



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



# **Síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão com tratamento hidrotérmico alcalino**

*Autor: Maicon André Pires Marques*

*Orientador: Nilson Romeu Marcilio*

*Coorientador: Luci Kelin de Menezes Quines*

*Porto Alegre, julho de 17*

## Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Carvão mineral para produção de energia e a geração de cinzas	4
2.2 Zeólitas	8
2.2.1 Estrutura	8
2.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas	9
2.2.3 Aplicações	11
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Cinza de carvão	14
3.2 Síntese de zeólitas	14
3.3 Caracterização da Cinza de Carvão e dos Produtos de Síntese	17
3.3.1 Composição Química	17
3.3.2 Morfologia	17
3.3.3 Composição mineralógica	18
3.3.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)	18
4 Resultados	19
4.1 Composição química	19
4.2 Morfologia e Composição Mineralógica	22
4.3 Capacidade de troca catiônica	28
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	29
6 Referências	30

## **Agradecimentos**

Ao meus pais, minha mãe Marcia e meu pai Eraldo. À toda minha família. Por todo a força que me deram, pela amizade, companheirismo e amor.

À minha namorada Graciane, a engenheira mais bonita da cidade, por todo amor, carinho, compreensão e por estar do meu lado sempre.

Aos meus orientadores, professor Nilson Romeu Marcilio e Luci Kelin de Menezes Quines, por toda a orientação, trabalho, dedicação e por acreditarem neste trabalho. E por todo o conhecimento que me proporcionaram.

A todos os meus professores, que de alguma forma tiveram influência neste trabalho. Do curso de Engenharia Química, do Colégio Dom João Becker, da ONGEP pré-vestibular, da Escola Ildo Meneguetti por ajudarem na minha formação como pessoa e por todo o conhecimento proporcionado.

## Resumo

No processo de combustão do carvão para produção de energia em termoelétricas ocorre a geração de uma grande quantidade de resíduo sólido, as cinzas, que quando descartadas de maneira incorreta representam um elevado impacto ambiental. Esse resíduo, de acordo com sua composição, pode ser utilizado na produção de zeólitas, que são aluminossilicatos porosos com propriedades importantes como adsorção, troca catiônica e catálise. Nesse sentido, destaca-se a síntese de zeólitas a partir da cinza de carvão como alternativa promissora de aproveitamento deste resíduo. O objetivo geral desse trabalho foi estudar as condições de síntese de zeólitas, a partir da cinza gerada durante a combustão do carvão, com tratamento hidrotérmico alcalino utilizando no processo hidróxido de potássio comercial e água do serviço de abastecimento público, visando tornar o processo mais viável industrialmente. Para isso foram utilizadas cinzas leves de carvão da Mina do leão/RS. Foram sintetizados oito materiais zeolíticos, variando as condições de reação hidrotérmica: temperaturas de 100°C e 150°C, tempo de reação de 24 e 72 horas e concentração de KOH de 3mol/L e 5 mol/L. Pelas análises realizadas de fluorescência, determinou-se que os componentes majoritários das cinzas do carvão são os óxidos de silício e alumínio, aproximadamente 81% em massa, justificando o uso como precursor das zeólitas. As zeólitas obtidas, nas diversas condições, apresentaram composições muito semelhantes, alcançando a melhor composição em termos de Si e Al, na condição de 150°C, 72 horas e 5 mol/L de KOH, com teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 46% e 16%, respectivamente, pois em todas as outras condições não ocorreu a degradação do quartzo, fase presente na cinza. Verificou-se também um aumento de K<sup>+</sup>, cátion de compensação na troca de cátions, em relação à cinza, com teores de K<sub>2</sub>O na faixa de 14 a 21%. Através da difração no raio-X, verificou-se como fase cristalina principal na cinza, o quartzo, além de hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), anidrita (CaSO<sub>4</sub>), ortoclase (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) e calcita (CaCO<sub>3</sub>). Observou-se a formação de merlinoíta em todas os materiais sintetizados.

---

Os valores da capacidade de troca catiônica encontrados foram de 0,6 meq de  $\text{NH}_4^+$ /g para a cinza e de 1,74 a 2,69 meq de  $\text{NH}_4^+$ /g para as zeólitas. Os valores encontrados estão de acordo com o encontrado na literatura. Considerando as condições de reação propostas nesse trabalho, as zeólitas obtidas podem ser consideradas satisfatórias, em relação a composição e a capacidade de troca catiônica.

## Lista de Figuras

Figura 1-Esquema de produção de energia a partir do carvão mineral. ....	6
Figura 2- Estrutura idealizada da rede tetraédrica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ com um Al substituindo Si no $[\text{AlO}_4]^{5-}$ cedendo a carga negativa e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de troca catiônica. ....	8
Figura 3– Adaptado de Murayama(2002)- Mecanismo de reação proposto para síntese de zeólita a partir da cinza do carvão. ....	9
Figura 4 – Fluxograma com as etapas do processo de síntese e caracterização das zeólitas .....	13
Figura 5. Cinzas leves geradas da combustão do carvão utilizadas no presente estudo.....	14
Figura 6. Etapas envolvidas no processo de síntese de zeólitas, a partir da cinza de carvão, com tratamento hidrotérmico alcalino.....	15
Figura 7. Reator de aço-inox, com cápsula de porcelana interna, utilizado neste estudo para reação de síntese zeolítica. ....	15
Figura 8 – Difratoograma de raios-X (DRX) e imagem de MEV da cinza de carvão. ....	22
Figura 9: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol/L.....	23
Figuras 10: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol/L.....	24
Figuras 11: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol/L.....	24
Figura 12: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol/L.....	25
Figura 13: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol/L.....	25
Figura 14: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol/L.....	26

---

Figura 15: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol/L..... 26

Figuras 16: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol/L..... 27

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Condições dos ensaios de síntese de zeólitas com variação da concentração molar da solução de KOH em água, do tempo e da temperatura de reação..... 16

Tabela 2- Composição química (% em massa) das cinzas e das zeólitas determinadas por FRX..... 20

Tabela 3-Valores de capacidade de troca catiônica dos íons  $\text{NH}_4^+$  apresentadas pelas cinzas e pelas zeólitas sintetizadas..... 28



## Lista de Símbolos

CTC- capacidade de troca catiônica

$C_i$  - Concentração inicial

$C_f$ - Concentração final

$V$  - Volume da solução

$m$  - Massa de material sólido

$MM$  - Massa molar

## 1 Introdução

A oferta interna de energia gerada no Brasil em 2016, a partir de fontes não renováveis (petróleo e derivados, gás natural, carvão mineral, urânio, entre outros), foi de 162,9 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo). O carvão mineral e seus derivados participaram diretamente desses números com 15,9 milhões de tep. (RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, 2017).

No processo de queima do carvão mineral nas usinas termelétricas estima-se a geração de aproximadamente 4 milhões de toneladas de cinzas por ano (FUNGARO; BRUNO, 2009), sendo este resíduo sólido um dos mais significativos em termos de volume gerado no Brasil. Os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os maiores geradores de cinzas derivadas da combustão de carvão fóssil no país, isto porque é nessa região que se concentram as maiores reservas de carvão mineral (LIMA; SOUZA, 2014; VIANA *et al.*, 2015).

Grande parte das cinzas, geradas na combustão do carvão em usinas termelétricas, são dispostas em lagoas de estabilização e aterros, o que acarreta em elevado impacto ambiental devido à contaminação das águas superficiais e subterrâneas e do solo pela lixiviação dos elementos tóxicos deste coproduto (LORGOUILLOUX *et al.*, 2009). Em resposta à preocupação crescente com ambiente, o desenvolvimento de novas aplicações para esse resíduo torna-se necessário, visando minimizar os impactos negativos desse material quando descartado no solo (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012).

As cinzas de carvão mineral geradas em usinas termelétricas são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível a conversão em material zeolítico a partir da dissolução das fases compostas por Si e Al com tratamento hidrotérmico alcalino, principalmente soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), em diferentes condições de concentração da solução alcalina, temperatura, pressão e tempo de reação (QUEROL *et al.*, 1997; FERRET, 2004; MURAYAMA *et al.*, 2002; BRAGA; MORGAN, 2007).

As Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos de íons de compensação, metais alcalinos e alcalino terrosos (Na, K, Mg e Ca), e água (LUZ, 1994; FERRET, 2004). As zeólitas possuem estrutura composta por canais e cavidades que formam microporos (< 2nm de diâmetro), este tipo de estrutura confere uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa, apresentando propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise (QUEROL *et al.*, 1997).

O estudo destes materiais desperta cada vez maior interesse devido à suas propriedades intrínsecas (estabilidade térmica, acidez, entre outras), e também à vasta possibilidade de aplicações como catalisadores para reação de transesterificação de glicerol (ALGOUFI; HAMEED, 2014), adsorvente Hg de corrente gasosa (WDOWIN *et al.*, 2014), descontaminante de drenagem ácida de minas (CARDOSO *et al.*, 2015), adsorvente e trocador iônico de íons amônio e íons fosfato (JI *et al.*, 2015), adsorvente do corante violeta cristal em soluções aquosas (ZEN, 2016), suporte para liberação lenta de potássio no cultivo de plantas (FERRET, 2004; FLORES, 2016), aditivo em filme polimérico para liberação lenta de antimicrobiano para alimentos e para tratamento de queimadura na pele (RHIM *et al.*, 2006; EGGER *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2011; BESSA *et al.*, 2015; BEREKAA, 2015; YASSUE-CORDEIRO *et al.*, 2015), entre outras.

O potencial de aplicação de cinzas para a síntese de zeólitas pode representar uma pequena fração do montante de cinzas geradas em termelétricas, no entanto os produtos finais obtidos podem alcançar um maior valor agregado quando comparados com produtos usados na construção civil (FUNGARO; BRUNO, 2009).

Por essas razões, procurando uma maneira de minimizar os impactos ambientais referentes à disposição de cinzas no meio ambiente, se busca: após a síntese zeolítica, obter uma elevada conversão de cinza em produto (zeólitas), com características atrativas para ser aplicado como adsorvente em diversas áreas. As condições de síntese, tais como amostra de cinzas de

carvão, tipo e concentração do meio reacional, pressão, temperatura, tempo de reação e a relação volume de solução alcalina/massa de cinzas, influenciam a síntese de zeólitas de cinzas de carvão e resultam em produtos com uma ou mais fases cristalinas (FERRET, 2004; MIGNONI, 2012; BEHIN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015). Assim, é extremamente importante quantificar as diversas fases cristalinas presentes no material sintetizado a fim de otimizar as condições do método de síntese.

Desta maneira, este trabalho visa contribuir com o meio ambiente através da possibilidade de redução do descarte de cinzas a partir da obtenção de um produto com maior valor agregado e com elevada gama de aplicações, zeólitas.

### **Objetivos**

O objetivo geral desse trabalho foi estudar as condições de síntese de zeólitas, a partir da cinza gerada durante a combustão do carvão, utilizando tratamento hidrotérmico alcalino com hidróxido de potássio comercial e água do serviço de abastecimento público, visando tornar o processo mais viável industrialmente.

