



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DE FOSFATO EM ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

BONETTI B¹, PIRES MJR¹, HOMES B¹, HAMMERSCHMITT M¹, ESTEVAM S²,
AQUINO, T²

¹Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Laboratório de Química Analítica Ambiental, Escola de Ciências.

²Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina, Centro Tecnológico SATC.

Beatriz.bonetti@acad.pucrs.br

RESUMO – *O objetivo deste trabalho foi sintetizar zeólitas, a partir das cinzas de carvão, e avaliar suas capacidades de adsorção de fosfato com o intuito de produzir fertilizantes. Dois métodos de síntese, fusão e hidrotérmico integrado, foram avaliados produzindo zeólitas do tipo FAU, LTA e GIS. Testes preliminares de adsorção em batelada, indicaram que as zeólitas X (FAU) obtidas nos dois processos apresentaram rápida adsorção (equilíbrio 30 min) e o melhor desempenho (43-55 mgP/g zeólitas), valores em geral superiores aos reportados na literatura. Esses resultados sugerem que os adsorventes sintetizados são promissores ao desenvolvimento de fertilizantes fosfatados.*

1. INTRODUÇÃO

A combustão do carvão fóssil em termelétricas no Brasil resulta na geração de grande quantidade de cinzas (leves e pesadas), caracterizadas como um resíduo que, se não reaproveitados ou corretamente dispostos, podem causar impactos negativos à saúde e ao meio ambiente. Os altos teores de Si e Al nas cinzas, sob forma cristalina (quartzo e mulita) e principalmente amorfa, permitem o reuso/reciclagem desse resíduo na produção de adsorventes como as zeólitas, que podem ser obtidas por diferentes processos (Aquino, 2017; Hammerschmitt, 2018). A produção de fertilizantes a partir de zeólitas tem sido bastante explorada, entretanto a retenção de espécies aniônicas é complexa pela carga negativa do seu *framework*. Fertilizantes fosfatados estão entre os de maior demanda no país, o que justifica a busca de produtos mais eficientes, baratos e sustentáveis. Diante disso, o objetivo deste estudo foi testar a adsorção de fosfato em diferentes tipos de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, com o intuito de gerar materiais com potencial para a produção de fertilizante.

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese das zeólitas



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

As zeólitas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas por dois processos: a) fusão seguido de tratamento hidrotérmico (Aquino, 2017) e b) tratamento hidrotérmico integrado (Hammerschmitt, 2018). As cinzas leves e pesadas (esta última utilizada em um teste de síntese por fusão) foram coletadas no precipitador eletrostático da Usina Termoeletrica de Jorge Lacerda (Capivari de Baixo– SC). O processo de fusão (550°C, 1 h) das cinzas com NaOH é seguido de dissolução (adição sol. NaAlO₂, sob agitação, 16 h) em escala de bancada (reator 3 L), e tratamento hidrotérmico em estufa (24 h, 93°C). A 1ª etapa do processo hidrotérmico integrado (escala piloto reator 60 L) consiste na extração alcalina de Si e Al das cinzas onde o extrato é usado na segunda etapa da reação, e o sólido resultante gera um produto de menor qualidade (mistura de zeólitas com fases remanescentes das cinzas). Na 2ª etapa uma solução NaAlO₂ é adicionada ao extrato no reator sob leve agitação (10 rpm) e diferentes temperaturas e tempos de aquecimento em função da zeólita a ser sintetizada. Em ambos os processos os produtos são filtrados, lavados e secos (105°C). Os adsorventes foram caracterizados por DRX, FRX, MEV e BET.

2.2 Testes de adsorção

Para os testes de adsorção, foram preparadas soluções a partir de fosfato monobásico de potássio (KH₂PO₄) em concentração de 8.000 mg P/L (Hermassi, 2015). Os testes foram feitos em batelada (becker 250 mL) com as zeólitas (3,3 g) colocadas em contato com 200 mL da solução de KH₂PO₄ (S/L 16,7 g L⁻¹, 400 rpm, 23°C, pH natural). Alíquotas de 5 ml foram retidas em diferentes tempos (5 a 1440 min) sendo medidos pH, condutividade e concentração de fosfato, que foi determinada por cromatografia iônica.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização das zeólitas sintetizadas

