

# SÍNTESE DE ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO PELO MÉTODO DE DUAS ETAPAS E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DO ÍON CÁLCIO

## 1 RESUMO

Cinzas de carvão foram usadas para sintetizar material zeolítico pelo método de duas etapas envolvendo fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico. As características físicas da zeólita sintetizada foram comparadas com o material precursor. A elevada área superficial da zeólita de cinza de carvão (Z2F) contribuiu para a eficiente remoção do íon  $\text{Ca}^{2+}$ , alcançando tempo de equilíbrio de 10 min e porcentagem de retenção de 100%. A capacidade de adsorção do íon  $\text{Ca}^{2+}$  pela Z2F aumentou com o aumento de pH, atingindo valor máximo de  $20 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 9. A temperatura não influenciou de forma significativa o processo de adsorção dentro das condições estudadas. A utilização de zeólitas de cinzas de carvão pode contribuir para a redução do teor de cálcio de águas duras, além de mitigar o problema da disposição inadequada do resíduo gerado pela atividade carbonífera.

## 2 INTRODUÇÃO

O fornecimento de energia elétrica por meio da queima do carvão mineral tem fundamental importância no quadro de geração de energia elétrica no Brasil por complementar os outros tipos de fontes energéticas. Grandes quantidades de cinzas são geradas após os processos de combustão do carvão e devido a sua disposição inadequada a aplicação na síntese de outros materiais tem grande importância.

A síntese de zeólitas por meio do tratamento das cinzas de carvão vem sendo realizada em inúmeros países e se mostra promissora devido à elevada área específica que as zeólitas apresentam quando comparados com as cinzas precursoras<sup>1-4</sup>. Esta característica faz com que esses materiais sejam potencialmente favoráveis no emprego como coadjuvante na formulação de detergentes para o abrandamento da dureza de águas e a conseqüente minimização dos problemas ambientais relacionados ao uso de fosfatos atualmente empregados para essa finalidade.

### 3 OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são: sintetizar zeólita de cinza de carvão pelo método de duas etapas, caracterizar por meio de massa e área específica a zeólita de cinza de carvão e seu material precursor e estudar o processo de adsorção do  $\text{Ca}^{2+}$  sobre a zeólita de cinzas de carvão.

### 4 METODOLOGIA

#### 4.1 Materiais

Agitador mecânico Ética – modelo 430 com temperatura controlada, centrífuga Solumix e material para titulação foram utilizados.

Cerca de 1kg de cinza leve (CC) retida no filtro ciclone da Usina Termelétrica de Figueira (PR) foi utilizada nos estudos de síntese e adsorção de zeólita (Z2F).

#### 4.2 Caracterização física

A massa específica das amostras foi determinada pelo picnômetro de hélio Accupuc 1330 da Micromeritics. As condições de análise foram: número e pressão de purgas: 30 e 19,5 psig; número de corridas: 30; pressão de preenchimento: 19,5 psig e taxa de equilíbrio: 0,005 psig/min.

A área específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Area Analyser, versão 3.11, Quanta-Chrome Corporation, Nova 1200. A amostra foi degaseificada por 12 horas no banho de areia a 150°C e houve em seguida a adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte. Finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de 0,1mmHg.

#### 4.3 Reagentes e soluções

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções padrão dos íons metálicos de  $\text{Ca}^{2+}$  foram preparadas a partir da diluição dos sais p.a. Os experimentos foram realizados à temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Para ajuste do pH foram utilizados  $\text{HNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,01 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

## 5. DESENVOLVIMENTO

### 5.1 Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão

As zeólitas de cinzas de carvão foram sintetizadas seguindo a metodologia de duas etapas<sup>5</sup>, onde a primeira etapa é conhecida como processo de fusão e a segunda etapa consiste no tratamento hidrotérmico (FIG. 1).

