

## Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral

Ammoniacal nitrogen adsorption of industrial effluent by zeolite Na-P1 synthesized from coal bottom ash

Alexandre Wasem<sup>1</sup>, Sabrine Cássia Bôer<sup>1</sup>  
Sydney Sabedot<sup>1</sup>, Ana Cristina Borba da Cunha<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitário La Salle (UNILASALLE) - Av. Victor Barreto, 2288, CEP 92010-000, Canoas, RS  
e-mail: alexandre@nwga.com.br; sabrineboer@gmail.com; sabedot@unilasalle.edu.br

<sup>2</sup> Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSPA) - Rua Sarmiento Leite, 245, Porto Alegre, RS, CEP 90050-170  
e-mail: anacb@ufcspa.edu.br

---

### RESUMO

A legislação ambiental em vigor impõe padrões de emissões cada vez mais restritivos às indústrias geradoras de efluentes. Considerando essas exigências, as empresas precisam se adequar a essas políticas, tornando seus processos produtivos mais eficazes e menos poluentes. A combustão de carvão mineral em usinas termoeletricas gera cinzas pesadas que retornam aos produtores do insumo mineral e constituem um passivo ambiental. Neste estudo, as cinzas pesadas foram utilizadas para testes na síntese hidrotérmica (Hidrogel), em meio alcalino, visando à formação de zeólita Na-P1. Para comprovar a sua efetiva formação, foram realizadas análises por difração de raios X, fluorescência de raios X e capacidade de troca catiônica com solução padrão de cloreto de amônio, cujo valor em termos de equivalentes foi de 23,7 mg g<sup>-1</sup>. Os resultados comprovaram a formação da zeólita Na-P1. Foram avaliados três efluentes industriais de três empresas distintas. A concentração final de nitrogênio amoniacal encontrada para os três efluentes após testes de adsorção de amônio em reator de leito fluidizado apresentaram uma redução de 49% ± 2 e os valores obtidos em termos de equivalentes foram de 21,8 mg g<sup>-1</sup>, 22,9 mg g<sup>-1</sup> e 22,7 mg g<sup>-1</sup>. As Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011 determinam padrões de qualidade de águas para diversas substâncias; no caso da amônia é de 20 mg L<sup>-1</sup> de N/NH<sub>3</sub>. Considerando a grande dificuldade para reduzir os teores de nitrogênio amoniacal em determinados efluentes industriais, novas tecnologias vêm sendo implantadas, como a síntese de zeólitas a partir das cinzas pesadas de carvão. Esse estudo comprovou que a zeólita Na-P1 tem um grande potencial de adsorção para a redução de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais.

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

---

### ABSTRACT

Environmental legislation in the country always requires more stringent standards for effluent generating industries. Companies must adapt to these laws making the industrial processes more efficient and less polluting. Burning coal in power plants produces bottom ash. This material returns to the coal producers and constitutes an environmental liability to the company. In this study, bottom ash was used in tests for the hydrothermal synthesis, under alkaline conditions, to generate zeolite Na-P1. Analyses by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and cation exchange capacity with standard solution of ammonium chloride confirmed to the generation of zeolite Na-P1, and the value of the cation exchange capacity of the equivalent was 23.7 mg g<sup>-1</sup>. Three industrial effluents from three different companies were collected and evaluated. Tests for ammonia adsorption in a fluidized bed reactor were performed in the three effluents. The results for the final ammonia concentration showed a reduction of 49% ± 2, and the values obtained are in terms of equivalent of 21.8 mg g<sup>-1</sup>, 22.9 mg g<sup>-1</sup> e 22.7 mg g<sup>-1</sup>. CONAMA Resolution numbers 357/2005 and 430/2011 determining

values for water quality standards to the various substances. The value for ammonia is  $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ N/NH}_3$ . Considering the difficulties to reduce the ammonia nitrogen concentration in certain industrial effluents, new technologies are being implemented, such as the synthesis of zeolite from coal bottom ash. This study showed that zeolite Na-P1 has good potential for adsorption to reduce the ammonia nitrogen content from industrial effluents.

