

SÍNTESE NÃO HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO PARA EMPREGO COMO SORVENTE DE METAIS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

M. Nascimento¹, R. Neumann¹, P.S. M. Soares¹

¹Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Av. Pedro Calmon 900, Cidade Universitária. Rio de Janeiro – RJ. CEP. 21941-908.e-mail: marisa@cetem.gov.br

RESUMO

A proposta deste trabalho foi realizar ensaios preliminares de síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão com o objetivo de se remover manganês de soluções aquosas a partir de processos de sorção.

Foi possível concluir que é possível produzir zeólitas por ataque químico com solução de NaOH a temperatura ambiente a partir de cinzas de carvão. A modificação química desse material permite um aumento substancial da capacidade de adsorção de Mn em meio sulfato. Um aumento do tempo de ataque alcalino bem como um aumento da concentração de NaOH favorecem um aumento dessa capacidade de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: zeólitas, adsorção, manganês

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas para uso como sorvente de metais em soluções aquosas podem ser sintetizadas em condições hidrotérmicas a partir de cinzas geradas da combustão do carvão mineral. A maioria dos métodos propostos essa síntese, porém, conduzem a uma mistura de diversas várias fases zeolíticas tais como zeólitas A, X, P, hidroxisodalita e etc. que coexistem com fases residuais de cinza de carvão e têm reduzida capacidade de sorção de metais.

A proposta do presente trabalho foi realizar ensaios preliminares de síntese de fases zeolíticas a partir de cinzas de carvão sem o emprego de processos hidrotérmicos, com o objetivo de produzir um sorvente adequado para a utilização na remoção de manganês de soluções aquosas.

Foram produzidas zeólitas por meio do tratamento químico de cinzas volantes de carvão com o uso de solução de NaOH a temperatura ambiente. Este processo permitiu a obtenção de material sorvente com substancial capacidade de remoção de manganês de soluções aquosas em meio sulfato. Observou-se que o aumento do tempo e da concentração de NaOH utilizados na síntese da zeólita favorecem o aumento de sua capacidade de remoção de manganês.

O manganês presente em águas superficiais pode ser originário principalmente da drenagem ácida de minas (DAM) que é gerada por processos de oxidação química e bacteriana de minerais sulfetados. Por isso, é comum a presença de elevada concentração de íons sulfato, ferro e diversos metais dissolvidos tal como o manganês, além de valores de pH baixos (em torno de 2) nesses efluentes. O manganês também está presente nos efluentes gerados nas bocas de mina abandonadas.

A resolução do conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA N^o 357, determina que as seguintes condições limite de concentração de manganês e pH para diferentes classes de água:

Classes 1 e 2: 0,1 mg/L e pH entre 6 e 9;

Classe 3: 0,5 mg/L e pH entre 6 e 9;

No caso de efluentes industriais, o artigo 21 da resolução cita teores de 1 mg/L e valor de pH entre 5 e 9.

Internacionalmente, tem-se informações que a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) normaliza um teor de manganês para águas de consumo humano menor que 0,05 mg/L. A EPA também estabelece limites de concentração de Mn em águas de descarte de minas em um máximo de 4 mg/L, tendo como média mensal o valor de 2 mg/L. Na União Europeia o valor da concentração de manganês considerado como padrão de qualidade ambiental é de 0,03 mg/L. (Hallberg & Johnson, 2005).

O tratamento com cal hidratado até pH 7 é eficiente para eliminar a maioria dos metais dissolvidos de sólidos em suspensão. Após a neutralização da DAM, apenas o manganês e o sulfato permanecem em concentração muito acima da recomendável segundo Resolução 20/86 do CONAMA, pois com relação ao manganês a precipitação ocorre em pH bem mais elevado, entre 10 e 11, sendo necessário um grande excesso de reagente, tornando o custo do tratamento muito oneroso. A proposta deste trabalho é realizar ensaios preliminares de síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão com o objetivo de se remover manganês de soluções aquosas por processos de sorção.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO₄ e de AlO₄, ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO₄ são compensadas por cations intersticiais (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Ba²⁺) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (DANA 1981).

As zeólitas são comumente sintetizadas em condições hidrotérmicas a partir de cinzas de carvão que faz parte dos resíduos inorgânicos gerados a partir da combustão do carvão. Porém a maioria dos métodos propostos apresentam várias fases zeolíticas presentes, tais como zeólitas A, X, P,

hidroxisodalita e etc. Sempre coexistindo com as fases residuais de cinza de carvão (Querol et al., 2002; Nascimento et al., 2009).