Os objetivos específicos foram:

- estudar a influência das variáveis do processo hidrotérmico alcalino, concentração da solução de KOH, temperatura e tempo, na conversão da cinza gerada durante a combustão do carvão em material zeolítico;
- caracterizar física e quimicamente a cinza do leito fluidizado da Mina do Leão e os materiais sintetizados, em cada condição estudada, a fim de identificar as fases zeolíticas formadas;
- determinar a partir da caracterização dos materiais sintetizados as melhores condições de síntese zeolítica.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Carvão mineral para produção de energia e a geração de cinzas

Usinas termoelétricas são unidades de geração de energia elétrica a partir da combustão de produtos como carvão natural, óleo combustível, madeira e gás natural. Em geral, a queima desses combustíveis libera resíduos poluentes na atmosfera, causando diversos impactos ambientais (EPE, 2014; RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, 2015).

O carvão é a principal fonte de energia do mundo, correspondendo a 40 % da produção mundial de eletricidade (WORLD ENERGY COUNCIL, 2013). Projeções indicam que esse percentual aumente para 44 % nos próximos 30 anos (ANEEL, 2016; BUKHARI *et al.*, 2015). De acordo com o aumento das necessidades energéticas mundiais, o consumo de carvão mineral para produção de eletricidade tem crescido de forma acelerada nos últimos anos.

A abundância das reservas e o desenvolvimento de tecnologias limpas e combustão eficiente, conjugados à necessidade de expansão dos sistemas elétricos e restrições ao uso de outras fontes, indicam que o carvão mineral continuará sendo, por muitas décadas, uma das principais fontes de geração de energia elétrica no Brasil (ANEEL, 2016).

No Brasil, as reservas de carvão mineral estão estimadas em 11,1 bilhões de toneladas e são suficientes para produzir energia por mais 500 anos, considerando a taxa atual de consumo (Izidoro *et al.*, 2012).

As termoelétricas brasileiras que utilizam carvão mineral para combustão estão localizadas nas proximidades de jazidas carboníferas, no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. No Rio Grande do Sul e em Santa Catarina estão situadas as maiores jazidas de carvão, com volume de produção de 89,25% e 10,41%, respectivamente (IZIDORO *et al.*, 2012; ANEEL, 2016). O carvão brasileiro é considerado de baixa qualidade, devido

---

à alta quantidade de cinzas e baixa quantidade de carbono (WOLRD ENERGY COUNCIL, 2013).

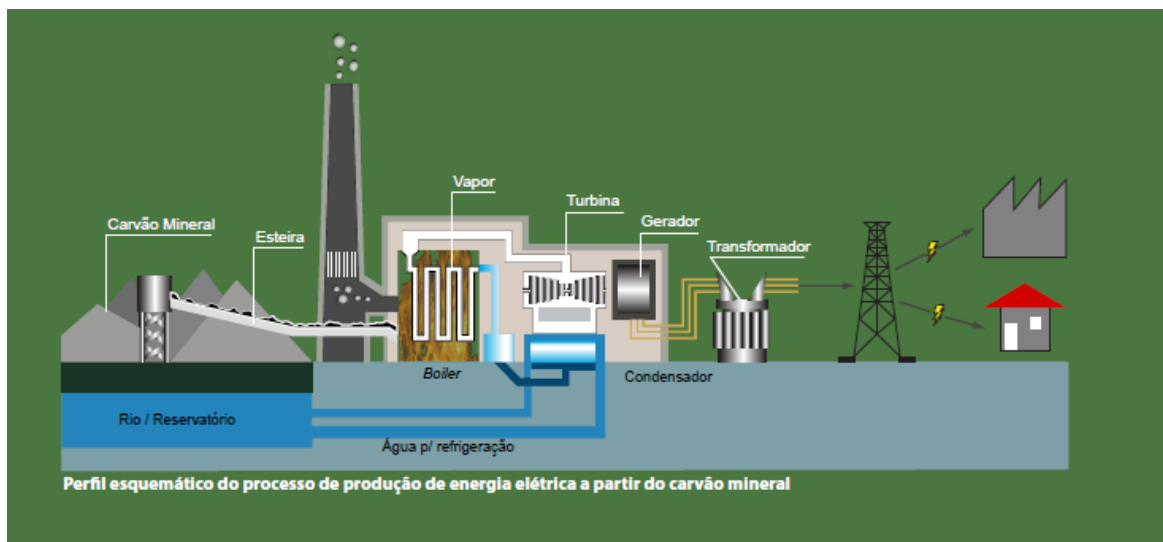
O carvão mineral é formado pela decomposição da matéria orgânica, durante milhões de anos, sob determinadas condições de pressão e temperatura. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros materiais rochosos, como arenito, siltito, folhetos e diamictitos, e minerais como a pirita (ANEEL, 2016).

O carvão mineral é subdividido, de acordo com o grau de impurezas e o poder calorífico, sendo classificado como de baixa qualidade (linhito e sub-betuminoso) e alta qualidade (hulha, subdividida em betuminoso e antracito) (ANEEL, 2016).

As reservas brasileiras são do tipo linhito e sub-betuminoso. Trata-se de um minério pobre do ponto de vista energético e com elevado teor de impurezas, o que não permite o seu beneficiamento e transporte, sendo sua utilização feita diretamente na boca da mina (ANEEL, 2016).

Após a extração do solo, o carvão é fragmentado e armazenado em silos, até sua utilização nas usinas. Nestas é transformado em pó, o que permite melhor aproveitamento térmico durante a queima nas fornalhas das caldeiras. A fonte de calor oriunda da queima do carvão é responsável pelo aquecimento dos tubos da fornalha, transformando a água em vapor a alta pressão. Conseqüentemente, a energia térmica do vapor é convertida em energia mecânica, que movimenta a turbina do gerador de energia elétrica (ANEEL, 2016). A Figura 1 apresenta as etapas de produção de energia a partir da combustão de carvão mineral.

Figura 1-Esquema de produção de energia a partir do carvão mineral. (ANEEL, 2016)



Após a queima do carvão, as usinas termoeletricas geram uma grande quantidade de resíduos inorgânicos: cinzas voláteis, cinzas pesadas, escórias e gases de combustão, que tem baixo valor para utilização e apresentam graves problemas ambientais relacionados à sua disposição inadequada (Izidoro *et al.*, 2012).

Segundo Martins (2001), os produtos da queima do carvão são classificados em:

- Escórias-originadas durante a combustão do carvão granulado em grelhas móveis. São geralmente retiradas pelo fundo da fornalha, após serem apagadas em água. Apresentam granulometria grosseira e blocos sinterizados, contendo teores significativos de carbono (5 a 20%) material orgânico que não entrou em combustão;
- Cinzas de fundo (bottom ash) são as cinzas mais pesadas e de granulometria média, que caem para o fundo das fornalhas de queima de carvão pulverizado ou de leito fluidizado, podendo ser retiradas secas ou através de um fluxo de água. Geralmente contém teores de carbono/ material orgânico não queimado de 1 a 5%;

- Cinzas volantes (fly ash) -são as cinzas mais leves constituídas de partículas muito finas, todas abaixo de 0,15 mm e com altos teores de frações menores que 0,5 mm. Este é o resíduo da combustão do carvão que entra no fluxo do gás da chaminé, podendo ser coletado nos precipitadores eletrostáticos ou em filtros mecânicos, ou ainda, serem exaladas pra a atmosfera exterior.

As cinzas de carvão consistem de uma mistura complexa de fases cristalinas e amorfas, compostas basicamente de sílica e alumina e por óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , entre outros (Cardoso *et al.*, 2015).

A produção anual de cinzas de carvão no Brasil é de aproximadamente  $4,0 \times 10^6$  por ano (IZIDORO *et al.*, 2012). Apenas 30 % desse total são comercializadas para a produção de materiais de construção civil como aditivos em cimentos, fabricação de cerâmicas, tijolos, refratários, entre outros (INADA *et al.*, 2005). Porém, o consumo do carvão brasileiro gera grande quantidade de cinzas e esse seguimento industrial não é capaz de absorver tamanha quantia devido ao custo/benefício, pois para a indústria não compensa o elevado custo do transporte desse resíduo para a fabricação de um produto de baixo valor agregado. Na grande maioria, as cinzas são dispostas em zonas urbanas e/ ou rurais, sem adequado controle ambiental, o que causa contaminação do solo e de águas superficiais e subterrâneas (FERRET; FERNANDES,1999; ROCHA *et al.*, 2012; RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA, 2015).

A disposição das cinzas no meio ambiente apresenta um sério risco ecológico devido à infiltração de elementos tóxicos acumulados no solo, ao baixo nível de nutrientes e alteração no valor de pH. O fato da geração de grandes quantidades de cinzas durante a combustão do carvão no mundo determina a importância extraordinária do desenvolvimento de decisões tecnológicas confiáveis e estratégias para aplicação desse resíduo. Por esta razão, também é importante a economia de matéria-prima e a proteção ao meio ambiente para desenvolvimento econômico sustentável(Boycheva *et al.*, 2014).

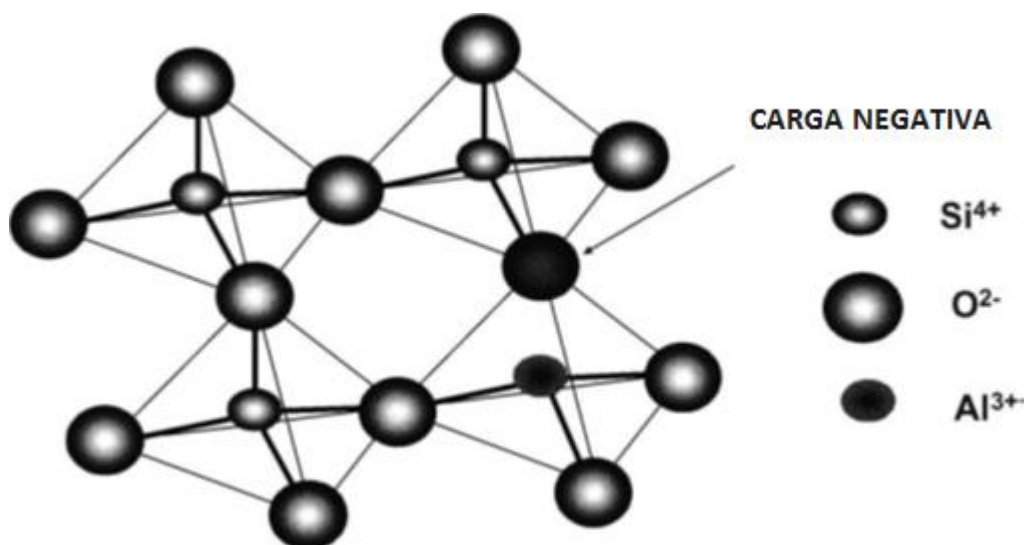


## 2.2 Zeólitas

### 2.2.1 Estrutura

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com elementos dos grupos I ou II da tabela periódica, que atribuem a esses materiais uma rica capacidade de troca iônica. Sua estrutura é composta de uma estrutura tetraédrica de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ligados entre si compartilhando seus oxigênios (AUERBACH *et al.*, 2003). Esses tetraedros compõem uma rede tridimensional com muitos espaços vazios, nas quais se encontram moléculas de água, íons de compensação ou outros adsorvatos, o que confere à zeólita uma estrutura microporosa com uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa, apresentando propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise (Denise Alves e Mariza, 2009). A substituição do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  no tetraedro aumenta uma carga negativa na estrutura, o que eleva a capacidade de troca catiônica, quando é possível o acesso dos cátions, conforme pode ser observado na Figura 2 (QUEROL *et al.*, 2002).