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

## 1. INTRODUÇÃO

A queima de carvão mineral para a geração de energia elétrica produz um rejeito denominado cinza pesada (ou cinza de fundo), o qual, submetido a diferentes estudos, tem sido recomendado como um subproduto, devido ao seu grande potencial para diversos usos [1], [2]. Devido aos rigores da Legislação Ambiental, novas tecnologias permitem a utilização deste resíduo em diferentes aplicações e reduzem os problemas ambientais gerados pelo descarte do resíduo em uma área qualquer. Dentre as diversas alternativas, o seu uso como matéria-prima para síntese de zeólitas vem se mostrando bastante eficaz [3].

As zeólitas são aluminossilicatos estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si, Al, Ga, Fe, Ti, etc.}$ ). A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares que lhe conferem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua massa.

As cinzas pesadas são constituídas especialmente por óxidos de silício e de alumínio, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino [4]. As zeólitas caracterizam-se pela alta estabilidade em relação às propriedades de catálise e elevada capacidade de troca catiônica, podendo ser usadas como adsorventes de baixo custo. A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está vinculada com sua relação Si/Al, pois para cada Si substituído por Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions ficam livres para entrarem e saírem das estruturas zeolíticas, característica que permite o uso destes materiais para o intercâmbio de cátions nos quais as estruturas estejam imersas [5].

Uma das principais aplicações das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pesadas pela queima de carvão mineral é na remoção de íons metálicos e do íon amônio em efluentes líquidos industriais [6]. O uso de adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal tem demonstrado uma boa eficiência no tratamento de diferentes efluentes brutos, tais como esgotos domésticos, efluentes de curtumes, chorume de aterros sanitários e efluentes de dejetos suínos [7].

As Resoluções do CONAMA Nº 357 e 430 [8] e [9] fixam padrões de qualidade de águas e estabelecem, como limite máximo para a amônia,  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N/NH}_3$  nos efluentes tratados e lançados em corpos hídricos. Muitas empresas não atingem o padrão requerido pela legislação, devido a processos poucos eficientes. Assim, abrem-se possibilidades de utilização de materiais adsorventes nos efluentes.

No Brasil, ainda não existe legislação específica para o tratamento de cinzas pesadas de carvão mineral. De acordo com a NBR 12.653 [10], este material é enquadrado como resíduo sólido, o que significa que seu uso requer controle rígido e monitoramento constante. Em geral, as cinzas pesadas são classificadas como resíduo classe II - A - não inerte conforme a NBR 10.004 [11]. Em decorrência, devem ser depositadas em áreas protegidas quando não houver alternativa de aproveitamento.

Neste estudo, avaliou-se uma alternativa tecnológica para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, por meio da adsorção de íons amônio por zeólita Na-P1 ( $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].12\text{H}_2\text{O}$ ), que é pertencente à família Gismondina (GIS), e que pode ser sintetizada em meio alcalino a partir de cinzas leves e pesadas de carvão mineral. De acordo com UMANÃ [13], a zeólita Na-P1 possui grande interesse comercial em termos de retenção de amônio em função de atingir valores de troca catiônica entre 20 e  $37 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  em poucos minutos de contato.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Amostragem

Uma amostra com cerca de 5,0 kg de cinza pesada foi coletada em uma usina termoeletrica de uma indústria, no município de Guaíba, RS. Em laboratório, este material foi reduzido em um quarteador de aço inox, tipo Jones, compondo cinco alíquotas com 50 g.

Três amostras de efluente industrial foram coletadas em três empresas distintas e identificadas como I, II e III neste estudo. A amostra I é um efluente tratado de curtume; a amostra II é um efluente tratado de aterro industrial; a amostra III é um efluente tratado de curtume. O volume de cada amostra foi de 20 litros, acondicionados em bombonas plásticas e utilizados num período máximo de 24 horas.

## 2.2 Caracterização química e mineralógica da cinza e da zeólita

Foram realizadas análises por fluorescência de raios X (FRX), na empresa SGS Geosol, para identificação e quantificação dos elementos químicos das cinzas pesadas de carvão, e por difração de raios X (DRX), na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, para a identificação da mineralogia da cinza e da zeólita sintetizada.