De acordo com a literatura, a síntese em sistemas abertos e baixas temperaturas, requer longos tempos reacionais quando comparado a síntese hidrotérmica. Derkowski et al. (2007) descrevem durante os seus experimentos de síntese de zeólita X, a partir de cinza de carvão de uma termoelétrica da Polônia, que um tempo reacional de dois meses foi necessário para obtenção dos primeiros picos de DRX característicos do produto e, que em 7 meses de reação a maior quantidade de zeólita foi encontrada no produto final. Ainda de acordo com os autores, essa fase zeolítica formada não possui qualidade semelhante a zeólita produzida a partir de reagentes puros, como descrito por Valtchev e Bozhilov (2004), mas pode ser um produto substituto para tecnologias que demandam índices de pureza menos elevados pois trata-se de um produto mais barato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta deste trabalho é realizar ensaios preliminares de síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão com o objetivo de se remover manganês de soluções aquosas a partir de processos de sorção.

2.1 Experimentos de zeolitização das cinzas de carvão

Procurando uma metodologia que simplifique e torne menos oneroso o procedimento de produção de zeólitas a partir de cinzas volantes, foram realizados experimentos de síntese de zeólitas a temperatura ambiente. A proposta, é que esses materiais zeolíticos, produtos fabricados a partir de um rejeito da queima do carvão mineral, seja utilizado como material adsorvente de metais pesados, mais precisamente de manganês, provenientes dos efluentes gerados pelas bocas de minas de carvão abandonadas.

As seguintes variáveis devem ser testadas neste trabalho:

- V1) Concentração de NaOH (0,5, 3 e 6 mol/L);
- V2) Tempo reacional. (30, 90, dias);
- V5) Ultrassom.

Amostras de 200 g de cinza de carvão foram tratadas com um volume fixo de 200 mL de soluções de NaOH (VETEC) em várias concentrações. As suspensões foram estocadas em frascos de polietileno de 500 mL por longos períodos de tempo a temperatura ambiente e agitado ocasionalmente. Em alguns casos banhos diários de ultrassom foram realizados durante cerca de 1 hora. Após o tempo de cura determinado, os sólidos foram separados em papel de filtro previamente pesados, lavados 4 vezes com 2 L de água destilada e secos a 60°C por 24 horas em estufa. A tabela I apresenta o detalhamento dos testes realizados.

2.2 Experimentos de adsorção de manganês

Volumes de 50mL de solução sintética de sulfato Mn(II) com a concentração de 100 mg/L foram colocadas em erlenmeyers contendo cerca de 5 g de cinza (modificada e não modificada). Estas misturas foram submetidas à agitação com a utilização de um agitador tipo Shaker (marca Ikalabor Technik modelo HS501 digital) durante o período de 3 horas. O pH das soluções foi ajustado em 7 com a utilização de soluções de H₂SO₄ 0,1 mol/L durante o

procedimento . Após o término do procedimento as misturas reacionais foram filtradas e as soluções finais foram levadas para análise em absorção atômica.

Tabela I – Detalhamento dos testes realizados

Teste	Massa de cinza (g)	Concentração de NaOH (mol/L)	Tempo (dias)
1	200	0.5	15
2	200	3	15
3	200	0.5	30
4	200	3	30
5	200	0.5	60
6	200	3	60
7	200	0.5	90
8	200	3	90
9	200	6	90
10	200	0.5	150
11	200	3	150
12	200	0.5	300
13	200	3	300
14	200	3	15 (com banhos de ultrasson diários por 60 min)
15	200	3	30 (com banhos de ultrasson diários por 60 min)
16	200	3	90 (com banhos de ultrasson diários por 60 min)

3. RESULTADOS

Os resultados analíticos mostraram que as adsorções de manganês variaram entre 27% (cinza pura) até próximo a 99% (ensaios 6, 8, 11 e 15). As curvas de influência das variáveis de processo dos produtos zeolíticos são mostrados nas figuras 1 a 4.