Figura 2- Estrutura idealizada da rede tetraédrica  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  com um Al substituindo Si no  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  cedendo a carga negativa e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de troca catiônica.

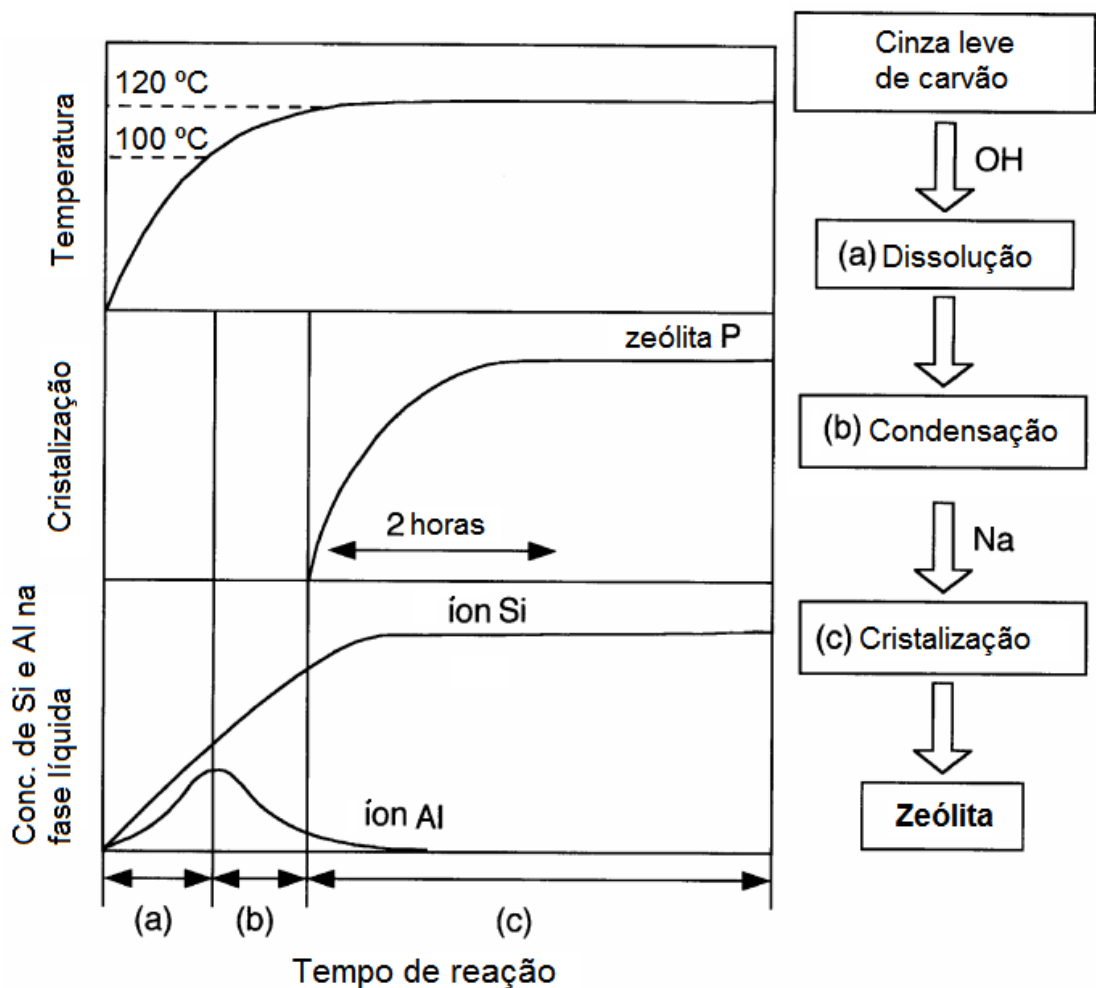


### 2.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas

Zeólitas podem ser obtidas das cinzas de carvão via síntese hidrotérmica. Esse método está baseado na solubilidade de aluminossilicatos em meio alcalino, como soluções de hidróxido de sódio ou potássio ou suas misturas com carbonato. Diversas zeólitas são obtidas de uma mesma composição de cinza variando as condições de síntese, como temperatura, pressão, concentração do reagente alcalino, tempo de reação e da razão solução/cinzas (IZIDORO *et al.*, 2012; BOYCHEVA *et al.*, 2014).

Segundo Murayama e colaboradores(2002), a reação de zeolitização ocorre em três etapas: dissolução, condensação e cristalização, conforme ilustra a figura 3.

Figura 3– Adaptado de Murayama(2002) - Mecanismo de reação proposto para síntese de zeólita a partir da cinza do carvão.



A dissolução ocorre na faixa de 20 °C-120 °C como primeira etapa da reação e então a superfície da partícula deixa de ser esférica e passa a apresentar irregularidades. A taxa de dissolução é dependente da concentração de OH<sup>-</sup> na solução alcalina, podendo-se melhorar a taxa de dissolução drasticamente adicionando uma leve quantidade de OH<sup>-</sup>. A quantidade de OH<sup>-</sup> necessária para promover o aumento da taxa de dissolução é menor que 2 eq/dm<sup>3</sup> de cinza.

Como próxima etapa, a condensação ou reação de gelatinização dos íons silicatos e aluminatos inicia a aproximadamente 100°C, e então a concentração de Al<sup>+3</sup> dissolvido na solução alcalina diminui pela formação do gel. Conforme a reação de condensação prossegue, o gel aluminossilicato rapidamente se deposita na superfície da partícula como um grande floco. Então o gel aluminossilicato inicia a transformação em cristal zeolítico. A cristalização da zeólita ocorre antes que a temperatura de reação atinja 120 °C.

Na etapa de cristalização da zeólita, o cristal zeolítico é formado durante 2 horas após a temperatura de reação alcançar os 120 °C. Após o progresso da gelatinização e da cristalização, a superfície da cinza é coberta com aluminossilicato, e a concentração de Al<sup>+3</sup> na solução alcalina decresce. Como resultado, a cristalização da zeólita inicia vagarosamente após total dissolução do íon aluminato, que é consumido para a formação do aluminossilicato. Na etapa de cristalização a concentração de Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> domina a velocidade da reação.

Na maioria dos estudos, a ativação das cinzas volantes é realizada em tubos de digestão ou autoclaves, variando o agente de ativação (principalmente NaOH ou KOH), temperatura (100 °C e 200 °C), tempo de conversão (3-48 h), concentração da solução (0,5;1,0;2,0;3,0 e 5,0 M), pressão (a pressão de vapor a temperatura selecionada) e razão solução/amostra (1-20 ml g<sup>-1</sup>).

Estudos demonstraram que soluções de NaOH tem uma eficiência de conversão maior que soluções de KOH a mesma temperatura. Para cada cinza específica o tempo de reação precisa ser alcançado, pois o rendimento da síntese é inversamente proporcional a quantidade de conteúdo vítreo aluminossilicato da cinza volante. A eficiência das conversão também depende da quantidade da fase não-reativa (principalmente hematita, magnetita, limão) e da resistência da fase aluminossilicato, como mulita e quartzo, e da distribuição granulométrica. Contudo, para altas quantidades de conteúdo vítreo aluminossilicato, tempos de ativação menores são requeridos e baixas razões solução/cinza são requeridas para um alto rendimento da síntese da zeólita (Querol et al., 2002).

Um alto rendimento é obtido, num período de 12-24 horas, usando uma alta razão solução/cinzas voláteis (10-20 ml g<sup>-1</sup>) devido a dissolução da mulita, quartzo e da matriz vítrea. Entretanto o processo apresenta algumas desvantagens como o consumo excessivo de água e maiores tempo de ativação. O uso de razões solução/cinzas voláteis (2 ml g<sup>-1</sup>) diminui o consumo de água, leva a uma redução drástica no tempo de ativação, porém não ocorre a dissolução total do quartzo e da mulita.

### 2.2.3 Aplicações

A capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. A estrutura microporosa é responsável pela seletividade de forma (FERRET, 2004).

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está relacionada com a relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, que 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 seus cátions com cátions de soluções líquidas em que estejam submersas (LUZ, 1995).

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al nas suas estruturas cristalinas com a consequente formação de sítios ácidos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas (FERRET, 2004). Como resultado desta estrutura, estes materiais são usados num vasto campo de aplicações industriais, como adsorventes para remoção de íons em efluentes líquidos e gasosos, remoção de mercúrio de gases de combustão e também captura de CO<sub>2</sub>. O uso das zeólitas sintetizadas das cinzas é interessante, pois permite que um resíduo indesejável seja convertido em um produto com maior valor agregado (CARDOSO *et al.*, 2015).

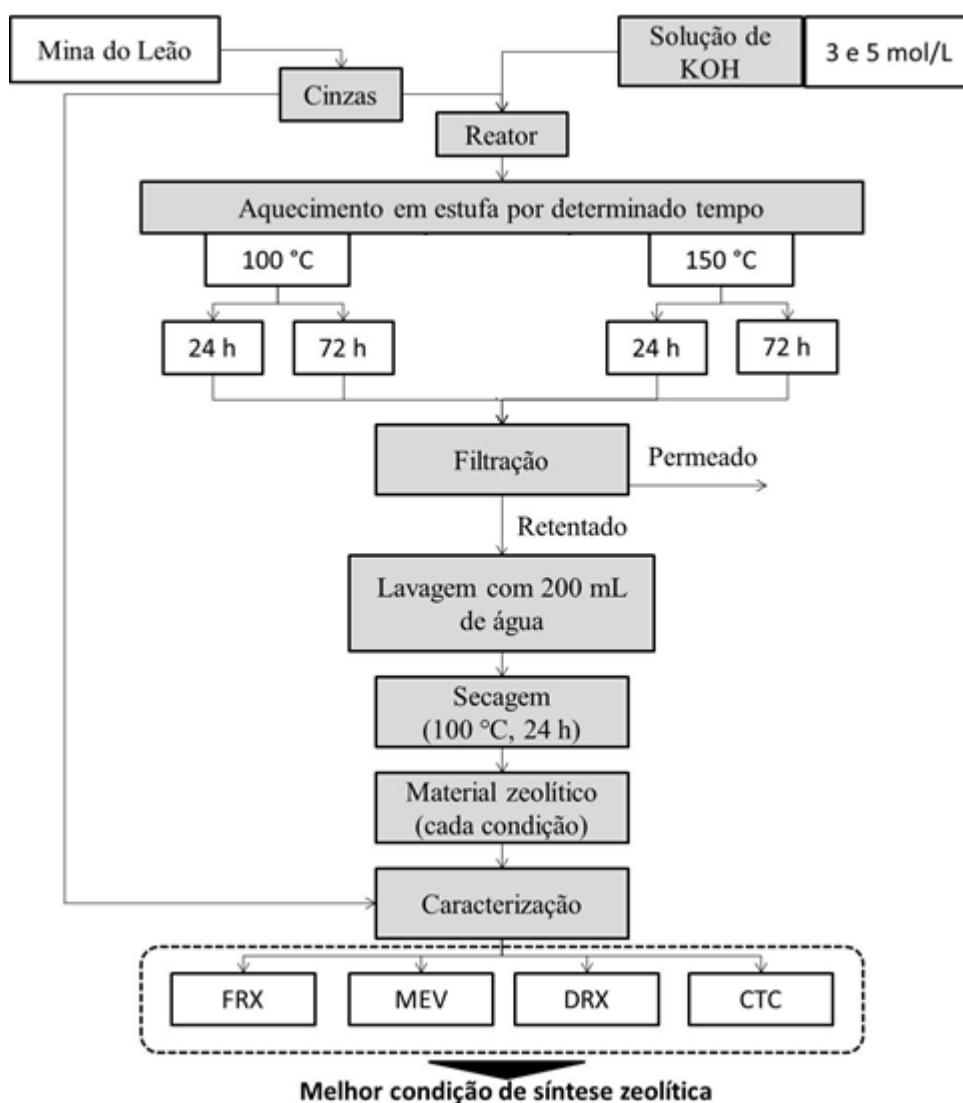
Com base nas características químicas, mineralógicas e morfológicas das zeólitas, muitos autores sintetizaram esse material a partir de cinzas de carvão pelo método de ativação hidrotérmica para aplicação em diferentes áreas. Assim, nas últimas décadas foram desenvolvidos estudos de síntese de zeólitas para diversas aplicações como (QUEROL *et al.*, 2002; FERRET, 2004; FUNGARO *et al.* 2013; LI *et al.* 2014; KESHAVARZI *et al.*, 2015; YASSUE-CORDEIRO *et al.*, 2015; ZEN, 2016; FLORES, 2016):

