



**UNILASALLE**  
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



SABRINE CÁSSIA DE BÖER

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS, A PARTIR DA SÍNTESE DA ZEÓLITA Na-P1 DE CINZAS  
PESADAS DE CARVÃO**

CANOAS, 2013.

SABRINE CÁSSIA DE BÖER

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS, A PARTIR DA SÍNTESE DA ZEÓLITA Na-P1 DE CINZAS  
PESADAS DE CARVÃO**

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

Orientação: Prof<sup>a</sup> Dra. Ana Cristina Borba da Cunha

CANOAS, 2013.

### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

B672a BÖER, Sabrine Cássia de.

Adsorção de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Industriais a partir da síntese da Zeólita Na-P1 de cinzas pesadas de carvão /Sabrine Cássia de Böer. – 2013.

73 f.

Dissertação (Mestrado) – Caracterização e Mitigação de Áreas Impactadas. Centro Universitário La Salle, Canoas, 2013.

“Orientador: Profa. Dra. Ana Cristina Borba da Cunha”

1. Nitrogênio Amoniacal. 2. Adsorção. 3. Efluente Industrial.

4. Zeólita. 5. Na-P1 6. Análise.

I. Cunha, Ana Cristina Borba da II.Título.

CDU 543.067

SABRINE CÁSSIA DE BÖER

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS, A PARTIR DA SÍNTESE DA ZEÓLITA Na-P1 DE CINZAS  
PESADAS DE CARVÃO**

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

Aprovado pela banca examinadora em 07 de janeiro de 2013.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof Dr. Gerson Luis Miltzarek  
UFRGS

---

Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann  
Unilasalle

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Schneider do Amaral  
Unilasalle

Á todos que me amam...

Principalmente a minha família que me acompanha, me apóia e é a grande incentivadora desta minha caminhada, entre outras que virão.

## **AGRADECIMENTOS**

A forma de agradecer é reconhecendo o ato de cada pessoa, que fez ou faz algo para nós. Podendo ser um mínimo gesto ou uma grandiosa atitude.

A DEUS, por nunca ter me abandonado, nem nos momentos mais difíceis de serem superados, por ter me dado saúde e muito equilíbrio para seguir essa longa caminhada.

A minha querida família que sempre esteve presente em todos os momentos, ao meu pai Carlos, a minha mãe Núbia, meus irmãos Rocheli e Carlinhos, meus cunhados e minhas sobrinhas.

Em especial a Desireé que admiro muito, minha fonte de energia e orgulho.

À Professora Ana Cristina, minha orientadora, pela atenção, confiança, dedicação, carinho e amizade. Pelo conhecimento transmitido e principalmente pelo exemplo de pessoa e profissional.

A banca examinadora composta pelo Prof Dr. Gerson Luis Miltzarek, Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Schneider Amaral.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro, através da bolsa de estudo.

A Carbonífera COPELMI e a empresa CMPC por ter nos cedido as amostras, e as empresas envolvidas com as amostras de efluentes industriais.

A Empresa NW – Gerenciamento Ambiental & Tratamento de Resíduos e ao laboratório de química pelo apoio com toda parte técnica e material confeccionado: Alexandre e Daniele.

Um grande carinho aos colegas e professores do LAPROM/UFRGS: Gerson, Gelsa, Karime, Dafne.

Aos professores do Mestrado do Unilasalle: Rubens e Sydney pelo apoio que me deram nos momentos certos.

As minhas amigas de coração e colaboradoras Milena e Rosane, sempre com atitude de grandes profissionais, agradeço pelo apoio na realização de diversos experimentos para a conclusão desta dissertação.

“Quem só acredita no visível tem um  
mundo muito pequeno”.

Caio Fernando Abreu (1948-1996)

## RESUMO

A legislação ambiental atualmente vigente impõe às indústrias geradoras de efluentes padrões de emissões cada vez mais restritivas. Desta forma, as empresas precisam se adequar a essas políticas e ajustar seus processos produtivos, adotando procedimentos que tornem estes processos mais eficazes e com menor geração e liberação de rejeitos. O objetivo principal deste trabalho é avaliar a possibilidade de remover, via adsorção por zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral, o nitrogênio amoniacal presente nos efluentes do processo industrial de curtumes e de um aterro, de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação ambiental. As cinzas pesadas geradas pela combustão de carvão mineral foram sujeitas à síntese hidrotérmica, em meio alcalino, visando à formação de zeólitas Na-P1. Para comprovar a efetiva formação destas zeólitas foram realizadas análises de Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X e capacidade de troca catiônica. Após a análise dos resultados obtidos ficou comprovada a formação das zeólitas. As zeólitas Na-P1 assim produzidas foram testadas em leito fluidizado, com padrão de cloreto de amônio, utilizando efluentes de curtumes e de um aterro industrial. Foi constatada uma redução de aproximadamente 50% de nitrogênio amoniacal nos efluentes estudados. Considerando a grande dificuldade para reduzir os teores de nitrogênio amoniacal em determinados efluentes industriais, ao mesmo tempo em que permanece sem utilização a maior parte das cinzas pesadas resultantes da queima de carvão mineral, torna-se evidente a grande potencialidade do uso de zeólitas como um método alternativo para redução de nitrogênio amoniacal destes efluentes.

**Palavras-chave:** zeólita Na-P1, adsorção, nitrogênio amoniacal, efluente industrial.



## ABSTRACT

Environmental legislation imposes restrictive limits to industries that generate wastewater emission. In this way, companies need to adjust their policies adjusting their production processes, adopting procedures that make these processes more effective and lower generation and release of waste. The main goal of this paper is to evaluate the possibility to remove, by adsorption in zeolite, the nitrogen from ammoniacal compounds present in tanneries and landfill. The aluminum silicate was synthesized from coal heavy ash. That one was generated by the combustion of coal and it was subjected to hydrothermic synthesis, in alkaline solution, aiming at the formation of zeolites Na-P1. This compound was characterized by X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence and cationic exchange capacity. The zeolites Na-P1 thus produced were tested in fluidized-bed, with ammonium chloride, tannery and effluent using a landfill. It was observed a reduction of approximately 50% ammoniacal nitrogen in the liquid effluent. Considering the great difficulty to reduce the levels of ammoniacal nitrogen in industrials liquids effluents, the by-product of coal burning transformed in zeolite, appears to be good way to reduce the nitrogen from ammonia compounds.

**Keywords:** zeolite Na-P1, adsorption, ammonia, industrial effluent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade formadora das zeólitas – tetraedro de Si ou Al .....	23
Figura 2 - (a) Princípio básico de uma peneira molecular, onde a molécula penetra no poro da zeólita e em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração da zeólita. ....	24
Figura 3 - Exemplo de zeólita Na-P1 e sua respectiva fórmula química e representações estruturais. ....	25
Figura 4 - Zeólita sintetizada Na-P1 – GIS, com sua composição da unidade de construção. ....	25
Figura 5 - Unidade básica na estrutura das zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) que compensa a carga negativa gerada ao entorno do átomo de alumínio. ....	25
Figura 6 - Esquema estrutural da zeólita em tetraedros do tipo $TO_4$ , com representação da permuta do cátion de compensação. ....	26
Figura 7 - Coleta realizada na CMPC da correia extratora antes de ir para as bacias superficiais. ....	35
Figura 8 - Amostra da cinza pesada de carvão da CMPC, com granulometria - 0,60 mm. ....	36
Figura 9 - (a) zeólita granulada; (b) zeólita pulverizada vista de topo. ....	37
Figura 10 - Vista do sistema de leito fluidizado montado e em operação. Reator, separador sólido-líquido e bombas de alimentação e reciclo. ....	42
Figura 11 - Reator de leito fluidizado em vidro com bombas de alimentação e reciclo. ....	43
Figura 12 - Comparativo entre os difratogramas das amostras da zeólita Na-P1 e seu padrão puro. ....	49
Figura 13 - Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste de zeólita Na-P1 utilizando solução de cloreto de amônio em sistema de leito fluidizado. ....	53
Figura 14 - Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente industrial I. ....	57
Figura 15 - Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente industrial II. ....	57

Figura 16 - Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente industrial III.....	58
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das amostras e seu tipo.....	37
Tabela 2: Parâmetros utilizados na de síntese da zeólita Na-P1. ....	39
Tabela 3: Caracterização química das cinzas pesadas.....	45
Tabela 4: Análise elementar das cinzas pesadas.....	46
Tabela 5: Comparação entre os valores de CTC reportados na literatura, a partir das cinzas pesadas, e os obtidos neste estudo, com padrão de cloreto de amônio.....	48
Tabela 6: Principais minerais presentes na amostra de zeólita. ....	49
Tabela 7: Caracterização química da amostra de zeólita .....	50
Tabela 8: Cálculo teórico das quantidades mássicas dos elementos constituintes da estrutura da zeólita Na-P1. ....	51
Tabela 9: Cálculo das quantidades mássicas dos elementos constituintes da estrutura da zeólita Na-P1 sintetizada. ....	52
Tabela 10: Caracterização química da amostra de zeólita .....	52
Tabela 11: Composição química do efluente tratado. ....	55
Tabela 12: Resultados de nitrogênio amoniacal realizados no laboratório da Unilasalle dos efluentes coletados para os estudos. ....	56
Tabela 13: Resultados antes e após o tratamento com a zeólita Na-P1, com o respectivo percentual de remoção do íon de $\text{NH}_4^+$ . ....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Ångström
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ARIP	Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
C	Concentração instantânea da amostra no tempo/volume de amostragem, em mg L <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	Concentração inicial da amostra, em mg L <sup>-1</sup>
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia
CMPC	Custo médio ponderado do capital – Celulose Riograndense
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente – RS
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
IZA	Associação Internacional de Zeolita (International Zeolite Association)
m	massa, em
meq	miliequivalente
min	minutos
Na-P1	Zeólita do tipo Na-P1 (Gismondina - GIS)
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NH <sub>3</sub>	Amônia na forma livre
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amônia na forma iônica (aquosa)
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxila
Q	vazão volumétrica, em L h <sup>-1</sup>
®	Marca registrada
t	tempo, em minutos
T	Temperatura, em °C
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Unilasalle	Centro Universitário La Salle – Canoas
V	Volume

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	17
<b>2 OBJETIVOS</b>	19
<b>2.1 Objetivos Específicos</b>	19
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	20
<b>3.1 Carvão</b>	20
<b>3.2 Cinza</b>	21
3.2.1 <i>Geração de resíduos sólidos por combustão de carvão mineral</i>	21
3.2.2 <i>Características químicas, físicas e mineralógicas das cinzas de carvão</i>	22
<b>3.3 Zeólitas</b>	23
<b>3.4 Adsorção</b>	26
<b>3.5 Troca Catiônica</b>	27
<b>3.6 Caracterização das zeólitas</b>	28
3.6.1 <i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	28
3.6.2 <i>Difração de Raios- X (DRF)</i>	29
<b>3.7 Síntese Hidrotérmica</b>	29
<b>3.8 Efluentes Industriais</b>	30
3.8.1 <i>Legislação ambiental e limites de descarte de amônia</i>	31
3.8.2 <i>Utilização de zeólitas para remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais</i>	32
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b>	34
<b>4.1 Materiais e Reagentes</b>	34
<b>4.2 Metodologia</b>	35
4.2.1 <i>Amostragem das cinzas</i>	35
4.2.2 <i>Preparação das amostras de cinzas e zeólitas</i>	36
4.2.3 <i>Amostragem e preparo do efluente tratado</i>	37
4.2.4 <i>Caracterização química e mineralógica das cinzas</i>	38
4.2.5 <i>Caracterização química dos efluentes industriais</i>	39
4.2.6 <i>Síntese de zeólita Na-P1 a partir de cinza pesadas de carvão</i>	39
4.2.7 <i>Teste de Capacidade de Troca Catiônica</i>	41
4.2.8 <i>Teste de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado</i>	41

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	45
<b>5.1 Características químicas das cinzas de carvão</b>	45
<b>5.2 Características mineralógicas das cinzas de carvão</b>	46
<b>5.3 Características químicas e mineralógicas da zeólita Na-P1</b>	47
5.3.1 <i>Teste de capacidade de troca catiônica</i>	47
5.3.2 <i>Difração de Raios-X</i>	48
5.3.3 <i>Fluorescência de Raios-X</i>	50
5.3.4 <i>Teste do leito fluidizado com solução de cloreto de amônio</i>	52
<b>5.4 Efluentes industriais</b>	54
5.4.1 <i>Caracterização química dos efluentes tratados industriais</i>	54
5.4.1 <i>Teste do leito fluidizado com efluentes tratado industriais</i>	56
<b>6 CONCLUSÕES</b>	60
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	61
<b>REFERÊNCIAS</b>	62
<b>ANEXO A – Laudo de Fluorescência de Raios-X da cinza pesada</b>	69
<b>ANEXO B – Laudo de Difração de Raios-X da cinza pesada</b>	70
<b>ANEXO C – Laudo de Difração de Raios-X da zeólita sintetizada</b>	71
<b>ANEXO D – Laudo de Difração de Raios-X, padrão Na-P1 IZA - <i>International Zeolite Association</i></b>	72
<b>ANEXO E – Laudo de Fluorescência de Raios-X da zeólita sintetizada</b>	73



## 1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas origina-se de várias fontes, dentre as quais se destacam os efluentes industriais, que contêm uma considerável quantidade e variedade de substâncias químicas que afetam a saúde pública e o meio ambiente, se forem lançados aos corpos d'água sem tratamento adequado (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

Atualmente, se tem avançado muito no desenvolvimento de sistemas mais compactos de tratamentos de efluentes industriais, baseados na separação de fases e reatores aeróbicos e anaeróbicos. Embora esses sistemas sejam aplicáveis na remoção de carga orgânica, não são eficientes para redução de nutrientes, com isso os parâmetros ambientais estabelecidos não são atingidos (TEIXEIRA, 2007).