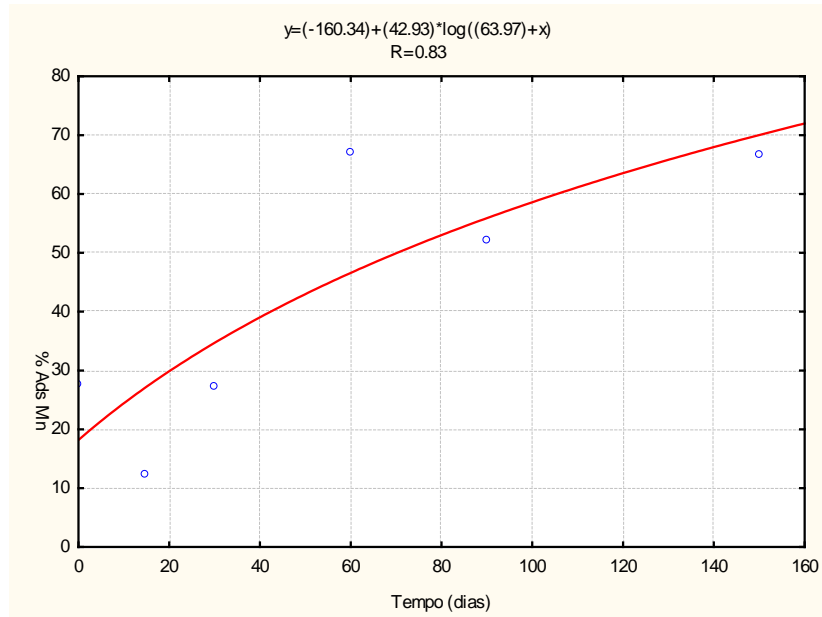


Figura 1 – Efeito do tempo na Adsorção de Mn. (Conc. NaOH = 0,5 M; Conc. Mn inicial = 102 ppm).

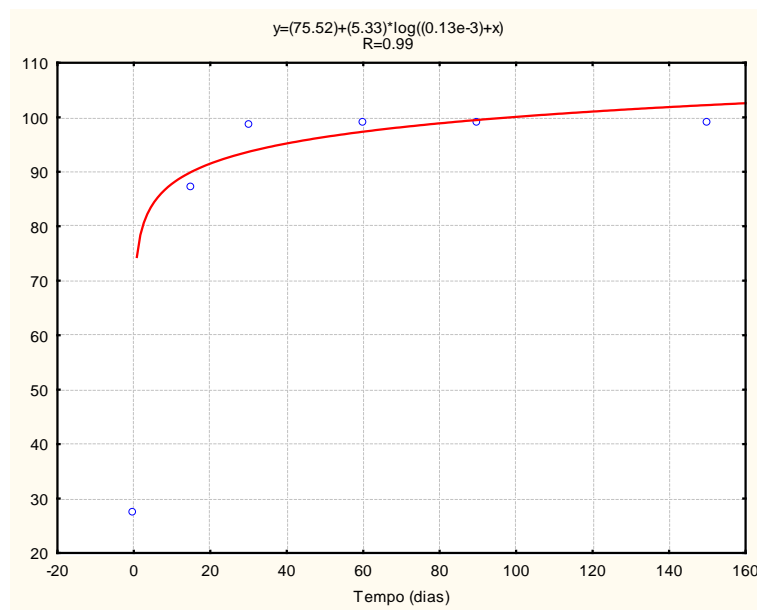


Figura 2 – Efeito do tempo na Adsorção de Mn. (Conc. NaOH = 3M; Conc. Mn inicial = 102 ppm).

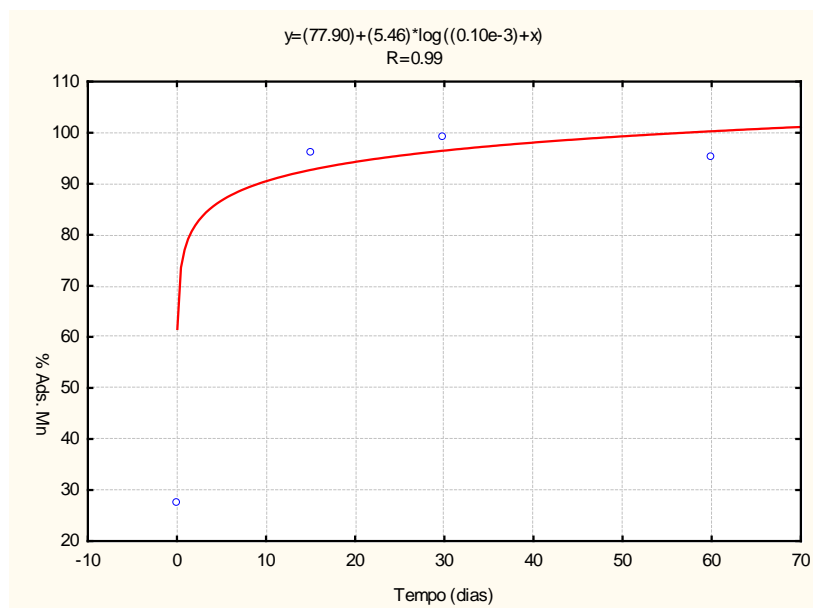


Figura 3 – Efeito do tempo na Adsorção de Mn. (Conc. NaOH = 3M; Conc. Mn inicial = 102 ppm com ultrassom).