- extração de metais de interesse, como Al, Si, Fe, Ge, V, Ni;
- estabilização de solos em área de mineração;
- adsorventes para gases de combustão;
- adsorvente de corantes;
- materiais anti-incêndio;
- aditivos para neutralização de resíduos industriais e de tratamento de efluentes;
- Imobilização de metais pesados em solos contaminados;
- condicionamento de solos;
- liberação lenta de fertilizante para cultivo de plantas;
- aplicação em materiais cerâmicos;
- síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica;
- aplicação em filmes para liberação lenta de antimicrobiano;

### 3 Materiais e Métodos

Neste item será apresentada a metodologia utilizada para realização deste trabalho. Para um maior detalhamento, a Figura 4 apresenta o fluxograma com todas as etapas do processo de síntese de zeólita e da caracterização realizada para atingir os objetivos propostos no presente estudo. Os itens a seguir detalham cada uma destas etapas.

Figura 4 – Fluxograma com as etapas do processo de síntese e caracterização das zeólitas



### 3.1 Cinza de carvão

Para a síntese das zeólitas foi utilizada cinza leve de carvão, conforme se pode observar na Figura 5, proveniente da Mina do Leão (Companhia Rio-grandense de Mineração - CRM, RS). As cinzas foram coletadas, em um único lote, diretamente do combustor piloto de leito fluidizado e acondicionadas em embalagens plásticas, sem tratamento prévio.

Figura 5. Cinzas leves geradas da combustão do carvão utilizadas no presente estudo.

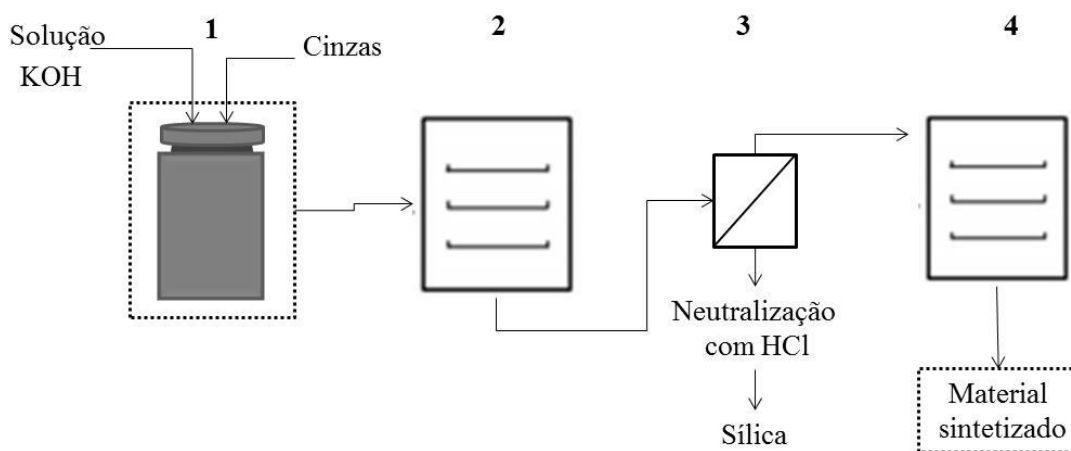


### 3.2 Síntese de zeólitas

Os ensaios de síntese de zeólitas foram realizados conforme o método de tratamento hidrotérmico alcalino clássico (QUEROL, 1997; FERRET, 2004). O qual se baseia na adição de um determinado volume de solução alcalina a uma massa de cinzas. Posteriormente, a suspensão de cinzas/solução alcalina (m/v) é submetida a aquecimento por um determinado tempo de reação.

A síntese de zeólitas, a partir das cinzas da combustão do carvão, foi realizada de acordo com o fluxograma da Figura 6.

Figura 6. Etapas envolvidas no processo de síntese de zeólitas, a partir da cinza de carvão, com tratamento hidrotérmico alcalino.



**1** – Reator com a suspensão composta por cinzas e solução alcalina; **2** – Aquecimento em estufa (determinada Temperatura e tempo de reação); **3** – Filtração a vácuo para separação do material zeolítico (retentado) do permeado; **4** – Secagem do material zeolítico a 100 °C por 24 h.

Para estes ensaios utilizou-se como base hidróxido de potássio (KOH) classe industrial (pureza  $\geq 90$  %) da marca HR, água do abastecimento público de Porto Alegre para o preparo da solução alcalina, e reatores cilíndricos de aço-inox com cápsula interna de teflon com volume de 150 ml (Figura 7) como recipiente para as reações hidrotérmicas.

Figura 7. Reator de aço-inox, com cápsula de teflon interna, utilizado neste estudo para reação de síntese zeolítica.





Inicialmente, misturou-se hidróxido de potássio em 100 ml de água (concentração molar indicada na Tabela 1) e, após completa dissolução, adicionou-se uma massa de 50 g de cinzas (relação cinzas/solução 0,5 g. mL<sup>-1</sup>) diretamente no reator cilíndrico de aço-inox (etapa 1 da Figura 5). A concentração molar da solução de hidróxido de potássio foi uma das variáveis testadas neste estudo. Em seguida, o reator contendo a suspensão, composta pela solução alcalina e cinzas, foi disposto em estufa (DeLeo A4SED) a determinada temperatura (100°C/150°C) por um período de tempo (24h ou 72h), para que ocorresse a reação de síntese (etapa 2 da Figura 5).

Foram realizados 8 ensaios de síntese de zeólitas, com variação na concentração molar da solução de hidróxido de potássio, no tempo e na temperatura de reação, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Condições dos ensaios de síntese de zeólitas com variação da concentração molar da solução de KOH em água, do tempo e da temperatura de reação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração de KOH (M)
1	100	24	3
2			5
3		72	3
4			5
5	150	24	3
6			5
7		72	3
8			5

Após o tempo de reação sob aquecimento, os reatores foram resfriados em água com gelo e a suspensão foi submetida à filtração sob

vácuo (etapa 3 da Figura 3) em aparato composto por kitassato, funil de porcelana, filtro de papel qualitativo Qualy® (poro de 14 µm e diâmetro de 12,5 cm) e bomba a vácuo Primatec.

Os sólidos retidos no filtro foram lavados com 200 ml de água e dispostos em estufa a 100 °C durante 24 h, para secagem do material zeolítico. A solução permeada foi neutralizada com solução de ácido clorídrico (30 %) para a precipitação da sílica, conforme o método proposto por FERRET (2013).

### **3.3 Caracterização da Cinza de Carvão e dos Produtos de Síntese**

As amostras de cinzas e de materiais sintetizados neste estudo foram submetidas a análises de caracterização física, química e mineralógica.

#### *3.3.1 Composição Química*

A análise química elementar da cinza de carvão e das zeólitas sintetizadas foram determinadas em um espectrômetro de raio X (Shimadzu, XRF-1800) no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. As amostras em pó foram prensadas utilizando-se pastilhas metálicas com ácido bórico (relação massa de amostra/massa de ácido bórico de 1/3), a partir de análise semi-quantitativa.

#### *3.3.2 Morfologia*

A avaliação da morfologia da cinza de carvão e das zeólitas obtidas a partir do tratamento hidrotérmico alcalino, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram dispostas em suporte de alumínio (*Stubs*), fixadas em fita adesiva de carbono, para a metalização com uma fina camada de ouro para torna-las condutoras.

A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, marca Carl Zeiss, modelo EV050, com ampliações de 500, 5000 e 30.000 x a 20 kV, no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS.

### 3.3.3 *Composição mineralógica*

A identificação dos tipos de zeólitas formadas e das fases cristalinas presentes nas amostras de zeólitas e na cinza de carvão foram obtidas por Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro SIEMENS – BRUKER-AXS D5000 com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ . A radiação é  $K\alpha$  em tubo de Cobre nas condições de 40kV e 25mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para análise do pó foi de 2 segundos para  $0,02^\circ$  de degrau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $72^\circ 2\theta$ .

As fases cristalinas foram identificadas através da medida das distâncias interplanares (valores de “d”) e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas, comparando-se com padrões do banco de dados do computador (PDF2) e indicado/referenciado sobre o pico mais importante e diagnóstico do mineral. As análises foram interpretadas através do programa DIFFRAC<sup>PLUS</sup>.

### 3.3.4 *Capacidade de troca catiônica (CTC)*

A capacidade de troca catiônica da cinza e dos materiais zeolíticos sintetizados foram determinadas pelo método da simples troca, no qual os íons  $K^+$  da estrutura das zeólitas foram trocados por íons  $NH_4^+$  da solução de acetato de amônio em água Milli-Q. Inicialmente, pesou-se 0,5 g de massa sólida (zeólitas ou cinza), essa foi adicionada à 50 ml de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de íon amônio ( $NH_4^+$ ). A suspensão foi inserida em frascos de borossilicato, capacidade total de 250 ml, com tampa de rosca e submetida a agitação constante por rotação de  $28 \pm 2 \text{ rpm}$  durante 24 h em agitador de Wagner. Após esse período, as suspensões foram centrifugadas a 6000 rpm em tubos Falcon de 50 ml por 3 minutos, em uma centrifuga refrigerada da marca Cientec CT-5000R. Os sobrenadantes foram filtrados (papel filtro  $45 \mu\text{m}$ ) e enviadas à Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC para quantificação de íon amônio através da análise de cromatografia iônica (CI) em um cromatógrafo de íons modular (Metrohm).

A capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas por unidade de massa de cinza processada, foi calculada de acordo com a equação 1:

$$CTC = \frac{(C_i - C_f) * V}{m * MM} \quad (1)$$

Onde  $C_i$  é a concentração inicial de íons  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final de íons  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de material sólido (g) e o  $MM$  é a massa molar do  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

## 4 Resultados

### 4.1 Composição química

A tabela 2 apresenta a composição química determinada por fluorescência de raios-X (FRX) da cinzas de carvão utilizada neste trabalho e dos materiais sintetizados.