A adsorção é um processo eficiente na remoção do nitrogênio amoniacal em meio aquoso. Alguns minerais, como as zeólitas, possuem grande capacidade de troca catiônica. Estudos têm demonstrado a eficiência de adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal de diferentes efluentes brutos, tais como esgotos domésticos e sintéticos, efluentes de curtumes, chorume de aterros sanitários e efluentes de dejetos suínos (HIGARASHI; KUNZ; MATTEI, 2008).

Por outro lado, a geração de cinzas de carvão em usinas termelétricas tem crescido em todo o mundo. Conhecer as características físicas e químicas das cinzas é o primeiro passo para sua aplicação em novos produtos e a conseqüente minimização dos impactos ambientais por elas causados.

Para alcançar este objetivo torna-se urgente desenvolver novas tecnologias para reaproveitar este resíduo. 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 em nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais, tais como: sorventes para remoção de íons, moléculas em soluções, misturas gasosas,

desidratantes, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis e agente suavizante de adubo e de detergentes, entre outras (DAMASCENO; LUZ, 1995). As zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, devido ao fato deste resíduo sólido possuir altos teores de sílica e alumínio (VADAPALLI *et al.*, 2010).

O objetivo principal deste trabalho é avaliar uma alternativa tecnológica para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, através da adsorção de íons amônio por zeólita Na-P1 sintetizada a partir de cinzas pesadas de carvão mineral.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo principal deste estudo é avaliar uma alternativa tecnológica para remoção de nitrogênio amoniacal dos efluentes gerados por curtumes e aterros industriais, através da adsorção dos íons amônio por zeólita Na-P1 sintetizada a partir de cinzas pesadas de carvão.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Sintetizar a zeólita Na-P1 a partir das cinzas pesadas de carvão;
- Caracterizar química e mineralogicamente a zeólita Na-P1 sintetizada em laboratório;
- Caracterizar química e mineralogicamente as cinzas pesadas de carvão;
- Remover íons de nitrogênio amoniacal pelo processo de adsorção com a zeólita Na-P1 em escala laboratorial de efluentes industriais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Carvão

O carvão é uma mistura de componentes orgânicos sólidos complexos, fossilizados ao longo de milhões de anos.

O carvão mineral 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. (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2011).

O carvão mineral tem origem a partir de turfeiras localizadas principalmente nas regiões pantanosas. Com o desenvolvimento evolutivo da flora, associado às mudanças climáticas e estruturais da área, estes depósitos originais evoluem para a formação da matéria orgânica que resultará em carvão mineral, após milhões de anos. (STACH *et. al.*, 1975).

Conforme Stach *et. al.* (1975) os fatores que determinam, por sua vez, um ambiente de deposição é o tipo de ecossistema pantanoso associado, os quais estão inteiramente ligados com o modo como são fornecidos os nutrientes e naturalmente com o tipo de vegetação e características físico-químicas do meio ambiente.

Para que se forme uma espessa acumulação de turfa são necessários que se conjuguem os seguintes requisitos fundamentais: subida lenta e gradual do nível freático, no sentido de haver um equilíbrio entre o nível da água no pântano e a taxa de acumulação da matéria orgânica, proteção do ecossistema contra a invasão prolongada de águas continentais ou marinhas. Condições de estabilidade que permitam a manutenção do ecossistema durante um período suficientemente longo para que a turfa possa-se acumular sem interrupções provocadas por sedimentação detrítica. (Taylor *et al*, 1998).

Os principais minerais encontrados no carvão em concentrações variadas são os argilominerais, carbonatos, sulfetos e quartzo, entre outros (BRYERS, 1996). Entre os elementos constituintes do carvão se destacam Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Cl, em concentrações acima de  $1000 \text{ mg Kg}^{-1}$  e, secundariamente, os elementos traços com concentrações inferiores a  $100 \text{ mg Kg}^{-1}$  (SANTANA, 2002).

## 3.2 Cinzas

A queima do carvão mineral nas usinas termelétricas gera energia elétrica, produzindo dois subprodutos sólidos: a cinza volante e a cinza pesada, ambas nocivas ao meio ambiente (ROCHA *et al.*, 1999).

### 3.2.1 Geração de resíduos sólidos por combustão de carvão mineral

As cinzas são subprodutos sólidos das usinas termelétricas derivados da matéria inorgânica do carvão durante sua combustão. Formam-se a partir de substâncias não combustíveis presentes no carvão e partículas não queimadas devido à queima incompleta do material pulverizado, na câmara de combustão, em temperatura variável de  $1200^\circ\text{C}$  e  $1600^\circ\text{C}$  (POZZOBON, 1999).

As cinzas provenientes da combustão do carvão podem ser definidas de acordo com o processo de combustão, incluindo: cinzas volantes ou leves, e cinzas de fundo ou pesada, sendo que as propriedades das cinzas dependerão de alguns fatores, como a qualidade do carvão, tipo de caldeira e temperatura de queima (PIRES, 2005).

Conforme Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (2010), quantidades elevadas de cinzas podem ser geradas durante o processo de combustão dos carvões brasileiros. A média que se pode relacionar é que  $1,0 \text{ kg}$  de carvão gere  $0,5 \text{ kg}$  de cinza e  $1 \text{ KWh}$  de energia.

As cinzas de fundo são resíduos constituídos de aluminossilicato ferroso e são produzidas a partir da aglomeração dos grãos semi-fundidos (DEPOI,

2007). Tais cinzas resultam da combustão de carvão mineral pulverizado em leito de arraste em usinas termelétricas, contendo teores de carbono não queimado de 5 a 10% (ROHDE *et al.*, 2006).

No Brasil, a produção de cinzas pesadas geradas a partir da combustão do carvão pulverizado está localizada principalmente na região Sul, nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A produção nesses estados atinge cerca de 10.000 a 15.000 toneladas/dia, sendo que a tendência é o aumento em função das novas unidades termelétricas a serem instaladas (ROHDE *et al.*, 2006).

### 3.2.2 Características químicas, físicas e mineralógicas das cinzas de carvão.

Conforme Pires e Querol (2004), os elementos que constituem as cinzas volantes e de fundo estão divididos em três grupos: as cinzas voláteis, de baixa volatilidade e não voláteis. Nas cinzas voláteis, que são a maior parte, (As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Tl e Zn), nas cinzas volantes, de baixa volatilidade enriquecidos nas cinzas de fundo (Ca, Fe Mn, P, Ti e Zr), e não voláteis onde as concentrações são parecidas nas cinzas volantes e de fundo (Al, Ba, Be, Co, Cr, Hf, Li, Mg, Na, Nb, Ni, Sr, V, W, Y e elementos da série dos lantanídeos e actinídeos).

Estudos realizados por El-Mogazi; Lisk; Weinstein (1988) e Mattigod, *et al.*, (1990) apontam que as cinzas volantes obtidas na queima do carvão têm características variáveis, dependendo do tipo de processo e do tipo de carvão. Entretanto, para alguns tipos de cinzas há similaridades em suas características. Nas cinzas volantes predominam as partículas pequenas (0,01 – 100  $\mu\text{m}$ ), com densidades entre 2,1 e 2,6  $\text{g/cm}^3$ , já nas cinzas de fundo ocorre uma grande quantidade de agregados, podendo incluir matéria granular com mais de 2 mm de tamanho.

As cinzas de fundo apresentam mais de 90% de compostos químicos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo predominantes os silicatos e aluminatos amorfos, com valores de sílica superiores a 60%, e também apresentando altos teores de ferro e cálcio (ROHDE *et al.*; 2006).

### 3.3 Zeólitas

Conforme Moussavi (2011) um dos materiais com maior enfoque quanto a adsorção de contaminantes de efluentes industriais e no tratamento de águas são as zeólitas.

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está intrinsecamente relacionada com sua 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. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar cátions com cátions de líquidos nos quais elas estejam imersas (BRUNO, 2008).

De acordo com Sardá (2006), Klinubing (2006), Oliveira (2007) e Mendonça (2005), quimicamente as zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, geralmente sódio, potássio, magnésio e cálcio, estruturados em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$ , onde T representa mais comumente Si e Al, podendo ser também B, Ge, Fe ou P, unidos nos vértices por um átomo de oxigênio, conforme figura 1.

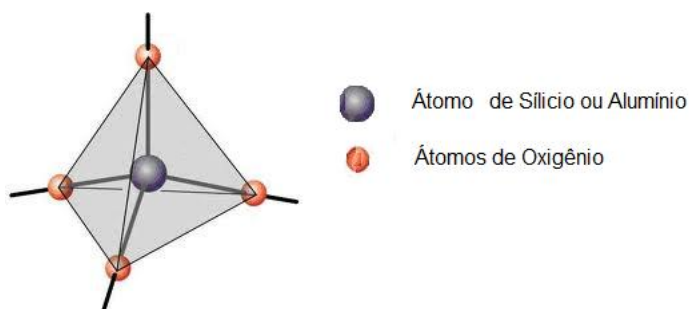


Figura 1 - Unidade formadora das zeólitas – tetraedro de Si ou Al

Fonte: Kerr *apud* Izidoro, 2008.

A junção de estruturas tetraédricas, incorporadas de várias maneiras leva a formação de diferentes estruturas tridimensionais, tendo canais e cavidades com diferentes dimensões. Conforme a União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC), a classificação do material é feita pelo tamanho do poro, ou seja, as zeólitas são materiais microporosos, variando de: pequenos ( $<4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ) a supergrandes ( $8 - 20 \text{ \AA}$ ) (SCHUCHARDT; LUNA, 2001).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está diretamente ligada com sua superfície interna em relação à superfície externa, já que sua estrutura cristalina é formada basicamente de canais e cavidades. Na figura 2, podemos observar a capacidade de reter ou não molécula por adsorção, também chamada de peneira molecular (SCHUCHARDT; LUNA, 2001).

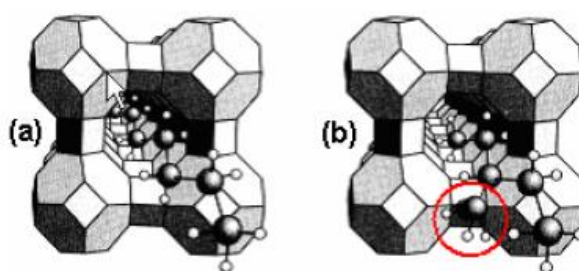


Figura 2 - (a) Princípio básico de uma peneira molecular, onde a molécula penetra no poro da zeólita e em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração da zeólita.

Fonte: Schuchardt; Luna, 2001.

Conforme Braga e Morgon (2007) a fórmula química geral que descreve a célula unitária (a menor unidade da estrutura) da zeólita é descrita por meio da equação 1:

$$M_{x/n} [(AlO_2)]_x [(SiO_2)]_y \cdot mH_2O \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

M = são os cátions de valência n;

m = número de moléculas de água;

x + y = número de tetraedros por célula.



Nos casos das zeólitas do tipo Na-P1 - GIS (Gismondine), a figura 3 corresponde a sua fórmula química e a respectiva estrutura cristalina, na figura 4 está representada a célula unitária.

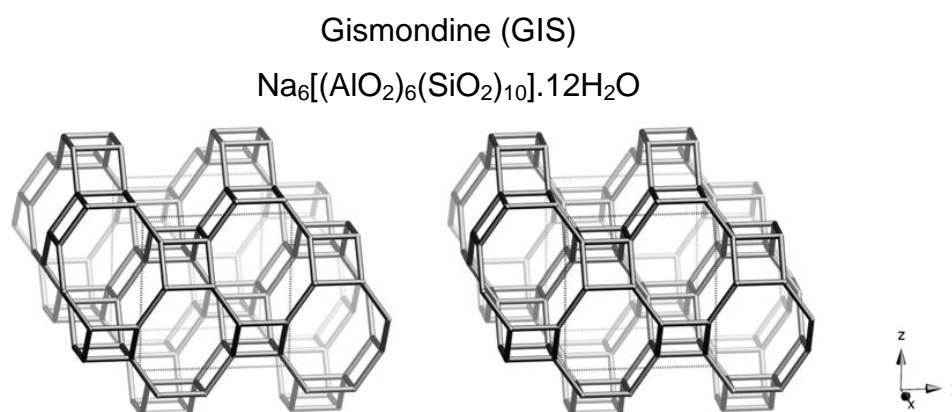


Figura 3 - Exemplo de zeólita Na-P1 e sua respectiva fórmula química e representações estruturais.

Fonte: International Zeolite Association, 2007.



Figura 4 - Zeólita sintetizada Na-P1 – GIS, com sua composição da unidade de construção.

Fonte: International Zeolite Association, 2007.

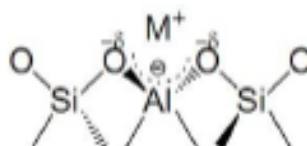


Figura 5 - Unidade básica na estrutura das zeólitas e o cátion ( $\text{M}^+$ ) que compensa a carga negativa gerada ao entorno do átomo de alumínio.

Fonte: Plotegher; Ribeiro, 2009.

Na figura 5 pode ser observado que os átomos de silício ou alumínio podem ocupar o centro do tetraédrico constituído por átomos de oxigênio (AGUIAR, 2002; MONTE, 2005).

