

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE  
CARVÃO MINERAL VISANDO À APLICAÇÃO EM  
ADSORÇÃO DE SO<sub>2</sub>**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Débora Regina Strossi Pedrolo*

**Porto Alegre  
2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE  
CARVÃO MINERAL VISANDO À APLICAÇÃO EM  
ADSORÇÃO DE SO<sub>2</sub>**

*Débora Regina Strossi Pedrolo*

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

*Área de concentração:* Fenômenos de  
Transporte e Operações Unitárias

**Orientador:**

**Profº. Drº. Nilson Romeu Marcilio**

**Co-orientador:**

**Drº. Guilherme de Souza**

**Porto Alegre**

**2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Obtenção de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral visando à aplicação em adsorção de SO<sub>2</sub>*, elaborada por Débora Regina Strossi Pedrolo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Dra. Fernanda Siqueira Souza – Pesquisadora PUCRS

---

Dr. José Hilton da Silva Cardoso - CGTEE

---

Prof. Dr. Luiz Antonio Mazzini Fontoura – CIENTEC/ULBRA

---

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires - PUCRS

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família, minha mãe Marli, e irmãos, Edson, Fernando, Fran e Duda, que me apoiam em todas as minhas escolhas. Obrigada por acreditarem em mim e por segurarem a peteca quando foi preciso.

Aos colegas e amigos que fiz nesta caminhada, em especial a Andressinha e Morgana, amizades que encontrei na UFRGS e vou levar para o resto da vida. Obrigada pelo apoio, pelos momentos de descontração, risadas e conselhos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que contribuíram para minha formação.

Em especial ao professor Nilson Romeu Marcilio não só pela oportunidade e pelos ensinamentos da orientação, mas pelo exemplo de ser humano que és.

Ao Guilherme de Souza, pela orientação, ensinamentos, paciência e atenção nos experimentos realizados na CIENTEC.

À Kelin Quines pelos ensinamentos, paciência, dedicação e auxílio na elaboração da parte inicial deste trabalho.

Aos amigos e colegas de LPR, Kelin, Camila, Patrícia, Keila, Felipe, James, Deizi e Janice pelos momentos de descontração, chimarrão e café.

## RESUMO

Cinzas de carvão mineral são resíduos gerados em grandes quantidades nas usinas termelétricas. Este é um dos resíduos de maior geração no Brasil, aproximadamente 1,7 milhões de toneladas por ano. A disposição muitas vezes irregular deste resíduo pode causar problemas de ordem ambiental, como contaminação de águas subterrâneas, do solo e desequilíbrio de sistemas ecológicos. Uma possibilidade de uso para estas cinzas é a síntese de zeólitas, que são minerais aluminossilicatos microporosos com propriedades interessantes para uso na indústria. Neste trabalho, estudou-se a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes visando à sua aplicação em dessulfuração de gases. A síntese foi realizada pelo método hidrotérmico, utilizando solução alcalina de KOH e relação solução/sólido de 2 mL g<sup>-1</sup>. As variáveis estudadas foram temperatura (100 e 150 °C), concentração da solução alcalina (3 e 5 mol L<sup>-1</sup>) e tempo de reação (8, 24, 48 e 72 h). Os produtos obtidos e as cinzas precursoras foram caracterizados quanto à composição química (FRX), mineralógica (DRX), morfológica (MEV), área específica (BET) e capacidade de troca catiônica (CTC). A partir da determinação das estruturas cristalinas (DRX) foi possível identificar a formação das zeólitas merlinoíta e perialita em algumas das condições investigadas. O maior valor de área específica BET foi de 102,42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, nas condições de síntese de 150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h, representando um aumento de 30 vezes em relação à área das cinzas. Os valores de capacidade de troca catiônica ficaram entre 0,71 e 2,02 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup> para as diferentes condições estudadas. Com as amostras que apresentaram os melhores resultados nas caracterizações foram realizados testes de dessulfuração e seu desempenho foi comparado com as cinzas precursoras, carvão ativado e zeólita comercial. Foram construídas curvas de ruptura e isotermas de adsorção para esses sistemas. As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas apresentaram maiores valores de adsorção máxima. A zeólita que apresentou melhor resultado de adsorção foi a sintetizada nas condições de 150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h de tempo de reação, sendo esta também a que apresentou maior valor de área específica. Sendo assim, a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, geradas no próprio processo de combustão em usinas térmicas, mostra-se como uma potencial aplicação no sentido de que estas podem ser utilizadas na própria usina para adsorção do SO<sub>2</sub> gerado durante a combustão.

Palavras-chave: cinzas volantes, zeólitas, dessulfuração, adsorção.

## ABSTRACT

Coal ash is a waste generated in large quantities in the power plants. This is one of the wastes generated in larger quantities in Brazil, approximately 1.7 million tons per year. The often irregular disposal of this waste can cause environmental problems, such as contamination of groundwater, soil and imbalance of ecological systems. One possibility for using ashes is the synthesis of zeolites, which are microporous aluminosilicate minerals with interesting properties for use in industry. In this work, the synthesis of zeolites from fly ash was studied, aiming its application for gas desulfurization. The synthesis was performed by the hydrothermal method using an alkaline solution of KOH and a solution/solid ratio of 2 mL g<sup>-1</sup>. The variables temperature (100 and 150 °C), alkaline solution concentration (3 and 5 mol L<sup>-1</sup>) and reaction time (8, 24, 48 and 72 hours) were studied. The products obtained and the precursory ashes were characterized by its chemical composition (FRX), mineralogical (XRD), morphological (SEM), specific surface area (BET) and cation exchange capacity (CEC). From the determination of the crystalline structures (XRD) it was possible to identify the formation of the merlinoite and perialite zeolites for some of the investigated conditions. The highest BET surface area was 102.42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> under the synthesis conditions of 150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> and 72 hours. This value represented an increase of 30 times in the surface area comparing to the ash. The cation exchange capacity values varied between 0.71 and 2.02 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup> for the different conditions studied. Desulfurization tests were carried out for the samples that showed the best characterization results and its performance was compared with the precursor ash, activated carbon and commercial zeolite. Rupture curves and adsorption isotherms were constructed for these systems. The zeolites synthesized from ash showed higher values of maximum adsorption. The zeolite that showed the best adsorption result was synthesized at the conditions of 150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> and 72 hours of reaction time, which also had the highest surface area value. Thus, the synthesis of zeolites from coal ash, generated in the combustion process in thermal plants, is shown as a potential application in the sense that these can be used in the plant to adsorb SO<sub>2</sub> generated during combustion.

Keywords: fly ash, zeolites, desulfurization, adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Esquema demonstrativo da utilização das cinzas volantes para a síntese de zeólitas e aplicação na adsorção de gases emitidos no próprio processo de combustão de carvão mineral. ....  | 3  |
| <b>Figura 2:</b> Perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.....   | 6  |
| <b>Figura 3:</b> Comparativo da matriz elétrica brasileira entre os anos de 2015 e 2014....   | 7  |
| <b>Figura 4:</b> Polos de geração de cinzas de carvão no sul do Brasil. ....  | 8  |
| <b>Figura 5:</b> Esquema extraestrutural da zeólita, onde $X^+$ representa o cátion de compensação. ....  | 14 |
| <b>Figura 6:</b> Classificação de isotermas segundo a IUPAC para adsorção física de gases e formação de monocamada nas áreas hachuradas (ISO 9277, 2010). ....  | 22 |
| <b>Figura 7:</b> Reator cilíndrico de aço-inox com cápsula interna de teflon (150 mL) utilizado para a síntese de zeólitas. ....  | 31 |
| <b>Figura 8:</b> Fluxograma do processo de síntese de zeólitas por tratamento hidrotérmico clássico.....  | 33 |
| <b>Figura 9:</b> Esquema do sistema experimental utilizado os para testes de adsorção de $SO_2$ em escala de bancada. ....  | 37 |
| <b>Figura 10:</b> Forno tubular vertical e coluna de adsorção utilizados nos testes de adsorção.....  | 37 |
| <b>Figura 11:</b> Difratoograma de raios-X das cinzas volantes de carvão provenientes da combustão do carvão da Mina de Candiota (RS) em leito pulverizado (1400 °C) na Usina Termelétrica Presidente Médici. ....                              | 43 |
| <b>Figura 12:</b> Imagem MEV (5000 x) das cinzas volantes geradas na combustão do carvão da Mina de Candiota em reator de leito pulverizado na Usina Termelétrica Presidente Médici.....  | 47 |
| <b>Figura 13:</b> Imagens MEV das estruturas zeolíticas obtidas a partir de cinzas volantes (Ensaio 1 e 2: 20.000 x, outros: 30.000 x).....   | 48 |
| <b>Figura 14:</b> Curvas de ruptura da adsorção de $SO_2$ , à temperatura ambiente, sobre as cinzas volantes de carvão (CZ), zeólitas sintetizadas nos ensaios 11 (A11), 12 (A12) e 16 (A16), zeólita comercial (ZC) e carvão ativado (CA)..... | 55 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 15:</b> Isotermas da adsorção de SO <sub>2</sub> , à temperatura ambiente, sobre as cinzas volantes de carvão (CZ), zeólitas sintetizadas nos ensaios 11 (A11), 12 (A12) e 16 (A16), zeólita comercial (ZC) e carvão ativado (CA). ..... | 56 |
| <b>Figura 16:</b> Formas possíveis de isotermas de adsorção. ....  | 57 |
| <b>Figura 17:</b> Curvas de ruptura da adsorção de SO <sub>2</sub> sobre a amostra 16 (A16) em temperaturas de 100 e 200 °C e a temperatura ambiente. ....   | 58 |
| <b>Figura 18:</b> Isotermas de adsorção de SO <sub>2</sub> sobre a amostra 16 (A16) a temperaturas de 100 e 200 °C e a temperatura ambiente. ....  | 59 |
| <b>Figura 19:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 1. ....   | 72 |
| <b>Figura 20:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 2. ....   | 73 |
| <b>Figura 21:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 3. ....   | 73 |
| <b>Figura 22:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 4. ....   | 74 |
| <b>Figura 23:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 5. ....   | 74 |
| <b>Figura 24:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 6. ....   | 75 |
| <b>Figura 25:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 7. ....   | 75 |
| <b>Figura 26:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 8. ....   | 76 |
| <b>Figura 27:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 9. ....   | 76 |
| <b>Figura 28:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 10. ....  | 77 |
| <b>Figura 29:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 11. ....  | 77 |
| <b>Figura 30:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 12. ....  | 78 |
| <b>Figura 31:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 13. ....  | 78 |
| <b>Figura 32:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 14. ....  | 79 |
| <b>Figura 33:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 15. ....  | 79 |
| <b>Figura 34:</b> Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 16. ....  | 80 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1:</b> Gerações históricas de cinzas de carvão no Brasil. ....   | 9  |
| <b>Tabela 2:</b> Quantidade de cinzas geradas e projeção em usinas termelétricas no RS. ....   | 10 |
| <b>Tabela 3:</b> Quantidade de cinzas geradas por unidades industriais no RS. ....   | 10 |
| <b>Tabela 4:</b> Condições de síntese para conversão de cinzas volantes em materiais zeolíticos por tratamento hidrotérmico clássico. ....   | 16 |
| <b>Tabela 5:</b> Aplicações de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão. ....  | 19 |
| <b>Tabela 6:</b> Aplicações de zeólitas em processos de adsorção de gases. ....  | 28 |
| <b>Tabela 6:</b> Aplicações de zeólitas em processos de adsorção de gases. ....  | 29 |
| <b>Tabela 7:</b> Condições dos ensaios de síntese de zeólitas. ....  | 32 |
| <b>Tabela 8:</b> Composição química, perda ao fogo (PF) e relação Si/Al das cinzas de carvão e das amostras sintetizadas. ....   | 41 |
| <b>Tabela 9:</b> Fases cristalinas identificadas nos materiais sintetizados, nas diferentes condições experimentais (Q-quartzo, M-mulita, H-hematita, MER-merlinoíta e PER-perlialita). ....                           | 44 |
| <b>Tabela 10:</b> Área específica (BET) das cinzas volantes de carvão da Mina de Candiota e dos materiais sintetizados com variação na concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação. ....           | 50 |
| <b>Tabela 11:</b> Capacidade de troca catiônica para os materiais sintetizados com variação na concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação e para as cinzas de carvão da Mina de Candiota-RS. .... | 52 |
| <b>Tabela 12:</b> Quantidades máximas adsorvidas por material. ....  | 60 |

## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b> .....   | viii |
| <b>LISTA DE TABELAS</b> .....   | x    |
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....   | 1    |
| <b>1.1 Objetivos</b> .....  | 4    |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                    | 5    |
| <b>2.1 Energia térmica e a geração de cinzas de carvão</b> .....        | 5    |
| <b>2.2 Zeólitas</b> .....   | 12   |
| <i>2.2.1 Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão</i> .....     | 14   |
| <b>2.3 Aplicações das zeólitas</b> .....                                | 17   |
| <b>2.4 Adsorção</b> .....   | 18   |
| <i>2.4.1 Isotermas de adsorção</i> .....                                | 21   |
| <i>2.4.2 Adsorção de compostos gasosos</i> .....                        | 23   |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                      | 30   |
| <b>3.1 Materiais</b> .....  | 30   |
| <b>3.2 Síntese de zeólitas</b> .....                                    | 30   |
| <b>3.3 Caracterização das cinzas e dos materiais sintetizados</b> ..... | 32   |
| <i>3.3.1 Fluorescência de Raios-X</i> .....                             | 33   |
| <i>3.3.2 Difração de Raios-X</i> .....                                  | 34   |
| <i>3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....                  | 34   |
| <i>3.3.4 Área específica</i> .....                                      | 34   |
| <i>3.3.5 Capacidade de troca catiônica</i> .....                        | 35   |
| <b>3.4 Testes de adsorção</b> .....                                     | 36   |
| <i>3.4.1 Adsorção de SO<sub>2</sub> em escala de bancada</i> .....      | 36   |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                   | 40   |
| <b>4.1 Caracterização físico-química</b> .....                          | 40   |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1.1 Composição química .....  | 40        |
| 4.1.2 Composição mineralógica.....                                    | 43        |
| 4.1.3 Morfologia .....  | 46        |
| 4.1.4 Área específica .....   | 49        |
| 4.1.5 Capacidade de troca catiônica (CTC).....                        | 51        |
| <b>4.2 Aplicação das zeólitas em adsorção de SO<sub>2</sub> .....</b> | <b>53</b> |
| 4.2.1 Curvas de ruptura e isotermas de adsorção.....                  | 54        |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>   | <b>62</b> |
| <b>6 TRABALHOS FUTUROS.....</b>                                       | <b>64</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>65</b> |
| <b>ANEXO A.....</b>   | <b>72</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das fontes de energia não renovável mais utilizada mundialmente é o carvão mineral, com uma contribuição global na geração de energia superior a 40 % (WEC, 2013). Sua alta disponibilidade, segurança e custos relativamente baixos fazem com que este combustível desempenhe papel importante na matriz energética mundial.