Tabela 2- Composição química (% em massa) das cinzas e das zeólitas determinadas por FRX

Componente	Cinzas	zeólita 1	zeólita 2	zeólita 3	zeólita 4	zeólita 5	zeólita 6	zeólita 7	zeólita 8
		100°C				150°C			
		24 h		72h		24 h		72h	
		3M	5M	3M	5M	3M	5M	3M	5M
SiO <sub>2</sub>	60,77	43,43	42,25	43,67	41,64	40,67	40,8	46,17	45,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,04	15,81	15,92	16,18	15,45	14,34	14,82	16,51	15,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	2,98	2,62	2,8	2,86	2,75	2,44	2,55	2,93
CaO	2,22	1,2	1,06	1,36	1,41	1,13	1,07	1,17	1,36
K <sub>2</sub> O	1,84	13,95	17,96	16,72	19,42	20,09	19,62	16,49	21,22
TiO <sub>2</sub>	1,31	1,11	1,03	1,06	1,11	0,96	0,87	1,03	1,11
SO <sub>3</sub>	0,9	0,15	0,15	0,17	0,19	0,22	0,2	0,17	0,22
MgO	0,25	0,21	0,21	0,2	0,21	0,14	0,13	0,16	0,17
ZrO <sub>2</sub>	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,04	0,03	0	0,04	0,03	0	0,04	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,07	0,04	0,04	0	0	0	0,05	0
SrO	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0	0,02	0,02	0,03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
ZnO	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04
Rb <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
CO <sub>2</sub>	8,12	19,86	18,54	17,61	17,5	19,51	19,86	15,49	11,04
F	0	1	0	0	0	0	0	0	0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Razão Si/Al	2,45	2,33	2,25	2,29	2,29	2,41	2,34	2,37	2,5

Em relação à cinza, confirmou-se que pode ser utilizada para a síntese de zeólitas, devido ao alto teor de óxido de silício e alumínio, acima de 81% da composição mássica.

A razão Si/Al é um fator determinante para o tipo de zeólita a ser gerada (Paprocki, 2009). Auerbach *et al.* (2003) apresentam uma classificação com a relação Si/Al na cinza e o tipo de zeólita a ser sintetizada. Para razões intermediárias, entre 2 e 5, formam-se zeólitas como chabazita, faujjasita, merlinoíta, sodalita, entre outras.

Com uma razão Si/Al de 2,45, a cinza utilizada pode ser considerada numa faixa intermediária ( $2 < \text{Si/Al} < 5$ ) concordando com os resultados a seguir que indicam a presença de Merlinoíta (item 4.2 morfologia e composição mineralógica).

A quantidade de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas zeólitas diminuiu em relação às cinzas, devido a dissolução dos óxidos de Alumínio e silício no processo hidrotérmico de ativação das cinzas. Uma parte é convertida em zeólitas e outra permanece em solução, o que justifica a redução da soma dos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas zeólitas quando comparadas à cinza (FERRET, 2004; KOLAY et al., 2001).

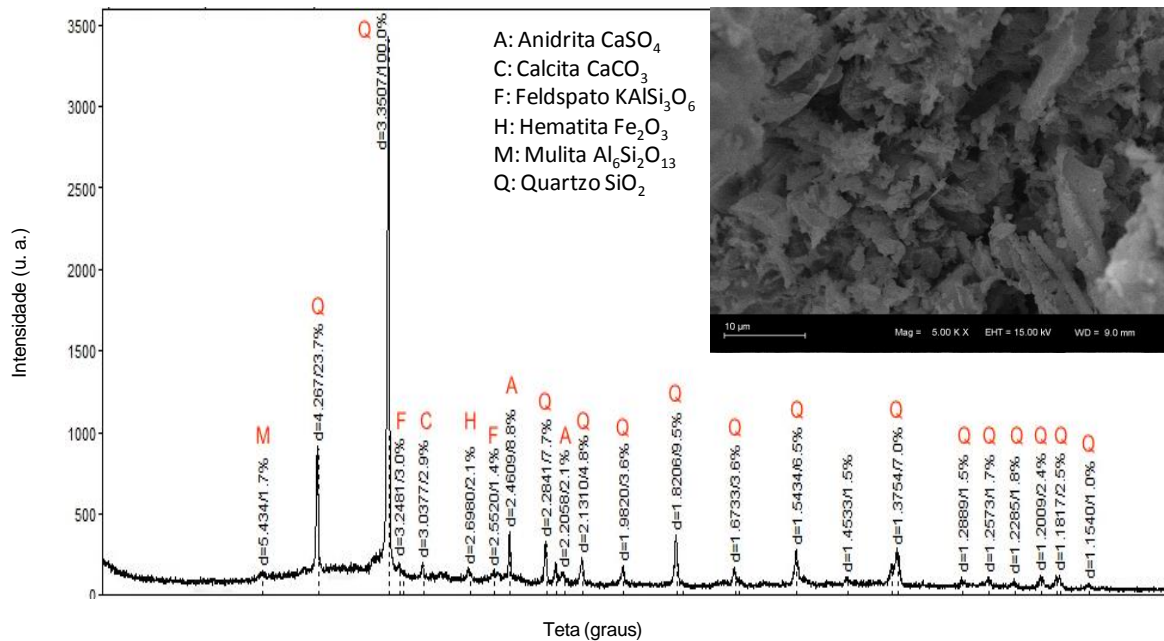
A 150 °C, aumentando a concentração de KOH de 3 para 5 mol/L de KOH, obteve-se zeólitas com a composição de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muito parecidas, elevando-se o tempo de reação de 24 h para 72 h foi alcançada uma conversão levemente melhor, com teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 46% e 16%, respectivamente.

Os teores de  $\text{K}_2\text{O}$  aumentaram, quando se compara a amostra da cinza com os materiais sintetizados, devido à incorporação do componente potássio durante o processo hidrotérmico alcalino, o que indica a formação de zeólitas devido ao aumento dos teores do cátion de compensação  $\text{K}^+$ . Aumentando a temperatura de reação, de 100 °C para 150 °C, comparando as zeólitas 1 e 5, mantendo o tempo e a concentração de KOH constantes, verificou-se um aumento no teor de  $\text{K}_2\text{O}$  de 13 para 20 % na composição do material sintetizado. O tempo de reação foi outro fator importante, pois aumentando o tempo de 24 para 72 h ocorreu um aumento na incorporação de  $\text{K}_2\text{O}$ . O mesmo comportamento se verificou com o aumento da concentração molar da solução de KOH, de 3 para 5 mol/L, com maior concentração de  $\text{K}_2\text{O}$  à zeólita.

#### 4.2 Morfologia e Composição Mineralógica

A Figura 8 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aproximação de 5000 x, da cinza do carvão utilizada no presente estudo.

Figura 8 – Difratograma de raios-X (DRX) e imagem de MEV da cinza de carvão.

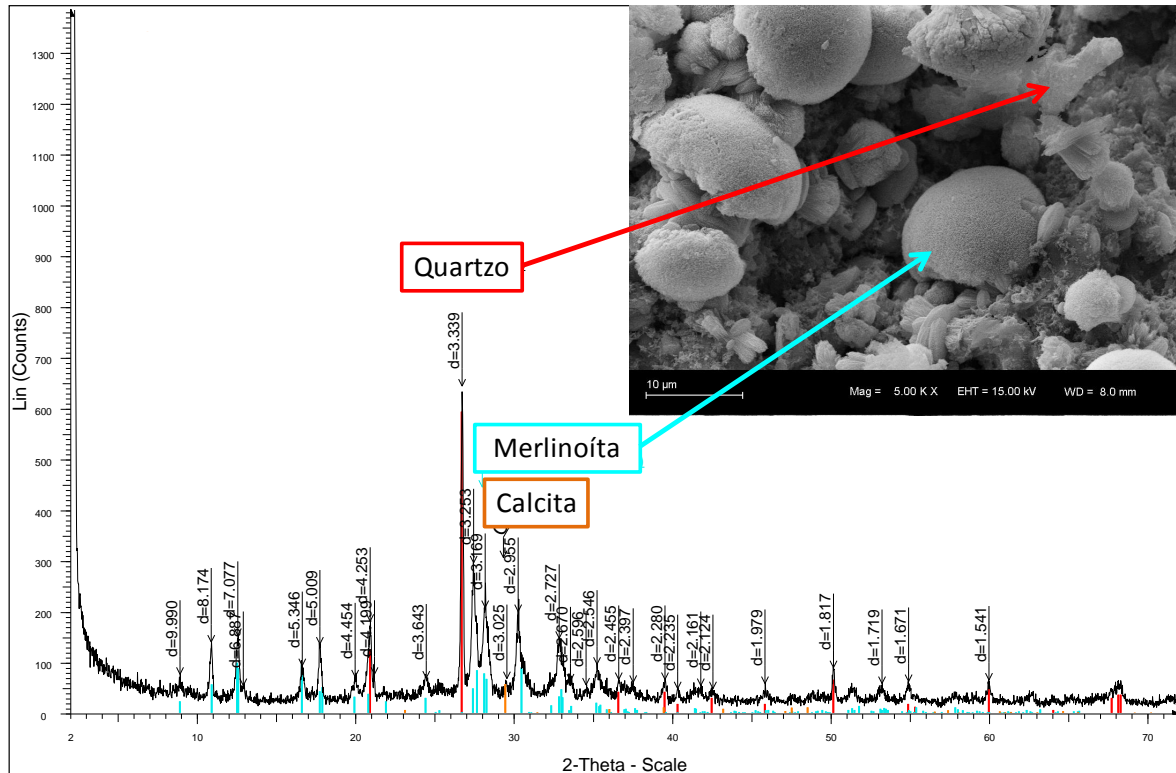


De acordo com a Figura 8, se pode observar o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) como forma cristalina principal da cinza utilizada no presente estudo. Também se observa na composição da cinza hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), ortoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), fases cristalinas mais encontradas em cinzas. A presença do composto mineral anidrita é resultado da dessulfuração interna utilizada na queima do carvão. Já o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) é proveniente da sua inserção durante a queima do carvão, com a finalidade de diminuir as emissões de  $\text{SO}_x$  para o meio ambiente (FLORES, 2016).