A figura 6 apresenta um esquema simplificado de como ocorre a troca de cátions no processo de adsorção, envolvendo os átomos de alumínio pertencentes à estrutura zeolítica, que se apresentam na forma de tetraedros.

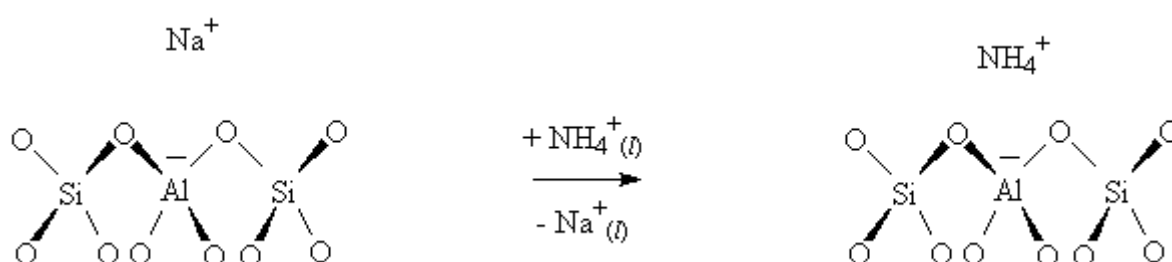


Figura 6 - Esquema estrutural da zeólita em tetraedros do tipo  $\text{TO}_4$ , com representação da permuta do cátion de compensação.

Fonte: Wasem, 2012.

As zeólitas apresentam uma maior interação e ampla estabilidade com elevada capacidade de troca catiônica, emparelhando suas propriedades de adsorção, dessa forma disponibilizando ampla aplicação tecnológica em diversos setores (FERREIRA, 1998).

### 3.4 Adsorção

De acordo com Nóbrega (2001), a adsorção representa um processo de transferência de massa, onde constituintes de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se depositam naturalmente em uma superfície. A adsorção é considerada um fenômeno de superfície, pois ocorrem nas interfaces, zonas de separação entre fases do sistema fluido sólido.

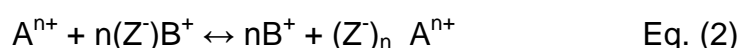
Na adsorção se percebe duas fases: o adsorvente e o adsorbato, sendo o adsorvente a substância em cuja superfície (interna ou externa) se produz o fenômeno da adsorção e o adsorbato a espécie retida pelo adsorvente.

### 3.5 Troca Catiônica

Conforme Paprocki (2009), troca catiônica é uma das principais propriedades utilizadas para verificar a habilidade de troca que ocorre entre os cátions presentes na estrutura zeolítica. Quando em presença de outros eletrólitos, fornecem informações da capacidade máxima de captura do íon 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 ( $\text{meq X g}^{-1}$ ), onde X pode representar íons de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$ ,  $\text{Mn}_2^+$ ,  $\text{Pb}_2^+$ ,  $\text{Cd}_2^+$ ,  $\text{Zn}_2^+$ ,  $\text{Ba}_2^+$ , entre outros.

Segundo Oliveira (2006), a capacidade de troca catiônica pode ser determinada a partir de estudos laboratoriais em sistemas contínuos ou bateladas visando à obtenção de avaliações desta propriedade.

De acordo com Dyer (2005), o processo de troca catiônica ocorre através da relação entre o cátion A, inicialmente em solução e o cátion B, inicialmente presente na zeólita, após um determinado tempo de contato. Assim, uma reação estequiométrica genérica de troca catiônica é dada pela equação 2, onde  $Z^-$  representa um grupo funcional aniônico fixo na superfície da matriz sólida.



Para determinar a capacidade de nível máximo 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  $\text{NH}_4^+$ , em constante agitação por um determinado período de tempo (até

alcançar a saturação), à 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 capacidade de adsorção dos íons metálicos adsorvidos por unidade de massa do adsorvente ( $q$ ) foi calculada usando-se a equação 3 (IZIDORO, 2008).

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

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

$C_o$  = concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_f$  = concentração final ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V$  = volume (L);

$m$  = massa de zeólita (g)

### 3.6 Caracterização das zeólitas

Para caracterizar uma zeólita é fundamental compreender a formação de sua estrutura, pois é esta peculiaridade que lhe confere alto valor agregado (CARDOSO, 2012). De forma resumida, as principais técnicas para caracterização das zeólitas são: Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia de Varredura Eletrônica e a Capacidade de Troca Catiônica.

#### 3.6.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica utilizada na identificação de elementos majoritários e traços presentes nas cinzas de carvão. Muito aplicável quando se refere à determinação de zeólitas, onde se faz necessária para balancear a relação de Si/Al (WASEM, 2012).

Conforme Bagatini (2007), a amostra é irradiada por um feixe de raio-x de pequeno comprimento de onda. Esse raio-x característico do átomo que é

emitido sofre o fenômeno de fluorescência sobre a absorção dos raios-x primários ou incidentes, é disperso, e a intensidade em determinado comprimento de onda é medida por um detector. A saída é avaliada em concentração por relação com curvas de calibração. Os elementos são determinados e expressos na forma de óxidos.

### *3.6.2 Difração de Raios-X (DRX)*

A Difração de Raios-X (DRX) é empregada para caracterização mineralógica das amostras. Cada fase cristalina tem difratograma único. Desta forma, podem-se identificar as fases de uma amostra desconhecida comparando com um diagrama de materiais referenciados (SANTANA, 2002).

Essa técnica baseia-se na Difração dos Raios-X pelos elétrons dos átomos nos cristais constituintes de uma amostra, que fornece informações qualitativas sobre a estrutura atômica. A amostra, que normalmente está pulverizada, difrata os raios-X e forma picos de difração, que são detectados e medidos, gerando um difratograma característico da amostra analisada (SKOOG, 2009).

Conforme Santana (2002) cuidados devem ser tomados com essa técnica, pois existem limitações na identificação de fases nos casos de substâncias amorfas: os componentes com concentração a 5% tem sinal fraco para difração, estruturas desordenadas que aparecem e deformam a malha elementar, contaminantes deformando a rede cristalina, presença de compostos não estequiométricos ocasionando o deslocamento das posições dos elementos da rede cristalina e a fase pode não estar referenciada.

## **3.7 Síntese hidrotérmica**

A síntese hidrotérmica é um processo para obtenção de zeólitas que envolve reagentes dissolvidos e/ou precipitados em meio aquoso, geralmente cáustico e sob temperatura, e pode ser realizado em condições atmosféricas

ou sob pressão. Em geral, o processo hidrotérmico é composto por vários reagentes: uma fonte de sílica, uma fonte de alumínio, mineralizantes (como  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$ ) e direcionadores, cátions inorgânicos e/ou orgânicos. O processo é complexo, pois envolve várias áreas de estudo, tais como: química da sílica, fenômenos de transporte em meio heterogêneo, termodinâmica de superfície e metaestabilidade das fases (SINGH; DUTTA, 2003).

Conforme Souza (2007), pode-se generalizar uma rotina básica que descreve a síntese hidrotérmica com seus passos fundamentais, como segue: a mistura reacional inicial é aquecida em temperaturas na faixa de 90°C à 200°C em reator, geralmente uma autoclave selada. Por algum tempo os reagentes continuam amorfos, este é o chamado período de indução, depois segue um maior ordenamento das espécies ou um período de ordenação que logo se tornará em nucleação, à medida que os núcleos vão ganhando estabilidade e crescendo, cristais de zeólita muito pequenos podem ser detectáveis. O material amorfo vai “alimentando” a fase cristalina, promovendo o crescimento dos cristais até o ponto em que se considera final de síntese.

De acordo com Wichtelová; Sobalík; Dédécek (2003), frequentemente é feito um controle cinético da reação, interrompendo-a no ponto onde a fase esperada está formada adequadamente, caso contrário pode haver formação de outra fase, em parte ou completamente.

Após a síntese, o material cristalino é filtrado, lavado e seco. Podendo estar pronto ou necessitar de etapas troca-iônica, de conformação, de calcinação, etc, de acordo com sua aplicação (SOUZA, 2007).

### **3.8 Efluentes Industriais**

A poluição das águas origina-se de várias fontes, dentre as quais se destacam os efluentes domésticos, os efluentes industriais, o deflúvio superficial urbano e o deflúvio superficial agrícola, produzindo contaminantes orgânicos patogênicos, substâncias químicas inorgânicas e orgânicas (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2008).

Entre os diferentes tipos ou formas de efluentes, os mais impactantes são os industriais. Devido a sua significativa quantidade e variedade de substâncias tóxicas, tendem a afetar a saúde pública e o meio ambiente, se vierem a ser lançados aos corpos d'água sem tratamento adequado (GUARATINI, 2000).

A adsorção, utilizando materiais adsorventes de baixo custo, tem despertado crescente interesse como técnica para remoção dos poluentes em solução aquosa e, para este fim, diversos resíduos industriais têm sido testados (SANGHI, 2002).

Segundo Claas e Maia (1994), o processamento do couro em geral é descrito por várias etapas, entre elas, a desencalagem, que tem como objetivo a remoção de substâncias alcalinas. Essas substâncias podem se encontrar depositadas ou quimicamente combinadas. O volume do banho é de 20 a 30% de água em relação à massa das peles. Os produtos desencalantes utilizados são os sais amoniacaís, bissulfito de sódio ou ácidos fracos.

As Indústrias de Aterro de Resíduos Sólidos Industriais Perigosos – IRIP podem gerar efluentes com uma grande concentração de nitrogênio amoniacal. O elevado teor de nitrogênio estaria relacionado a fontes naturais, como a decomposição de matéria orgânica vegetal e também à contaminação antrópica (JUNIOR, 2011).

### *3.8.1 Legislação ambiental e limites de descarte de amônia*

Ao iniciar um projeto de tratamento de efluentes deve-se ter o conhecimento da legislação aplicável em cada nível da administração:

- a) Federal: Conselho Nacional do Meio Ambiente – resolução CONAMA Nº 357/2005; Agência Nacional de Águas – ANA; Portaria Nº 518/2004 Ministério da Saúde pública;
- b) Estadual: Conselho Estadual do Meio Ambiente – RS – CONSEMA;
- c) Municipal: Secretária do Meio Ambiente.

A Classificação pelo CONAMA para os corpos de águas doces, salobras e salinas ocorre conforme a salinidade e a qualidade requerida para os usos mais importantes.

A resolução 357/2005 do artigo 34, &4º determina padrões de qualidade de águas para cada substância; para o caso da amônia é de 20mg L<sup>-1</sup> de N/NH<sub>3</sub>.

Também para o controle de água potável existe a Portaria MS nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000, Art. 16 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA que determina para o consumo humano uma concentração de 1,5 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub>.

No Rio Grande do Sul é aplicada a Resolução CONSEMA Nº 128/2006 que “Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul” (CONSEMA, 2006) e também a Resolução CONSEMA Nº 129/2006 que “Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul” (CONSEMA, 2006).

### *3.8.2 Utilização de zeólitas para remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais*

Uma grande gama de substâncias é controlada, dentre as quais o nitrogênio amoniacal, por seu potencial efeito poluidor em corpos hídricos. O íon amônio pode ser encontrado em efluentes tais como: líquidos provenientes da drenagem do petróleo, mineração, curtume, dejetos suínos, entre outros (GANEM, 2007).

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 (CARDOSO, 2012).

O impacto provocado pelo manejo incorreto desses efluentes cresce em importância a cada dia, quer seja pela maior consciência ambiental da



população ou pelo aumento das exigências de órgãos fiscalizadores, sabendo que em sua maioria, são lançados no solo e em cursos d'água sem maiores tratamentos (HERNANDES, 2010).

Dentre os tratamentos comumente realizados pelas indústrias, podemos 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; PERDOMO; TUMELERO, 1998).

Contudo, estes processos que se baseiam na 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 esses processos, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias complementares aos tratamentos já existentes para a redução dos teores de nutrientes deste efluente, visto que os tratamentos atuais não resolvem este problema. Uma alternativa que cada vez mais vem se mostrando 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; KUNZ; MATTEI., 2008 e ZORDAN *et al.*, 2008).

A capacidade de troca catiônica da zeólita Na-P1, com o íon amônio, pelo método de simples troca, apresentou valores bastante significativos nos estudos realizados por Paprocki (2009), procedimento que resulta consequentemente em uma zeólita rica em íons amônio.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais e Reagentes

Esse trabalho propõe a realização da síntese e a caracterização da zeólita Na-P1 e o desempenho da mesma no tratamento de efluentes industriais de três empresas, em escala laboratorial. Nesse capítulo estão descritos os materiais e reagentes utilizados para os procedimentos operacionais que deverão ser seguidos.

Balança analítica da marca Shimadzu foi empregada para pesagem das amostras e reagentes.

Agitador do tipo Quimis foi utilizado para agitação das soluções e suspensões nos testes de adsorção.

Bomba a vácuo Prismatec foi utilizada nas etapas de separação sólido-líquido com filtros de porcelana (marca) para papel filtro.

Fita de identificação de pH da Merck.

Centrífuga da marca QUIMIS para separação de sólido-líquido.

Estufa da marca DeLeo foi utilizada em todos os procedimentos de secagem das amostras e materiais.

Um reator tubular com decantador de vidro, junto com uma bomba de alimentação e reciclo, material confeccionado pela Empresa NW – Gerenciamento Ambiental & Tratamento de Resíduos, em Canoas

Reagentes de pureza analítica utilizados no preparo das soluções e sínteses foram hidróxido de sódio (NaOH- MERCK), hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>- MERCK) e cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl-MERCK).