No Brasil, aproximadamente 85 % do carvão mineral é utilizado para geração de energia em centrais termelétricas, sendo que as maiores reservas de carvão situam-se nos estados do Rio Grande do Sul (89,25 %) e Santa Catarina (10,41 %) (WEC, 2013). A jazida de Candiota-RS contém 38 % destas reservas nacionais de carvão mineral (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008).

Um dos principais subprodutos da queima de carvão para geração de energia são as cinzas leves ( $< 100 \mu\text{m}$ ), também chamadas de cinzas volantes. De acordo com Ahmaruzzaman (2010), a produção mundial anual de cinzas de carvão está estimada em aproximadamente 600 milhões de toneladas, sendo que as cinzas volantes representam 75-80 % desse total.

De acordo com a “*European Coal Combustion Products Association Specification (ECOBA)*”, cinza volante é um pó de grão fino, constituído principalmente por partículas vítreas esféricas, produzidas durante a combustão de carvão, possuem propriedades pozolânicas, são constituídas essencialmente por óxidos de silício e alumínio ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e são obtidas a partir dos precipitadores eletrostáticos ou mecânicos.

A adequada destinação desse resíduo tem se tornado cada vez mais preocupante do ponto de vista ambiental, visto que, em muitas vezes, é feita uma disposição irregular em lagoas e/ou aterros. Esse material sofre lixiviação ao longo do tempo, podendo causar a contaminação de águas subterrâneas, solos e interrompendo ciclos ecológicos. Sendo assim, investigações de potenciais aplicações deste resíduo sólido têm se tornado cada vez mais necessárias.

Neste sentido, uma maior atenção tem sido dada quanto aos métodos de disposição e utilização principalmente das cinzas volantes, em que a sua eficaz utilização tem sido um problema mundial (WANG *et al.*, 2015).

Aproximadamente 20 % das cinzas volantes geradas mundialmente durante a combustão de carvão são utilizadas principalmente para a produção de cimento Portland pela indústria de cimento. Outras aplicações destas cinzas incluem melhoramento do solo, indústria de cerâmica, catálise e síntese de zeólitas (YAO *et al.*, 2015). A síntese de zeólitas tem ganhado notoriedade como uma das utilizações mais eficazes para as cinzas volantes de carvão, pois agrega valor ao produto final, além da possibilidade de reduzir a disposição inadequada desse resíduo no ambiente (QUEROL *et al.*, 2002a). Esta síntese é possível uma vez que as cinzas volantes apresentam composição semelhante a alguns materiais vulcânicos, que são os precursores das zeólitas naturais (YAO *et al.*, 2015).

Zeólitas são minerais aluminossilicatos porosos com uma estrutura tridimensional composta de tetraedros de  $[AlO_4]$  e  $[SiO_4]$ , caracterizada por um sistema regular de canais e cavidades. Essa estrutura confere a esse material propriedades interessantes para aplicações que incluem troca iônica, peneira molecular, catálise e adsorção (BANDURA *et al.*, 2016).

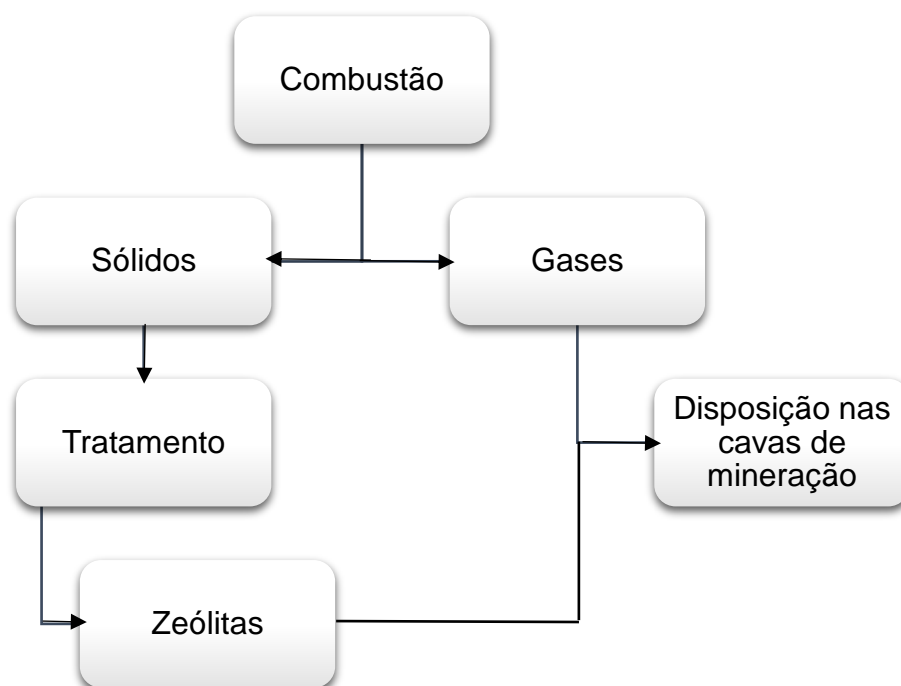
A síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes é convencionalmente realizada por tratamento hidrotérmico alcalino, geralmente empregando hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH), em que uma determinada relação solução/cinza é submetida a aquecimento por um determinado tempo. As temperaturas, concentração da solução e tempos de reação adotados na síntese podem variar entre 80 e 200 °C, 1 e 5 mol L<sup>-1</sup> e 6 e 72 h, respectivamente (BANDURA *et al.*, 2016; BEHIN *et al.*, 2016; FERRET, 2004; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2014).

Materiais zeolíticos sintetizados a partir de cinzas volantes de carvão podem ter aplicações interessantes em descontaminação de águas residuárias devido à alta razão  $Al^{3+}/Si^{4+}$ , que proporciona alto potencial de troca iônica às zeólitas, especialmente para metais pesados e amônio (QUEROL *et al.*, 2001). Possuem também grande capacidade de adsorção devido à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras

moleculares (FERRET, 2004). Zeólitas possuem propriedades de adsorção favoráveis também para separação e purificação de gases (WANG *et al.*, 2015). Entretanto, de acordo com Querol *et al.* (2001), mais pesquisas devem ser realizadas para desenvolver aplicações nesta área.

A composição e propriedades das cinzas podem variar significativamente conforme a jazida da qual o carvão foi extraído e das condições operacionais adotadas na usina térmica, o que demanda investigações que considerem essas especificidades locais para o seu uso em diferentes aplicações. Um dos gases de interesse para uso de zeólitas como adsorvente é o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), que é uma das maiores fontes de poluição atmosférica causando principalmente a formação de chuva ácida, além de ser fortemente prejudicial à saúde humana (MATHIEU *et al.*, 2013). O composto SO<sub>2</sub> é formado no próprio processo de combustão de carvão mineral, tornando esta aplicação de adsorção por resíduos gerados no mesmo processo (zeólita sintetizada a partir das cinzas volantes) interessante ao se alinhar às questões de sustentabilidade ambiental (Figura 1).

**Figura 1:** Esquema demonstrativo da utilização das cinzas volantes para a síntese de zeólitas e aplicação na adsorção de gases emitidos no próprio processo de combustão de carvão mineral.



## 1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar zeólitas a partir de cinzas volantes provenientes da combustão do carvão da Mina de Candiota em leito pulverizado na Usina Termelétrica Presidente Médici e aplicar o material em processo de adsorção do gás dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

Os objetivos específicos foram:

- sintetizar zeólitas a partir de cinzas volantes por tratamento hidrotérmico alcalino convencional com solução alcalina de hidróxido de potássio;
- avaliar a influência das variáveis do processo de síntese, como temperatura, tempo e concentração da solução alcalina, na formação das zeólitas;
- caracterizar físico-quimicamente os materiais zeolíticos sintetizados e a respectiva cinza precursora e identificar as fases zeolíticas formadas;
- definir, a partir dos resultados de síntese, as melhores condições para aplicação em processo de adsorção de SO<sub>2</sub>;
- comparar os resultados de adsorção a partir dos materiais selecionados com as cinzas, zeólita comercial e carvão ativado;
- construir curvas de ruptura e isotermas experimentais de adsorção.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão de tópicos importantes referentes ao tema deste trabalho, da síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes e da sua aplicação como adsorvente de SO<sub>2</sub>, a fim de contextualizá-lo e mostrar sua importância.

### 2.1 Energia térmica e a geração de cinzas de carvão

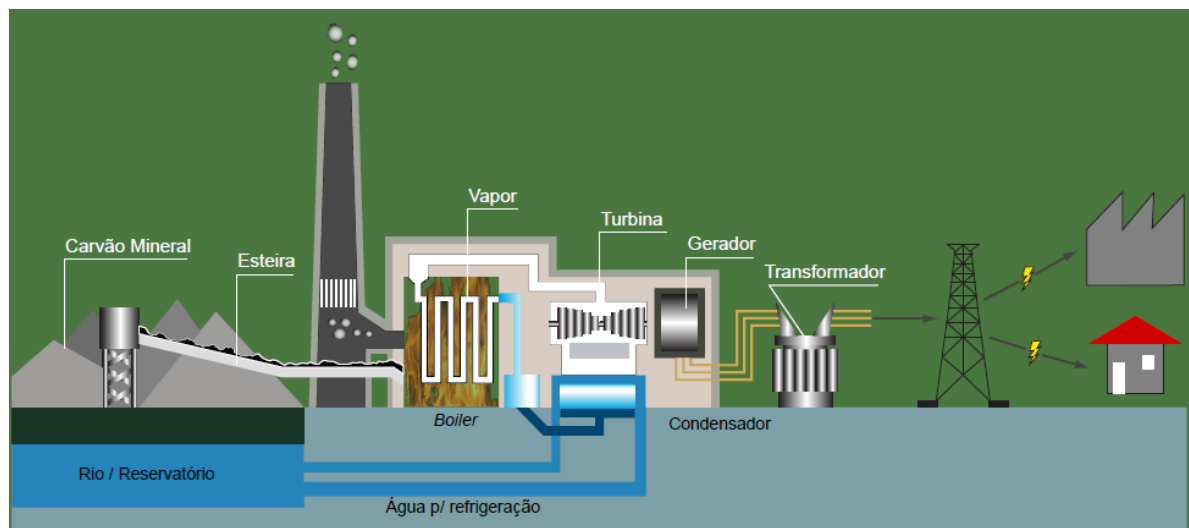
O carvão mineral é o combustível fóssil mais abundante e amplamente distribuído ao redor do mundo, com reservas estimadas em 1000 bilhões de toneladas. Atualmente, a principal aplicação de carvão mineral no mundo é na geração de energia elétrica em usinas termelétricas. Em 2006, as usinas termelétricas movidas a carvão foram responsáveis por 41 % da produção mundial de eletricidade e estima-se que, em 2030, este percentual aumente para 44 % (BUKHARI *et al.*, 2015). No Brasil, as usinas termelétricas estão situadas na região sul, próximas às reservas mais abundantes de carvão mineral do país (IZIDORO, 2013), embora existam usinas térmicas na região nordeste do Brasil que operam com carvões predominantemente importados.

Este combustível constitui uma fonte de geração de energia elétrica com tecnologia amplamente desenvolvida e difundida, embora avanços quanto à adequação e ao controle das emissões atmosféricas incentivem o desenvolvimento de novas tecnologias ou melhorias daquelas já existentes. Esses avanços possibilitam o aumento da eficiência de geração e redução dos impactos ambientais, principalmente pela utilização de processos de combustão em leito fluidizado e controle de emissões (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016).

O processo de geração de energia nas termelétricas inicia-se pela extração de carvão do solo. Após, o carvão é fragmentado e armazenado em silos para posterior transporte até a usina. O carvão nessa condição também pode passar por

etapas de beneficiamento, como a redução de compostos ou elementos indesejados, como o enxofre e as cinzas. Nas usinas, o carvão pode ainda passar por outras etapas de redução granulométrica para se obter melhor aproveitamento térmico ao ser processado nas caldeiras. O calor liberado transforma a água que circula nos tubos que envolvem a fornalha em vapor. Esta energia térmica contida no vapor é transformada em energia mecânica que movimenta a turbina do gerador de energia elétrica (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008). A Figura 2 apresenta o esquema geral das etapas supramencionadas para a produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.

**Figura 2:** Perfil esquemático do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.



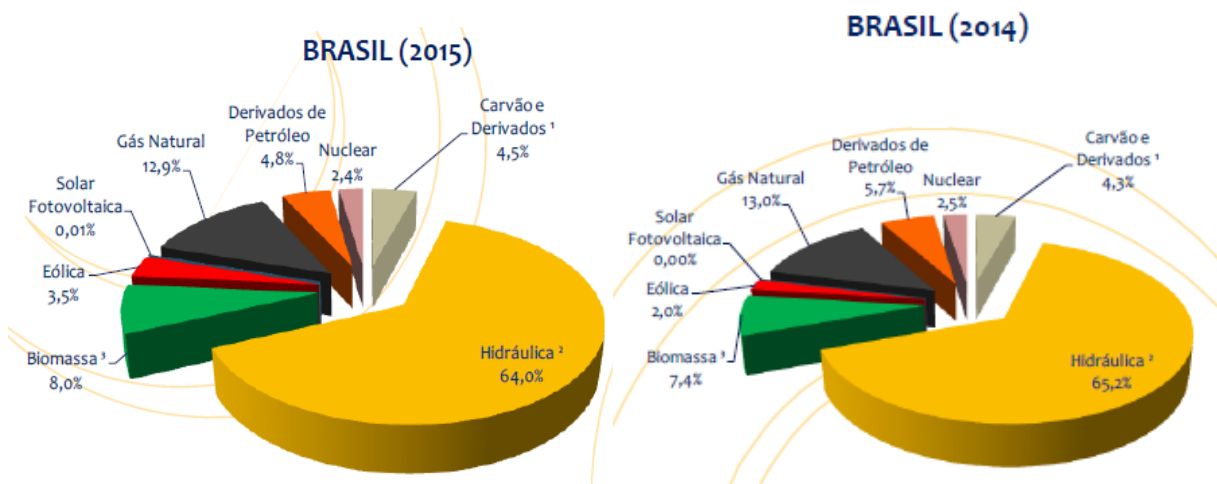
Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008.