## 2.3 Síntese da zeólita Na-P1

Caracterizada a cinza pesada por FRX, determinou-se a relação Si/Al, calculando-se as frações correspondentes de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ajuste com aluminato de sódio. Os parâmetros usados no procedimento de síntese da zeólita Na-P1 estão referidos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros utilizados na síntese da zeólita Na-P1.

PARÂMETRO	VALOR UTILIZADO
Concentração NaOH*	3,5 mol L <sup>-1</sup>
Relação solução/cinza*	8 mL g <sup>-1</sup>
Tempo cristalização*	24 horas
Temperatura de cristalização*	100 °C
Relação Si/Al desejada (zeólita Na-P1)**	1,67

\* Metodologia utilizada por WASEM [3].

\*\* Correção na relação Si/Al com adição de aluminato de sódio.

O método proposto para a produção da zeólita Na-P1 é denominado de Síntese Hidrogel que consiste no tratamento hidrotérmico da zeólita em solução alcalina, sob temperatura, onde uma das etapas de síntese é caracterizada pela reação entre os íons de aluminato e silicato com a formação de gel aluminossilicatos (hidrogel). O método consistiu na adição de 50 mL de água deionizada e 18,3 g de NaOH a um becker de 250 mL, sob agitação à temperatura de 80 °C. Após a dissolução do NaOH, foram adicionados 2,8 g de Al(OH)<sub>3</sub>, ao longo de 15 minutos, tempo suficiente para que haja a formação do aluminato de sódio (Na<sub>3</sub>AlO<sub>2</sub>). O produto formado foi denominado de solução A.

Após a obtenção da solução A, em outro becker de 250 mL foram adicionados 5,0 g de NaOH com 110 mL de água deionizada. Esta solução foi colocada sob agitação à temperatura de 80 °C. Após a completa dissolução do NaOH, adicionou-se 20 g de cinza pesada, mantendo a agitação por 15 minutos. O material resultante foi denominado de 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<sup>®</sup> à temperatura de 100 °C durante 24 horas.

Após resfriamento à temperatura ambiente, o material resultante do tratamento hidrotérmico foi lavado com água deionizada, utilizando-se bomba à vácuo com papel filtro até pH ≤ 9 para garantir a máxima eliminação dos íons Na<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> presentes no meio. O material formado foi colocado em estufa à temperatura máxima de 80 °C por 12 horas.

Foram realizadas 10 bateladas de síntese da zeólita, sendo estas juntadas em uma única amostra homogênea que foi enviada para análise por DRX e FRX.

## 2.4 Testes de capacidade de troca catiônica

Os testes de capacidade de troca catiônica (CTC) foram realizados no laboratório de química do Unilasalle, Canoas, RS, para a determinação da síntese da zeólita Na-P1. Foram utilizados 250 mL da solução de cloreto de amônio (NH<sub>3</sub>Cl) de concentração 50,72 mg L<sup>-1</sup> ± 0,08, de modo que 0,25 g de zeólita Na-P1 fossem adicionadas e agitadas sob temperatura ambiente de 20 °C, durante 15 minutos. A solução resultante foi

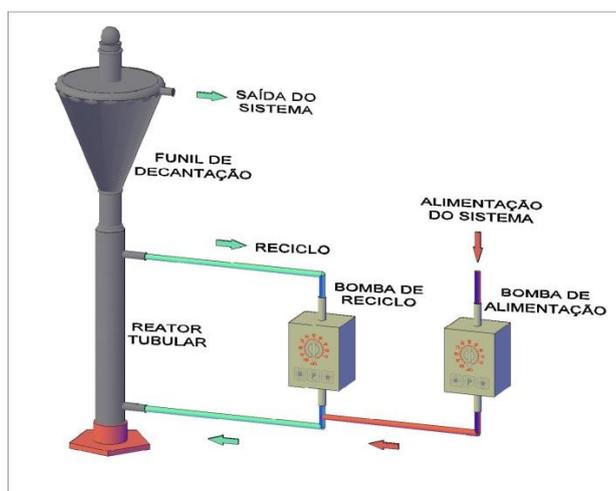
coletada em forma de alíquotas de 5,0 mL após 1, 3, 5, 10, 20, 40 e 120 minutos. As sete alíquotas foram centrifugadas por 15 minutos com posterior coleta das soluções sobrenadantes de 0,2 mL, para determinação da concentração residual de nitrogênio amoniacal presente na amostra. O laboratório onde foram executados os ensaios possui ambiente climatizado com controle de temperatura em  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ .

## 2.5 Caracterização do efluente industrial tratado

Para a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal dos efluentes coletados, utilizaram-se os kits de análise da marca Nanocolor<sup>®</sup>, e a leitura foi realizada em espectrofotômetro Nova 400, da Merck, com ajuste do comprimento de onda em 690 nm.

## 2.6 Testes de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado

Os testes foram realizados no Laboratório de Química do Unilasalle, em escala de bancada, com reator de leito fluidizado confeccionado em vidro. A Figura 1 mostra o esquema do sistema utilizado.



**Figura 1:** Esquema do sistema de leito fluidizado.

O sistema consiste na passagem de solução padrão de cloreto de amônio de concentração de  $50,72\text{ mg L}^{-1} \pm 0,08$ , e dos três efluentes industriais em uma coluna de vidro com fluxo ascendente e bomba de diafragma com ajuste de vazão. Cada efluente foi quantificado em quadruplicata e foi utilizado o teste Q com nível de confiança de 95 % para descartar resultados (nenhum resultado foi descartado). Para cada efluente foi calculado o desvio padrão que se encontra na tabela 6.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Composição química da cinza pesada

Na Tabela 2 são apresentados os constituintes maiores identificados na cinza pesada, por FRX.

**Tabela 2:** Concentração dos constituintes maiores da cinza pesada.

ÓXIDO	(%)
SiO <sub>2</sub>	54,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,39
MgO	0,44
MnO	0,04
TiO <sub>2</sub>	1,02
K <sub>2</sub> O	1,31

CaO	4,09
Na <sub>2</sub> O	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04
C	9,77
S	0,20
Outros	0,43

De acordo com QUEROL [12], UMANÃ [13], FERRET [14] e IZIDORO [15], a metodologia utilizada para síntese de cinzas de carvão é denominada de tratamento hidrotérmico, onde sob temperatura elevada constante e presença de NaOH ocorre a formação da zeólita.

Com a composição química da cinza pesada, obteve-se a relação molar Si/Al de 2,13 e calculou-se a quantidade necessária de alumínio a ser adicionado para satisfazer a relação Si/Al desejada de 1,67.

### 3.2 Síntese de zeólitas do tipo Na-P1

As zeólitas do tipo Na-P1 são também conhecidas e classificadas de acordo com a nomenclatura internacional definida pela IZA [16], como sendo do tipo Gismondina (GIS) [16].

Considerando as relações estequiométricas baseadas na composição mineral da cinza pesada utilizada, foi necessário a adição de 33,7 mg de alumínio por grama de cinza, a fim de proporcionar uma composição adequada para a obtenção da zeólita Na-P1. Os difratogramas da zeólita sintetizada obtidos por DRX foram analisados e comparados com os padrões existentes, indicando a formação da zeólita Na-P1, bem como os testes de troca catiônica que apresentaram a adsorção do íon amônio em soluções aquosas e em efluentes industriais. A análise de FRX também apresentou uma composição da zeólita sintetizada com uma relação Si/Al muito próxima da desejada para a Na-P1.

### 3.3 Características químicas da zeólita sintetizada

A análise por FRX da zeólita sintetizada permite a identificação da sua composição química, permitindo a verificação dos componentes realmente existentes na estrutura e suas proporções.

A Tabela 3 mostra a composição química da zeólita Na-P1 sintetizada em relação aos principais componentes existentes.