Os testes de capacidade de troca catiônica (CTC) e adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado utilizando-se os kits de análise da marca NANOCOLOR®, e leitura realizada em espectrofotômetro NOVA 400 da MERCK, com ajuste do comprimento de onda em 690 nm. A calibração do espectrofotômetro foi realizada com padrões quantitativos preparados a partir de cloreto de amônio sólido.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Amostragem das cinzas

A amostragem foi realizada em junho de 2011, quando foram coletadas amostras representativas de 5 Kg de cinzas pesadas da empresa CMPC (médio ponderado do capital) Celulose Riograndense. O carvão é extraído pela empresa COPELMI Mineração Ltda, localizada na região do Baixo Jacuí, RS. As amostras assim obtidas foram preparadas e empregadas nos estudos de adsorção por zeólitas. As amostras foram coletadas diretamente depois do equipamento de filtragem que é depositado em bacias superficiais, como ilustra a figura 7.



Figura 7 - Coleta realizada na CMPC da correia extratora antes de ir para as bacias superficiais.

Seguindo as especificações da norma NBR 10007:2004, que trata da amostragem de resíduos sólidos, a coleta foi realizada em três pontos, no topo, do meio e na base, em cada ponto de coleta foram retiradas quatro alíquotas, resultando na amostra de cinza pesada, conforme a figura 8.



Figura 8 - Amostra da cinza pesada de carvão da CMPC, com granulometria - 0,60 mm

As amostras foram condicionadas em sacos plásticos e enviadas aos laboratórios participantes do estudo, Unilasalle, LAPROM - UFRGS, SGS Geososl, USC – Universidade de Santiago de Compostela e Empresa NW.

#### *4.2.2 Preparação das amostras de cinzas e zeólitas*

As amostras foram reduzidas em porções representativas por um quarteador em aço inox, tipo Jones, e foram separadas nas quantidades de 50 g, sendo armazenadas em sacos plásticos, identificadas e guardadas em armários específicos.

A preparação do material adsorvente, a zeólita, ocorreu com a pulverização em grau de ágata, obtendo o material adequado para os testes de Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, CTC, e para os testes de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado. A figura 9 apresenta o material antes e depois do preparo.



Figura 9 - (a) zeólita granulada; (b) zeólita pulverizada vista de topo.

#### 4.2.3 Amostragem e preparo do efluente tratado

A coleta do efluente tratado industrial foi realizada em novembro de 2012, com a colaboração das empresas participantes desse projeto. Estas empresas serão identificadas como I, II e III, conforme a tabela 1.

Tabela 1: Classificação das amostras e seu tipo.

Classificação da amostra	Tipo
I	Efluente tratado de curtume
II	Efluente tratado de aterro industrial
III	Efluente tratado de curtume

Foram seguidas as normas NBR 9898/1987, preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.

Em cada efluente foram coletados 20 litros de material e acondicionados em bombonas plásticas, para serem utilizados dentro de 24 h nos testes de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado.

#### 4.2.4 Caracterização química e mineralógica das cinzas

Os testes de caracterização química e mineralógica das amostras de cinzas pesadas de carvão utilizadas nesse trabalho foram realizados na SGS Geosol e USC – Universidade de Santiago de Compostela.

Foram utilizadas amostras de cinzas pesadas originadas a partir da combustão de carvão mineral da empresa CMPC. A partir das cinzas foi feita a extração do material adsorvente, as zeólitas Na-P1.

Os testes de formação de zeólitas, capacidade de troca catiônica e adsorção de nitrogênio amoniacal em leito fluidizado foram realizados no Laboratório de Química da Unilasalle e no laboratório da Empresa NW – Gerenciamento Ambiental & Tratamento de Resíduos, ambos em Canoas.

A análise elementar de CHNS foi realizada em um equipamento Analyzer vario EL cube CHNS, do Laboratório de Processamento Mineral - LAPROM, da UFRGS, em uma parceria científica mantida entre esta IES e o Unilasalle (SUNDSTRON, 2012).

A análise de Fluorescência de Raio-X foi realizada no laboratório SGS Geosol, sendo identificada e quantificada para os elementos químicos constituintes das cinzas pesadas de carvão e da zeólita formada na síntese hidrotérmica. Para confirmação da zeólita Na-P1 em estudo, serão realizados os cálculos teóricos das quantidades mássica dos elementos constituintes da estrutura zeolítica.

A análise de Difração de Raio-X foi realizada na USC – Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, para determinar as cinzas pesadas de carvão e zeólitas formadas a partir das mesmas.

A relação Si/Al existente nas cinzas foi calculada levando-se em conta as frações correspondentes de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes, conforme determinação por Fluorescência de Raios-X.

Cabe ressaltar que a amostragem aqui referida também forneceu material para outras duas dissertações de mestrado, Wasem (2012) e Sundstron (2012), devidamente citadas neste trabalho.

#### 4.2.5 Caracterização química dos efluentes industriais.

Foram realizados testes para a caracterização química dos efluente I, II e III, a fim de determinar DBO5, DQO, cromo total, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, óleos graxos, pH, sólidos sedimentares e sólidos suspensos totais. Estas análises foram realizadas pelo laboratório BIOAGRI, Laboratório de Análises Ambientais, localizado em Canoas, RS.

Para confirmação da concentração do nitrogênio amoniacal do efluente final coletado para o estudo, utilizou-se os kits de análise da marca NANOCOLOR®, e a leitura foi realizada em espectrofotômetro NOVA 400 da MERCK.

Para o teste com os efluentes foram realizadas diluições de 5 vezes com água deionizada, obtendo-se concentrações iniciais de 9,87 mg L<sup>-1</sup>, 71,104 mg L<sup>-1</sup> e 10,262 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.2.6 Síntese da zeólita Na-P1 a partir de cinzas pesadas de carvão

Segundo Wasem (2012), “foi realizada a síntese da zeólita Na-P1, que possui uma relação Si/Al da ordem de 1,67 (10:6), conforme pode ser observado através da sua fórmula simplificada (Na<sub>6</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>].12H<sub>2</sub>O)”.

Os parâmetros usados no procedimento de síntese da zeólita Na-P1 estão referidos na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros utilizados na de síntese da zeólita Na-P1.

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

\* Relação conforme metodologia utilizada por Wasem (2012)

\*\* Correções na relação Al/Si adicionando aluminato d sódio

Fonte: Wasem, 2012.

Wasem (2012), realizou testes chegando ao processo utilizado nessa metodologia, sendo necessário fazer o acerto da quantidade de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  para estabelecer a relação Si/Al desejável.

De acordo com Querol *et al.* (2001), Umanã (2002), Ferret (2004) e Izidoro (2008), a metodologia utilizada para síntese de cinzas pesadas de carvão é denominada de tratamento hidrotérmico, onde sob temperatura elevada constante e presença de NaOH ocorre a formação de zeólita Na-P1.

O método proposto para a produção da zeólita Na-P1, consistiu na adição de 50 mL de água deionizada e 18,3g de NaOH a um becker de 250 mL, sob agitação à temperatura de 80°C. Após dissolução do NaOH, foram adicionados 3,3g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mantendo por 15 min para que haja a formação do aluminato de sódio ( $\text{Na}_3\text{AlO}_2$ ), denominado solução A.

Em seguida, em outro becker de 250 mL, foram adicionados 5,0 g de NaOH com 110 mL de água deionizada. O recipiente contendo a mistura foi colocado sob agitação à 80°C. Após a completa dissolução do NaOH, adicionou-se 20 g de cinzas pesadas, mantendo a agitação por 15 minutos, denominando solução B.

Ambas as soluções A e B foram misturadas em um terceiro becker e mantidas sob agitação por mais 15 minutos. Em seguida, a solução formada foi colocada em uma autoclave de teflon®, sendo fechada e inserida na estufa à 100°C durante 24 horas.

Após resfriamento à temperatura ambiente, o material resultante do tratamento hidrotérmico foi lavado com água deionizada, utilizando bomba a vácuo com papel filtro até  $\text{pH} \leq 9$  e medido com fita de identificação de pH da Merck. O material formado foi colocado na estufa a uma temperatura de 80°C por 12 horas.

Foram realizadas 10 bateladas de síntese da zeólita, sendo que a última foi enviada para análise. Com os dados obtidos ficou evidenciada a formação da zeólita Na-P1, avalizada por testes de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X, não sendo necessário realizar novas análises.



#### *4.2.7 Testes de Capacidade de Troca Catiônica*

Os testes de capacidade de troca catiônica (CTC) foram realizados no laboratório de Química do Unilasalle, para determinação da síntese da zeólita Na-P1.

Foram utilizados 250 mL da solução de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) de concentração  $50,12 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,0015$  de modo que 0,25 g de zeólita Na-P1 foram adicionadas e agitadas sob temperatura ambiente de  $20^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. A solução resultante foi coletada em forma de alíquotas de 5 mL nos tempos de 1, 3, 5, 10, 20, 40 e 120 minutos.

Essas alíquotas de 5 mL foram centrifugadas (centrifugador marca Coleman) por 15 minutos com posterior coleta das soluções sobrenadantes de 0,2 mL, sendo analisadas quanto à concentração residual de nitrogênio amoniacal existente na amostra, teste realizado com os kits de análise da marca NANOCOLOR<sup>®</sup> e leitura realizada em espectrofotômetro NOVA 400 da MERCK, com ajuste do comprimento de onda em 690 nm.

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

#### *4.2.8 Testes de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado*

Estes testes foram realizados no Laboratório de Química do Unilasalle, em escala de bancada, com reator de leito fluidizado confeccionado em vidro. A figura 10 mostra em detalhe esquemático o sistema proposto.

O sistema baseou-se na passagem de solução padrão de íons de amônio, à concentração de  $50,67 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,0018$ , e os três efluentes industriais em uma coluna de vidro com fluxo ascendente e bomba de diafragma com ajuste de vazão.

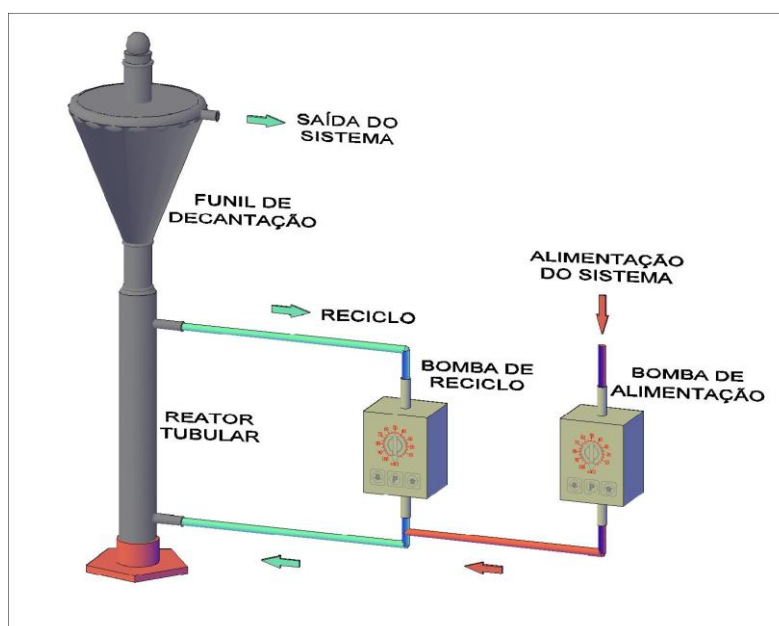


Figura 10 - Vista do sistema de leito fluidizado montado e em operação. Reator, separador sólido-líquido e bombas de alimentação e reciclo.

Fonte: Wasem, 2012.

O reator tubular tem perfil cilíndrico com duas aberturas laterais, nas extremidades inferior e superior do cilindro, por onde foram feitas a alimentação da solução e a recirculação da suspensão, também com fluxo ascendente. A alimentação foi realizada por outra bomba, também de diafragma, com ajuste de vazão através de circuito eletrônico (Wasem, 2012).

A figura 11 apresenta em detalhes o reator confeccionado em vidro, com separador sólido-líquido também de vidro, com as bombas de alimentação e reciclo, utilizado na realização desse trabalho.



Figura 11 - Reator de leito fluidizado em vidro com bombas de alimentação e reciclo.

Na extremidade superior do cilindro foi adaptado um recipiente cilindro-cônico, com saída lateral na parte superior. Esse recipiente atuou como separador sólido-líquido (decantador), através da sedimentação gravitacional das zeólitas, evitando assim a saída destas do sistema. Na figura acima pode-se ver o decantador em operação, onde pode ser observada a presença de material sedimentado na parte inferior deste. (Wasem, 2012).

Na parte superior do cilindro foi adaptado um recipiente cilindro-cônico, com suspiro na parte superior. O recipiente (decantador) foi colocado para que haja separação sólido-líquido gravitacionalmente, evitando a saída do adsorvente.

O reator foi completado com a solução de cloreto de amônio padrão e logo introduzida a zeólita Na-P1 com a bomba de recirculação em funcionamento, o tempo de contato foi de 30 min. com uma vazão de  $5 \text{ L h}^{-1}$ . Após o tempo de contato foi acoplado o decantador e a bomba de alimentação com uma vazão de  $1 \text{ L h}^{-1}$ .

Foram coletadas 10 mL das soluções e/ou efluentes do decantador em diferentes tempos, e centrifugadas durante 15 min. Foi tirada uma alíquota de

0,2 mL do sobrenadante e adicionada ao kit de análise da marca NANOCOLOR®. A leitura da concentração do nitrogênio amoniacal foi realizada em espectrofotômetro.