Conforme o Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional de 2016 (EPE, 2016), o qual refere-se ao ano de 2015, as fontes não renováveis de geração de energia representam 58,8 % da oferta interna de energia. O carvão mineral está em 3º lugar, representando em 2015, 5,9 %, atrás do petróleo e derivados, com 37,3 %, e do gás natural, 13,7 %. As fontes renováveis de energia representam 41,2 % da oferta de energia, são elas biomassa da cana (16,9 %), hidráulica (11,3 %), lenha e carvão vegetal (8,2 %) e lixo e outras (4,7 %).

Comparando o ano de 2015 com 2014, a contribuição na matriz elétrica brasileira das usinas movidas a carvão mineral e biomassa cresceu de 4,3 para

4,5 % e de 7,4 para 8,0 %, respectivamente. Já a contribuição das usinas movidas a gás natural teve uma leve queda de 13,0 para 12,9 %, conforme pode ser observado na Figura 3 (EPE, 2016).

**Figura 3:** Comparativo da matriz elétrica brasileira entre os anos de 2015 e 2014.



<sup>1</sup> Inclui gás de coqueria

<sup>2</sup> Inclui importação

<sup>3</sup> Inclui lenha, bagaço de cana, lixo e outras fontes primárias.

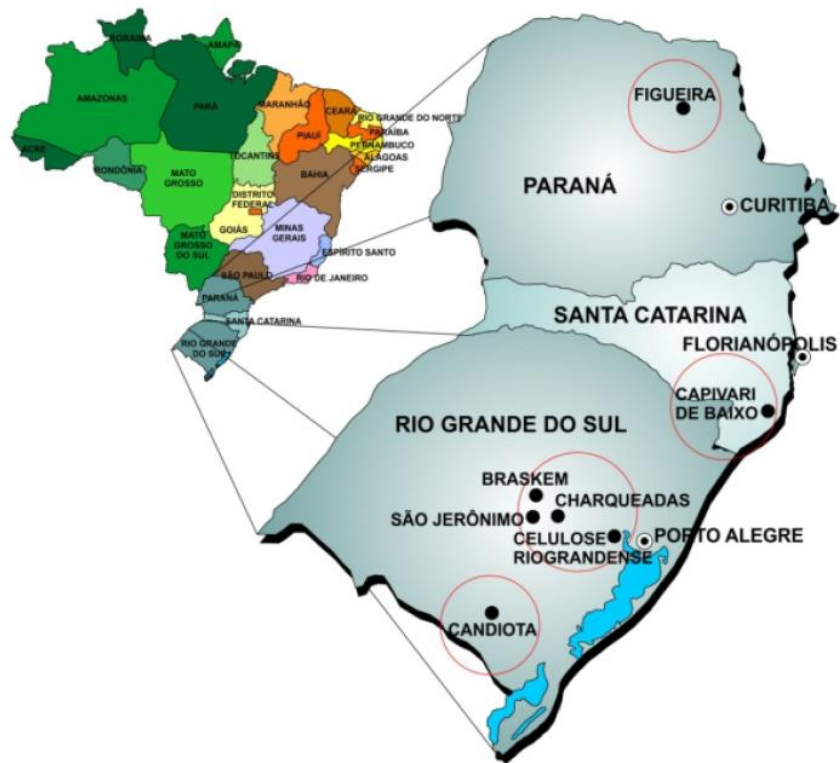
Fonte: EPE, 2016.

O cenário brasileiro apresenta-se extremamente favorável à utilização do carvão mineral, tanto no sul do País, onde se concentram as suas maiores reservas, quanto em outros estados, utilizando predominantemente carvão importado. As reservas de carvão fóssil do Brasil somam aproximadamente 32,3 bilhões de toneladas. O Rio Grande do Sul detém as maiores reservas, representando cerca de 89 % do total do País, sendo que 38 % está localizado na Jazida de Candiota. O segundo maior produtor é o estado de Santa Catarina, com cerca de 10 %, seguido pelo estado do Paraná, com 1 % das reservas nacionais (ROHDE e MACHADO, 2016; ZEN, 2016).

A queima de carvão mineral para produção de energia elétrica gera grandes quantidades de subprodutos que consistem principalmente de cinzas volantes, cinzas de fundo e escórias. Destes, as cinzas volantes de carvão constituem-se no subproduto mais abundante (QUEROL *et al.*, 2002a; ROHDE e MACHADO, 2016).

Na Figura 4, pode-se observar a localização dos principais polos de geração de cinzas de carvão no sul do Brasil.

**Figura 4:** Polos de geração de cinzas de carvão no sul do Brasil.



Fonte: ROHDE e MACHADO, 2016.

As escórias são materiais originados na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis, retiradas pelo fundo das fornalhas, constituindo-se em materiais de granulometria grosseira e blocos sintetizados, apresentando de 10 a 20 % de carbono não queimado. As cinzas de fundo são as cinzas pesadas de granulometria grossa, as quais ficam retidas no fundo das fornalhas e gaseificadores e contém teores de carbono não queimado em torno de 5 a 10 %. As cinzas volantes são constituídas de partículas extremamente finas (tamanhos normalmente inferiores a 0,15 mm) que são arrastadas pelos gases de combustão, sendo retidas por sistemas de captação como filtros de tecidos, ciclones, precipitadores eletrostáticos, etc (ROHDE e MACHADO, 2016).

A importância da geração de cinzas cresce à medida que políticas governamentais acenam para um cenário favorável à instalação, no Rio Grande do Sul, ainda na presente década, de novas usinas térmicas de carvão, em capacidade acima de 1200 MW (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016).

No Brasil, a cinza volante é um dos resíduos de maior geração em termos de volume. O carvão brasileiro contém alto teor de cinzas em comparação com carvões estrangeiros, elevando ainda mais a geração de cinzas nas usinas termelétricas brasileiras (IZIDORO, 2013). De acordo com Rohde e Machado (2016), a produção atual de cinzas de carvão no estado do Rio Grande do Sul está na ordem de 1,5 milhões de toneladas/ano de cinzas volantes e 700 mil toneladas/ano de cinzas de fundo, e as previsões são de que até o final da década, com a implantação de novas usinas termelétricas, a geração de cinzas ultrapassará os 5 milhões de toneladas/ano. Ressalta-se, ainda, que a cinza de fundo é atualmente descartada, retornando para as cavas de mineração (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016). Na Tabela 1 estão mostradas as gerações históricas de cinzas de carvão no Brasil.

**Tabela 1:** Gerações históricas de cinzas de carvão no Brasil.

|                        | (t/ano)    |
|------------------------|------------|
| Até a década de 1960   | 200.000    |
| Década de 1970         | 1.500.000  |
| Décadas de 1980 e 1990 | 2.000.000  |
| 2015                   | 4.000.000  |
| Projeção para 2020     | 10.000.000 |

Fonte: SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores de geração de cinzas volantes e de fundo das principais unidades geradoras do estado de Rio Grande do Sul. A Tabela 2 apresenta as quantidades de cinzas geradas e a projeção de geração com a implantação de novas usinas termelétricas - UTEs no Rio Grande do Sul e a Tabela 3 apresenta as quantidades de cinzas geradas por unidades industriais no Estado.

**Tabela 2:** Quantidade de cinzas geradas e projeção em usinas termelétricas no RS.

| Situação    | Unidades Geradoras (UTES)        | Potência Instalada (MW) | Capacidade média de geração de cinzas (t/ano) |           |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|---|-----------|
|             |                                  |                         | Volante                                       | Fundo     |
| Em operação | Presidente Médici Fases A, B e C | 796                     | 2.063.232                                     | 687.744   |
| Projeto     | UTE ENEVA Sul                    | 727                     | 2.002.158                                     | 667.386   |
|             | Seival                           | 600                     | 1.652.400                                     | 550.800   |
| Total       |                                  |                         | 5.717.790                                     | 1.905.930 |

Fonte: Adaptado de SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016.

**Tabela 3:** Quantidade de cinzas geradas por unidades industriais no RS.

| Unidades Geradoras           | Capacidade média de geração de cinzas (t/ano) |        |
|------------------------------|---|--------|
|                              | Volante                                       | Fundo  |
| Petroquímica BRASKEM         | 42.000  | 12.000 |
| Celulose Riograndense (CMPC) | 64.668  | 23.280 |
| Total                        | 106.668                                       | 35.280 |

Fonte: Adaptado de SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016.

De acordo com Rocha Junior *et al.* (2012), 20 % da geração de cinzas constitui-se de cinzas pesadas (ou de fundo) e 80 % são cinzas leves (ou volantes). Destas, menos de 30 % são reutilizadas, principalmente na produção de clínquer para fabricação de cimento do tipo pozolânico. É importante ressaltar que esta utilização diminui sensivelmente a geração de gás carbônico por tonelada de cimento produzido, possibilitando uma redução em 23 % das emissões de CO<sub>2</sub> para a termelétrica, diminuindo a sua responsabilidade quanto à contribuição para o efeito estufa (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016).

A eliminação do restante desse resíduo tem se tornado cada vez mais preocupante do ponto de vista ambiental, visto que muitas vezes é feita uma disposição irregular em minas abandonadas, lagoas, aterros ou descarte a céu aberto. Esse material sofre lixiviação ao longo do tempo, contaminando águas subterrâneas e solos. Desta forma, investigações de potenciais aplicações deste resíduo têm se tornado cada vez mais necessárias. Em resposta à preocupação

crescente com o meio ambiente, se torna necessário o desenvolvimento de novas aplicações para esse resíduo, buscando minimizar os impactos negativos desse material quando descartado irregularmente no solo e/ou na água (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015).

De maneira geral, a utilização desses resíduos de carvão é uma necessidade devido a dois fatores básicos (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016):

- disponibilidade de áreas de estocagem dos resíduos, em que as mineradoras e empresas que utilizam carvão, na maior parte dos casos situadas em zonas povoadas, não dispõem de locais apropriados para deposição dos resíduos;
- fator econômico, sendo que a reutilização do resíduo pode trazer retorno do investimento feito na compra do combustível.

Assim, além de buscar minimizar impactos ambientais, a possibilidade de transformar um resíduo gerado em grande abundância em um coproduto com valor comercial é fundamental. Ao incrementar a viabilidade econômica e ambiental deste modal, o desenvolvimento de tecnologias que agreguem valor às cinzas pode tornar-se um diferencial competitivo para impulsionar o uso do carvão mineral, um recurso tão abundante e subutilizado no Brasil.

Mundialmente, as formas de utilização das cinzas de carvão são divididas em três categorias principais (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016):

#### 1. Construção:

- aplicações em concretos e argamassas;
- fabricação de cimento Portland pozolânico;
- cinzas em processos de estabilização sob pressão;
- aterros estruturais;
- aterros sem funções estruturais como material de enchimento em obra;
- bases estabilizadas, solos modificados e estabilizados para rodovias, pistas e edificações;
- como *filler* em misturas betuminosas.

#### 2. Fabricação:

- artefatos de cinza-cal (sílico-calcários) autoclavados e curados ao meio ambiente;

- artefatos de cimento;
- artefatos cerâmicos de cinza e com incorporação de argila;
- artefatos sintetizados agregados e concretos leves;
- *filler* em plástico.

### 3. Estabilização de resíduos:

- imobilização de resíduos tóxicos, em sua maioria inorgânicos, pela estabilização e solidificação usando cinzas volantes com água e produtos aglomerantes, como cal, cimento Portland e gipsita.

De acordo com Izidoro (2013), o carvão mineral das jazidas da região sul do Brasil possui alto teor de matéria mineral inorgânica se comparado a outros tipos de carvões utilizados ao redor do mundo, além de natureza e propriedades diferentes. Sendo assim, as cinzas geradas a partir da queima do carvão também possuem características específicas. Ainda segundo Ríos, Williams e Roberts, (2009), a composição do carvão é bastante variável dependendo da região e condições de extração, variando também as características das cinzas. Estas são influenciadas ainda pelas condições de queima nas usinas, tornando as cinzas materiais extremamente versáteis. Essas particularidades tornam de extrema importância o estudo e a caracterização das cinzas antes de serem destinadas para um uso específico.

Uma das alternativas para o uso de cinzas de carvão é a síntese de produtos com maior valor agregado como as zeólitas (IZIDORO, 2013). De acordo com Querol *et al.* (2002), os pesquisadores Holler e Wirsching (1985) foram os pioneiros na síntese de zeólitas a partir de cinza volante de carvão devido à semelhança da sua composição com materiais vulcânicos precursores das zeólitas naturais. Embora o potencial de aplicação das zeólitas possa consumir somente uma pequena porção das cinzas, os produtos finais obtidos alcançam um maior valor agregado do que aquele obtido na construção civil, por exemplo (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012).

## 2.2 Zeólitas

De acordo com Luz (1995), a primeira zeólita mineral, hoje identificada como estilbita, foi descoberta pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt em 1756.



Cronstedt percebeu que o mineral liberava vapor d'água quando aquecido em chama. A este material foi dado o nome de zeólita, que é derivada de duas palavras gregas, *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), pedra que ferve. Desde a descoberta das zeólitas naturais e, apesar da grande quantidade disponível, as zeólitas sintéticas ainda são mais utilizadas comercialmente, devido a estas possuírem maior uniformidade em sua composição, alta pureza e possibilidade de otimizá-las para aplicações industriais específicas (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Em 1862, St. Clair Deville sintetizou a primeira zeólita levynita por meio de aquecimento a 170 °C de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio em tubo de vidro. Porém, a primeira síntese de zeólita, caracterizada por difração de raios-X (DRX), com reprodutibilidade dos resultados, foi realizada por Barrer em 1951 e, desde então, as zeólitas sintéticas são obtidas por modificações do método proposto (LUZ, 1995).