As Figuras 9 a 16 apresentam os difratogramas de raios-X e as imagens de MEV, com aproximação de 5000 X, dos materiais sintetizados, com marcação das fases cristalinas nos principais picos. Onde: linhas de

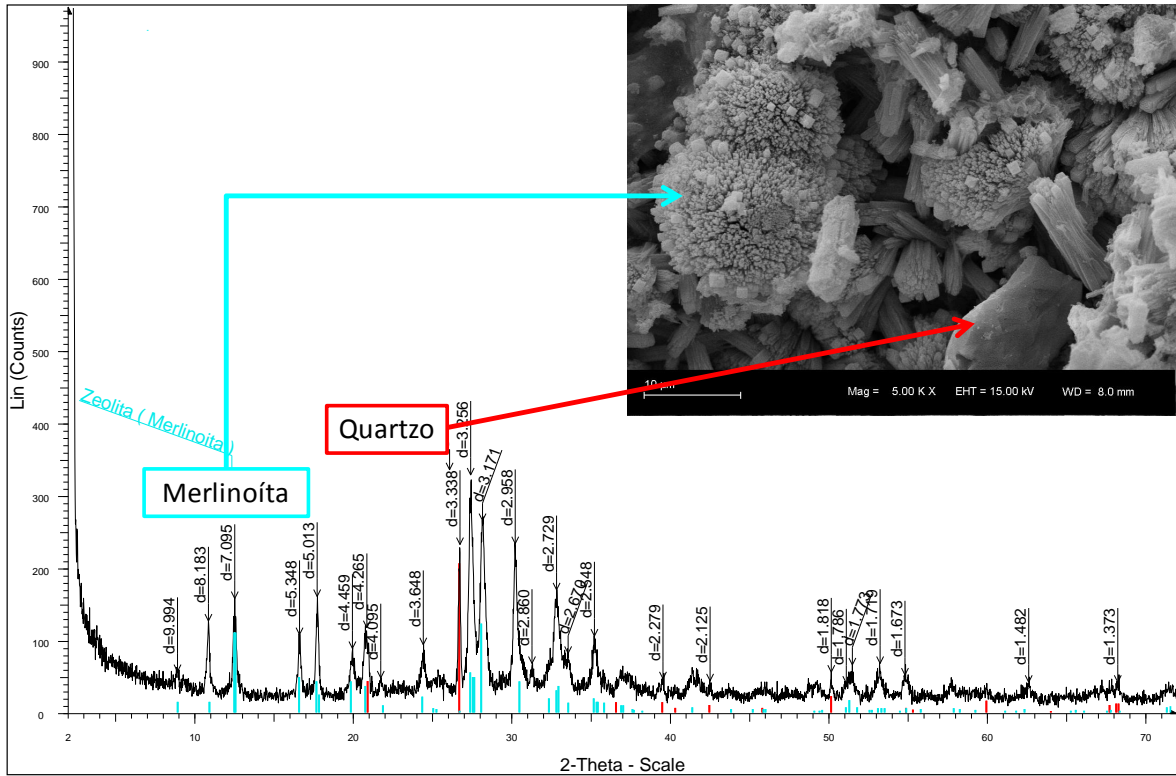
coloração vermelha, Quartzo, linhas laranja, Calcita, e linhas de cor azul, merlinoíta.

Figura 9: Difratograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol/L.





Figuras 10: Difratograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol/L.



Figuras 11: Difratograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol/L.

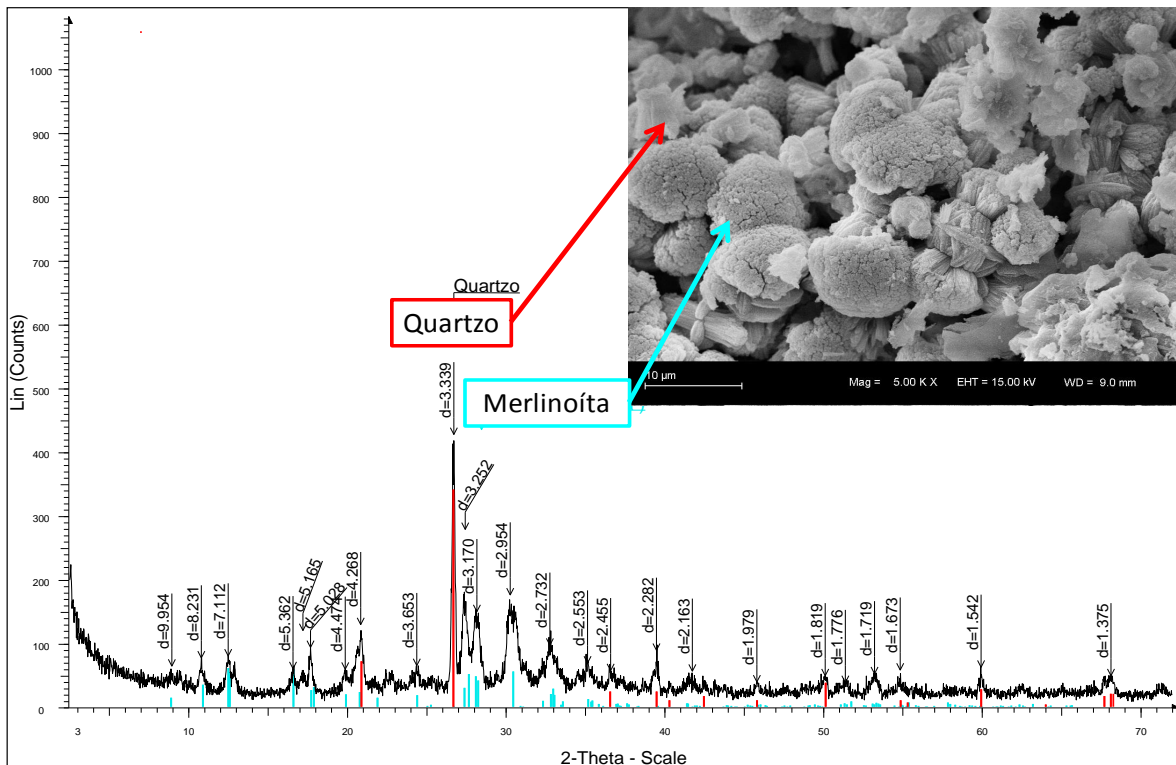


Figura 12: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 100 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol/L.

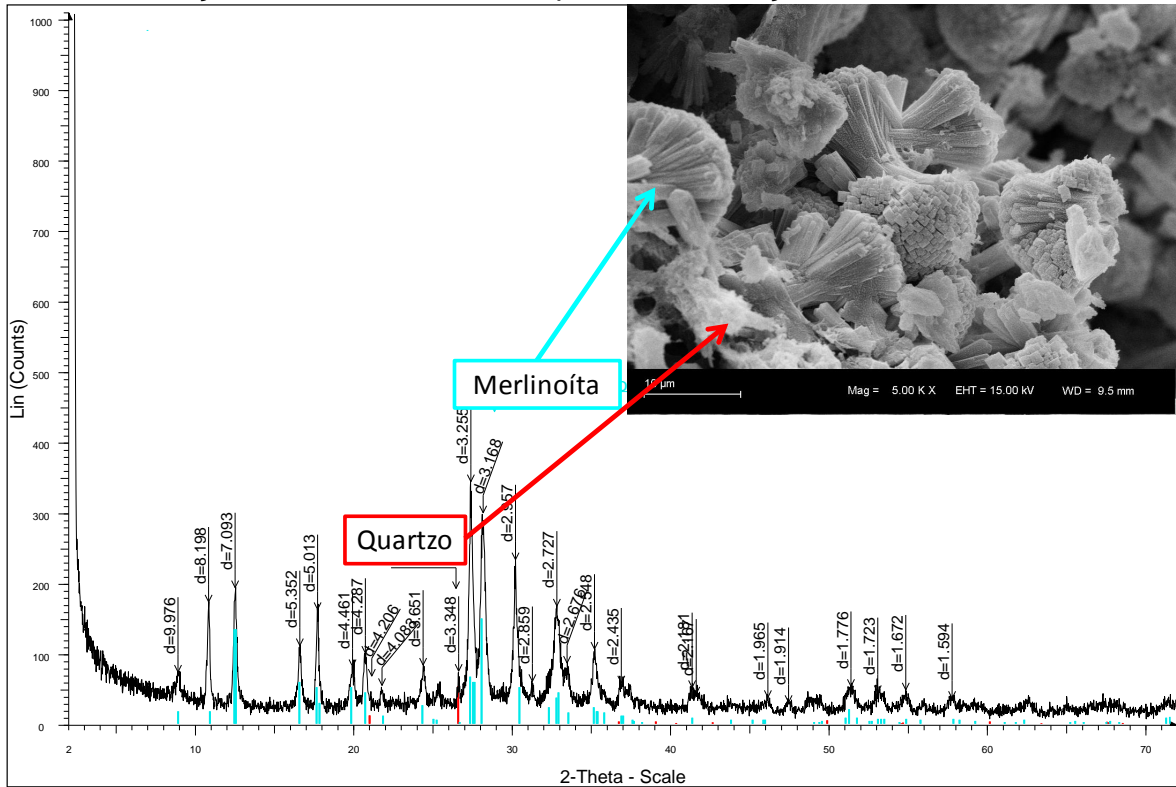


Figura 13: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol/L.

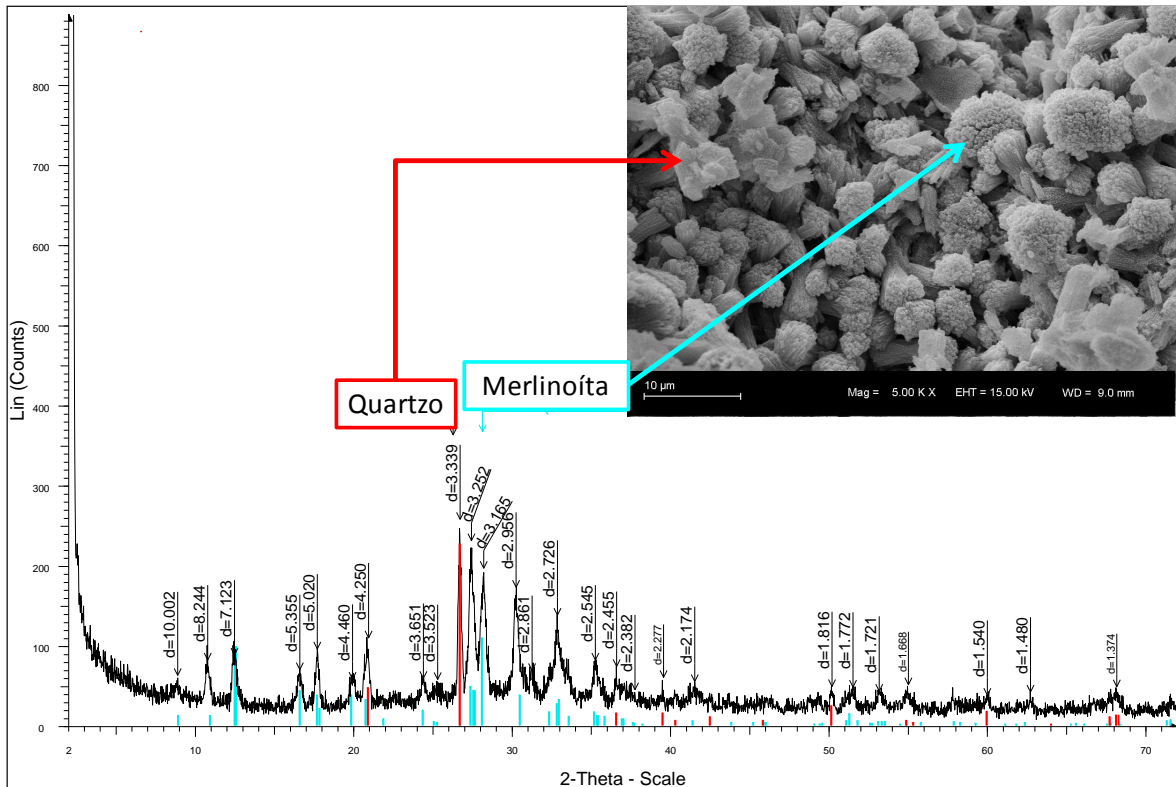


Figura 14: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol/L.

