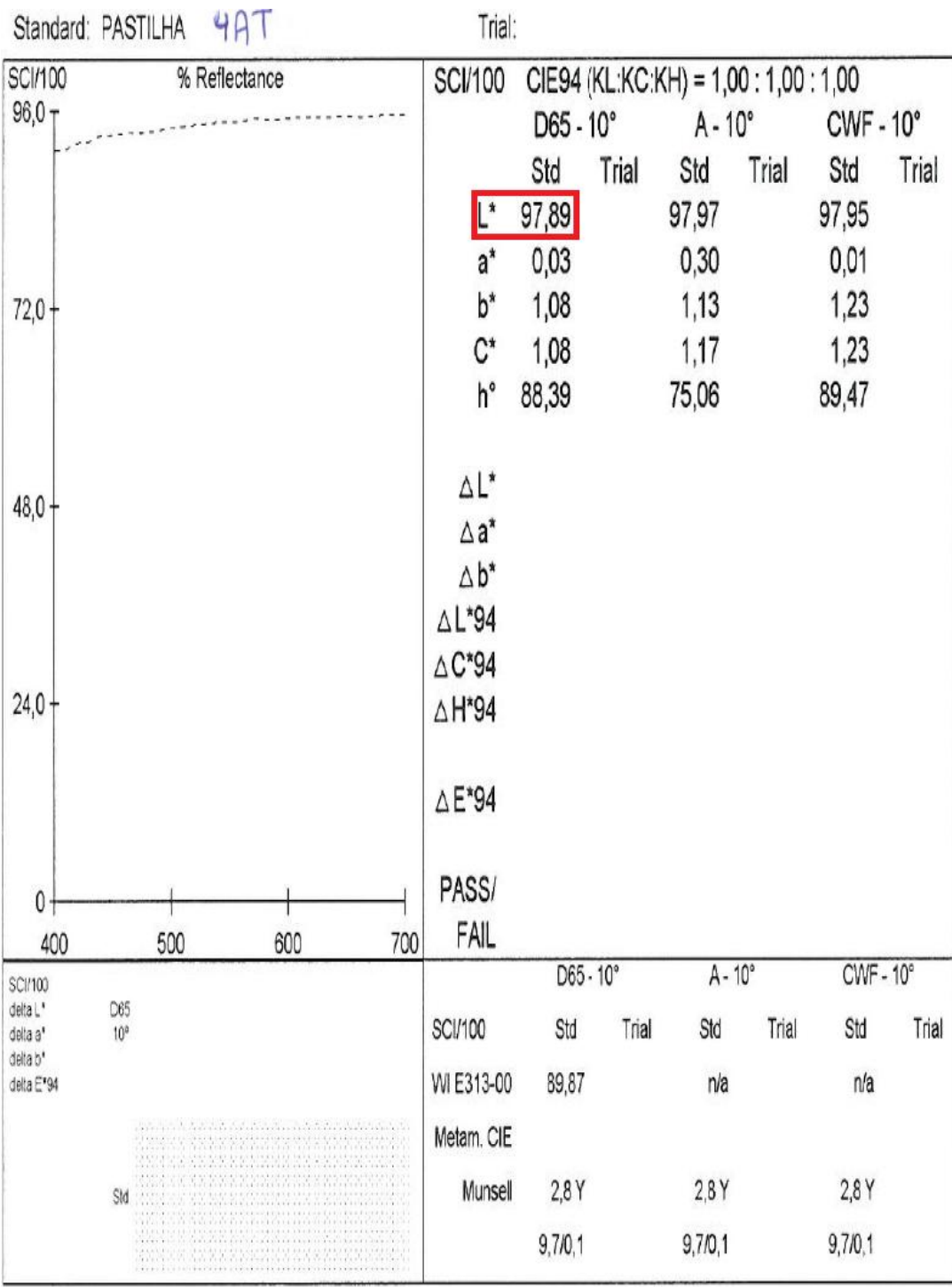


Figura A.14: Espectro 4 A processo integrado 2 (Branca L).