As zeólitas são minerais de grande importância e ampla aplicação na engenharia. São definidas como minerais alumino-silicatos porosos com uma estrutura tridimensional composta de tetraedros de  $[AlO_4]$  e  $[SiO_4]$  conectados pelos vértices por oxigênio. A substituição de um átomo de  $Si^{+4}$  por um átomo de  $Al^{+3}$  provoca um desequilíbrio eletrônico na estrutura, deixando-a negativamente carregada. Assim, se faz necessária a presença de cátions de compensação extraestruturais (normalmente  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ ) que cria uma carga positiva para neutralizar a carga negativa criada pela substituição de cada átomo de Al, conforme a Figura 5 (PETKOWICZ, 2009).

De acordo com Petkowicz (2009), a forma genérica da fórmula estrutural das zeólitas e a composição da malha elementar são:

$$M_{\frac{x}{n}} = [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O \quad (3)$$

Onde:  $M$  = Cátion de valência  $n$

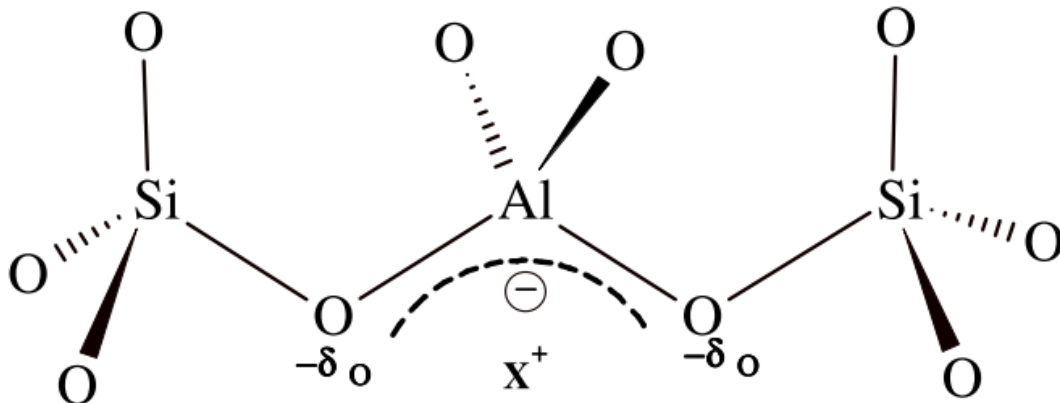
$n$  = Valência de cátion  $M$

$m$  = Número de moléculas de água

$x + y$  = Número do total de tetraedros por malha elementar

$y/x$  = Razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito

**Figura 5:** Esquema extraestrutural da zeólita, onde  $X^+$  representa o cátion de compensação.



Fonte: PETKOWICZ, 2009.

Sua estrutura única, caracterizada por um sistema regular de canais e cavidades, confere propriedades interessantes para aplicações tais como troca iônica, peneira molecular, catálise e adsorção. As zeólitas naturais são representadas por mais de cem minerais, mas apenas alguns deles (clinoptilolita, mordenita, phillipsita, chabazita) ocorrem de forma acessível para mineração. Já as zeólitas sintéticas são facilmente obtidas utilizando procedimentos laboratoriais e materiais precursores como minerais argilosos, minerais do grupo de silicatos, reagentes químicos e subprodutos da combustão do carvão, como as cinzas volantes (BANDURA *et al.*, 2016; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012).

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

A síntese de zeólitas consiste na adição de solução alcalina às fontes de alumínio e silício em determinadas proporções e sob temperatura e tempo controlados. Diferentes zeólitas podem ser sintetizadas mediante a variação das condições experimentais, tais como relação solução/cinza, concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de síntese. Cinza de carvão é a matéria prima mais explorada para síntese de zeólitas devido à grande quantidade de geração desse resíduo ao redor do mundo. Porém, alguns fatores tornam a síntese de zeólitas extremamente caras, como o uso de sementes ou agentes direcionadores de

estrutura, o uso de pré-tratamento das cinzas, ou a aplicação de longos tempos de cristalização (IZIDORO, 2013). A seguir serão apresentados os três principais métodos utilizados para a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão.

#### 2.2.1.1 Síntese hidrotérmica clássica

A conversão de cinzas de carvão em zeólitas é convencionalmente realizada por cristalização hidrotérmica sob condições alcalinas (RÍOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2009). Este processo é baseado na combinação de diferentes razões da solução de ativação/cinza volantes, sendo submetida a aquecimento por um determinado tempo e temperatura. As temperaturas, concentração da solução de ativação e tempos de reação adotados na síntese variam entre 75 e 200 °C, 1 e 5 mol L<sup>-1</sup> e 3 e 72 h, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 4.

De acordo com Murayama; Yamamoto; Shibata (2002), o mecanismo de reação hidrotérmica ocorre em três etapas: dissolução, condensação ou gelatinização e cristalização. A reação de dissolução da cinza ocorre em temperaturas entre 20 e 200 °C. Nesta etapa, as fases de Al e Si presentes nas cinzas (sílica amorfa, quartzo e mulita) são dissolvidas. A velocidade de dissolução é dependente da concentração de OH<sup>-</sup> na solução alcalina, pois este é responsável por dissolver os reagentes e mantê-los em solução (IZIDORO, 2013). Na próxima etapa ocorre a condensação ou gelatinização dos íons silicato e aluminato. A concentração dos íons Al e Si dissolvidos na solução alcalina vai diminuindo para a formação do gel (hidrogel). À medida que a reação de condensação vai ocorrendo, o gel aluminossilicato começa a depositar-se rapidamente na superfície das partículas de cinza dando início à cristalização das zeólitas. Nesta etapa de cristalização, a concentração do íon da solução alcalina governa a velocidade de reação.

#### 2.2.1.2 Fusão prévia da mistura cinza-álcali seguida de tratamento hidrotérmico

O método de síntese de fusão alcalina seguido de síntese hidrotérmica é o método menos utilizado. Ele consiste na fusão da mistura cinza-álcali e sua consequente reação no estado sólido, facilitando a decomposição da sílica e da alumina cristalinas presentes nas cinzas, resultando na formação de silicatos e

**Tabela 4:** Condições de síntese para conversão de cinzas volantes em materiais zeolíticos por tratamento hidrotérmico clássico.

| T (°C) | Tempo (h) | Reagente      | [ ]<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | solução/cinza<br>(mL g <sup>-1</sup> ) | Autor                         |
|--------|-----------|---------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| 100    | 72        | KOH           | 5                             | 2                                      | Ferret (2004)                 |
| 100    | 72        | KOH           | 3.5                           | 6                                      |                               |
| 150    | 8         | KOH           | 5                             | 2                                      | Li <i>et al.</i> (2014)       |
| 200    | 8         | KOH           | 3                             | 2                                      |                               |
| 150    | 8         | KOH           | 3                             | 2                                      |                               |
| 150    | 8         | KOH           | 5                             | 2                                      |                               |
| 200    | 8         | KOH           | 3                             | 2                                      |                               |
| 120    | 12        | KOH           | 3                             | 4                                      | Murayama <i>et al.</i> (2008) |
| 140    |           |               |                               |  |                               |
| 160    |           |               |                               |  |                               |
| 180    |           |               |                               |  |                               |
| 100    | 24        | NaOH          | 3.8                           | 8                                      | Izidoro (2013)                |
| 75     | 24        | NaOH          | 3                             | 18                                     | Bandura <i>et al.</i> (2016)  |
| 80     | 24        | NaOH          | 3                             | 25                                     |                               |
| 115    | 6         | NaOH          | 1                             | 6,67                                   | Behin <i>et al.</i> (2016)    |
| 98     | 24        | NaOH          | 2                             | 6                                      | Lin <i>et al.</i> (2016)      |
| 150    | 24        | NaOH          | 1                             | 18                                     | Cardoso <i>et al.</i> (2015)  |
| 80     | 7         | NaOH          | 3.1                           | 10                                     | Shoumkova e Stoyanova (2013)  |
| 150    | 24        | NaOH          | 2                             | 2                                      | Querol <i>et al.</i> (2001)   |
| 125    | 9         | NaOH          | 3                             | 2                                      | Querol <i>et al.</i> (2002b)  |
| 150    | 8 e 24    | NaOH e<br>KOH | 5 e 3                         | 2 e 18                                 |                               |
| 200    | 24 e 48   | NaOH e<br>KOH | 1                             | 18                                     |                               |

aluminatos de sódio ou potássio altamente reativos e solúveis em água, favorecendo a formação de zeólitas e aumentando o seu rendimento. Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água e segue para tratamento hidrotérmico (IZIDORO, 2013).

### 2.2.1.3 Síntese em duas etapas

O processo de síntese em duas etapas possibilita a síntese de zeólitas a partir de soluções com alto teor de Si obtidas a partir de um ataque alcalino nas cinzas volantes. Primeiramente o silício das cinzas de carvão é extraído por meio de agitação com solução alcalina e após é submetido a reação hidrotérmica com alumínio de fonte externa na segunda etapa (IZIDORO, 2013). O resíduo sólido gerado a partir deste ataque pode também ser convertido em produtos zeolíticos pelo método de conversão convencional, ou seja, síntese hidrotérmica clássica (QUEROL *et al.*, 2002a).

## **2.3 Aplicações das zeólitas**

Em 1925, Weigel e Steinholf constataram que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores rejeitando as maiores. Este fenômeno foi denominado de peneiramento molecular por McBain em 1932 (LUZ, 1995). As principais características das zeólitas que lhes permitem serem empregadas em várias aplicações ambientais são (QUEROL *et al.*, 2002b):

- estrutura microporosa, com canais variando de 1 a 10 Å, possibilitando o seu uso como peneira molecular; e
- alta capacidade de troca catiônica.

Devido à sua excelente capacidade de troca iônica, elevada área específica e características porosas, as zeólitas têm sido utilizadas para a remoção de metais pesados (As, Cd, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, W e Zn) e espécies iônicas (amônio, cloreto, fluoreto, nitrato, fosfato e sulfato) de efluentes industriais, drenagem ácida de águas e águas residuais de fontes domésticas e industriais (KOSHY e SINGH, 2016).

Também, de acordo com Luz (1995), em 1845, Way e Beck observaram que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia e constataram que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Sendo assim, muitas aplicações têm sido realizadas também em remediação e fertilização de solos.

Na Tabela 5 estão apresentados alguns estudos sobre aplicação de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes de carvão.

## 2.4 Adsorção

O termo sorção refere-se a um processo de transferência de massa utilizado para designar os processos de absorção e adsorção. A absorção é o processo no qual o soluto penetra no sorvente e a adsorção é o processo no qual o acúmulo de soluto é geralmente restrito a uma superfície ou interface, por exemplo, sólido/líquido, gás/sólido, gás/líquido. No processo de sorção, a substância no estado sorvido é chamado de sorvato, enquanto que a substância a ser sorvida é denominada soluto e o material sobre o qual ocorre a sorção é chamado sorvente (OLIVEIRA, 2011; ZEN, 2016).

O fenômeno de sorção pode ser classificado de acordo com as forças de interação que o regem, podendo ser denominado como adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na adsorção física, as interações são relativamente fracas que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals, possuindo a mesma ordem de grandeza do calor de condensação. Na adsorção física, não ocorrem ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, também não havendo alteração química das moléculas adsorvidas. Neste caso, pode ocorrer a formação de várias camadas de moléculas adsorvidas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Há uma maior facilidade de dessorção devido às fracas interações entre o sólido e o fluido. Na adsorção química, ocorre uma união química entre o sólido adsorvente e a molécula do adsorvato formando um composto químico. Neste tipo de adsorção estão envolvidas interações mais fortes e forma-se uma única camada (monocamada) de substância adsorvida na superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SOUZA, 2002; VIGNOLA, 2011).

Geralmente, um sistema de sorção é composto por materiais porosos empacotados em leito fixo por onde passa a fase fluída continuamente até que não haja mais transferência de massa. Quanto maior a área do adsorvente, maior será a eficiência de sorção (VIGNOLA, 2011).

**Tabela 5:** Aplicações de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão.

| Autor                          | Zeólita                         | Aplicação   |
|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Flores (2016)                  | Merlinoíta                      | Fertilizante potássico para o cultivo de trigo  |
| Bandura <i>et al.</i> , (2016) | NaP1 e NaX                      | Adsorção de compostos BTX de correntes gasosas  |
| Lin <i>et al.</i> , (2016)     | NaP1                            | Adsorção de azul de metileno  |
| Visa, (2016)                   | NaP1, hidroxisodalita, analcima | Remoção de metais pesado ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ ) |
| Wang <i>et al.</i> (2016)      | NaP1                            | Remoção de fosfato de lagos   |
| Zen (2016)                     | NaP1                            | Adsorção de corante violeta cristal   |
| Ji <i>et al.</i> (2015)        | X, A e P                        | Imobilização de amônio e fosfato em solução aquosa  |
| Cardoso <i>et al.</i> (2015b)  | 4A e NaP1                       | Formulação de detergente e tratamento de águas residuárias suínas   |
| Cardoso <i>et al.</i> (2015a)  | NaP1                            | Remoção de contaminantes de drenagem ácida de minas   |
| Zhou <i>et al.</i> (2014)      | NaP1                            | Adsorção de compostos orgânicos voláteis  |
| Li <i>et al.</i> (2014)        | Merlinoíta                      | Liberação lenta de K para cultivo de girassol   |
| Xie <i>et al.</i> (2014)       | NaP1/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$   | Adsorção simultânea de poluentes catiônicos e aniônicos   |
| Bieseki; Penha; Pergher (2013) | A                               | Adsorção de $\text{Ca}^{2+}$  |
| Chen <i>et al.</i> (2012)      | NaP1                            | Sequestro de nutrientes (amônio e fosfato) de digestão anaeróbia de dejetos suínos  |
| Vieira <i>et al.</i> (2012)    | A                               | Adsorção de $\text{CO}_2$   |
| Paprocki (2009)                | NaP1                            | Imobilização de compostos de drenagem ácida de mineração  |
| Fungaro e Izidoro (2008)       | NaP1 e hidroxisodalita          | Remoção de $\text{Cd}^{2+}$ de solução aquosa   |
| Izidoro (2008)                 | Sodalita e faujasita            | Remoção de $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ de soluções aquosas  |
| Ferret (2004)                  | W e chabazita                   | Fonte de K no cultivo de aveia  |

Do ponto de vista dos processos de separação, a adsorção envolve duas etapas (SOUZA, 2002):

- a. adsorção: onde ocorre adsorção preferencial de uma ou mais espécies presentes na alimentação do sistema que está sendo tratado;
- b. regeneração, dessorção ou purga: onde as espécies adsorvidas são removidas do adsorvente para recuperação do produto e do adsorvente, que será utilizado no próximo ciclo.