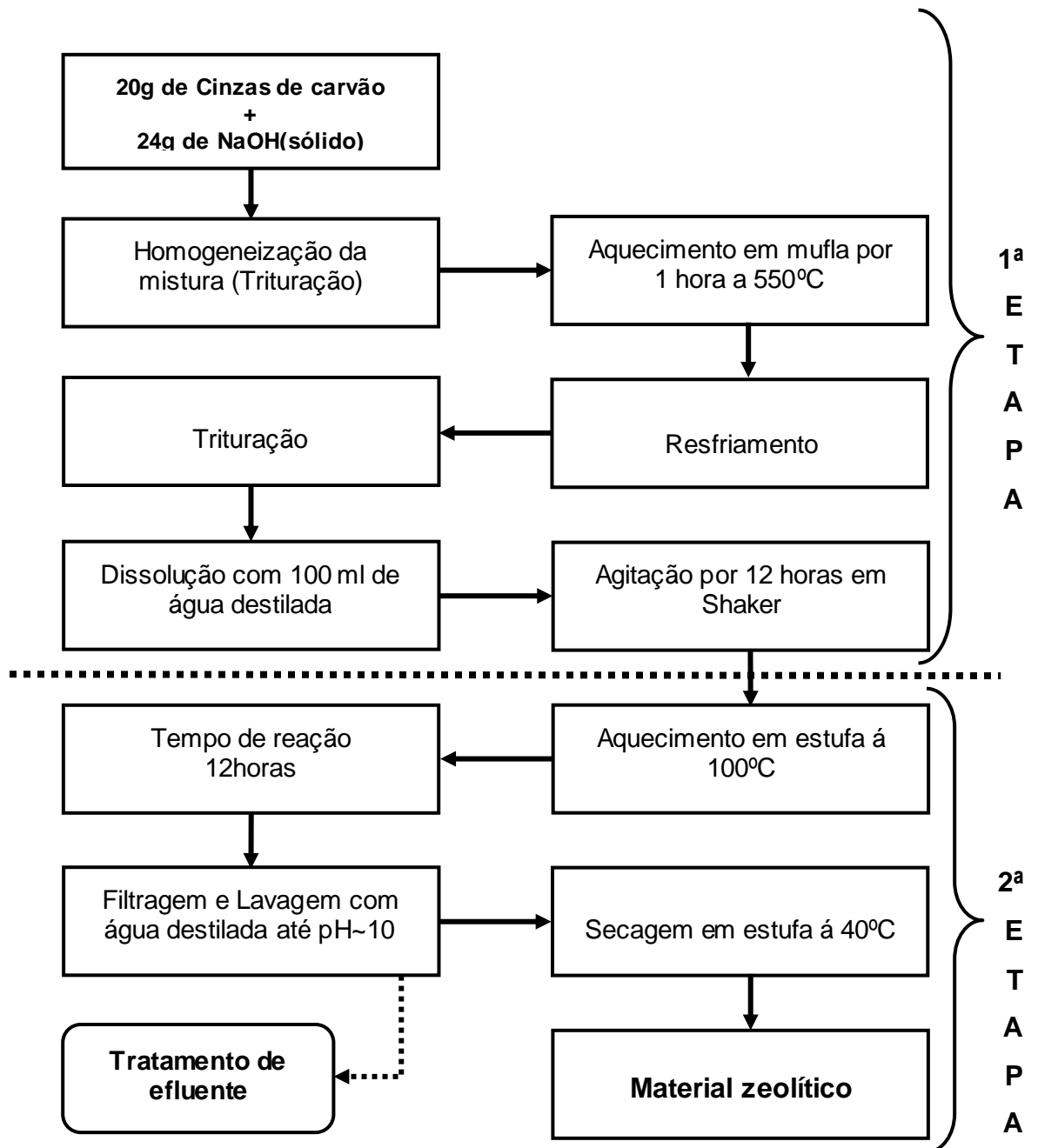


FIGURA 1 - Síntese da zeólita Z2F pelo método de duas etapas

## 5.2 Estudos sobre a remoção do íon $\text{Ca}^{2+}$

Processos descontínuos para os testes de adsorção do íon  $\text{Ca}^{2+}$  foram realizados. Uma quantidade de 0,25 g de zeólita foi colocada em contato e sob agitação com uma alíquota de 25 mL de solução de  $\text{Ca}^{2+}$  200  $\text{mg L}^{-1}$ . Os tempos de contato estudados foram 2, 4, 6, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação (2 min a 2000 rpm) e a concentração do íon metálico nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA.