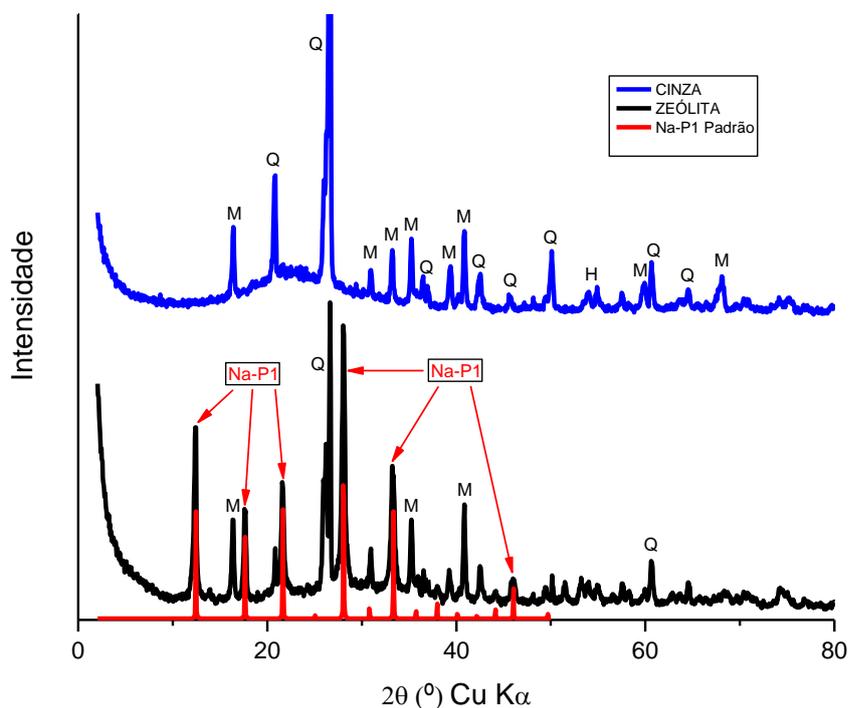
**Tabela 3:** Composição química da zeólita Na-P1 sintetizada.

ZEÓLITA Na-P1 SINTETIZADA	Na (%)	Al (%)	Si (%)
	10,6	12,4	21,4

De acordo com as concentrações obtidas na análise de FRX, podemos verificar uma relação Si/Al igual a 1,72, o que representa um valor muito próximo da relação pretendida, que era de 1,67 de acordo com a fórmula estrutural básica da zeólita Na-P1. Esta diferença nos valores pode ser explicada em função da presença de diversos contaminantes na amostra, uma vez que trata-se de cinza pesada de carvão mineral. A quantidade de Al fornecida na forma de aluminato de sódio foi assimilada pelo processo de síntese, passando a fazer parte da estrutura zeolítica formada, fazendo com que a relação Si/Al ficasse mais próxima da desejada (1,67), uma vez que tal relação na cinza utilizada era de 2,13.

### 3.4 Características mineralógicas da zeólita sintetizada

A Figura 2 apresenta o difratograma da zeólita sintetizada Na-P1 em comparação com o padrão Na-P1 [16].



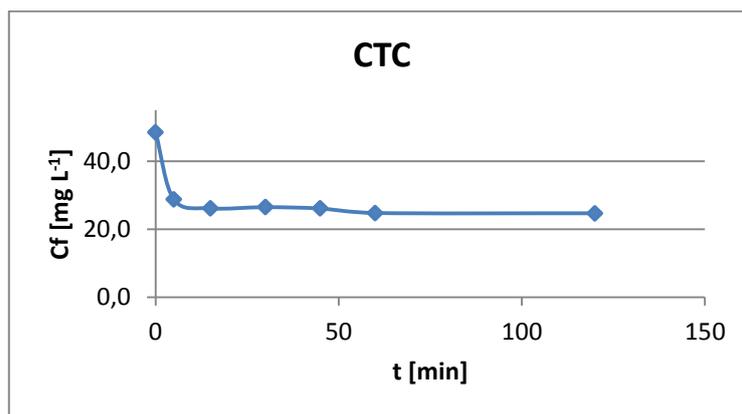
**Figura 2:** Difratogramas das cinzas, zeólitas Na-P1 sintetizada e seu padrão. M – mulita; Q – quartzo.

Conforme pode ser observado na Figura 2, a formação da zeólita do tipo Na-P1 foi confirmada através da comparação entre os difratogramas, onde a sobreposição dos principais picos característicos deste tipo de material, referentes aos planos cristalinos existentes em seus respectivos ângulos de difração, aparecem em ambas as amostras, representando assim o mesmo tipo de material.

Comparando-se com o difratograma da cinza, pode-se observar a permanência de alguns picos característicos das fases mulita e quartzo, já existentes no difratograma obtido da análise das cinzas.