Na etapa de regeneração, utiliza-se geralmente um gás de arraste inerte e temperatura ou redução da pressão total quando o aumento da temperatura pode causar danos aos produtos e/ou adsorventes (SOUZA, 2002).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. A seguir serão descritos alguns desses fatores (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VIGNOLA, 2011):

- área específica do adsorvente: a adsorção é um fenômeno de superfície, sendo assim, a sua intensidade é proporcional à área superficial específica do adsorvente; quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será a sua quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, a sua capacidade de adsorção;
- propriedades do adsorvente: as propriedades físico-químicas do adsorvente são determinantes, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor;
- propriedades do adsorvato: o tamanho da espécie é um fator importante quando a taxa de adsorção depende do transporte intraparticular; a polaridade do sorvato também influencia no processo, visto que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente conforme a polaridade;
- seletividade: o adsorvente deve ser seletivo apenas ao componente que se deseja separar, podendo ter sua capacidade de adsorção diminuída caso tenha capacidade de adsorver mais de um componente da mistura;
- temperatura: em processos de adsorção, a temperatura afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção; um aumento da temperatura



provoca aumento da energia cinética e da mobilidade das espécies do adsorvato, aumentando a taxa de difusão intrapartícula; sendo assim, a mudança na temperatura leva a mudança na capacidade de adsorção, em que o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção; ainda, o aumento da temperatura pode desobstruir os poros no interior do sólido, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato;

- pH: para sistemas sólido-líquido.

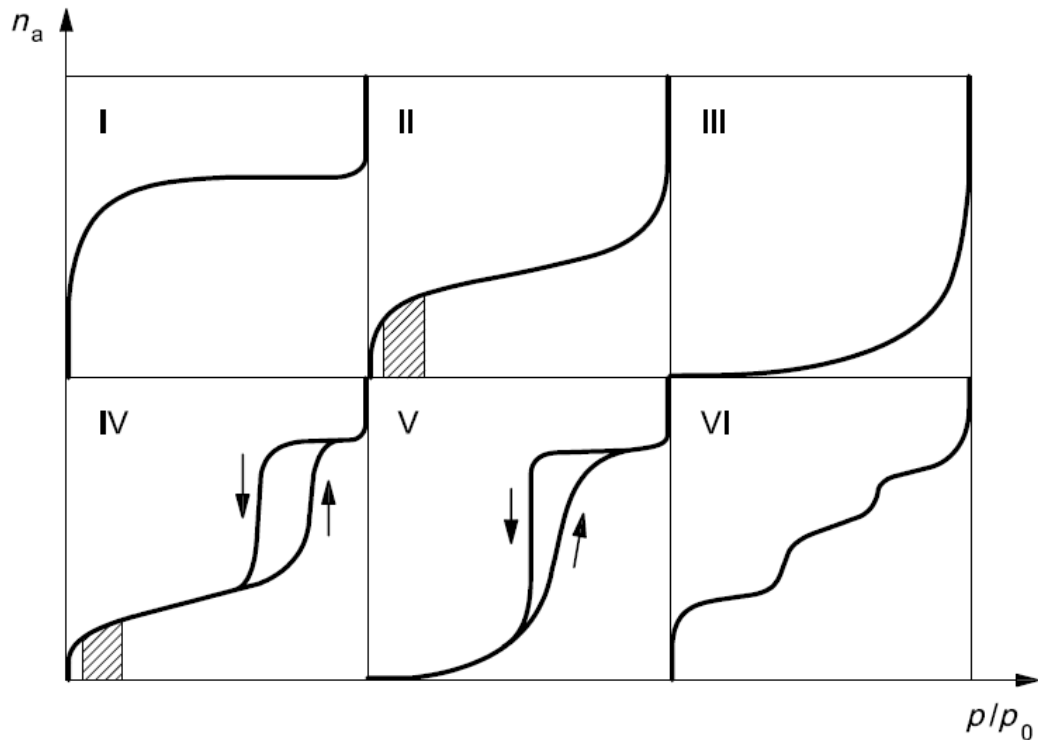
#### 2.4.1 Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção é definida como a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvida ( $Q_e$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ]) e a pressão ou concentração em massa na fase fluida ( $C_e$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ]) a uma temperatura constante (ZEN, 2016). A forma que a isoterma adquire pode informar o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente (OLIVEIRA, 2011).

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) baseada na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller de 1940 – também conhecida como classificação BDDT, BET ou simplesmente classificação de Brunauer – definiu uma classificação baseada em seis tipos de isotermas e está baseada na teoria de Van der Waals da adsorção física conforme apresentado na Figura 6. No eixo das ordenadas é mostrada a concentração do adsorvato na fase sólida ( $n_a$ ) e, no eixo das abscissas, a pressão normalizada ( $p/p_0$ ) (SOUZA, 2002; ZEN, 2016).

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, em que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos. Langmuir descreveu a classe I, também conhecida como isoterma de Langmuir, onde ocorre adsorção em monocamada. As isotermas do tipo II ocorrem usualmente em sólidos não porosos ou macroporosos, em que o processo de adsorção é irrestrito acontecendo em monocamada-multicamada. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito. As isotermas do tipo III são raras e esperadas para materiais não-porosos. Elas apresentam uma adsorção inicialmente lenta, decorrente das fracas forças de adsorção e forças coesivas muito fortes, entretanto

**Figura 6:** Classificação de isotermas segundo a IUPAC para adsorção física de gases e formação de monocamada nas áreas hachuradas (ISO 9277, 2010).



à medida que a área ocupada aumenta, a taxa de adsorção também aumenta, ocorrendo a formação de multicamadas. As isotermas do tipo IV e V representam isotermas com histerese, fenômeno no qual as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, não existindo a reversibilidade do processo. A primeira inflexão corresponde à cobertura de uma monocamada, e a segunda, mostra a adsorção devido à condensação capilar. Estes tipos de isotermas ocorrem em adsorventes mesoporosos. As áreas hachuradas nas isotermas do tipo II e IV indicam o estágio em que a monocamada está completa e inicia-se o processo de adsorção em multicamada. As isotermas do tipo VI representam uma adsorção com formação de multicamada e ocorre em adsorventes com superfícies não porosas e uniformes. A adsorção ocorre camada a camada. A altura de cada degrau representa a capacidade de adsorção de cada camada (IUPAC, 1985; SOUZA, 2002; ZEN, 2016).

#### 2.4.2 Adsorção de compostos gasosos

A industrialização trouxe muitos benefícios para a humanidade, e também muitos problemas, como a poluição do meio ambiente e doenças. A maioria das atividades industriais causam poluição em que métodos de controle devem ser empregados.

Em relação à poluição do ar, o uso de limpadores de gases, de combustíveis alternativos em processos de combustão e a otimização de processos produtivos pode resultar em uma produção mais limpa. Com essas melhorias é possível alcançar a remoção praticamente completa de qualquer substância poluente de misturas gasosas lançadas na atmosfera (CALIJURI e CUNHA, p. 541, 2013).

Quanto aos produtos da combustão, também chamados de gases de combustão, os principais são: o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), o qual é gerado a partir do carbono contido no combustível que reage com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ); o vapor d'água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), gerado a partir do hidrogênio do combustível que também reage com o  $\text{O}_2$  além da umidade do carvão; o  $\text{CO}$ , formado da combustão incompleta do carvão; o  $\text{N}_2$ , gás inerte do ar; o próprio  $\text{O}_2$ , que é utilizado em excesso a partir de suas relações estequiométricas. Além disso, também há a geração de emissões atmosféricas de outros compostos como: dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), proveniente do enxofre contido no combustível; trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), que pode ser gerado em concentrações na faixa de partes por milhão; os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), formados a partir do nitrogênio oriundo do combustível; e material particulado, proveniente principalmente das cinzas presentes no combustível (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016).

Neste sentido, as emissões de gases de combustão começaram a atrair as atenções no início do século XX, devido à preocupação com o *smog* industrial. Uma vez que várias organizações de saúde ao redor do mundo têm realizado estudo sobre o efeito destes poluentes sobre a saúde humana, várias organizações governamentais têm orientado para a redução das emissões desses poluentes atmosféricos (LIU *et al.*, 2010). Um dos principais poluentes atmosféricos é o dióxido de enxofre, que é liberado principalmente da combustão de carvão em usinas termelétricas. A geração de energia elétrica por combustíveis fósseis e a combustão

de combustíveis industriais são as principais fontes de emissão, representando 69,7 % e 13,6 % respectivamente, das emissões totais.

Muitos países e o Banco Mundial promulgaram ou estão decretando regulamentações cada vez mais rigorosas quanto as emissões de  $\text{SO}_x$ . Em 2010, a União Europeia adotou novos padrões para as emissões de  $\text{SO}_2$ . A *Industrial Emission Directive* (IED) aplicável às novas instalações de combustão acima de 300 MWth fixou valores limites de emissão bastante restritivos, ou seja,  $35\text{mg N}^{-1}\text{ m}^{-3}$  para combustíveis gasosos e  $150\text{ mg N}^{-1}\text{ m}^{-3}$  para combustíveis líquidos e sólidos. Estes valores são 25 % menores do que os limites anteriores (MATHIEU *et al.*, 2013).

Uma das principais consequências das emissões de  $\text{SO}_2$ , e também do NO, é a formação de “chuva ácida”, em que o  $\text{SO}_2$  na atmosfera reage com a água da chuva formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), enquanto que o NO forma ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Esta chuva ácida pode causar problemas como corrosão em estruturas e contaminação de solos e lagos. Ainda, as reações de  $\text{SO}_2$  e NO na atmosfera também podem resultar na formação de pequenas partículas que, quando inaladas, podem contribuir para problemas respiratórios incluindo garganta, olhos e irritações no nariz, tosse seca e dores de cabeça (LIU *et al.*, 2010; PENG e CAO, 2013).

Para resolver estes problemas de emissões, um dos maiores custos nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas concentram-se nos processos de separação de gases. A busca por processos mais econômicos e sustentáveis, com um menor consumo energético, tem sido constante nas últimas décadas. Muitos estudos e investimentos têm sido realizados em processos para separação de gases por adsorção, visto que a absorção, que é o processo mais utilizado, necessita de muita energia para regeneração dos materiais, podendo ainda provocar corrosão (VIEIRA *et al.*, 2012).

Existem diferentes tecnologias de controle de emissões de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Para a sorção de compostos  $\text{SO}_x$ , o método mais comum empregado é a captura por materiais óxidos básicos. Estas tecnologias consistem basicamente em processos de dessulfuração interna e externa. A dessulfuração interna ocorre pela adição de calcário calcítico ou dolomítico na caldeira, o qual é fonte de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que, com o calor da caldeira, calcina gerando  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ . Em

seguida, o CaO reage com o SO<sub>2</sub> formando sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), de acordo com as reações a seguir (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016):



A dessulfuração externa também pode ser realizada com o uso de calcário, o qual gera como coproduto o gesso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), e com amônia (NH<sub>3</sub>), tendo como coproduto o fertilizante sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Este fertilizante possui elevado valor comercial e elevada demanda na indústria agrícola, porém a utilização de amônia na dessulfuração apresenta a desvantagem da necessidade de transporte e armazenamento (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016).

A extração por solução de amina e o método de lavagem úmida utilizando cal/calcário são as tecnologias mais populares para remoção de H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>, respectivamente (PENG e CAO, 2013). Os processos de dessulfuração de gases de combustão (DGC) seco e úmido representam as principais rotas industriais utilizadas para controlar as emissões de SO<sub>2</sub> na atmosfera. Apesar dos baixos custos e eficiência desta técnica, estes processos possuem grandes desvantagens, pois geram grandes quantidades de gesso como subproduto. O método de DGC úmido consome grandes quantidades de água e gera grandes volumes de líquidos residuais e a regeneração térmica do gesso requer elevadas temperaturas para a sua dessulfatação, além do efeito de sinterização (recristalização intensa com drástica perda de porosidade e reatividade) (MATHIEU *et al.*, 2013). Sendo assim, os processos regenerativos superam os processos não regenerativos por decomposição do produto de dessulfuração em reagente e, assim, evitam problemas associados à disposição de resíduos sólidos, reduzindo os custos de substituição do adsorvente (LIU *et al.*, 2010).

A adsorção também pode ser utilizada devido às vantagens únicas de menor consumo de energia para a regeneração do adsorvente, *design* relativamente simples de adsorção em relação ao reator químico e problemas de eliminação de resíduos mínimos. Se um adsorvente adequado estiver disponível, a adsorção pode ser competitiva com as técnicas mencionadas acima. Um adsorvente promissor deve possuir as características de alta seletividade de enxofre e de grande capacidade, temperatura e pressão de operação brandas, fácil regenerabilidade, alta estabilidade

térmica e tolerância a outras impurezas presentes na alimentação. Até o momento, um grande número de novos materiais porosos têm sido sintetizados e utilizados para o armazenamento e separação de gases, tendo como exemplos carbonos porosos e zeólitas (DENG e LIN, 1995; PENG e CAO, 2013).

A fim de minimizar as limitações, muitos estudos têm sido realizados visando ao desenvolvimento de materiais sorventes alternativos, como, por exemplo, óxidos simples (BUENO-LÓPEZ *et al.*, 2002; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2002), óxidos mistos (MACKEN; HODNETT; PAPANATTO, 2000; XIE *et al.*, 2003), óxidos suportado em materiais carbonáceos (CARABINEIRO *et al.*, 2003; DAVINI, 2002; MA *et al.*, 2003) e óxidos suportados em materiais baseados em sílica porosa (zeólitas, minerais mesoporosos ou argilosos) (GARCÍA-MARTÍNEZ; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2002; MARCU e SANDULESCU, 2004; QUEROL *et al.*, 2002b).