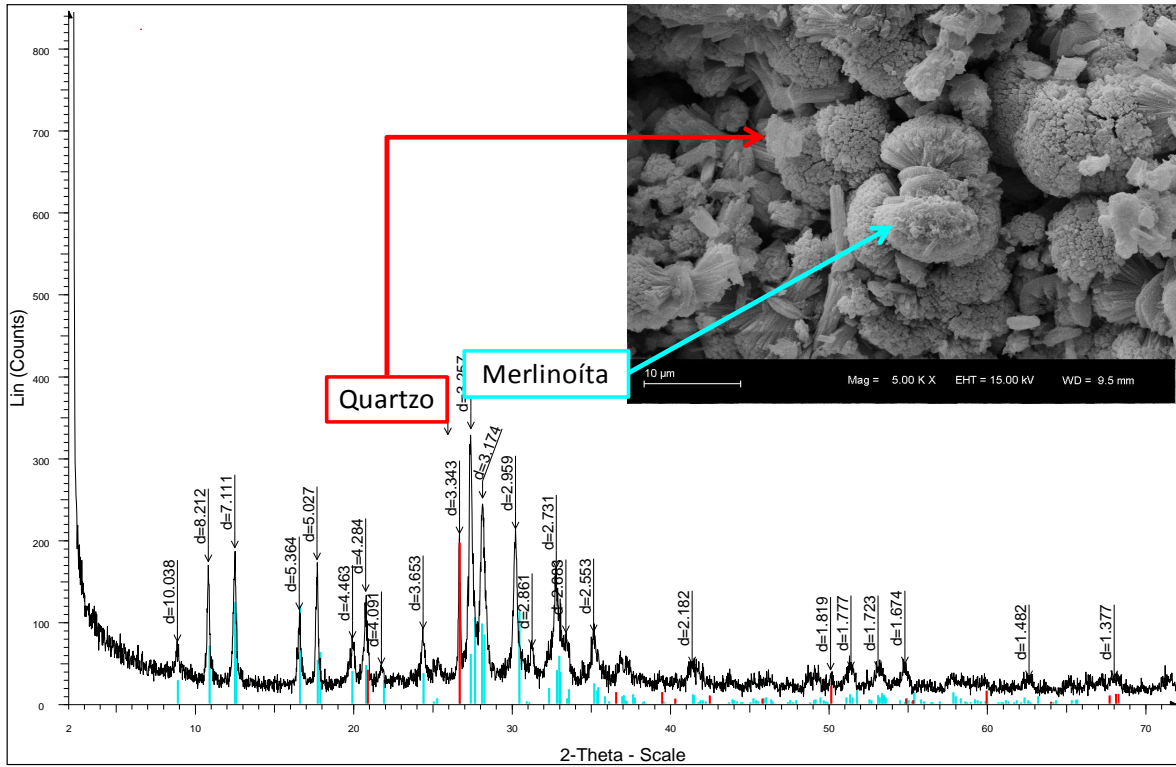
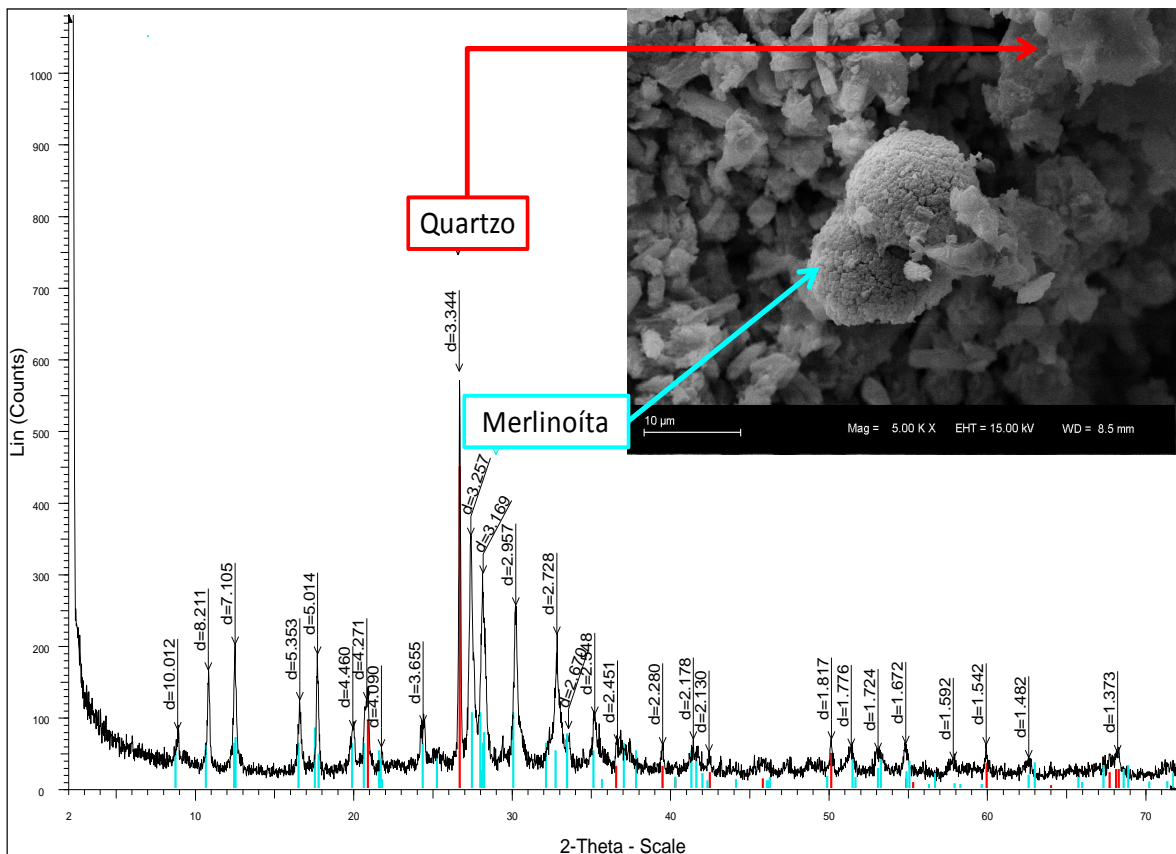
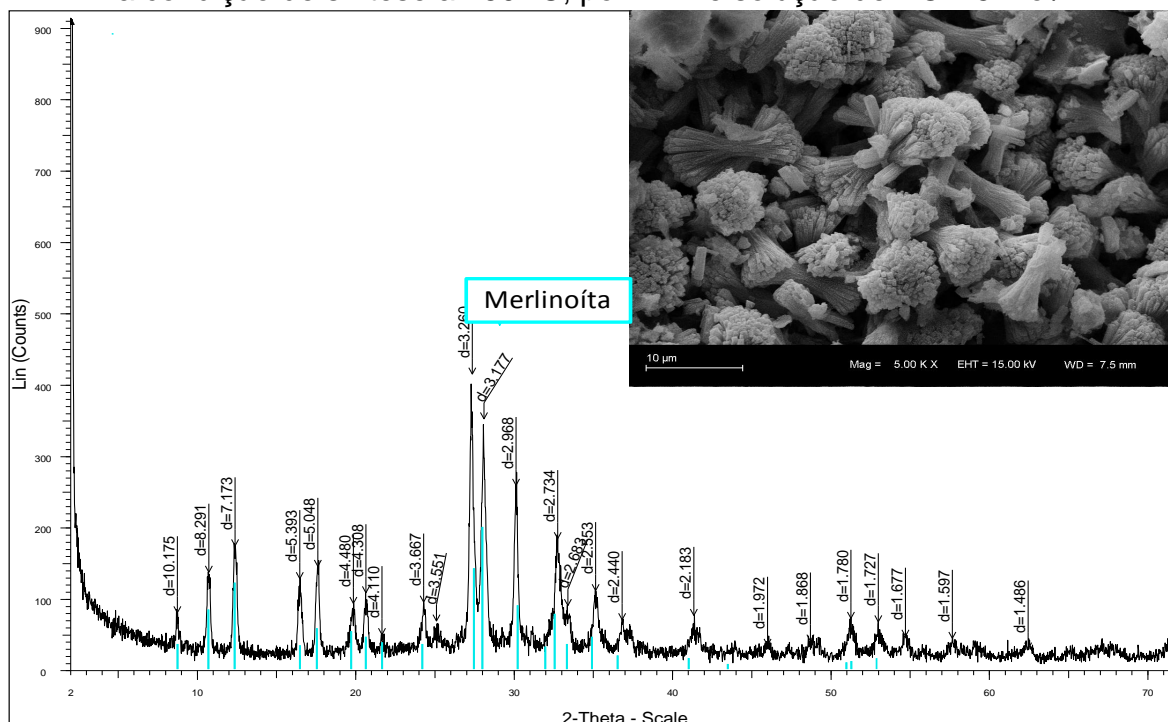


Figura 15: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol/L.



Figuras 16: Difratoograma de raios-X e imagem de MEV do produto obtido na condição de síntese a 150 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol/L.



Com as imagens de MEV observa-se que a merlinoíta apresenta em sua forma um feixe radial de barras de seção transversal, às vezes fechados em esferas, estrutura caracterizada em trabalhos já reportados na literatura (FLORES, 2016; FERRET, 2004).

Verifica-se em todos os difratogramas dos produtos obtidos, nas diferentes condições de síntese, a formação de uma fase zeolítica, merlinoíta. No entanto, com exceção do material sintetizado a 150°C, por 72 horas com solução de KOH 5 mol/L (Figura 16), todos os outros apresentaram também em sua composição quartzo como fase cristalina não degradada. Com esses resultados observa-se que as variáveis tempo, temperatura e concentração molar da solução de KOH influenciaram diretamente no processo de formação de zeólitas, sendo que o aumento delas proporcionou a diminuição da presença de quartzo no material sintetizado.

Cabe salientar que a amostra sintetizada nos menores tempo e temperatura, testados neste trabalho, com solução de KOH de 3 mol/L (Figura 9) apresentou ainda a fase mineralógica calcita, o que indica que

essas condições de síntese não foram suficientes para dissolver essa fase cristalina da cinza.

### 4.3 Capacidade de troca catiônica

A Tabela 3 apresenta a capacidade de troca catiônica da cinza de carvão e das zeólitas sintetizadas.

Tabela 3-Valores de capacidade de troca catiônica dos íons  $\text{NH}_4^+$  apresentadas pelas cinzas e pelas zeólitas sintetizadas

Amostra	CTC (meq de $\text{NH}_4/\text{g}$ )
Zeólita 1	2,22
Zeólita 2	2,38
Zeólita 3	2,21
Zeólita 4	2,69
Zeólita 5	1,74
Zeólita 6	1,79
Zeólita 7	2,16
Zeólita 8	1,94
Cinzas	0,60

Como mostra a tabela 3, os valores de CTC das zeólitas ficaram em torno de 3 a 4 vezes maiores que o das cinzas, devido as zeólitas possuírem cátions de compensação trocáveis O que justifica o tratamento hidrotérmico empregado na conversão deste resíduo em um material com maior capacidade de adsorção. A variação no valores de CTC das zeólitas sintetizadas ficaram entre 1,74 e 2,69 meq de  $\text{NH}_4^+/\text{g}$ .