### 3.5 Testes de capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita sintetizada Na-P1 foi testada em experimentos para adsorção de nitrogênio amoniacal, nos quais se observou o equilíbrio da CTC com o uso de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como modelo antes do uso do efluente real. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 3, e se assemelham muito aos menores valores encontrados na literatura, conforme mostrado na Tabela 4.



**Figura 3:** Teste de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) com solução de NH<sub>4</sub>Cl.

**Tabela 4:** Comparação entre os valores de CTC reportados na literatura e neste estudo, para a zeólita Na-P1.

TRABALHOS ANTERIORES	CINZA USADA	CTC (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )
Umanã, (2002) [13]	Volante	22,5 – 27,4
Ryu <i>et al.</i> (2006) [23]	Volante	39,6
Wu <i>et al.</i> (2008) [18]	Volante	34,2
Paprocki (2009) [20]	Volante	34,2 - 70,2
Wasem (2012) [3]	Pesada	23,1
Esse estudo	Pesada	23,7

Cabe ressaltar, que a maioria dos trabalhos citados na Tabela 4 refere-se ao produto obtido de cinzas volantes (ou leves) de carvão mineral. Este material possui maior quantidade de aluminossilicatos em fase amorfa, os quais cristalizam durante o processo de síntese e formam a estrutura zeolítica com maior rendimento no processo de conversão, com consequência no melhor desempenho da CTC por unidade de massa [3]. O valor de CTC para a zeólita Na-P1 gerada neste estudo é semelhante ao resultado obtido por WASEM [3], o que confirma sua capacidade para troca catiônica. Além deste autor, não se encontra outro estudo que descreva um método para sintetizar zeólitas partindo de cinza pesada, a qual contém quartzo e mulita em quantidades superiores às da cinza leve, o que diminui a eficiência do processo de síntese. No entanto, sua CTC apresenta um valor aceitável, se comparado aos valores de CTC da cinza volante.

### 3.6 Caracterização química dos efluentes industriais tratados

A Tabela 5 apresenta os resultados para nitrogênio amoniacal relacionados às amostras de efluentes coletados para esse estudo.

**Tabela 5:** Nitrogênio amoniacal (mg L<sup>-1</sup>) dos efluentes coletados. Concentração inicial (C<sub>0</sub>).

AMOSTRA	NITROGÊNIO AMONICAL
I	49,35
II	355,52
III	51,31

Conforme as Resoluções CONAMA N° 357 e 430 [8] e [9], o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal é 20 mg L<sup>-1</sup>. Os valores apresentados na Tabela 5 estão acima do máximo permitido pelas citadas Resoluções, o que justifica a busca por processos alternativos como os de adsorção, para o tratamento de efluentes contendo amônia.

### 3.7 Teste de adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito fluidizado com solução de cloreto de amônio

Os testes de adsorção de íon amônio foram realizados em reator de leito fluidizado. O desempenho do processo foi medido por meio da razão entre a concentração do íon amônio existente nas alíquotas, após a passagem de diferentes volumes pelo sistema, e a concentração inicial deste na solução de alimentação do sistema ( $C/C_0$ ). Quando esta razão passa a ter valores próximos de 1,0 significa que está ocorrendo a saturação do leito, o que é um indicador de que o processo de adsorção está chegando ao fim.

De acordo com ENGLERT [21], o limite de adsorção do sistema é identificado quando este atinge uma eficiência de adsorção igual ou menor do que 5% em termos de remoção de nitrogênio amoniacal, ou seja, a razão entre as concentrações nas correntes de entrada e saída do sistema foi igual ou superior a 95% ( $C/C_0 \geq 0,95$ ). Nesse estudo, a exaustão do leito de zeólitas ocorreu, em termos de solução de cloreto de amônio, após a passagem de 10 litros da solução ( $C/C_0 \geq 0,95$ ).

Conforme a equação (1), pode-se verificar que é possível calcular a quantidade de material adsorvido no sistema a partir da diferença das concentrações inicial e final obtidas em cada amostra retirada do sistema ( $C_0-C$ ), e relacionada ao volume aplicado nesse ( $V$ ).

$$M = \int (C_0 - C) \cdot dV \quad (1)$$

A razão entre a massa total de íon amônio adsorvido e a massa de zeólita utilizada no teste ( $M/m$ ), indica a capacidade de troca catiônica da zeólita para as condições do teste realizado (leito fluidizado/expandido), onde o valor final obtido foi de aproximadamente  $25,4 \text{ mg g}^{-1}$ . O valor calculado para a condição de utilização em leito fluidizado é muito parecido com o valor de CTC obtido no processo em batelada, que foi de  $23,70 \text{ mg g}^{-1}$ .