De acordo com Mathieu *et al.* (2013), do ponto de vista industrial, além de considerações econômicas, materiais sorventes de SO<sub>x</sub> “ideais” devem aliar quatro características essenciais: afinidade do sorvente com o SO<sub>x</sub> e cinética rápida; alta área específica; elevada estabilidade física, térmica e química e capacidade de múltiplas regenerações a temperaturas razoáveis e com recuperação de desempenho próximo a 100 %.

Na literatura, são encontrados poucos trabalhos que utilizam cinzas de carvão para a obtenção de zeólitas visando a adsorção de gases. A Tabela 6 apresenta alguns estudos realizados na área de adsorção de gases por materiais zeolíticos. Nestes estudos foram avaliados parâmetros que influenciam no processo de adsorção como a relação Si/Al, a área específica da zeólita, o pré-tratamento realizado antes dos ensaios de adsorção, a temperatura, composição e fluxo do gás. É importante ressaltar que, na literatura, as condições empregadas nos testes de adsorção são extremamente diversas, levando a sérias dificuldades para comparar a eficiência dos diferentes materiais.

Deng *et al.* (2012) estudaram a adsorção sobre as zeólitas 13X e 5A dos gases SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (Tabela 6), com um pré-tratamento realizado a 400 °C em todos os testes de adsorção, foi possível observar que a capacidade de adsorção (C<sub>ads</sub>) para os dois gases diminui com a elevação da

temperatura (50, 75 e 90 °C), visto que é um processo exotérmico. Marcu e Sandulescu (2004) estudaram a capacidade de adsorção sobre a zeólita Y do gás SO<sub>2</sub> a 25 e 200 °C. Neste caso, observou-se uma drástica queda da C<sub>ads</sub>, de 170 mg g<sup>-1</sup> a 25 °C para 10 mg g<sup>-1</sup> a 200 °C. Souza (2002) estudou a adsorção do gás sulfídrico sobre as zeólitas 13X, 5A SZ5 e 5A 522. Neste estudo, observa-se que a maiores temperaturas, mesmo com uma zeólita de maior área superficial, a C<sub>ads</sub> diminui. García-Martínez; Cazorla-Amorós; Linares-Solano (2002) e Tantet; Eic; Desai (1995) estudaram a influência da relação Si/Al na C<sub>ads</sub> do SO<sub>2</sub> sobre zeólitas. Os dois grupos obtiveram resultados de adsorção maiores para relações de Si/Al menores.

**Tabela 6:** Aplicações de zeólitas em processos de adsorção de gases.

| Zeólita | Si/Al | S<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | T (°C) de<br>Pré-<br>tratamento | Composição do Gás (vol.%) |                 |                 |                | T (°C) | C <sub>ads</sub><br>(mg g <sup>-1</sup> ) | Autor  |
|---------|-------|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------|--------|---|--|
|         |       |  |                                 | H <sub>2</sub> S          | SO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | Inerte         |        |   |  |
| 13X     |       | 513                                    | 400                             |                           | 99,9            |                 |                | 50     | 173                                       | Deng <i>et al.</i> (2012)                              |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 75     | 167                                       |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 90     | 115                                       |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 50     | 53  |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 75     | 34  |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 90     | 21  |  |
| 5A      |       | 384                                    | 400                             |                           | 99,9            |                 |                | 50     | 109                                       |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 75     | 102                                       |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 90     | 90  |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 50     | 53  |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 75     | 44  |  |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 90     | 10  |  |
| Y       |       | 387                                    |                                 |                           | 1,85            |                 | N <sub>2</sub> | 25     | 170                                       | Marcu e Sandulescu (2004)                              |
|         |       |  |                                 |                           |                 |                 |                | 200    | 10  |  |
| Na-Y    | 9,6   |  | 400                             |                           | 0,22            |                 | He             |        | 267                                       | García-Martínez; Cazorla-Amorós; Linares-Solano (2002) |
|         | 5     |  |                                 |                           |                 |                 |                |        | 276                                       |  |



**Tabela 6:** Aplicações de zeólitas em processos de adsorção de gases.

| Zeólita              | Si/Al | S<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | T (°C) de<br>Pré-<br>tratamento | Composição do Gás (vol.%) |                 |                 |                              | T (°C) | C <sub>ads</sub><br>(mg g <sup>-1</sup> ) | Autor                        |
|----------------------|-------|--|---------------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|--------|---|------------------------------|
|                      |       |  |                                 | H <sub>2</sub> S          | SO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | Inerte                       |        |   |                              |
| 13X                  |       | 16,15                                  |                                 | 0,01                      |                 |                 | CH <sub>4</sub><br>(balanço) | 25     | 53  | Souza (2002)                 |
| 5A SZ5               |       | 13,02                                  |                                 |                           |                 |                 |                              | 25     | 2,6                                       |                              |
| 5A 522               |       | 264,21                                 |                                 |                           |                 |                 |                              | 76     | 0,8                                       |                              |
|                      |       |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 25     | 0,55                                      |                              |
|                      |       |  | 76                              | 0,45                      |                 |                 |                              |        |   |                              |
| NA-Chabazita         |       |  |                                 |                           | 0,3             |                 | He                           | 25     | 99  | Querol <i>et al.</i> (2002b) |
| Na-P1                |       |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 20     |   |                              |
| KM (filipsita)       |       |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 33     |   |                              |
| 4A-X                 |       |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 297    |   |                              |
| DAY comercial        |       | 710                                    |                                 |                           | 4               |                 | Ar<br>sintético              | 25     | 16  | Deng e Lin (1995)            |
| Silicalita comercial |       | 420                                    |                                 |                           |                 |                 |                              | 100    | 5   |                              |
|                      |       |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 25     | 109                                       |                              |
|                      |       |  | 100                             | 16                        |                 |                 |                              |        |   |                              |
| MIF comercial        | 175   |  |                                 |                           | 0,2             |                 | N <sub>2</sub>               | 50     | 13  | Tantet; Eic; Desai (1995)    |
| MOR comercial        | 75    |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 31     |   |                              |
|                      | 21,5  |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 42     |   |                              |
|                      | 13    |  |                                 |                           |                 |                 |                              | 96     |   |                              |
|                      | 17,5  | 25                                     |                                 |                           |                 |                 |                              |        |   |                              |
|                      | 10    | 62                                     |                                 |                           |                 |                 |                              |        |   |                              |
|                      | 5,5   | 171                                    |                                 |                           |                 |                 |                              |        |   |                              |

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, a descrição da metodologia empregada, técnicas e equipamentos utilizados e os procedimentos experimentais empregados para o desenvolvimento deste estudo.

### **3.1 Materiais**

Neste trabalho foram utilizadas cinzas volantes geradas durante a combustão do carvão mineral da Mina de Candiota-RS, que é a maior do País e que tem previsão de duração de 300 anos, considerando o consumo atual. No processo de geração de energia, o carvão mineral é extraído da Mina de Candiota, sendo levado de caminhão para a Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), localizada a 15 km, passando por uma britagem primária e, após, direcionado para queima por meio de correias transportadoras. A empresa responsável pelo fornecimento do carvão mineral à referida usina é a Companhia Riograndense de Mineração - CRM (IZIDORO, 2013).

As cinzas foram coletadas em um único lote, diretamente do efluente do reator de combustão em leito pulverizado (unidade B, operando a aproximadamente 1400 °C) e acondicionadas em embalagem plástica, sem pré-tratamento. A síntese das zeólitas foi realizada com hidróxido de potássio (KOH) comercial industrial (pureza  $\geq 90$  %) e água de abastecimento público de Porto Alegre-RS utilizando reatores cilíndricos de aço-inox, com cápsula interna de teflon de volume igual a 150 mL (Figura 7).

### **3.2 Síntese de zeólitas**

O processo de síntese de zeólitas foi realizado por tratamento hidrotérmico

**Figura 7:** Reator cilíndrico de aço-inox com cápsula interna de teflon (150 mL) utilizado para a síntese de zeólitas.



clássico (FERRET, 2004; QUEROL *et al.*, 1997) com variação na concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação. As diferentes condições adotadas para a síntese das zeólitas podem ser observadas na Tabela 7.

A concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação foram definidos com base em dados disponíveis na literatura para síntese de zeólitas a partir de cinza de carvão por método hidrotérmico, os quais foram apresentados na Tabela 4. A relação solução/cinzas foi definida com sendo igual a  $2 \text{ mL g}^{-1}$ , pois relações menores (entre 1 e 2) favorecem a geração de uma única fase zeolítica, enquanto que relações maiores favorecem a produção de misturas zeolíticas. Além disso, em menores volumes de solução, a supersaturação da solução (Si, Al e Fe) ocorre mais rapidamente. Desta maneira, há maior facilidade para a geração das zeólitas em baixas relações de solução/cinzas (FERRET, 2004).

Assim, os ensaios de síntese de zeólitas foram realizados com relação líquido/sólido (L/S) igual a  $2 \text{ mL g}^{-1}$ , nos quais 80 mL da solução de KOH foram adicionados a 40 g de cinzas no reator. Esse sistema foi submetido a aquecimento em estufa durante um determinado tempo de reação (Tabela 7). Após o tratamento hidrotérmico, o reator foi retirado da estufa e ao atingir a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada com papel filtro (Qualy, diâmetro = 21 cm, porosidade =  $14 \mu\text{m}$ ) em um kitassato acoplado a uma bomba de vácuo e lavada com 160 mL de água de

**Tabela 7:** Condições dos ensaios de síntese de zeólitas.

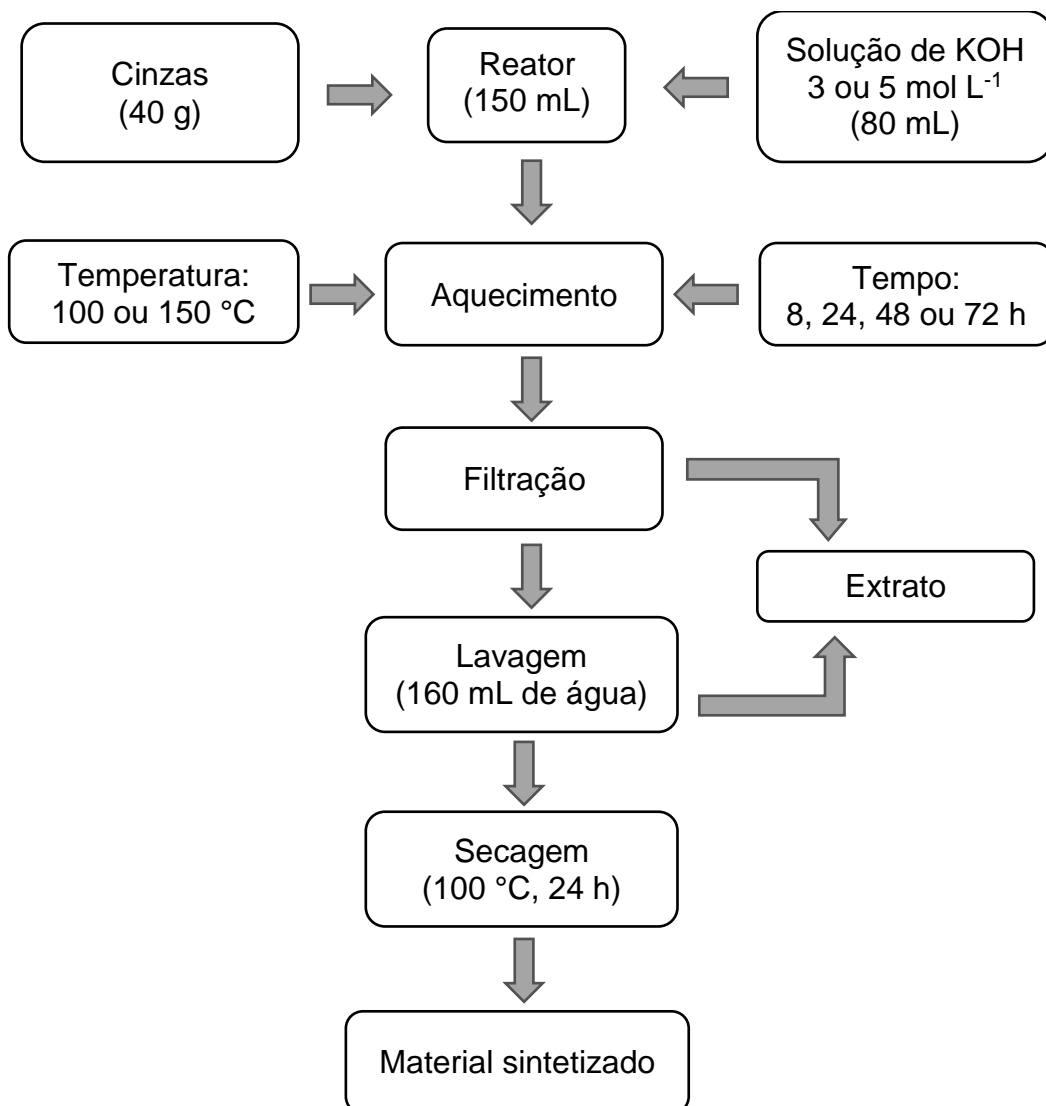
| Ensaio | T (°C) | [KOH] (mol L <sup>-1</sup> ) | t (h) |
|--------|--------|------------------------------|-------|
| 1      | 100    | 3                            | 8     |
| 2      |        |                              | 24    |
| 3      |        |                              | 48    |
| 4      |        |                              | 72    |
| 5      |        | 5                            | 8     |
| 6      |        |                              | 24    |
| 7      |        |                              | 48    |
| 8      |        |                              | 72    |
| 9      | 150    | 3                            | 8     |
| 10     |        |                              | 24    |
| 11     |        |                              | 48    |
| 12     |        |                              | 72    |
| 13     |        | 5                            | 8     |
| 14     |        |                              | 24    |
| 15     |        |                              | 48    |
| 16     |        |                              | 72    |

abastecimento público. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 24 h. O líquido remanescente da filtração e lavagem foi utilizado como fonte de silício para o desenvolvimento de outro trabalho realizado no laboratório. A Figura 8 apresenta o fluxograma do processo de síntese de zeólitas realizado por método hidrotérmico clássico.