A Tabela 1 apresenta os dados de caracterização das cinco zeólitas utilizadas neste trabalho. Pelos resultados de DRX a amostra X - Fusão foi identificada como zeólita FAU com composição Na₈₈(Al₈₈Si₁₀₄O₃₈₄)(H₂O)_{194,5}. A relação Si/Al 1,23 e as características morfológicas (MEV, não mostrado) sugerem uma zeólita tipo X. Foi identificada, em menor quantidade, uma segunda fase zeolítica (sodalita) devido provavelmente a agitação durante o processo de síntese e/ou variações na concentração de NaOH (Aquino, 2017). A composição química dos óxidos majoritários, SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O, corrobora com os dados de DRX, sendo que a presença de Fe e Ca (óxidos 2,85% e 1,11%, respectivamente), mesmo em menor proporção, podem ter influência na adsorção de P (Hermassi, 2015). Cabe ainda destacar a elevada área superficial (449 m²/g) dessa amostra, que sugere potencial como adsorvente (Goscianska, 2018).

As fases X e 4A foram identificadas como majoritárias nas amostras X-Hidro e 4A-Hidro em concordância com a razão Si/Al e com baixa presença de contaminantes (<0,1). Essas características são esperadas para a síntese integrada que utiliza a extração relativamente seletiva de Si e Al, quando comparada ao processo de fusão total das cinzas. A mistura de fases e a presença de maiores teores de Fe e Ca na amostra X/A-Hidro era esperada por ser um subproduto da síntese integrada. Na amostra NaP1-Fusão os níveis de Fe e Ca são similares aos da zeólita X-Fusão, apesar de ser produzida por cinzas pesadas, de baixa qualidade. A caracterização



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

detalhada dessas amostras pode ser vista em Hammerschmitt (2018) e Aquino (2017).

Tabela 1 – Principais características das zeólitas utilizadas no teste de adsorção

Amostra/ Método	DRX Princip. fases	Razão Si/Al (molar)	FRX (%m)			
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
X - Fusão	X*, Sodalita	1,2	35,6	24,1	3,0	1,1
X- Hidro.	X*, 4 A	1,2	32,4	24,0	0,1	0,1
4A - Hidro.	4A	1,1	29,5	22,6	0,1	0,1
X/A -Hidro.	X, 4 A	1,2	31,6	22,8	1,4	3,7
NaP1 - Fusão	Na-P1*	1,3	36,8	23,6	3,2	1,0

*Fases minerais majoritárias

3.2. Adsorção de fosfato nos diferentes materiais zeolíticos

A Figura 1 apresenta os perfis de adsorção do íon fosfato em função do tempo de contato para os cinco materiais zeolíticos testados. Pode-se observar que as zeólitas X-Fusão e X-Hidro apresentaram as máximas capacidades de adsorção, 56 e 47 mg P/g zeólita, respectivamente. Esses materiais apresentaram uma rápida adsorção nos primeiros 15 min de contato (70% da capacidade máxima), seguido de período mais longo (10 a 200 min) até atingir o equilíbrio de adsorção. Os adsorventes X/4A-Hidro e 4A-Hidro apresentaram comportamento intermediário com capacidades máximas de 32 e 27 mg P/g zeólita, e maiores tempos para atingir o equilíbrio (350 min). O pior desempenho foi observado para a zeólita NaP1-Fusão (5 mg P/g zeólita, tempo de equilíbrio 420 min). O aumento do tempo de contato em até 24 h não aumentou consideravelmente a adsorção do fosfato em nenhum dos adsorventes. Esse resultado indica que tempos mais curtos podem ser usados (máximo 6 h) para a determinação da capacidade máxima de adsorção, nessas condições.