### 3.8 Teste de adsorção de amônio em reator de leito fluidizado com efluente industrial

Para os testes de adsorção foram utilizados três efluentes tratados, com uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal, conforme a Tabela 4. O critério utilizado para determinar a exaustão do leito foi o mesmo aplicado com a solução de cloreto de amônio, ou seja, quando a eficiência de adsorção ficasse igual ou menor do que 5% ( $C/C_0 \geq 0,95$ ) [21]. A exaustão do leito de zeólitas ocorreu para o efluente tratado da amostra II após a alimentação de 4 litros de efluentes ao sistema ( $C/C_0 = 0,96$ ) utilizando no leito 15 g de zeólita sintetizada Na-P1. O percentual de adsorção após os primeiros contatos nas condições padrões está na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultados de nitrogênio amoniacal antes e após o tratamento com a zeólita sintetizada Na-P1, os desvios padrões e o respectivo percentual de remoção do íon de  $\text{NH}_4^+$ .

AMOSTRA	NITROGÊNIO AMONIAICAL ( $\text{mg L}^{-1}$ )		REDUÇÃO (%)
	INICIAL	FINAL	
I	$49,35 \pm 0,13$	$25,7 \pm 0,08$	47,9
II	$355,52 \pm 2,35$	$172,7 \pm 1,97$	51,4
III	$51,31 \pm 0,17$	$26,5 \pm 0,11$	48,4

Devido à concentração elevada de íons amônio presentes na amostra II, a exaustão do leito ocorreu rapidamente (cerca de 4 litros) e as concentrações iniciais obtidas nas primeiras alíquotas amostradas apresentaram uma redução na concentração de amônio, em cerca de 51%. Este comportamento pode ser devido à existência de um estado de equilíbrio entre a concentração dos íons presentes na solução e os adsorvidos pelas zeólitas. Tal desempenho pode ser observado também devido ao fato de não se obter uma concentração próxima de zero para as primeiras alíquotas amostradas do processo, mesmo quando utilizada uma solução preparada de cloreto de amônio a baixa concentração [22], [13].

Este equilíbrio torna-se favorável à regeneração das zeólitas já utilizadas, por meio da passagem de uma solução salina saturada (NaCl) em contato com a zeólita, forçando, assim, a troca dos íons amônio adsorvidos, sendo estes substituídos pelo sódio nos sítios ativos da zeólita. Estudos apontam que cada

regeneração de uma zeólita resulta na perda de cerca de 10% de sua eficiência [21], [14].

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

#### 4. CONCLUSÕES

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

A capacidade de troca catiônica da zeólita sintetizada foi determinada em cerca de  $23,7 \text{ mg g}^{-1}$ , resultando numa cinética bastante rápida, uma vez que, em cerca de 10 minutos de contato, o sistema entrou em equilíbrio, permanecendo praticamente inalterado até o fim do teste (120 minutos).

O teste realizado em leito fluidizado apresentou valores de adsorção satisfatórios em comparação com a CTC, resultando no valor de  $25,43 \text{ mg g}^{-1}$  quando utilizado com uma solução preparada a partir de cloreto de amônio de  $50,72 \text{ mg L}^{-1}$ . Os testes de contato com o efluente industrial das amostras I, II e III apresentaram, respectivamente, os valores:  $21,8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $22,9 \text{ mg g}^{-1}$  e  $22,7 \text{ mg g}^{-1}$ , com um percentual de redução de cerca de 50% em um primeiro contato. Esse resultado é plenamente compreendido em função de estar sendo utilizado um efluente que, mesmo já tendo sido tratado previamente, possui outros contaminantes e cátions que poderiam interagir com as zeólitas, representando uma aparente diminuição na eficiência em função da não adsorção dos íons amônio.