### 3.3 Caracterização das cinzas e dos materiais sintetizados

Foram realizadas caracterizações físicas, químicas e mineralógicas nas cinzas utilizadas neste estudo e nos materiais sintetizados. As análises de Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de área específica pelo método BET foram realizadas em laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises de Difração de Raios-X (DRX) e Capacidade

**Figura 8:** Fluxograma do processo de síntese de zeólitas por tratamento hidrotérmico clássico.



de Troca Catiônica (CTC) foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC).

### 3.3.1 Fluorescência de Raios-X

A aplicação da técnica de FRX tem por objetivo a determinação da composição química das cinzas de carvão e dos materiais sintetizados, quantificando os principais óxidos presentes nesses materiais e a perda ao fogo. Para isto, uma amostra de aproximadamente 2 g foi misturada com 2 g de ácido bórico visando a formação de uma pastilha de 4 cm a qual foi prensada com prensa

hidráulica uniaxial utilizando pressão de 40 MPa. A pastilha foi então analisada qualitativa e quantitativa em equipamento marca Shimadzu, modelo XRF-1800. A perda ao fogo foi realizada aquecendo 2 g da amostra até 1000 °C, sendo o valor obtido pela diferença no peso da amostra antes e depois de ser submetida à temperatura de 1000 °C.

### 3.3.2 Difração de Raios-X

A composição mineralógica foi obtida no Laboratório de Análises Inorgânicas da CIENTEC, através de difratômetro de raios-X da marca RigakuDengi, modelo D-max-2000, com radiação Cu K $\alpha$ , gerada a 30 kV e 15 mA. As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas utilizando ângulo de  $2\theta$  entre 5° e 90° através do banco de dados de padrões de difração JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para compostos inorgânicos e com o auxílio do software Jade Plus 5.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para avaliação da morfologia dos materiais sintetizados e das cinzas de carvão, as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EV050 a 20 kV no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

### 3.3.4 Área específica

Para análise da área específica, inicialmente as amostras foram submetidas a pré-tratamento no equipamento VacPrep061 da Micromeritics por 12 h sob vácuo a 120 °C para remoção da umidade. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas no equipamento Tristar II 3020, também da Micromeritics, na temperatura de ebulição de nitrogênio (- 196 °C). Os valores de área superficial específica foram obtidos pelo método BET no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da UFRGS.

### 3.3.5 Capacidade de troca catiônica

As zeólitas são materiais carregados negativamente devido ao desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos de Si e Al da sua estrutura, sendo necessário cátions de compensação para balancear. Esses cátions de compensação são os íons do agente de ativação utilizado na síntese ( $\text{Na}^+$  para NaOH ou  $\text{K}^+$  para KOH), os quais são fracamente ligados a estrutura, sendo fáceis de serem trocados (FLORES, 2016; PAPROCKI, 2009).

A determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) se fundamenta na saturação do material a ser analisado com determinados cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , etc) em condições apropriadas, os quais são trocados pelos cátions presentes na estrutura dos materiais (CATANI e PEREZ, 1965).

A CTC foi determinada pelo método de simples troca, em que os íons  $\text{K}^+$  da estrutura das amostras são trocados com os íons  $\text{NH}_4^+$  de solução de acetato de amônio, conforme descrito a seguir. Uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra foi adicionada a 50 mL de solução com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em frascos de vidro borossilicato com tampa rosqueada de 250 mL. A mistura foi agitada ( $28 \pm 2 \text{ rpm}$ ) por 24 h em agitador do tipo Wagner. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel filtro (porosidade =  $45 \mu\text{m}$ ) e o permeado foi enviado ao Laboratório de Cromatografia da CIENTEC para análise de cromatografia iônica utilizando um cromatógrafo de íon modular (Metrohm) para determinação da concentração do íon  $\text{NH}_4^+$ . A CTC foi calculada conforme a Equação 5:

$$CTC = \frac{(C_i - C_f) * V}{m * MM} \quad (5)$$

Em que:

$C_i$ : concentração inicial da solução de  $\text{NH}_4^+$  [ $\text{g L}^{-1}$ ];

$C_f$ : concentração final da solução de  $\text{NH}_4^+$  [ $\text{g L}^{-1}$ ];

$V$ : volume da solução [L];

$m$ : massa de sólido [g];

$MM$ : massa molar do  $\text{NH}_4^+$  [ $\text{g mol}^{-1}$ ].

### 3.4 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em escala de bancada com mistura sintética contendo SO<sub>2</sub> diluído. A metodologia empregada nestes ensaios é descrita a seguir.

#### 3.4.1 Adsorção de SO<sub>2</sub> em escala de bancada

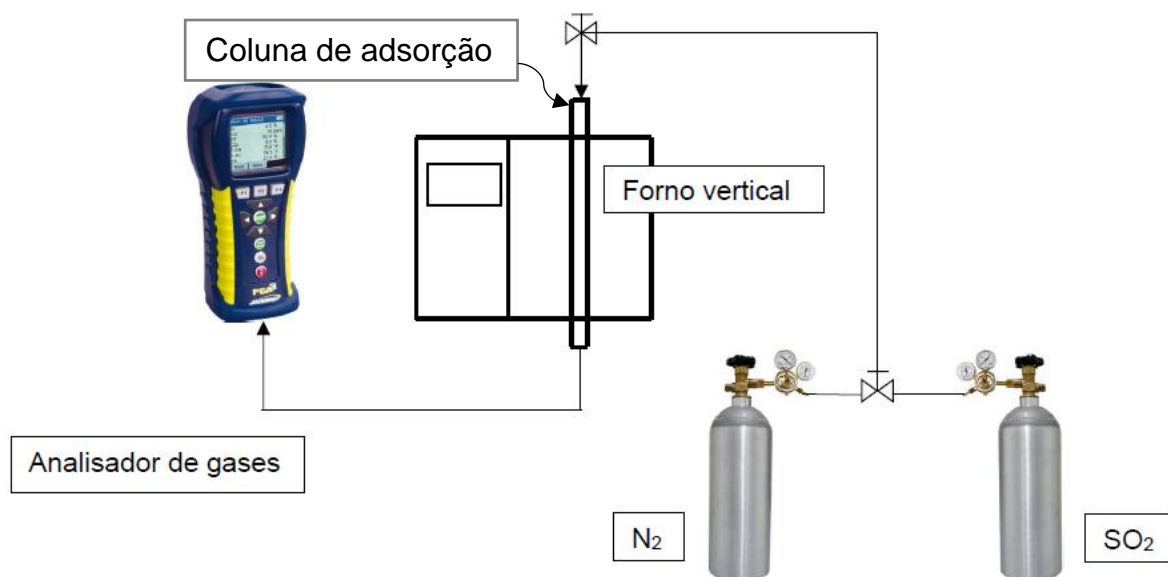
Os testes de adsorção de SO<sub>2</sub> foram realizados inicialmente em temperatura ambiente (25 °C) utilizando as amostras das zeólitas sintetizadas que foram selecionadas para os testes de adsorção de dióxido de enxofre levando em conta os resultados das caracterizações. Para fins de comparação, testes de adsorção também foram realizados com as cinzas precursoras, carvão ativado e zeólita Y comercial. A zeólita comercial utilizada foi a NH<sub>4</sub>Y, com área superficial de 730 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, fornecida pela Zeolyst International®. O carvão ativado em pó foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Para os testes de adsorção foi utilizada uma coluna de adsorção de vidro de 1,5 cm de diâmetro e 100 cm de comprimento, forno tubular vertical da marca Sanchies Fornos Industriais (potência máxima = 2,3 kW, termopar do tipo K, temperatura máxima = 2000 °C), cilindros de gás N<sub>2</sub> (White Martins) e SO<sub>2</sub> (Air Products, 0,2 % de SO<sub>2</sub> e 99,8 % de N<sub>2</sub>) e um analisador de gases de combustão Bacharach. As linhas, válvulas e conexões do sistema eram de material inoxidável a fim de diminuir possíveis efeitos causados pela corrosão, uma vez que compostos sulfurosos apresentam propriedades corrosivas. O sistema de adsorção foi montado de acordo com a Figura 9.

Para realização dos ensaios de adsorção de SO<sub>2</sub> em escala de bancada, os materiais adsorventes foram peneirados a fim de se obter uma granulometria entre 200 a 325 mesh, sendo esta a faixa escolhida para aplicação nos testes. Posteriormente, aproximadamente 200 mg de amostra era colocada na coluna de adsorção com lã de vidro para acondicionar, a qual era inserida no forno. A Figura 10 apresenta uma imagem do forno com a coluna de adsorção fixada.



**Figura 9:** Esquema do sistema experimental utilizado para testes de adsorção de  $\text{SO}_2$  em escala de bancada.



**Figura 10:** Forno tubular vertical e coluna de adsorção utilizados nos testes de adsorção.



Foi realizado um pré-tratamento em todas as amostras, com o objetivo de eliminar a umidade, que consistia em um aquecimento a 200 °C sob fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> por 2 h. Em seguida, o forno era desligado e ao atingir a temperatura ambiente, fechava-se a válvula do cilindro de gás N<sub>2</sub>, conectava-se o equipamento analisador de gases e abria-se a válvula do cilindro de gás SO<sub>2</sub>, dando início ao teste de adsorção. O fluxo de todos os testes e pré-tratamentos foi de 100 mL min<sup>-1</sup> medido através de um bolhômetro de vidro manual. O tempo de adsorção era cronometrado e a composição de SO<sub>2</sub> na saída do reator era obtida de minuto a minuto.

A partir dos testes iniciais de adsorção em escala de bancada, foi definida a melhor amostra dentre as sintetizadas, para realização de testes de adsorção em temperaturas mantidas em 100 e 200 °C. Também se buscou estudar a regeneração via processo térmico da amostra mais promissora após o teste de adsorção em escala de bancada. O processo foi conduzido sob fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> na temperatura de 400 °C mantida por 2 h, após o qual a amostra foi novamente submetida ao teste de adsorção de SO<sub>2</sub>.

Para determinação da capacidade de adsorção foi realizado um balanço de massa visando determinar a quantidade de gás adsorvida no sólido (SOUZA, 2002).

$$M_{ads} = M_{entra} - M_{sai} \quad (6)$$

em que:

$$M_{entra} = Q * C_0 * \int_0^t dt = Q * C_0 * t \quad (7)$$

$$M_{sai} = Q * \int_0^t C dt = Q * C_0 * \int_0^t \frac{C}{C_0} dt \quad (8)$$

logo:

$$M_{ads} = Q * C_0 * t - Q * C_0 * \int_0^t \frac{C}{C_0} dt \quad (9)$$

simplificando:

$$M_{ads} = Q * C_0 * \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

em que:

Q = fluxo volumétrico [mL min<sup>-1</sup>];

C<sub>0</sub> = concentração inicial de SO<sub>2</sub> [ppm];

C = concentração de SO<sub>2</sub> na saída do leito [ppm];

M<sub>ads</sub> = massa adsorvida [mg g<sup>-1</sup>].

Por fim, foram construídas curvas de ruptura e isotermas de adsorção para cada teste realizado. Uma isoterma de adsorção representa a quantidade adsorvida (mg de adsorvato/g de adsorvente) *versus* a concentração de adsorvato retido na fase sólida (ppm) e as curvas de ruptura (*breakthrough curves*) representam a concentração normalizada (concentração do adsorvato retido na fase sólida/concentração inicial) *versus* o tempo (min) (SOUZA, 2002).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos de síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão e a sua aplicação como adsorventes de SO<sub>2</sub>. Serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais adsorventes e seleção das melhores condições de síntese para aplicação e os resultados dos ensaios de adsorção.

### 4.1 Caracterização físico-química

#### 4.1.1 Composição química

A Tabela 8 apresenta a composição química, perda ao fogo e a relação Si/Al determinada por fluorescência de raios-X das cinzas de carvão e dos materiais sintetizados. Conforme pode-se observar, aproximadamente 85 % da composição das cinzas consiste em dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estes são os principais óxidos que compõem as cinzas de carvão (QUEROL *et al.*, 1995), o que confere a esse material um potencial para a síntese de zeólitas, pois Si e Al são os principais componentes das estruturas zeolíticas. A diminuição dos teores desses óxidos no material sintetizado está relacionada com a perda de parte desses compostos em solução, que é separada do material sintetizado (retentado), após a síntese, por filtração.