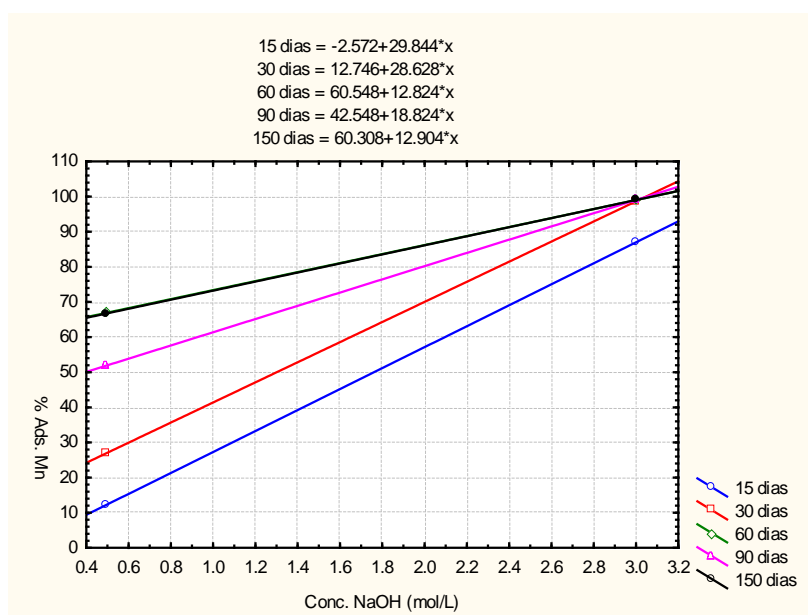


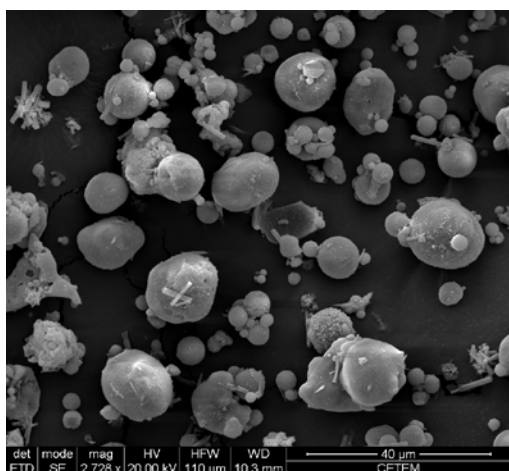
Figura 4 – Efeito da concentração de NaOH na % de sorção de Mn.

Os resultados mostram, a partir de análises de difração de raios X , que a aplicação de baixa temperatura (cerca de 25°C) nas concentrações e tempos testados, resultou na síntese de uma zeólita Na-X (tipo FAU com ICDD número 38-0237) a partir da dissolução das cinzas.

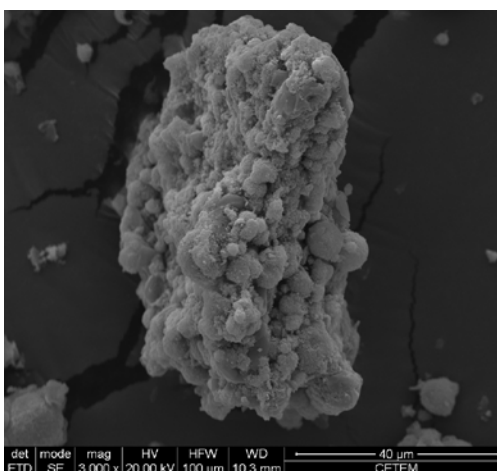
Pode-se verificar a formação dessa fase zeolítica na Figura 5f, microscopias referentes a amostra do ensaio 13. Uma pequena presença de philpsita também foi verificada em algumas amostras (Figura 5d). Esses resultados mostram que a adsorção de manganês é influenciada pelas variáveis de processo.

Um aumento do tempo de síntese bem como um aumento da concentração de NaOH para a produção de fases zeolíticas resultam num aumento da capacidade de adsorção de manganês.