A porcentagem de remoção do íon  $\text{Ca}^{2+}$  pela Z2F foi obtida pela equação (1) e a capacidade de adsorção do íon  $\text{Ca}^{2+}$  adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $q_f$ ) foi calculada usando-se a equação (2):

$$\% R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \quad (1)$$

$$q_f = \frac{(C_o - C_e)}{M} V \quad (2)$$

onde,  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e final do íon metálico ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente,  $V$  (L) é o volume da fase aquosa e  $M$  (g) é a quantidade de adsorvente usado.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Caracterização física

A massa específica e a área específica da cinza de carvão (CC) e sua respectiva zeólita (Z2F) encontram-se na TAB. 1. Os dois materiais apresentaram valores de massa específica muito similares. Esses valores estão concordantes com aqueles encontrados em literatura para o mesmo tipo de material<sup>6,7</sup>.

TABELA 1 – Massa específica e área específica da cinza de carvão e sua respectiva zeólita

Amostra	Massa Específica (g cm <sup>-3</sup> )	Área Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
CC	2,41	1,723
Z2F	2,29	159,9

A massa específica de cinzas e zeólitas tem relação direta com a presença de determinados compostos presentes na amostra. Materiais que apresentam óxidos de cálcio, ferro, entre outros apresentam valores de massa específica na faixa de 2 a 2,6 g cm<sup>-3</sup> <sup>8</sup>.

Comparando-se os valores de área específica para as duas amostras, verificou-se um aumento de 93 vezes da área específica da Z2F em relação à aquela da CC. Esse aumento significativo é causado pela cristalização de microporos na formação de fases zeolíticas durante o tratamento das cinzas por duas etapas.

A grande superfície de contato da Z2F obtida por tratamento de duas etapas irá favorecer sua aplicação na remoção de íons metálicos em água.

## 6.2 Efeito do tempo de contato

Inicialmente foram feitos estudos do efeito do tempo de contato entre 10 a 60 min utilizando-se a Z2F como adsorvente e o íon Ca<sup>2+</sup> como adsorbato. Alíquotas do íon metálico após a adsorção foram retiradas de 10 em 10 min e a concentração inicial do Ca<sup>2+</sup> foi de 200 mg L<sup>-1</sup>. A adsorção alcançou porcentagem de remoção de 100 % em toda a faixa de tempo.

Novos tempos de contato foram estudados para que a saturação da zeólita fosse observada. Os intervalos foram de 2, 4, 6, 10 e 20 min.

A FIG. 2 mostra o efeito do tempo de agitação sobre a adsorção do Ca<sup>2+</sup> na Z2F para os diferentes tempos de contato.