Diversos parâmetros da zeólita (sítios ácido/básico, tamanho de poro, área superficial, etc.) e do meio (pH, T, concentração, etc) influenciam na adsorção do fosfato em zeólitas. Cabe destacar que vários estudos reportaram melhores adsorções em pH entre 6 e 8 (Xie, 2014; Hermassi, 2015). Nos testes realizados o pH apresentou variação (6,2 – 6,6), porém mantendo-se na gama considerada ideal para a adsorção sugerindo que as diferentes capacidades de adsorção observadas não devem estar associadas a variação do pH do meio. A área superficial do adsorvente tem papel importante nesse processo. Esse parâmetro foi determinado somente para as zeólitas X-Fusão e X-Hidro com áreas de 449 e 422 m²/g, respectivamente. As demais zeólitas sintetizadas devem apresentar áreas inferiores, considerando amostras similares já testadas e dados de literatura que apresentam grande variabilidade de adsorção para zeólitas do tipo NaP1 (6,0 a 57,3 mgP/g) e valor de 15,7 mgP/g para zeólita 4A, similar ao desse estudo (Goscianska, 2018; Hermassi, 2015). Os possíveis mecanismos envolvidos na adsorção e suas relações com as características de cada zeólita são complexos (HERMASSI, 2016). As zeólitas podem apresentar sítios básicos, devido aos átomos de oxigênio ligados ao Al, com os quais os ânions fosfatos podem interagir, além de serem retidos pelos cátions *extra-framework* (Ca) e poderem ainda sofrer interações com o Fe. Testes de caracterização nas zeólitas com P adsorvido estão em andamento visando detalhar essas interações de forma a melhor compreender seus mecanismos de adsorção (e dessorção).

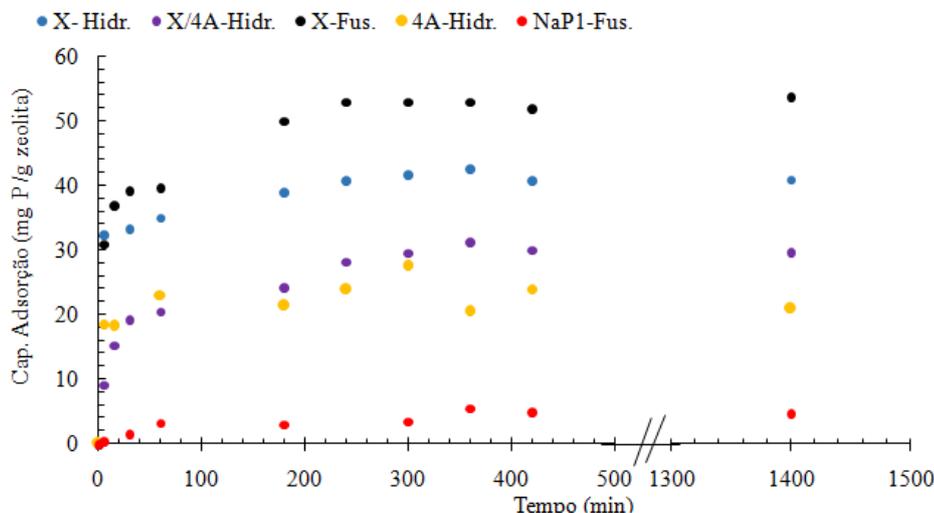


Figura 1 – Capacidade de adsorção de fosfato dos diferentes materiais zeolíticos.

4. CONCLUSÕES

Zeólitas tipo X, sintetizadas por métodos distintos a partir de cinzas volantes de carvão, apresentaram rápida adsorção de fosfato com elevadas capacidades, dentre as reportadas na literatura. A zeólita Na-P1 sintetizada por fusão de cinzas pesadas, apresentou o pior desempenho, enquanto as zeólitas tipo 4A e mistura X/4A (método hidrotérmico) apresentaram comportamento intermediário. Esses resultados sugerem significativo potencial de zeólitas tipo X, ainda não relatado na literatura. Fatores como área superficial, presença de cálcio e ferro, são indicativos para a variação da adsorção de P nas zeólitas estudadas. Trabalhos estão em andamento visando melhorar a capacidade de adsorção das zeólitas bem como da liberação controlada do P.

5. REFERÊNCIAS

- AQUINO, T. ESTEVAM S, CORRÊA G, MARQUES C, MELO A, MARCELLO R, PIRES M, HAMMERSCHMITT M, RIELLA H. Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral. V Cong. Bras. Carvão Mineral. 12 p. 2017.
- GOSCIANSKA J, KONIARZ M, FRANKOWSKI M, FRANUS M, PANEK R, FRANUS W. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. **J. colloid interface science**, v. 513, p. 72-81, 2018.
- HAMMERSCHMITT, M. E. Diss, PUCRS, 2018.
- HERMASSI M, VALDERRAMA C, MORENO N, FRENT O, QUEROL X, BATIS N, CORTINA J. Powdered Ca-activated zeolite for phosphate removal from treated wastewater. **J.Chem. Technol.and Biotechnol.**, 2016.
- XIE J, WANG Z, WU D, KONG H. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. **Fuel**, v. 116, p. 71-76, 2014.