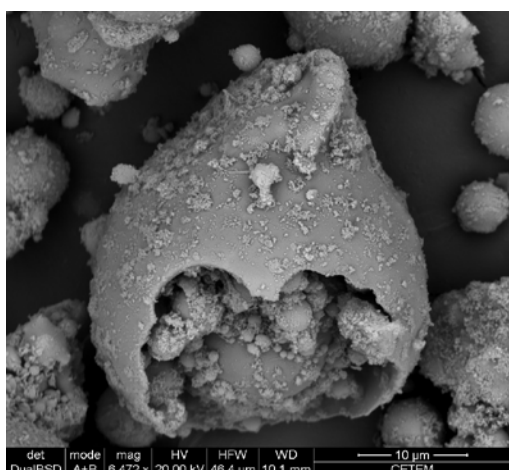
Os banhos de ultrassom não apresentaram influência significativa nos resultados de adsorção quando comparadas as amostras sem banho.



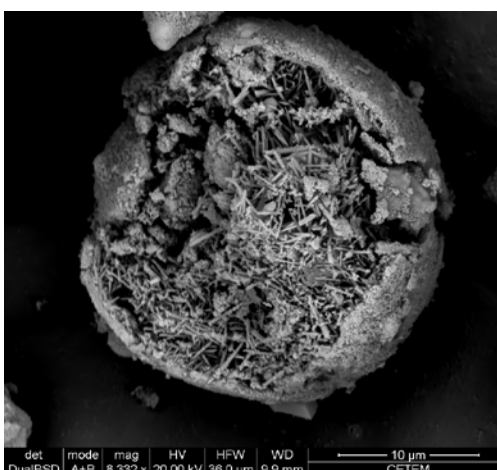
(a) Amostra de cinza pura



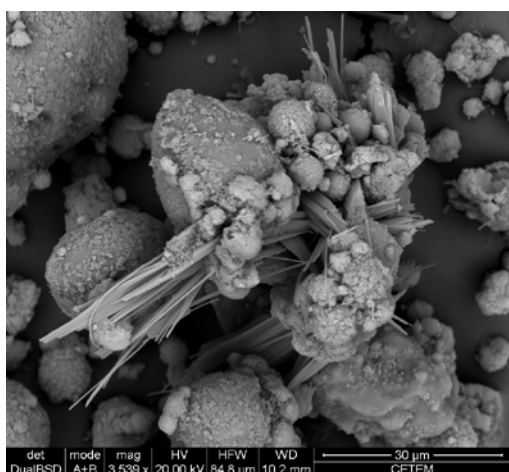
(b) Amostra ensaio 6



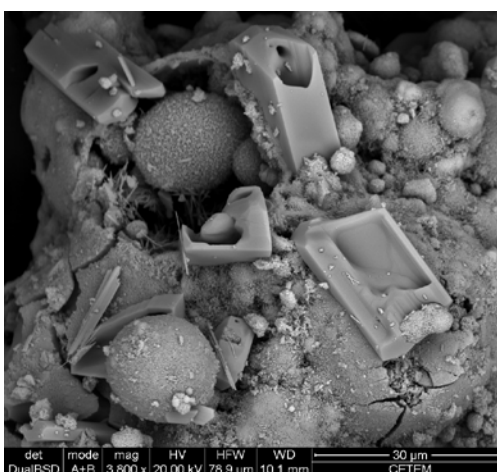
(c) Amostra ensaio 8



(d) Amostra ensaio 11



(e) Amostra ensaio 12



(f) Amostra ensaio 13

Figura 5 – Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de cinza e após tratamento.

4. CONCLUSÕES

Foi possível concluir com este trabalho preliminar que é possível produzir zeólitas por ataque químico com solução de NaOH a temperatura ambiente a partir de cinzas de carvão. A modificação química desse material permite um aumento substancial da capacidade de adsorção de Mn em meio sulfato. Um aumento do tempo de ataque alcalino bem como um aumento da concentração de NaOH favorecem um aumento dessa capacidade de adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Derkowski, A., Franus, W., Waniak-Nowicka, H., Czimerová, A., 2007, Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature, *International Journal of Mineral Processing*, 82, 57-68.
- Querol, X., Moreno, N., Umaná, J.C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., 2002, Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *International Journal of Coal Geology*, 50, 413-423.
- Nascimento, M., Soares, P.S.M., Souza, V.P., 2009, Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method, *Fuel*, 88, 1714-1719.
- Valtchev, V.P., Bozhilov, K.N., 2004. Transmission electron microscopy study of formation of FAU type zeolite at room temperature. *Journal of Physical Chemistry, B* 108, 15587-15598.
- DANA, J.D. 1981. *Manual de Mineralogia (Dana- Hurlbut)*. Sao Paulo, Livros Tecnicos e Cientificos Editora S.A., 642 p.
- Hallberg, K.B., and D.B. Johnson, Biological Manganese Removal from Acid Mine Drainage in Constructed Wetlands and Prototype Bioreactors, *Science of the Total Environment*, Vol. 338, p. 115-124.