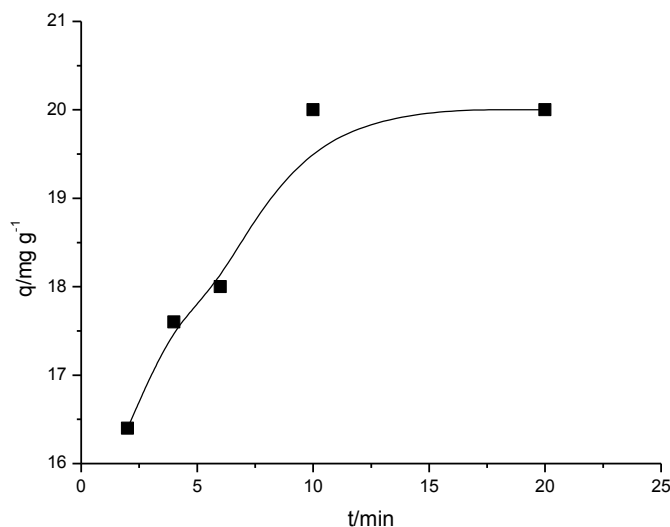


FIGURA 2 - Efeito do tempo de agitação sobre a adsorção do  $\text{Ca}^{2+}$  na Z2F. ( $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa zeólita = 0,25 g;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Conforme mostra a FIG. 2, o tempo de equilíbrio alcançado pela Z2F na adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$  foi de 10 min. A rápida afinidade da zeólita pelo íon cálcio revela grande potencialidade da mesma para ser aplicada nos processos de abrandamento da água. O desvio padrão para a determinação da concentração do íon  $\text{Ca}^{2+}$  pela técnica utilizada foi de 1,65%.

### 6.3 Influência do pH inicial

Os processos de adsorção são influenciados de forma significativa pelo pH. A influência do pH inicial na remoção do  $\text{Ca}^{2+}$  pela Z2F é apresentado na FIG. 3 onde foram utilizados pHs iniciais de 4, 5, 7 e 9 para este estudo.

Conforme mostra a FIG. 3, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento de pH, atingindo valor máximo de  $20 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 9. A eficiência de retenção do  $\text{Ca}^{2+}$  diminuiu com o decréscimo do pH devido à competição de prótons pelos sítios ativos nas partículas da zeólita. Os pHs finais das amostras após o processo de adsorção variaram de 6 a 9.

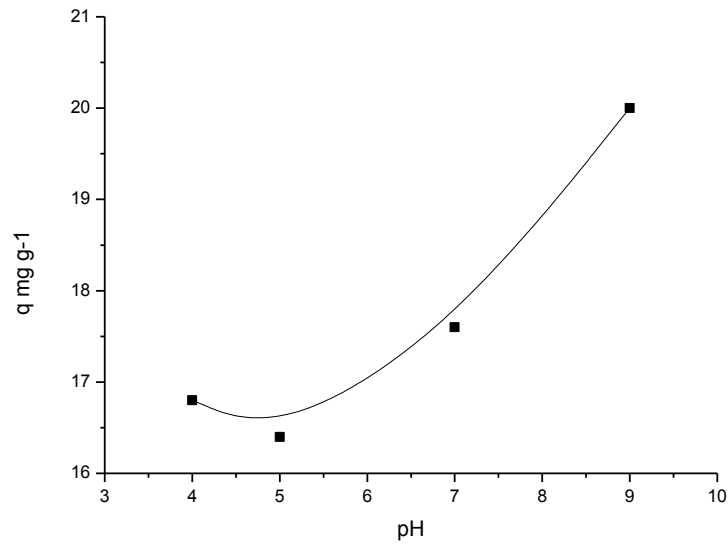


FIGURA 3 - Efeito do pH inicial na remoção do  $\text{Ca}^{2+}$  sobre Z2F ( $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa zeólita = 0,25 g;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; t de agitação = 2 min)

#### 6.4 Influência da temperatura

A influência da temperatura na remoção de  $\text{Ca}^{2+}$  pela Z2F é apresentada na FIG.4, nos valores de temperatura de 25, 40 e 60  $^\circ\text{C}$ .