Os valores obtidos foram utilizados para a obtenção da curva de ruptura, onde a razão da concentração final na saída do sistema (C), pela concentração inicial (C<sub>0</sub>) é plotada em função do volume de solução adentrada ao sistema (V).

A massa total de íon amônio adsorvido até o ponto de exaustão das zeólitas (M) é calculado pela área abaixo da curva formada pela relação entre as concentrações inicial e final (C<sub>0</sub>-C) versus o volume tratado (V), conforme a equação 4:

$$M = \int (C_0 - C) \cdot dV \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde: C<sub>0</sub> é a concentração inicial (mg L<sup>-1</sup>); C é a concentração da solução amostrada em determinado tempo/volume (mg L<sup>-1</sup>) e M é a massa de íon amônio adsorvida (g) (ENGLERT, 2004).

Foi considerado como ponto de exaustão do leito o primeiro resultado obtido com valor superior a 0,95 para a razão das concentrações do íon amônio (C/C<sub>0</sub> ≥ 0,95). A razão (M/m) entre a massa total de íon amônio adsorvido (M) e a massa de zeólita utilizada no sistema (m) foi utilizada como principal parâmetro de comparação entre as condições experimentais testadas, tendo sido utilizado uma solução preparada de cloreto de amônio e três efluentes tratados de um aterro industrial de resíduos sólidos e de dois curtumes (efluente final), que possui elevada concentração de nitrogênio amoniacal mesmo após o tratamento (Wasem, 2012).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados analíticos e dos testes em leito fluidizado com as zeólitas resultantes da síntese hidrotérmica de cinzas pesadas de carvão mineral e os três efluentes escolhidos.

### 5.1 Características químicas das cinzas de carvão

A tabela 3 apresenta a composição química (em % em massa) determinada por Fluorescência de Raios-X das cinzas utilizadas no estudo, seu respectivo laudo em anexo A.

Tabela 3: Caracterização química das cinzas pesadas.

Óxidos	Amostra (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,5
$\text{SiO}_2$	54,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,39
$\text{MgO}$	0,44
$\text{MnO}$	0,04
$\text{TiO}_2$	1,02
$\text{K}_2\text{O}$	1,31
$\text{CaO}$	4,09
$\text{Na}_2\text{O}$	0,17
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,042

Fonte: SGS Geosol, 2011.

A composição química das cinzas foi determinada por Fluorescência de Raios-X e os dados mostram que os principais constituintes são os óxidos de

silício (54,6%), alumínio (22,5%), ferro (5,39%) e cálcio (4,09%). Sendo que  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os componentes majoritários correspondendo a aproximadamente 80% em peso material, levando a uma razão  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  próximo de 2,13.

Os óxidos de ferro e cálcio são considerados interferentes, pois se encontram na superfície das cinzas, impedindo a cristalização das zeólitas sobre a superfície das mesmas e, competindo com o alumínio na estrutura tetraédrica das zeólitas.

O tipo e quantidade de zeólitas que é sintetizada dependem de condições experimentais, nas quais as mais importantes são: composição da cinza, razão líquido/sólido, temperatura, tempo de reação e concentração e tipo de agente de ativação (ANDRADE, 2009).

Tabela 4: Análise elementar das cinzas pesadas.

Elementos	%
C	9,77
N	0,24
S	0,20
H	0,22

O nitrogênio encontrado nas cinzas de carvão, conforme a tabela 4, pela análise elementar, tem um resultando menor que 1% do total da massa, não sendo representativo ao ponto de interferir no processo de síntese.

## 5.2 Características mineralógicas das cinzas de carvão

A Difração de Raios-X apresentou fases amorfas e cristalinas. As fases cristalinas mais importantes foram identificadas como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$ ) e pequenas quantidades de albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e calcita

( $\text{CaCO}_3$ ). Conforme estudos realizados por Paprocki (2009) o difratograma apresentou uma larga sinuosidade devido à parte amorfa dos aluminossilicatos presentes na amostra.

Os resultados de XRD estão de acordo com difratogramas referidos na literatura por Sundstron (2012), onde as cinzas pesadas da CMPC utilizadas em seus estudos apresentaram mulita e quartzo como os principais minerais.

O difratograma obtido para a amostra de cinzas pesadas encontra-se no anexo B.

### **5.3 Características químicas e mineralógicas da zeólita Na-P1**

#### *5.3.1 Teste de capacidade de troca catiônica*

Nessa etapa do trabalho, foram realizados experimentos para avaliar a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal pela zeólita sintetizada Na-P1, a fim de estudar o equilíbrio da troca catiônica, utilizando a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como solução modelo antes do uso do efluente real.

Este teste foi realizado visando a troca dos íons  $\text{Na}^+$  da estrutura das zeólitas sintetizada pelo íon de  $\text{NH}_4^+$  de solução padrão de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). A conversão foi calculada conforme descrito na equação 3. O tempo de contato de 120 minutos foi considerado suficiente para ocorrer a troca catiônica máxima entre os íons, corroborando com os trabalhos de Patrocki (2009) e Wasem (2012).

Após o cálculo (equação 3) do período de estabilidade, foi avaliado o tempo necessário para que CTC atingisse o equilíbrio térmico. Esse foi atingido em 10 minutos de contato da zeólita com a solução do padrão de cloreto de amônio, corroborando com os estudos de Umanã (2002). Esses estudos prevêem que o ponto de equilíbrio da síntese da zeólita do tipo Na-P1 é próximo de 10 min. A CTC é utilizada para verificar a mobilidade entre os cátions originalmente presentes na estrutura zeolítica, quando em presença de outros eletrólitos, fornecendo informações sobre a quantidade máxima de troca entre os íons, ou ainda a seletividade desta troca. Para a zeólita do tipo

Na-P1 a seletividade segue a seguinte ordem:  $\text{Ba}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{NH}_4^+ = \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$  (UMANÃ, 2002).

Tabela 5: Comparação entre os valores de CTC reportados na literatura, a partir das cinzas pesadas, e os obtidos neste estudo, com padrão de cloreto de amônio.

<b>Zeólita Na-P1</b>	<b>CTC</b> [mg L <sup>-1</sup> ]	<b>CTC</b> [mg L <sup>-1</sup> ]
Wasem, 2012	50,68	23,10
Neste estudo	50,72	23,73

Os valores mostrados na tabela 5 indicam que o material em estudo, a zeólita Na-P1, após testes de troca catiônica com a solução padrão de cloreto de amônio, se assemelha muito ao estudo realizado por Wansen (2012). Cabe salientar que na literatura os trabalhos publicados são referentes à síntese a partir de cinzas volantes, que possuem uma quantidade mais alta de aluminossilicatos, facilitando a formação do material zeolítico. Para cinzas pesadas a dificuldade se refere à alta quantidade de material cristalino, como quartzo e mulita, que diminuem a eficiência do processo.

### 5.3.2 Difração de Raios-X

Na figura 12 é apresentado o difratograma da zeólita sintetizada Na-P1 (Anexo C) em comparação com o padrão Na-P1 (padrão Na-P1 IZA - *International Zeolite Association*) (Anexo D).



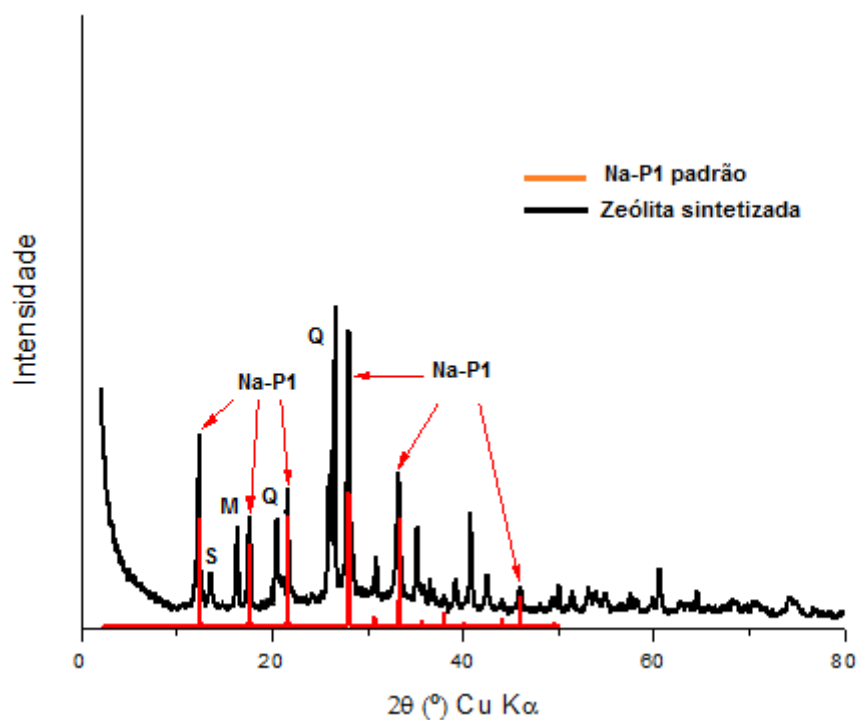


Figura 12 - Comparativo entre os difratogramas das amostras da zeólita Na-P1 e seu padrão puro.

A tabela 6 apresenta os principais minerais presentes na amostra de zeólita Na-P1.

Tabela 6: Principais minerais presentes na amostra de zeólita.

Fases minerais	Fórmula molecular
Quartzo	$\text{SiO}_2$
Mulita	$3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$
Sodalita	$\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}$
Microclina	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

Na tabela 6, para zeólita Na-P1 sintetizada em laboratório, aparecem traços de sodalita, bem como quartzo e mulita não dissolvidos. Conforme Izidoro (2008), quartzo e mulita são consideradas fases resistentes de aluminossilicato e sua identificação no material zeolítico se deve à pequena degradabilidade das fases sustentadas por Al-Si nas cinzas. A hematita é

considerada uma fase não reativa das cinzas e fica inalterada antes e depois do processo de síntese hidrotérmica.

A formação de mulita está diretamente relacionada com a combustão do carvão mineral a temperaturas acima de 1050°C, um dos fatos que explicaria a formação da mulita, composto considerado de grande complexidade na dissolução da síntese hidrotérmica (Ferret, 2004).

Cabe salientar que todos os picos característicos da zeólita Na-P1 sintetizada são muito próximos dos picos da zeólita pura, validando os resultados.

### 5.3.3 Fluorescência de Raios-X

Na tabela 7 são apresentados os resultados da caracterização química da zeólita sintetizada. Mais detalhes podem ser encontrados no Anexo E.

Tabela 7: Caracterização química da amostra de zeólita

Óxidos	Amostra (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1
SiO <sub>2</sub>	45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,29
MgO	0,49
MnO	0,04
TiO <sub>2</sub>	1,06
K <sub>2</sub> O	0,97
CaO	4,09
Na <sub>2</sub> O	14,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,045

Fonte: SGS Geosol, 2012.

Dentro dos parâmetros de conformidade, é importante determinar a composição química dos óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , pois através dos valores obtidos por FRX, é possível confirmar a formação da zeólita Na-P1. Através de cálculos das quantidades mássicas de Si, Al e Na, são os elementos constituintes da estrutura da zeólita ( $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Na tabela 8 verifica-se o percentual mássico, calculados teoricamente a partir de sua fórmula química.

Tabela 8: Cálculo teórico das quantidades mássicas dos elementos constituintes da estrutura da zeólita Na-P1.

Cálculo Teórico				
Elementos	Base	Base	Massa	Percentual
Estruturas	Molar	mássica	Zeólita Na-P1	Mássico
Na-p1	mol	G	g	%
Na	6	23	138	10,6
Al	6	27	162	12,4
Si	10	28	280	21,4
O	32	16	512	39,1
Total sem $\text{H}_2\text{O}$ (g)			1092	83,5
H	24	1	24	1,8
O	12	16	192	14,7
Total com $\text{H}_2\text{O}$ (g)			1308	100

Através dos valores obtidos dos cálculos teóricos dos óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ), pode-se fazer um comparativo com os resultados gerados por Fluorescência de Raios-X da zeólita Na-P1 sintetizada, conforme a tabela 9.

Tabela 9: Cálculo das quantidades mássicas dos elementos constituintes da estrutura da zeólita Na-P1 sintetizada.

Óxido	%	Elemento	Percentual Mássico (%)
Na <sub>2</sub> O	14,8	Na	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1	Al	12
SiO <sub>2</sub>	45	Si	21

A análise de Fluorescência de Raios-X mostrou que o material obtido é típico da zeólita Na-P1, quando comparado com os dados de fluorescência apresentados na literatura.

Conforme Fungaro; Izidoro (2006), os óxidos obtidos da síntese da zeólita Na-P1 foram muito próximos aos encontrados nesse estudo, conforme a tabela 10.

Tabela 10: Caracterização química da amostra de zeólita

Zeólita Na-P1		%		
Literatura	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	
Fungaro; Izidoro 2006	25,66	42,44	9,02	
Neste estudo	23,1	45	14,8	

Esse resultado é um forte indicativo de que a zeólita analisada é uma Na-P1, bem como uma justificativa para a análise deste parâmetro.