Os valores encontrados de capacidade de troca catiônica neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura, por outros autores, na síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão (Izidoro, 2012; Paprocki, 2009 e Flores, 2016).

Izidoro(2012) produziu zeólitas a partir das cinzas das seguintes usinas termoelétricas: Figueira(PR), Jorge Lacerda(SC), São Jerônimo(RS),

Charqueadas(RS) e Presidente Médici(RS). Encontrando valores de CTC de 1,3 a 1,9 meqNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, utilizando água deionizada e NaOH.

Paprocki (2009) encontrou valores de CTC de 1,0 a 3,9 meqNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g utilizando cinzas leves de carvão das usinas Presidente Médici e Charqueadas utilizando como agente alcalino NaOH (99,5%) P.A. e água deionizada ultrapura.

Flores (2016) sintetizou zeólitas com CTC de 1,23 a 2,81 meqNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, através do método alcalino com KOH a partir das cinzas do carvão da Mina do Leão utilizando água destilada.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O objetivo desse trabalho foi sintetizar zeólitas a partir de cinzas do carvão, resíduo abundante, via tratamento hidrotérmico alcalino, Utilizando água direto da rede de abastecimento público de Porto Alegre e, como ativador, solução de KOH comercial.

Pelas análises realizadas de fluorescência de Raios-X verificou-se que os componentes majoritários das cinzas do carvão são os óxidos de silício e alumínio, totalizando aproximadamente 81 %. Este resultado justifica o seu uso como precursor das zeólitas, que basicamente são aluminossilicatos. Verificou-se também um aumento de K<sup>+</sup>, cátion de compensação na troca de cátions, ocorrendo a sua incorporação durante a reação de síntese com a solução de KOH.

Através dos difratogramas de raios-X obtidos a partir da análise de determinação da composição mineralógica se pode observar que em todas as condições de síntese estudadas neste trabalho a zeólita merlinoíta foi formada. De acordo com as imagens de MEV dos produtos sintetizados também foi possível observar a estrutura da fase zeolítica, merlinoíta, formada em todas as condições experimentais estudadas.

Nos testes realizados para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), verificou-se um aumento das CTC das zeólitas quando

comparadas às cinzas. Obteve-se zeólitas com CTC na faixa entre 1,74 e 2,69 meqNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g, valores comparáveis com zeólitas sintetizadas em outros trabalhos.

O produto sintetizado na temperatura de reação de 150 °C, tempo de 72 h e solução de KOH 5 mol/L (ensaio 8) apresentou apenas a formação de fase zeolítica, a merlinoíta.

Vale destacar que neste trabalho foram sintetizadas zeólitas a partir de cinzas, resíduo produzido em grande quantidade nas usinas termoeletricas, nas quais grande parte desse coproduto ainda não possui destino ambientalmente correto. Ainda foi avaliado o uso de água do abastecimento público de Porto Alegre durante a síntese, de modo a reduzir o custo do processo para aplicação industrial. Desta maneira, os materiais zeolíticos sintetizados neste estudo, a partir de cinza de carvão, apresentam potencial competitivo frente a outros materiais adsorventes, conforme se pode confirmar com a análise de CTC.

Para trabalhos futuros, sugere-se o estudo da remoção de contaminantes em efluentes industriais baseado nas propriedades de adsorção do material zeolítico obtido. Também considera-se importante a realização de estudos de viabilidade econômica, considerando-se que neste trabalho realizou-se a síntese zeolítica a partir de cinzas geradas na combustão do carvão, resíduo abundante que precisa de destinação adequada, utilizando KOH comercial e água do abastecimento público.

## 6 Referências

ALGOUFI Y.T.; HAMEED, B.H. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 5–11, 2014.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. BIG - Banco de Informações de Geração. Capacidade de Geração do Brasil. 2016. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 07 maio 2016.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. Marcel Dekker, Inc, New York, 2003.

BEHIN, J.; BUKHARI, S. S.; DEHNAV, V.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Using Coal Fly Ash and Wastewater for Microwave Synthesis of LTA Zeolite. Chem. Eng. Technol., v. 37, No

BEREKAA, M. M.; Nanotechnology in Food Industry; Advances in Food processing, Packaging and Food Safety. Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci, v. 4, p. 345-357, 2015.

BESSA, R. A.; OLIVEIRA, L. H.; ARRAES, D. A.; BATISTA, E. S.; NOGUEIRA, D. H.; SILVA, M. S.; RAMOS, P. H.; LOIOLA, A. R. Filmes de amido e de amido/zeólita aplicados no recobrimento e conservação de goiaba (*Psidium guajava*). Revista Virtual de Química, v. 7, p. 2190-2201, 2015.

BOSCHETTO, D. L. Filmes de polietileno impregnados com zeólita contendo prata para aplicação em embalagens com propriedades antimicrobianas. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos - URI, Porto Erechin, RS, 2009.

BOYCHEVA, S.; ZGUREVA, D.; SHOUMKOVA, A. Recycling of Lignite Coal Fly Ash by its Conversion into Zeolites: Coal Combustion and Gasification products 2014.

BRAGA, A. C., MORGON, A. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. Química Nova, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BUKHARI, S. S.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. Fuel, v.140, p. 250–266, 2015.

CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. Fuel, v. 139, p. 59–67, 2015.

DENISE ALVES, F.; MARIZA, B. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. Orbital : The Electronic Journal of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 49-63, 2009. ISSN 1984-6428.

EGGER, S.; LEHMANN, R. P.; HEIGHT, M.J.; LOESSNER, M. J.; SCHUPPLER, M.. Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material. Appl. Environ. Microbiol, v. 75, p. 2973 – 2976, 2009.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional: Relatório Síntese ano base 2013. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2014.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Tese de Doutorado, PPGEM - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

FERRET, L. S.; FERNANDES, I. D.; KHAHL, C. A.; ENDRES, J.C.T.; AKIRA MAEGAWA. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil



Candiota coal.1999 International Ash Utilization Symposium, center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper 89.

FLORES, C. G. Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e Aplicação no cultivo de trigo. Dissertação de mestrado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2016.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de Zeólitas Sintetizadas a partir da Cinza de Carvão para a Remoção de Azul de Metileno em Água. The Electronic Journal of Chemistry, 2009.

INADA, M. et al. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. Fuel, v. 84, n. 2, p. 299-304, 2005. ISSN 0016-2361.

IZIDORO, J. D. C. et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. Fuel Processing Technology, v. 97, p. 38-44, 2012. ISSN 0378-3820.

JI, X.; ZHANG, M.; WANG, Y.; SONG, Y.; KE, Y.; WANG, Y. Immobilization of ammonium and phosphate in aqueous solution by zeolites synthesized from fly ashes with different compositions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 22, p. 1–7, 2015.

KESHAVARZI, N.; RAD, F. M.; MACE, A.; ANSARI, F.; AKHTAR, F.; NILSSON, U.; BERGLUND, L.; BERGSTRÖM, L. Nanocellulose–Zeolite Composite Films for Odor Elimination. ACS Appl. Mater. Interfaces, v. 7, p. 14254–14262, 2015.

LACERDA, L. V. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS. Dissertação de mestrado, PPGE3M – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2015.

LEE, J.; LEE, Y. H.; JONES, K.; SHAREK, E.; PASCALL, M. A. Antimicrobial packaging of raw beef, pork and turkey using silver-zeolite incorporated into the material. International Journal of Food Science and Technology, v. 46, p. 2382-2386, 2011.

LI, J.; ZHUANG, X.; MORENO, N.; VALLEJO, R.; QUEROL, X.; TOBIAS, A. Synthesis of Merlinoite from Chinese Coal Fly Ashes and its Potential Utilization as Slow Release K-Fertilizer. Journal of Hazardous Materials, v. 265, p. 242-252, 2014.

LIMA, M. T. S. L.; SOUZA, M. C. Considering on the Use of Thermal Power Plants in Brazil. Ciência e Natura, v. 37, p. 17–23, 2014.

LORGUILLOUX, Y.; DODIN, M.; PAILLAUD, J. L.; CAULLET, P.; MICHELIN, L.; JOSIEN, L.; ERSEN, O.; BATS, N. IM-16: A new microporous germanosilicate with a novel framework topology containing d4r and mtw composite building units. Journal of Solid State Chemistry, v. 182, p. 622–629, 2009.

LUZ, A. B. D. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral (CETEM), v. 68, p. 1-36, 1994.

MAGDALENA, C. P. Adsorção de Corantes Reativo Remazol Vermelho RB de Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinza de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com *Daphnia Similis*. . Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências – USP, São Paulo, 2010.

MIGNONI, M. L. Zeólitas obtidas com líquidos iônicas como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade. Tese de doutorado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction. *International Journal of Mineral Processing*, v. 64, p. 1-17, 2002.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, n. 1, p. 413-423, 2002. ISSN 0166-5162.

QUEROL, X.; PLANA F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, v. 76, i. 8, p. 793, 1997.

RESENHA ENERGÉTICA BRASILEIRA: EXERCÍCIO DE 2016. Ministério de Minas e Energia (MME) Brasília, 2017. Disponível em <http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-+Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2017+-+ano+ref.+2016+%28PDF%29/13d8d958-de50-4691-96e3-3ccf53f8e1e4?version=1.0>

RHIM, J. W., HONG, S. I., PARK, H. W., Ng, P.K.W. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agricult. Food Chem.*, v. 54, p. 5814-5822, 2006.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SANTOS, S. C. A.; SOUZA, C. A. G.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Synthesis of zeolites from boiler fly ash: physical, chemical and mineralogical characterization. *Cerâmica*, v. 58, p. 43-52, 2012.

SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; NETO, P. P. M.; COSTA, T. P. M.; JÚNIOR, L. V. S.; RIBEIRO, L. M. O.; ALENCAR, S. L.; SILVA, A. E.; SANTOS R. B. Quantitative analysis of zeolite ferrierite, ZSM-5 and mordenite present in synthesized samples. *Cerâmica*, v. 61, p. 14-22, 2015.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHIERE, F.; DEBEVERE, J. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. *Food Additives and Contaminants*, London, v. 19, p. 163-171, 2002.

VIANA, M. B.; TAVARES, W. M.; LIMA, P. C. R. Sustentabilidade e as principais fontes de energia. Consultoria Legislativa, 2015. Disponível no endereço: [http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/21119/politicas\\_setoriais\\_ganen.pdf?sequence=1](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/21119/politicas_setoriais_ganen.pdf?sequence=1)

WEI, L.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; ZU, Z. Synthesis of highly selective zeolite topological molecular sieve for adsorption of benzene gas. *Solid State Sciences*, v. 16, p. 39-44, 2013.

YASSUE-CORDEIRO, P. H.; ZANDONAI, C. H.; SILVA, C. F.; MACHADO, N. R. C. F. Desenvolvimento e caracterização de filmes compósitos de quitosana e zeólitas com prata. *Polímeros*, v. 25, p. 492-502, 2015.

ZEN, B. P. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e Aplicação como adsorventes. Dissertação de mestrado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2016.