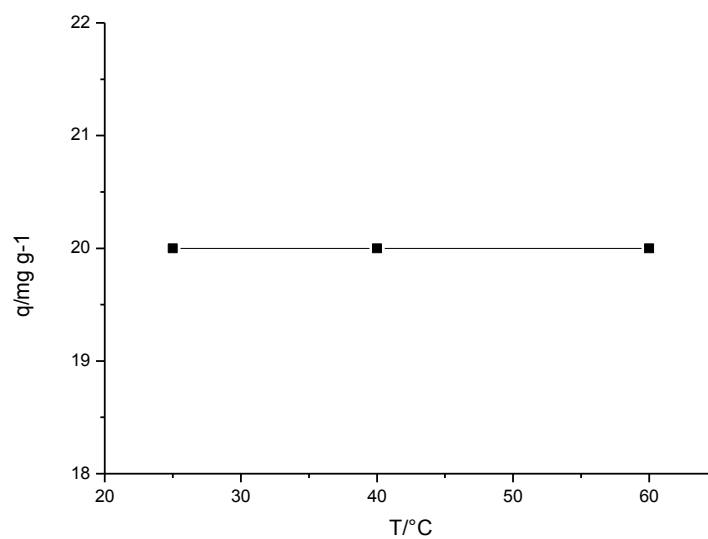


FIGURA 4 - Efeito da temperatura na remoção do  $\text{Ca}^{2+}$  sobre Z2F ( $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa zeólita = 0,25 g; t de agitação = 2 min)

A temperatura tem um impacto significativo na extensão e na velocidade dos processos de adsorção<sup>9</sup>. As capacidades de adsorção da zeólita nas diferentes temperaturas apresentaram valores muito próximos sugerindo que a temperatura não desempenhou um papel significativo no processo de adsorção estudado.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização física da cinza de carvão (CC) e da zeólita de cinza de carvão (Z2F) mostrou que o tratamento da cinza pelo método de duas etapas favoreceu a formação de um material com elevada área superficial, o que potencializa seu uso na remoção de íons metálicos em água.

A Z2F foi eficiente na remoção do íon  $\text{Ca}^{2+}$  nos estudos realizados no presente trabalho, indicando que poderá ser utilizada na formulação de detergentes para abrandamento da água. Entretanto estudos complementares são necessários, como por exemplo, o comportamento da zeólita na adsorção do íon  $\text{Mg}^{2+}$ .

O tempo de equilíbrio alcançado pela Z2F na adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$  foi de 10 min, obtendo porcentagem de retenção de 100%. Nos estudos do efeito do pH inicial, a capacidade de adsorção do íon  $\text{Ca}^{2+}$  pela Z2F aumentou com o aumento de pH, atingindo valor máximo de  $20 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 9.

A temperatura não influenciou de forma significativa o processo de adsorção dentro das condições estudadas.

Os resultados mostraram que a utilização da zeólita de cinza de carvão, um adsorvente de baixo custo, na redução da dureza da água pode ser efetiva e considerada uma alternativa ao processo tradicional que emprega fosfatos causadores de eutrofização em corpos d'água.

## 8 FONTES CONSULTADAS

1. HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite ("zeolite") from waste coal ash. ***Soil Science Plant Nutrition.***, v.33, p. 517 – 521, 1987.
2. QUEROL, X., ALASTUEY, A., FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. ***Fuel***, v.74, p. 1226-1231, 1995.

3. SCOTT, J., GUANG, D., NAERAMITMARNUSUK, K., THABUOT, M., AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 77, p. 63-69, 2001.
4. LIN, C.F., HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash:synthesis of zeolite-like materials. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p. 1109-1117, 1995.
5. SHIGEMOTO, N., HAYASHI, H., MIYUARA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. **J. Mater. Sci.**, v. 28, p. 4781-4786, 1993.
6. UMANÃ-PENÃ, J. C. **Síntesis de zeólitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.
7. IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
8. HEMMINGS, R. T., BERRY, E. E. Speciation in size and density fractioned fly ash. Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and Disposal. Materials Research Society. Symposia Proceedings. 113, p. 3-38, 1985.
9. THOMAS, W.J.,CRITTENDEN, B. Adsorption technology and design. Reed Educational and Professional Publishing. Oxford, p. 27, 32 e 68, 1998.