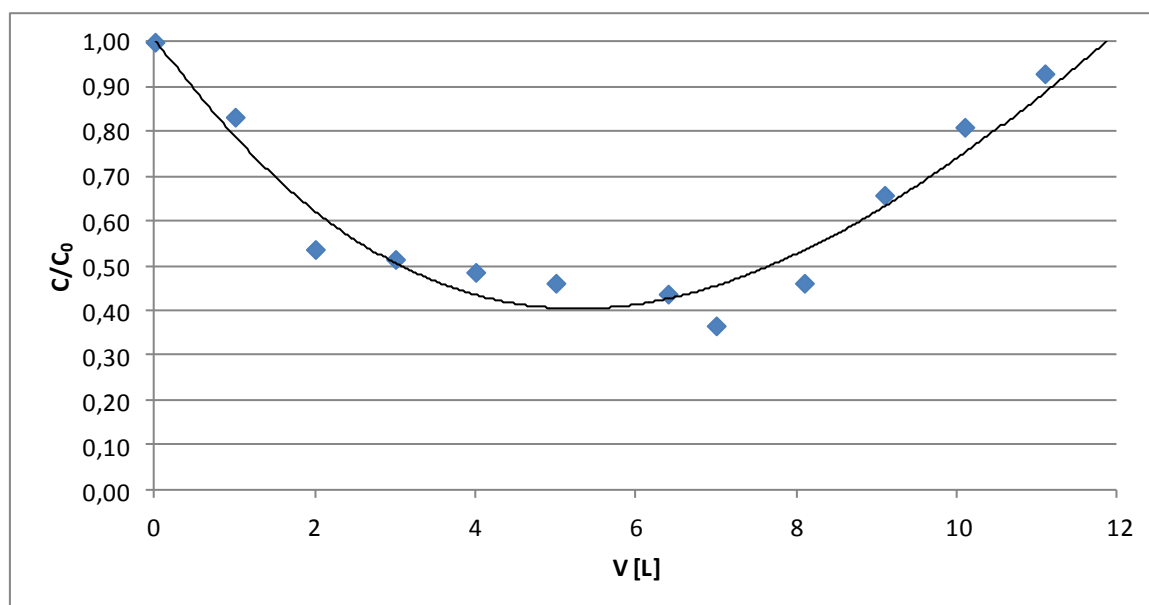
#### 5.3.4 Teste do Leito fluidizado com solução de cloreto de amônio

Conforme trabalhos realizados por Wasem (2012), o mecanismo de adsorção em leito fluidizado é mais eficiente em comparação ao teste de

adsorção de amônio em reator de leito fixo, devido à baixa adsorção de nitrogênio amoniacal e um tempo de percolação no leito, além das ocorrências de caminhos preferenciais no leito, pois a ruptura do leito ocorreu após a passagem de apenas cerca de 500 mL.

Neste trabalho será avaliada a adsorção em leito fluidizado em três efluentes industriais com características diferentes utilizando-se como adsorvente zeólita Na-P1.

Os testes de adsorção de nitrogênio amoniacal no reator de leito fluidizado foram realizados conforme descrito na metodologia do item 4.2.8, com solução de cloreto de amônio de concentração de  $49,27 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,0020$ . A figura 13 apresenta a curva de ruptura e avaliação da concentração de nitrogênio amoniacal durante os ensaios de leito fluidizado.



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

Figura 13 - Curva de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal do teste de zeólita Na-P1 utilizando solução de cloreto de amônio em sistema de leito fluidizado.

Utilizando o cálculo da equação 5, pode-se aplicar a curva de ruptura (figura 13). Conforme Englert (2004), a razão das concentrações na entrada da solução e saída do sistema deve ser igual ou superior a 95% ( $C/C_0 \geq 0,95$ ).

$$M = \int (C_0 - C) \cdot dV \quad \text{Eq.(5)}$$

Quando a razão  $C/C_0$  chega próximo dos valores de 1,0 significa que o processo de adsorção está chegando ao fim, ocorrendo a saturação do leito. Como pode ser observado na curva, após a passagem de 10 L da solução padrão de cloreto de amônio ocorre a exaustão do leito, com a relação  $C/C_0$  de 0,98.

A relação entre a massa total de íon amônio adsorvido e a massa de zeólita utilizada no teste indica a capacidade de troca catiônica da zeólita para as condições do teste realizado com o leito fluidizado, que obteve a concentração final de  $25,43 \text{ mg g}^{-1}$ , comparando com Wasem (2012), que adsorveu no mesmo procedimento  $23,31 \text{ mg g}^{-1}$ .

A redução no teste de troca catiônica utilizando a zeólita Na-P1 como padrão de cloreto amoniacal apresentou uma redução de 54% do íon de nitrogênio.

O valor obtido no teste de leito fluidizado é muito próximo do valor do teste da capacidade de troca catiônica obtido no processo em batelada, que foi de  $23,73 \text{ mg g}^{-1}$ , citados no item 5.3.1.

## 5.4 Efluentes Industriais

### 5.4.1 Caracterização química dos efluentes industriais tratados.

A tabela 11 apresenta a composição química dos efluentes tratados, identificados como I, II e III, de acordo com prévia combinação com as empresas parceiras do projeto.

Tabela 11: Composição química do efluente tratado.

Parâmetros	Unidade	Amostras		
		I	II	III
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	140	150	170
DQO	mg L <sup>-1</sup>	467	412	560
Cromo total	mg L <sup>-1</sup>	0,021	0,271	0,982
Fósforo total	mg L <sup>-1</sup>	0,14	0,592	3,7
Nitrogênio amoniacoal	mg L <sup>-1</sup>	43,3	375	109
Nitrogênio total kjeldahl	mg L <sup>-1</sup>	47,9	411	141
Óleos graxos	mg L <sup>-1</sup>	< 1,0	< 10	9,8
pH	mg L <sup>-1</sup>	8,49	8,8	7,7
Sólidos sedimentares	mg L <sup>-1</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sólidos suspensos totais	mg L <sup>-1</sup>	53	50	274

Fonte: BIOAGRI, 2012.

Hoje existe um rígido controle das substâncias lançadas ao meio ambiente, dentre os quais o nitrogênio amoniacoal, por ter um potencial efeito poluidor sobre os corpos hídricos. No caso da água potável, a Portaria Nº 518-2004 do Ministério da Saúde limita uma concentração de amônia em 1,5 mg L<sup>-1</sup> para água de consumo humano e a resolução CONAMA 357/2005 limita uma concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio amoniacoal em efluentes para descarte em corpos hídricos (receptores).

Podemos observar que as amostras I, II e III, citadas na tabela 11, não atingem as especificações ambientais para nitrogênio amoniacoal. Por estas razões, justifica-se a necessidade de buscar processos alternativos aos convencionais para o tratamento de efluentes contendo amônia, como os de adsorção.

Esses testes foram realizados pelo laboratório externo Bioagri no mês de novembro. Para esses estudos, foram realizadas as coletas no local e as análises foram realizadas no laboratório do Unilasalle com o Kit de análise da marca NANOCOLOR® e a leitura realizada em espectrofotômetro NOVA 400 da MERCK, obtendo os seguintes resultados, de acordo com a tabela 12.

Tabela 12: Resultados de nitrogênio amoniacal realizados no laboratório da Unilasalle dos efluentes coletados para os estudos.

<b>Amostra de nitrogênio amoniacal (mg L<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Parâmetros</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
Unilasalle	49,35	355,52	51,31

#### *5.4.1 Testes do leito fluidizado com efluentes industriais tratados.*

Os testes de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado foram realizados conforme descrito no item 4.2.8, onde a concentração do efluente tratado proveniente da amostra I é de 49,35 mg L<sup>-1</sup>, II é de 355,52 mg L<sup>-1</sup> e III é de 51,31 mg L<sup>-1</sup>.

As curvas (figura 14, 15 e 16) apresentam a cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente das empresas participante do estudo.



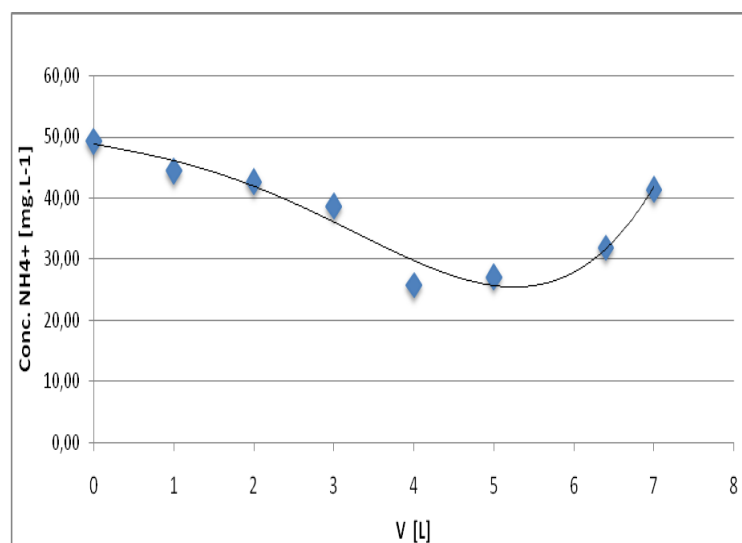


Figura 14 - Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente industrial I.

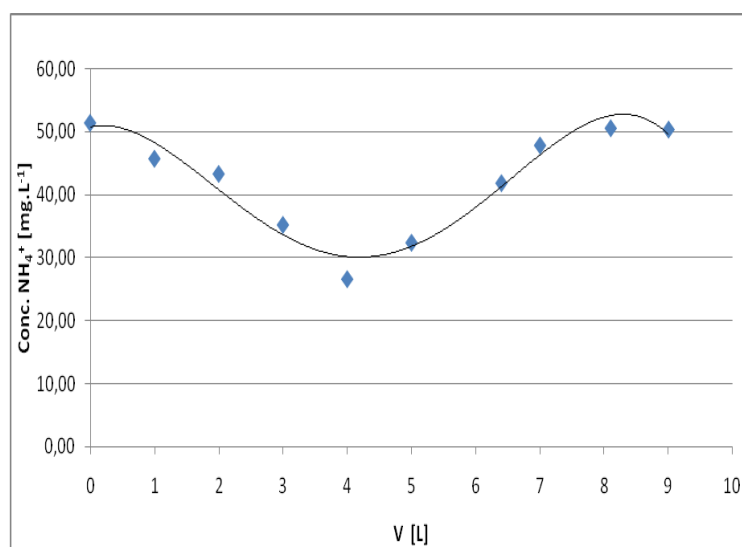


Figura 15 - Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente industrial II.

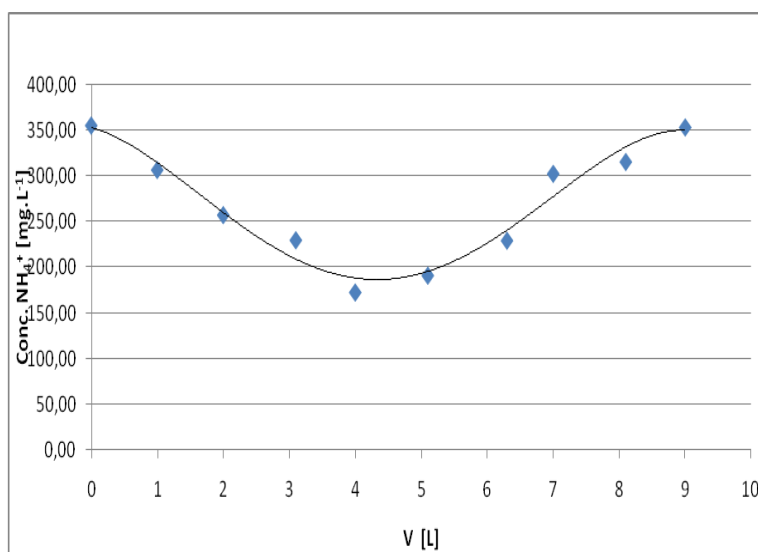


Figura 16 - Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal por leito fluidizado com efluente industrial III.

As vazões variam de 1 a 1,5 L h<sup>-1</sup>, sendo que a quantidade de efluente que passou pelo reator a cada ensaio foi de 10 litros.

Para os testes de adsorção adotou-se um tempo de contato de 1 hora para cada leitura, utilizando 10 g de zeólita sintetizada. Nas amostras observou-se que o tempo de contato para saturação no leito foi de 4 horas, que corresponde a 4 L de efluente.

Estudos realizados por Wasem (2012) mostram que a exaustão do leito ocorreu em cerca de 6 horas, utilizando no teste 15 g de zeólita sintetizada Na-P1. Os estudos demonstram que o parâmetro de adsorção em relação à quantidade em gramas de zeólitas e o efluente tratado são iguais, para cada grama de zeólita Na-P1 são tratados 400ml de efluente industrial.

O percentual de adsorção após os primeiros contatos nas condições padrões está na tabela 13.

Tabela 13: Resultados antes e após o tratamento com a zeólita Na-P1, com o respectivo percentual de remoção do íon de  $\text{NH}_4^+$ .

AMOSTRA	Conc. inicial nitrogênio amoniacoal $\text{mg L}^{-1}$	Conc. Final nitrogênio amoniacoal $\text{mg L}^{-1}$	Percentual de redução %
I	49,35	25,7	52
II	355,52	172,66	48,5
III	51,31	26,5	51,6

É possível observar que em todos os testes o percentual de adsorção foi em torno de 50% para cada um dos efluentes. Podemos constatar através desses resultados a eficiência de troca iônica do material zeolítico sintetizado, resultado bastante significativo e relevante nesse estudo.

Com a alta concentração de nitrogênio amoniacoal dos efluentes, pode ter ocorrido a saturação rapidamente, diferente da solução de cloreto de amônio que obteve uma redução de 51% em torno de 6 horas de contato.