Data: 24/04/2012

RESULTADO DE ENSAIO

Solicitante: DEQUIM / LAB. DE ANÁLISES INORGÂNICAS

Página 1 de 1

Pedido nº.: 33.860

Serviço nº.: 42.728

Descrição do Serviço: DIFRAÇÃO DE RAIOS X E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Depto.: 708 - DEQUIM

Lab.: 1 - LAB. DE ANÁLISES INORGÂNICAS

Amostra nº.: 4

Produto: ZEÓLITAS DE CINZAS-ÓTIMA

Unidades: 1.00

Ensaio: PERDA AO FOGO E ÓXIDOS MAIORES EM CINZAS DE CARVÃO, CASCA DE ARROZ E ZEÓLITAS

Laudo nº.:

Data Inicio: 12/04/2012

Data Término: 20/04/2012

Resultado:

Óxido de silício(SiO ₂), %.....	41,5
Óxido de alumínio(Al ₂ O ₃), %.....	22,1
Óxido de cálcio(CaO), %.....	2,43
Óxido de ferro(Fe ₂ O ₃), %.....	7,20
Óxido de potássio(K ₂ O), %.....	0,86
Óxido de magnésio(MgO), %.....	0,94
Óxido de fósforo(P ₂ O ₅), %.....	0,05
Óxido de sódio(Na ₂ O), %.....	8,78
Óxido de titânio(TiO ₂), %.....	0,88
Óxido de enxofre(SO ₃), %.....	0,27
Perda ao fogo(1000°C), %.....	15,0

Método: PERDA AO FOGO(1000°C)-NBR NM18/2004

ÓXIDOS MAIORES:ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Observação:

Figura A.16: Fluorescência de Raios-X zeólita sintética NaP1 processo integrado 1 (zeólita utilizada nos teste de lixiviação).

Amostra:	4A - Processo Integrado 1
Óxido de silício(SiO₂), %	33,5
Óxido de alumínio(Al₂O₃), %	27,5
Óxido de cálcio(CaO), %	0,14
Óxido de ferro(Fe₂O₃), %	0,5
Óxido de potássio(K₂O), %	0,31
Óxido de magnésio(MgO), %	<0,70
Óxido de fósforo(P₂O₅), %	0,03
Óxido de sódio(Na₂O), %	16,2
Óxido de titânio(TiO₂), %	0,29
Óxido de enxofre(SO₃), %	0,22
Perda ao fogo(1000°C), %	21,6

Figura A.17: Fluorescência de Raios-X zeólita sintética 4A processo integrado 1 (zeólita utilizada nos teste de lixiviação).

Amostra nº.: 6 Produto: ZEÓLITAS DE CINZAS Unidades: 1.00
 Ensaio: PERDA AO FOGO E ÓXIDOS MAIORES EM CINZAS DE CARVÃO, CASCA DE ARROZ E ZEÓLITAS
 Laudo nº.:
 Data Início: 12/04/2012 Data Término: 20/04/2012

Resultado:

Óxido de silício(SiO ₂), %.....	31,7
Óxido de alumínio(Al ₂ O ₃), %.....	28,1
Óxido de cálcio(CaO), %.....	0,15
Óxido de ferro(Fe ₂ O ₃), %.....	0,48
Óxido de potássio(K ₂ O), %.....	0,43
Óxido de magnésio(MgO), %.....	0,01
Óxido de fósforo(P ₂ O ₅), %.....	0,03
Óxido de sódio(Na ₂ O), %.....	16,5
Óxido de titânio(TiO ₂), %.....	0,28
Óxido de enxofre(SO ₃), %.....	0,23
Perda ao fogo(1000°C), %.....	22,1

Método: PERDA AO FOGO(1000°C)-NBR NM18/2004

ÓXIDOS MAIORES: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Observação:

Figura A.18: Fluorescência de Raios-X zeólita sintética 4A processo integrado 2.