Quando utilizado os efluentes tratados, foi verificada a rápida exaustão do leito de zeólitas em função da grande quantidade de nitrogênio amoniacal presente no efluente ( $> 300 \text{ mg L}^{-1}$ ), porém a capacidade de adsorção da zeólita por unidade de massa se apresentou muito parecida com a determinada no teste com a utilização da solução preparada de cloreto de amônio, demonstrando, assim, a perfeita aplicabilidade da zeólita, independente do tipo e concentração da solução utilizada.

Os limites exigidos pela Resolução CONAMA [8] e [9] não foram alcançados através da passagem dos efluentes por um único estágio de adsorção. Os limites podem ser facilmente alcançados através da multiplicação da quantidade de estágios de equilíbrio (adsorção) ao longo da corrente líquida, conforme a necessidade de cada tipo de efluente, ou seja, de acordo com a quantidade inicial de nitrogênio existente neste. Porém, de acordo com a pesquisa realizada e a metodologia aplicada, é possível afirmar que o tratamento de efluentes líquidos para a redução de nitrogênio amoniacal com o uso da zeólita Na-P1 pode vir a se constituir num método alternativo, promissor e com uma vasta possibilidade de aplicações em diversos outros segmentos existentes.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] FUNGARO, D.A., FLUES, M.S-M., CELEBRONI, A.P. “Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão”, *Química Nova*, v. 27, pp. 582-585, 2004.
- [2] FUNGARO, D.A. “Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas”, *Revista Meio Filtrante*, ano III, n. 09, pp. 12-13, 2004.
- [3] WASEM, A. *Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Utilizando Zeólitas Sintetizadas a Partir de Cinzas de Carvão*, Dissertação de Mestrado, Avaliação de Impactos Ambientais, Centro Universitário La Salle, Unilasalle, Canoas, RS, Brasil, 2012.
- [4] MURAYAMA, N., YAMAMOTO, H., SHIBATA, J. “Mechanism of zeolite synthesis from fly ash by alkali hydrothermal reaction”, *International Journal of Mineral Processing*, v. 64, pp. 1-17, 2002.
- [5] BRUNO, M. *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*, Dissertação de Mestrado, Ciências na Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2008.

- [6] IZIDORO, J.C., FUNGARO, D.A. “Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn e Cd em água”, *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, v. 9, pp. 101-106, 2007.
- [7] HIGARASHI, M.M, KUNZ, A., MATTEI, R.M. “Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolas pré-tratados”, *Química Nova*, v. 31, n. 5, pp. 1156-1160, 2008.
- [8] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17/03/2005 - Diário Oficial da União de 18/03/2005, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res3570.pdf>. Acessado em novembro de 2012.
- [9] CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 430, de 13/05/2011 - Diário Oficial da União de 16/05/2011, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acessado em novembro de 2012.
- [10] NBR 12.653. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, pp. 5-3, 1992.
- [11] NBR 10.004. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, pp. 77-5, 2004.
- [12] QUEROL, X. *et al.* “Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications”, *Fuel*, v. 80, 2001.
- [13] UMANÃ, J.C. *Síntesis de zeólitas a partir de cinzas volantes de centrales termeléctricas de carbon*. Tese de Doutorado, Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2002.
- [14] FERRET, L.S. *Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso*, Tese de Doutorado, Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- [15] IZIDORO, J.C. *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*, Dissertação de Mestrado, Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais, Universidade de São Paulo, SP, Brasil, 2008.
- [16] IZA - International Zeolite Association. Database of zeolite structure, 2007, [http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas\\_6ed.pdf](http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas_6ed.pdf). Acessado em novembro de 2012.
- [17] 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 de Mestrado, Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.
- [18] WU, D.Y., *et al.* “Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite”, *Fuel*, v.87, 2008.
- [19] JUAN, R.H., SUSANA, A., CARMEM, J.M.R. “Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, 2009.
- [20] PAPROCKI, A. *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina*, Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.
- [21] ENGLERT, A.H. *Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado*, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- [22] KOLOUSEK, D., *et al.* “Ecological utilization of power plant fly ashes by their alteration to phillipsite: hydrothermal alteration, application”, *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, v. 39, 1993.
- [23] RYU, T. G., *et al.* Preparation of Na-P1 zeolite with high cation exchange capacity from coal fly ash, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, v. 12, 2006.