Entretanto, estudos mostram que a redução pode ocorrer em mais etapas de contato. Conforme Cardoso (2012), a redução utilizando zeólita Na-P1 sintetizada em laboratório em um primeiro contato foi de 50 a 70% no efluente tratado, num segundo contato a redução chegou a 20%, assim colocando seus resultados dentro das exigências do CONAMA (2008) para o descarte em corpos hídricos, com limite máximo permitido para nitrogênio amoniacoal igual a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 6. CONCLUSÕES

Os testes analíticos para caracterização das cinzas pesadas, fluorescência de raios-x e difração de raios-x, forneceram dados para as correções necessárias na relação Si/Al a fim de sintetizar a zeólita pretendida.

Conforme os resultados obtidos, evidenciou-se que as cinzas pesadas utilizadas neste trabalho apresentaram resultados favoráveis quanto ao processo de síntese hidrotérmica em meio alcalino, comprovando a formação da zeólita do tipo Na-P1.

Testes realizados para comprovação da formação da zeólita como os de fluorescência de raios-x, difração de raios-x, bem como testes de CTC, confirmaram a formação da zeólita Na-P1. A capacidade de troca catiônica da zeólita sintetizada foi determinada em cerca de  $23,43 \text{ mg g}^{-1}$ , resultando numa cinética bastante rápida, uma vez que em aproximadamente 10 minutos de contato o sistema entrou em equilíbrio.

A capacidade de adsorção da zeólita no teste utilizando a solução preparada de cloreto de amônio, para CTC e leito fluidizado obtiveram resultados próximos de 50% de redução, demonstrando assim uma boa aplicação da zeólita independente da concentração da solução utilizada.

Os testes de contato com o efluente industrial das amostras I, II e III, respectivamente, apresentaram resultados bastante significativos na redução do nitrogênio amoniacal. Partindo-se de concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal igual a  $49,35 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $355,52 \text{ mg L}^{-1}$  e  $51,31 \text{ mg L}^{-1}$ , a concentração final após processo é de  $25,70 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $172,66 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $26,5 \text{ mg L}^{-1}$ , com um percentual de 50% de redução em um primeiro contato.

Não foram alcançados os limites exigidos pela legislação (CONAMA, 2005) para os efluentes líquidos no primeiro contato. Porém, de acordo com a pesquisa realizada e a metodologia aplicada, é possível afirmar que o tratamento de efluentes líquidos para redução de nitrogênio amoniacal com o uso da zeólita Na-P1 pode vir a se constituir num método alternativo promissor, com grandes possibilidades de resultados positivos com estudos mais específicos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A síntese de cinzas de carvão para formação de zeólitas e seu uso para tratar determinados tipos de efluentes não se esgotou neste estudo. Alguns tópicos previstos no plano de trabalho inicial não puderam ser desenvolvidos a tempo de serem incluídos na presente dissertação.

Algumas sugestões para trabalhos futuros, nesta área, seriam:

1. Estudos para avaliar o potencial de recuperação das zeólitas.
2. Quantificação das concentrações da zeólita Na-P1 formada na síntese hidrotérmica.
3. Realização de mais etapas de contatos do efluente tratado com a zeólita sintetizada, para verificação da redução do nitrogênio amoniacal.
4. Estudos com a cinza utilizada para síntese de zeólita, para verificar se ocorre a troca catiônica antes do processo hidrotérmico.
5. Remoção dos elementos interferentes, ferro e cálcio antes da síntese da zeólita.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL – **Atlas de energia elétrica do Brasil**, cap. 9, p. 132. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf)>. Acesso em: 27 out de 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA – **Legislação**. Disponível em: <http://cnarh.ana.gov.br/legislacao.asp>>. Acesso em: 23 de out 2012 23/10/2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Portaria MS nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000, Art. 16**. Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469\\_00.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469_00.htm)>. Acesso em: 23 de out 2012.

AGUIAR, M. R. M. P, NOVAES, A. C., GUARINO, A W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminiossilicatos**. Química Nova, V. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

ANDRADE, C. R. A. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4ª na fertilização de substrato natural para cultivo de milho (Zea mays L.)**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade federal do Ceará, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Amostragem de resíduos** – NBR 10007, Brasil, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores** – NBR 9898, Brasil, 1987.

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

BRAGA, A. C.; MORGON, A. H., **Descrição estruturais cristalinas de zeólitos**. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRUNO, Mariza. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Tecnologia Nuclear) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BRYERS R. W. **Fireside Slagging, Fouling, and High – Temperature Corrosion of Heat-Transfer Surface Due to Impurities in Steam-Raising Fuels**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 22, p. 29-120, 1996.

CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4a e nap1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental**. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia de Materiais) Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2012.

CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE – **Manual para apresentação de trabalhos acadêmicos do Centro Universitário La Salle**. Elaboração: Cristiane Pozzebom, Samarone Guedes Silveira. – 3. ed. Disponível em: <<http://academicos.unilasalle.edu.br/portal.php>>. Acesso em: 25 abr 2011.

CLAAS, I. C.; MAIA, R.A.M.. **Manual Básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

COMPANHIA DE GERAÇÃO TÉRMICA DE ENERGIA ELÉTRICA – CGTEE. **O Carvão**. Disponível em: <<http://www.cgtee.gov.br/sitenovo/index.php?secao=108>>. Acesso em: 26 out de 2010.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – **CONSEMA. Resolução Nº 128/2006**. Disponível em: <http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4890.htm/>> Acesso em: 23 de out 2012.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – **CONSEMA. Resolução Nº 129/2006**. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4890.htm/>>. Acesso em: 23 de out 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução Nº 357**, de 17 de Março de 2005 – Diário Oficial da União de 18.03.05. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 14 de Nov. de 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução Nº 396**, de 03 de Abril de 2008 – Diário Oficial da União de 07.04.08. Disponível em: <[http://www.saneago.com.br/site/agr/conama/2008\\_396.pdf](http://www.saneago.com.br/site/agr/conama/2008_396.pdf)>. Acesso em: 14 de Nov. de 2012.

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, 1998.

DEPOI, Fernanda dos Santos, **Desenvolvimento de métodos analíticos para caracterização de carvões brasileiros e suas cinzas**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2007.

Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469\\_00.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469_00.htm)>. Acesso em: 23 de out 2012.

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

EL-MOGAZI, D.; LISK, D. J. ; WEINSTEIN, L. H. **A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems**.

*Science of The Total Environment*. v 74, p. 1-37, 1988. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969788901271>>. Acesso em: 25 mai de 2011.

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

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

Environmental, 41, pp. 97–114, 2003.

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

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

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M.. **Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água**. *Eclet. Quím.* [online]. 2009, vol.34, n.1, pp. 45-50. ISSN 0100-4670. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702009000100007&script=sci\\_abstract&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702009000100007&script=sci_abstract&tlng=pt)>. Acesso em: 20 de out de 2012.

GANEM, R. S. **Curtumes: aspectos ambientais**. 2007. Disponível em: <[http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtumes\\_aspectos\\_en\\_na.pdf?sequence=1](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtumes_aspectos_en_na.pdf?sequence=1)>. Acesso em: 22 de out 2012.



GUARATINI C. C. I.; ZANONI M. V. B. **Textile dyes**. Química Nova, v 23, p. 71-78, 2000.

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 suinícolas pré-tratados**. Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1156-1160, 2008.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of zeolite structure**. 2007. Disponível em: < [http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas\\_6ed.pdf](http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas_6ed.pdf)>. Acesso em 09 de Nov. 2012.

IZIDORO, J. C.. **Estudos sobre a Remoção de Íons Metálicos em Água usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Universidade de São Paulo, 2008.

JUNIOR, P. V. A. **Avaliação do impacto ambiental e caracterização geoquímica de contaminantes em solo e água subterrânea na área do Aterro de resíduos industriais da ULTRES na região do Vale dos Sinos, em Estância Velha, RS**. Dissertação (Mestrado em Geociências, 2011. Disponível em: <[www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/.../000778494.pdf](http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/.../000778494.pdf)>. Acesso em 10 de Nov. de 2012.

KERR, G.T. **Synthetic Zeolites**. Scientific American, p. 82 - 87, July, 1989.

MATTIGOD, S. V. *et al.* **Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents From Fossil Fuel Combustion Residues: I. Review of the major elements**. Journal of Environmental Quality, v. 19, p, 202, 1990. Disponível em: <<https://www.crops.org/publications>>. Acesso em: 20 nov de 2010.

MENDONÇA, L. A. **Estudos de Viabilidade Técnica de Remoção de Metais a partir de Zeólitas Comerciais Desativadas**. UFRJ, 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE - Secretaria de Vigilância em Saúde: **Portaria MS n.º 518/2004**. Disponível em: <[http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf)>. Acesso em 23 de out 2012.

MONTE, M. B. M., RESENDE, N., G. A .M., **Zeólitas Naturais**, CETEM. Rio de Janeiro, 2005.

MOUSSAVI, G. *et. al.* **The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeólita.** *Chemical Engineering Journal*, V. 171, p.1159-1169, 2011.

NÓBREGA, G. A. S. Determinação do teor de umidade do gás natural usado um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, Natal, 2001.

OLIVEIRA, C. R. **Adsorção de Íons Sulfato e Isopropilxantato em Zeólita Natural Funcionalizado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

OLIVEIRA, C. R.; RUBIO, J. **Adsorption of íons onto treated zeolite.** *Materials Research*, V. 10, p 407-412, 2007.

OTAL, E. *et. al.* **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.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, 2009.

PIRES, L. R. **Estudo Laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termoelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis.** Dissertação (Mestrado engenharia Civil) Universidade de São Paulo, SP, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18137/tde.../Rodrigo.pdf>>. Acesso em: 22 dez de 2010.

PIRES, M.; QUEROL, X. **Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product.** *International Journal of Coal Geology*, v. 60, p. 57-72, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science>>. Acesso em 07 Fev de 2011.

PLOTEGUER, F.; RIBEIRO, C. **Síntese e Caracterização da Zeólita ZSM-5 para uso em Sistemas de Adsorção Química.** Comunicado Técnico 107, 2009.

POZZOBON, C. E. (1999) – **Aplicações tecnológicas para a cinza do carvão mineral produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

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

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. **Associação Brasileira de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro** Disponível em: <

<http://www.quimica.com.br/revista/qd420/couro2.htm>>. Acesso em: nov de 2012.

ROCHA, J. C. *et al.* **Reaproveitamento das cinzas pesadas do complexo Termelétrico Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais.** Décimo Quinto Seminário Nacional de Produção e transmissão de Energia Elétrica, Foz do Iguaçu, Paraná, p. 1-5, 1999.

ROHDE, G. *et al.* **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil.** Aspectos técnicos e ambientais. CIENTEC, v 1, 2006.

SANGHI, R. AND BHATTACHARYA, B., **Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents.** Coloration Technology, V. 118, p. 256-269, 2002

SANTANA E. R. R. de, **Caracterização e reconstrução mineralógica do carvão, caulim, caucários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira.** Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2002. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/2774?show=full>>. Acesso em: out de 2010.

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

SCHUCHARDT, U., LUNA, F.J., **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química Nova. São Paulo, v. 24, n6, p 885-892, 2001

SINGH, R., DUTTA, P. K., “MFI: **A Case Study of Zeolites**”. In: AUERBACH, S., Technology. New York, Marcel Dekker Inc, pp. 21-63, 2003.

SKOOG, D.H. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica.** 8. ed. São Paulo: Thomson, 2009.

SOUZA, C. D. C. **Síntese e modificação com ferro de Zeólita ferrierita, visando a redução catalítica de nox com propano.** Dissertação (Mestrado Ciências em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2007. Disponível em: [http://teses.ufrj.br/COPPE\\_M/ClaudiaDanielleCarvalhoDeSousa.pdf](http://teses.ufrj.br/COPPE_M/ClaudiaDanielleCarvalhoDeSousa.pdf)>. Acesso em: 21 de out 2012.

STACH E., MACKOWSKY. M-TH. TEICHMULLER, M., TAYLOR, G.H.. CHANDRA, D, ANDTEICHMULLER, R.. **Stach's Textbook of Coal Petrology.** Berlin, 1975.

SUNDSTRON, M. G. **Caracterização e Avaliação das Cinzas da Combustão de Carvão Mineral Geradas na Região do Baixo Jacuí – RS.** Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais. Centro Universitário La Salle – Unilasalle, 2012.

TAYLOR, G.H., TEICHMULLER, M, DAVIS, D., DIESSEL, C.F.K., LITTKE, R. & ROBERT, P. **Organic Petrology.** Berlin, 1998.

TEIXEIRA, R.M., **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento.** Tese (Doutorado em engenharia química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

UMANÃ, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cinzas volantes de centrales termeléctricas de carbon.** Tese (Doutorado em Engenharia)-UPC, Barcelona, Espanha, abril de 2002.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA – **IUPAC.** Disponível em: <<http://www.iupac.org/>>. Acesso em: dez. 2012.

VACLAVIK, F. D. . **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais.** Conclusão de curso (Química Industrial), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

VADAPALLI, V. R. K. *et. al.* **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.

WASEM, Alexandre. **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Utilizando Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas de Carvão.** Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais. Centro Universitário La Salle – Unilasalle, 2012.

WICHTELOVÁ. B., SOBALÍK, Z. DÉDÉCEK, J., **“Redox catalysis over metallozeolites Contribution to environmental catalysis”**, Applied Catalysis B: Environmental, 41, p. 97-114, 2003.

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.

## ANEXO A – Laudo de Fluorescência de Raios-X da cinza pesada.



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

### CERTIFICADO DE ANÁLISES

GQ1108505

Análises	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	TiO2	P2O5	Na2O	K2O
Método	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Limite Detecção	0,10	0,10	0,01	0,01	0,10	0,01	0,010	0,10	0,01
BRANCO_PREP	97,2	<0,10	3,07	<0,01	<0,10	<0,01	0,010	0,13	<0,01
BRAS-PES-AM3	62,9	24,6	6,33	4,62	0,51	1,16	0,048	0,23	1,68
BRAS-FLY-AM3	63,3	28,0	2,02	3,18	0,53	1,23	0,054	0,27	1,62
BRAS-PES-AM4	65,2	25,2	4,73	2,75	0,52	1,20	0,048	0,19	1,64
BRAS-FLY-AM4	64,0	29,5	2,14	1,73	0,57	1,29	0,066	0,21	1,77
CMPC-PES-AM3	56,4	22,2	5,91	5,87	0,44	1,04	0,043	0,26	1,35
CMPC-FLY-AM3	61,2	26,9	3,29	2,73	0,51	1,23	0,048	0,27	1,49
CMPC-PES-AM4	54,6	22,5	5,39	4,09	0,44	1,02	0,042	0,17	1,31
CMPC-FLY-AM4	62,0	26,8	3,31	3,65	0,54	1,20	0,058	0,24	1,56
TRAC-PES-AM3	60,6	24,0	7,73	1,89	0,45	1,08	0,056	0,16	1,57
TRAC-FLY-AM3	63,5	27,4	3,17	1,30	0,46	1,19	0,052	0,17	1,64
TRAC-PES-AM4	61,5	23,1	8,18	2,03	0,46	1,05	0,057	0,16	1,52
TRAC-FLY-AM4	63,7	27,2	3,84	1,39	0,47	1,18	0,055	0,17	1,69
* REP CMPC-PES-AM3	55,8	22,2	5,86	5,81	0,43	1,02	0,047	0,20	1,34
* STD RXREF1	58,8	8,35	5,76	7,09	8,58	0,33	0,084	0,28	1,41

Análises	MnO	LOI
Método	XRF79C	PHY01E
Unidade	%	%
Limite Detecção	0,01	-45,00
BRANCO_PREP	0,02	-0,61
BRAS-PES-AM3	0,05	-0,30
BRAS-FLY-AM3	0,01	0,58
BRAS-PES-AM4	0,04	0,10
BRAS-FLY-AM4	0,02	0,38
CMPC-PES-AM3	0,07	7,01
CMPC-FLY-AM3	0,02	1,76
CMPC-PES-AM4	0,04	8,90
CMPC-FLY-AM4	0,02	1,97
TRAC-PES-AM3	0,04	1,79
TRAC-FLY-AM3	<0,01	1,04
TRAC-PES-AM4	0,05	2,34
TRAC-FLY-AM4	0,01	0,73
* REP CMPC-PES-AM3		7,08
* STD SG_079		7,02
* REP CMPC-PES-AM3	0,07	
* STD RXREF1	0,21	

Os ensaios foram realizados na SGS GEOSOL Laboratórios Ltda. - Rodovia MG 010, Km 24,5 - Bairro Angicos - Vespasiano - MG - Brasil - CEP: 33.200-000  
 Telefone +55 31 3045-0261 Fax +55 31 3045-0223 www.sgsgeosol.com.br  
 Certificados ISO 9001:2008 e ISO 14001:2004 (ABS 32982 e ABS 39911)

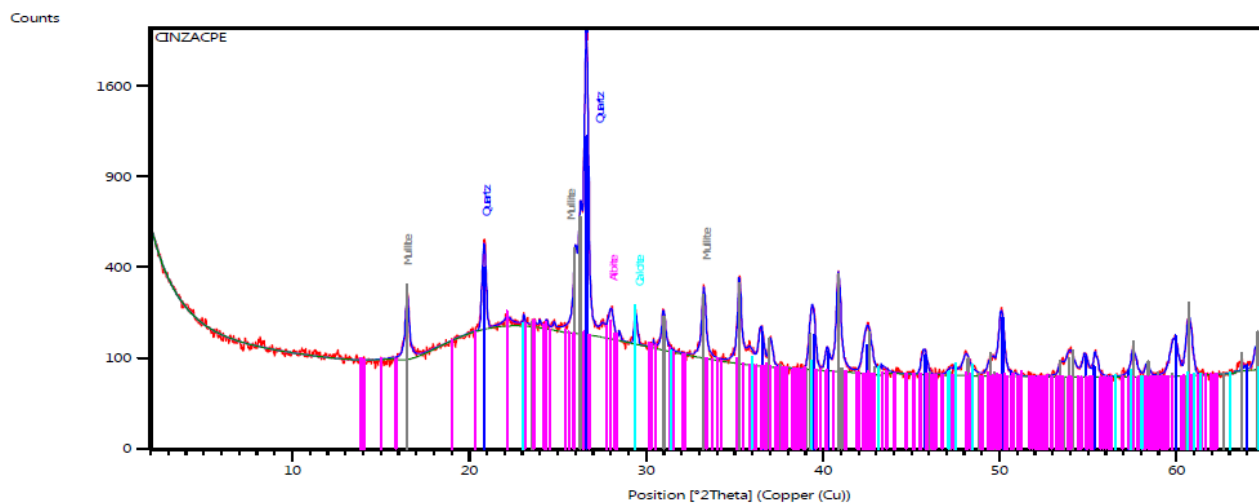
Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido. Proibida a reprodução parcial deste documento.

## ANEXO B – Laudo de Difração de Raios-X da cinza pesada.



Vicerrectorado de investigación  
Unidade de Raios X. RIAIDT  
Edificio CACTUS. Campus universitario sur  
15782 Santiago de Compostela. A Coruña. Spain  
Tfno. 881816223 Fax. 881816203  
<http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/>

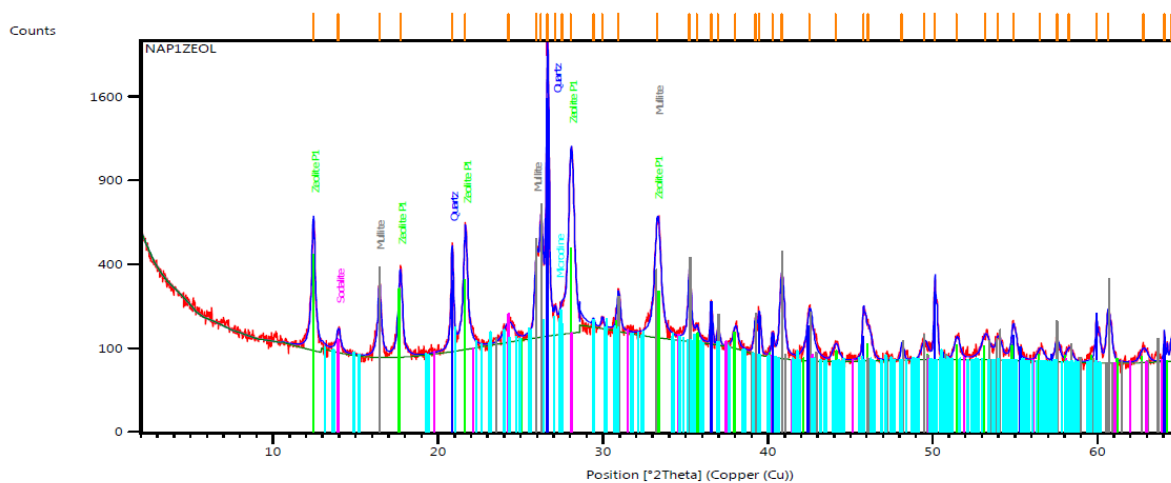
raiosxp@usc.es



## ANEXO C – Laudo de Difração de Raios-X da zeólita sintetizada.



Vicerrectorado de investigación  
Unidade de Raios X. RIAIDT  
Edificio CACTUS. Campus universitario sur  
15782 Santiago de Compostela. A Coruña. Spain  
Tfno. 881816223 Fax. 881816203  
[raiosxp@usc.es](mailto:raiosxp@usc.es) <http://www.usc.es/gl/investigacion/riaidt/>



**ANEXO D – Laudo de Difração de Raios-X , padrão Na-P1 IZA -  
*International Zeolite Association.***

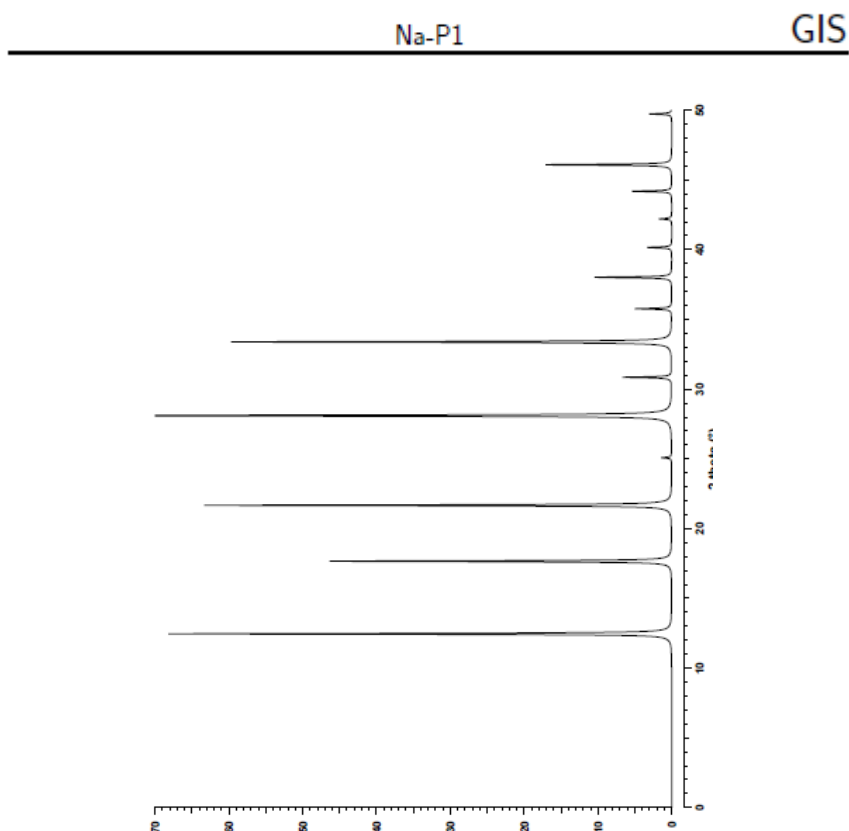
Published on behalf of the Stucture Commision of the International Zeolite Association  
Fourth Revised Edition

2001



ELSEVIER

Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon - Tokyo





## ANEXO E – Laudo de Fluorescência de Raios-X da zeólita sintetizada.



Análises	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	TiO2	P2O5	Na2O	K2O
Método	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C	XRF79C
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Limite Detecção	0,10	0,10	0,01	0,01	0,10	0,01	0,010	0,10	0,01
BRANCO_PREP	98,5	<0,10	1,15	<0,01	<0,10	0,01	0,012	<0,10	0,01
AMOSTRA 1	66,0	14,8	6,37	3,39	1,37	0,82	0,071	3,23	3,28
AMOSTRA 2	63,9	14,3	7,26	3,51	1,31	1,01	0,192	3,04	3,16
AMOSTRA 3	64,2	14,4	7,17	3,65	1,46	0,97	0,124	3,62	3,12
AMOSTRA 4	64,8	14,0	5,99	3,68	1,19	0,89	0,030	3,19	3,20
AMOSTRA 5	63,9	14,4	7,09	3,77	1,47	0,93	0,200	3,17	3,13
AMOSTRA 6	64,3	14,1	6,46	3,91	1,36	0,93	0,021	3,14	3,11
AMOSTRA 7	64,0	14,6	7,36	3,97	1,53	0,97	0,283	3,26	3,16
AMOSTRA 8	64,8	14,3	6,56	3,56	1,27	0,86	0,261	3,13	3,31
AMOSTRA 9	45,0	23,1	3,29	4,09	0,49	1,06	0,045	14,8	0,97
* REP AMOSTRA 9	46,2	23,1	3,36	4,21	0,49	1,01	0,022	14,6	0,99
* STD AMIS0228	59,8	13,8	5,94	4,03	2,38	0,57	0,064	5,29	1,42

Análises	MnO	LOI	Ag	Al	Ba	Be	Bi	Ca	Cd
Método	XRF79C	PHY01E	ICP40B	ICP40B	ICP40B	ICP40B	ICP40B	ICP40B	ICP40B
Unidade	%	%	PPM	%	PPM	PPM	PPM	%	PPM
Limite Detecção	0,01	-45,00	3	0,01	3	3	20	0,01	3
BRANCO_PREP	0,01	-0,17	<3	0,03	16	<3	<20	0,03	<3
AMOSTRA 1	0,10	1,83	<3	7,74	596	4	<20	2,35	<3
AMOSTRA 2	0,10	0,70	<3	7,15	569	4	<20	2,35	<3
AMOSTRA 3	0,11	2,06	<3	6,94	553	4	<20	2,33	<3
AMOSTRA 4	0,09	2,84	<3	6,99	561	4	<20	2,44	<3
AMOSTRA 5	0,11	2,31	<3	6,42	534	4	<20	2,39	<3
AMOSTRA 6	0,10	2,71	<3	6,88	548	4	<20	2,54	<3
AMOSTRA 7	0,14	1,33	<3	6,45	546	4	<20	2,45	<3
AMOSTRA 8	0,13	1,35	<3	7,05	645	4	<20	2,52	<3
AMOSTRA 9	0,04	9,70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
* REP AMOSTRA 3		2,14							
* STD SG_079		7,53							
* REP AMOSTRA 9	0,04								
* STD AMIS0228	0,08								