Conforme observaram Belviso *et al.* (2015) na síntese de zeólitas utilizando cinzas volantes, a relação Si/Al desempenha um importante papel na composição da zeólita que pode ser formada. No processo inicial de formação de zeólitas, as concentrações de Si e o Al aumentam na solução. Esta dissolução decresce gradualmente com o aumento das concentrações de Si e Al em solução até a sua saturação e posterior início da cristalização das zeólitas. Sendo assim, não apenas a relação Si/Al das cinzas influencia no processo de formação de zeólitas, mas

**Tabela 8:** Composição química, perda ao fogo (PF) e relação Si/Al das cinzas de carvão e das 16 amostras sintetizadas.

| Composição química             | Teor (%) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                | Cinza    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    |
| SiO <sub>2</sub>               | 67,13    | 52,35 | 53,77 | 50,31 | 51,62 | 50,74 | 48,71 | 47,91 | 45,22 | 52,15 | 51,00 | 50,19 | 48,34 | 49,88 | 47,92 | 42,35 | 46,76 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17,85    | 15,70 | 16,17 | 15,12 | 12,84 | 13,24 | 15,07 | 12,79 | 14,55 | 12,30 | 14,56 | 13,17 | 12,91 | 12,48 | 12,69 | 11,97 | 11,32 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,38     | 9,99  | 8,07  | 7,78  | 7,44  | 8,32  | 7,12  | 7,35  | 7,41  | 8,26  | 7,04  | 5,57  | 7,67  | 7,49  | 7,05  | 8,66  | 6,93  |
| K <sub>2</sub> O               | 2,32     | 12,73 | 12,57 | 14,74 | 15,67 | 16,59 | 16,27 | 18,04 | 18,36 | 15,33 | 14,96 | 16,78 | 17,42 | 17,34 | 18,82 | 25,64 | 20,61 |
| CaO                            | 2,13     | 2,32  | 2,08  | 2,11  | 2,03  | 2,34  | 1,97  | 1,97  | 1,97  | 2,05  | 1,79  | 1,61  | 1,81  | 2,01  | 1,83  | 2,03  | 1,83  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,91     | 1,08  | 0,98  | 0,92  | 0,89  | 0,97  | 0,85  | 0,88  | 0,89  | 0,97  | 0,87  | 0,67  | 0,84  | 0,93  | 0,84  | 0,71  | 0,86  |
| SO <sub>3</sub>                | 0,76     | 0,14  | -     | 0,08  | 0,08  | 0,08  | 0,06  | 0,07  | 0,09  | 0,11  | 0,06  | 0,09  | -     | 0,09  | 0,07  | 0,11  | 0,08  |
| MgO                            | 0,54     | 0,63  | 0,54  | 0,51  | 0,43  | 0,53  | 0,48  | 0,50  | 0,45  | 0,48  | 0,50  | 0,48  | 0,48  | 0,45  | 0,42  | -     | 0,41  |
| MnO                            | 0,05     | 0,09  | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,07  | 0,06  | 0,07  | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,04  | 0,06  | 0,06  | 0,06  | 0,07  | 0,06  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,05     | 0,08  | 0,06  | 0,05  | 0,06  | 0,07  | 0,05  | 0,05  | 0,05  | 0,07  | 0,05  | 0,03  | 0,05  | 0,05  | 0,05  | 0,09  | 0,04  |
| ZnO                            | 0,04     | 0,07  | 0,04  | 0,04  | 0,05  | 0,06  | 0,04  | 0,04  | 0,04  | 0,05  | 0,03  | 0,03  | 0,05  | 0,04  | 0,04  | 0,05  | 0,04  |
| SrO                            | 0,03     | 0,05  | 0,04  | 0,04  | 0,04  | 0,04  | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,04  | 0,03  | 0,02  | 0,03  | 0,03  | 0,02  | 0,05  | 0,03  |
| Rb <sub>2</sub> O              | 0,03     | 0,04  | 0,03  | 0,02  | 0,03  | 0,03  | 0,02  | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,04  | 0,03  | 0,02  | 0,05  | 0,03  |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,01     | -     | -     | 0,02  | 0,01  | 0,02  | 0,02  | 0,01  | -     | 0,02  | 0,01  | 0,01  | 0,02  | -     | -     | -     | 0,01  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,11     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,10     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| NiO                            | -        | -     | 0,03  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| PF (1000°C)                    | 0,55     | 4,74  | 5,55  | 8,21  | 8,75  | 6,91  | 9,25  | 10,26 | 10,86 | 8,08  | 9,01  | 11,27 | 10,29 | 9,13  | 10,18 | 8,21  | 11,01 |
| Si/Al                          | 3,32     | 2,95  | 2,94  | 2,94  | 3,55  | 3,38  | 2,86  | 3,31  | 2,75  | 3,74  | 3,09  | 3,36  | 3,31  | 3,53  | 3,33  | 3,12  | 3,65  |

Onde: PF (perda ao fogo); 1 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup>, e 8 h); 2 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 3 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 4 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 72 h); 5 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h); 6 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 7 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 8 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h); 9 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 h); 10 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 11 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 12 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 72 h); 13 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h); 14 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 15 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 16 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h).

também as taxas de dissolução dos diversos componentes que contêm Si e Al, que determina a relação Si/Al da solução (FERRET, 2004).

O aumento das concentrações de  $K_2O$  nos produtos de síntese também sugerem a formação de zeólitas, devido à incorporação de cátions de compensação  $K^+$  no material sintetizado, visto que a solução alcalina de ativação utilizada foi KOH.

Também, o aumento dos valores de perda ao fogo (a 1000 °C) nos materiais sintetizados, em comparação com a cinza precursora, indica a formação de material zeolítico, devido à incorporação de  $H_2O$  na estrutura zeolítica durante o processo de síntese, conforme também observado por Zen (2016). O baixo teor de perda ao fogo das cinzas volantes (0,55 %) é devido à alta temperatura de combustão do carvão (1400 °C), em que quase todo o carbono é queimado. Um elevado valor de perda ao fogo influi de forma negativa na síntese das zeólitas, pois implica em uma menor quantidade de fases reativas durante a síntese. Desta forma, as cinzas de carvão obtidas na UTPM apresentam boas características para síntese de zeólitas, pois apresentam um baixo valor de perda ao fogo.

É importante observar que os compostos  $CaO$  e  $Fe_2O_3$  atuam como inibidores da formação de zeólitas. Estes depositam-se sobre as cinzas, dificultando a dissolução do silício e do alumínio no meio reacional, impedindo assim a cristalização de zeólitas. Os altos teores de  $Fe_2O_3$  nos materiais sintetizados eram esperados devido à alta concentração deste composto na cinza precursora. O tratamento alcalino da cinza com KOH não altera a concentração de  $Fe_2O_3$ .

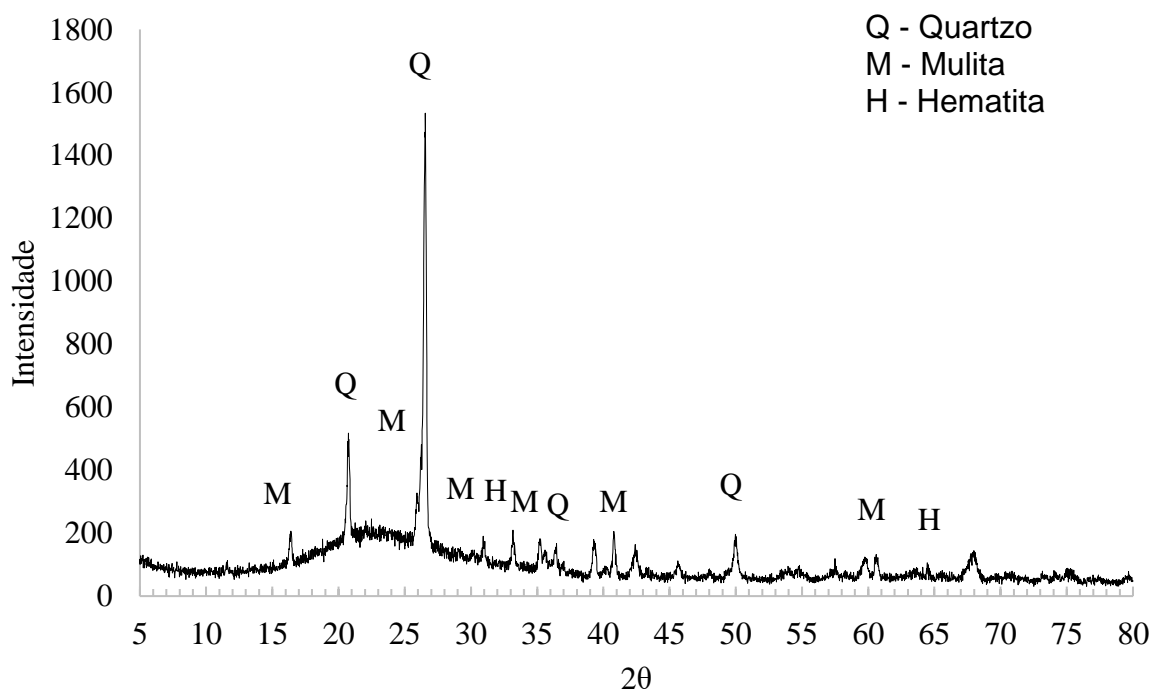
Além disso, a temperatura de síntese também influenciou nos resultados de  $K_2O$ . Nos ensaios 1 ao 8, em que foi adotada a temperatura de 100 °C, os teores de  $K_2O$  variaram de 12,73 % a 18,36 %. Já nos ensaios 9 ao 16, onde a temperatura de síntese foi de 150 °C, os teores de  $K_2O$  variam de 14,96 % a 25,64 %. Comparando as temperaturas na mesma concentração da solução alcalina, 3 mol  $L^{-1}$ , o maior teor de  $K_2O$  foi de 15,67 %, obtido na temperatura de 100 °C e 72 h. Para esta mesma concentração de solução, mas à temperatura de 150 °C, o maior teor de  $K_2O$  foi de 17,43 % em 72 h. Para a concentração de 5 mol  $L^{-1}$ , o maior teor de  $K_2O$  a 100 °C foi de 18,36 % em 72 h, enquanto que na temperatura de 150 °C, o valor foi de 25,64 % em 48 h. Observa-se que, em todos os casos, os maiores teores de  $K_2O$  ocorreram em tempos de síntese de 72 h à exceção das sínteses realizadas na última condição

(5 mol L<sup>-1</sup> e 150 °C), em que o tempo de síntese de 48 h apresentou o maior teor de K<sub>2</sub>O, apesar de o seu teor no ensaio 16 também ser bastante elevado. Entretanto, o material obtido pelo ensaio 15 apresentou um elevado teor de CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na sua estrutura acompanhado por baixos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> além do teor atípico de K<sub>2</sub>O, o que sugere que esta amostra possa ter apresentado maior heterogeneidade e, conseqüentemente, um comportamento diferente das demais condições experimentais utilizadas.

#### 4.1.2 Composição mineralógica

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios-X das cinzas volantes utilizadas neste estudo. As principais fases cristalinas encontradas através da análise DRX das cinzas de carvão foram quartzo (SiO<sub>2</sub>), mulita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Figura 11:** Difratograma de raios-X das cinzas volantes de carvão provenientes da combustão do carvão da Mina de Candiota (RS) em leito pulverizado (1400 °C) na Usina Termelétrica Presidente Médici.



O quartzo é a forma cristalina principal. A presença de hematita confirma a grande quantidade de óxidos de ferro encontrada nas análises de FRX. A presença de mulita é devido à alta temperatura de combustão do carvão em leito pulverizado (na faixa de 1400 °C), sendo que a temperatura mínima para que haja formação de mulita é de 1050 °C (FERRET, 2004; ZEN, 2016).

A Tabela 9 apresenta as principais fases cristalinas identificadas por DRX nos materiais sintetizados. Os difratogramas estão apresentados no Anexo A.

**Tabela 9:** Fases cristalinas identificadas nos materiais sintetizados, nas diferentes condições experimentais (Q-quartzo, M-mulita, H-hematita, MER-merlinoíta e PER-perlialita).

| Ensaio | T (°C) | [KOH] (mol L <sup>-1</sup> ) | Tempo (h) | Fases Cristalinas |
|--------|--------|------------------------------|-----------|-------------------|
| 1      | 100    | 3                            | 8         | Q, M, H           |
| 2      |        |                              | 24        | Q, M, H           |
| 3      |        |                              | 48        | Q, M, H           |
| 4      |        |                              | 72        | Q, M, H, MER      |
| 5      |        | 5                            | 8         | Q, M, H           |
| 6      |        |                              | 24        | Q, M, H, MER      |
| 7      |        |                              | 48        | Q, M, H, MER      |
| 8      |        |                              | 72        | Q, M, H, MER      |
| 9      | 150    | 3                            | 8         | Q, M, H, MER, PER |
| 10     |        |                              | 24        | Q, M, MER, PER    |
| 11     |        |                              | 48        | PER, MER          |
| 12     |        |                              | 72        | PER, MER          |
| 13     |        | 5                            | 8         | Q, M, H, PER      |
| 14     |        |                              | 24        | M, PER            |
| 15     |        |                              | 48        | M, H              |
| 16     |        |                              | 72        | PER, MER          |

Pode-se observar que nos ensaios 1, 2 e 3, em que as condições de síntese foram mais brandas, ou seja, na temperatura de 100 °C, concentração da base de 3 mol L<sup>-1</sup>, e tempo de reação de 8 h, 24 h e 48 h, não foi possível sintetizar zeólitas.



Apenas no ensaio conduzido com tempo de 72 h (ensaio 4), nessas mesmas condições, foi possível sintetizar a zeólita merlinoíta ( $K_7[Si_{23}Al_4O_{64}]23H_2O$ ).

No ensaio 5 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h) não houve formação de zeólita, provavelmente devido ao tempo de síntese ser insuficiente. Nos ensaios 6, 7 e 8, conduzidos nas mesmas condições de temperatura e concentração do ensaio 5 (*i.e.*, 100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup>), porém com tempos de síntese de 24 h, 48 h e 72 h, a zeólita merlinoíta foi sintetizada, ainda permanecendo as fases cristalinas das cinzas. Comparando estes resultados com os obtidos nos ensaios conduzidos com menor concentração da solução alcalina (ensaios 1 a 3), foi possível observar que o aumento da concentração da solução de KOH favoreceu a formação de zeólita.

A partir do ensaio 9, em que a temperatura de síntese foi elevada a 150 °C, foi formada a zeólita perliálita ( $K[Si_{24}Al_{12}O_{72}]15H_2O$ ) em acréscimo à zeólita merlinoíta que já havia sido identificada nos ensaios feitos em temperatura inferior (*i.e.*, ensaios 4, 6, 7 e 8). Nas sínteses em que o tempo de reação foi menor, de 8 ou 24 h (ensaios 9, 10, 13 e 14), as fases cristalinas das cinzas, quartzo, mulita e hematita ainda permaneceram no material sintetizado. Apenas em tempos de síntese maiores, 48 e 72 h (ensaios 11, 12, 15 e 16), estas fases foram completamente degradadas para a formação de material zeolítico para os ensaios 11, 12 e 16. A exceção, neste caso de formação apenas de zeólitas em maiores tempos de síntese nos ensaios realizados a 150 °C, foi o material obtido pelo ensaio 15. Entretanto, a análise de fluorescência de raios-X feita para esta amostra (Tabela 8) revelou elevados teores de CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e baixos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, o que pode indicar a maior dificuldade na formação de zeólitas para este ensaio 15. As zeólitas, merlinoíta e perliálita identificadas neste trabalho também foram sintetizadas por Ferret (2004) a partir da mesma cinza de carvão utilizada neste estudo, porém por procedimentos diferentes.

A partir destes resultados foi possível observar que a variável temperatura influencia diretamente o processo de formação das zeólitas obtidas pelo tratamento hidrotérmico. Em 100 °C observa-se que as fases cristalinas das cinzas ainda permanecem no material sintetizado, ou seja, essas fases não são completamente degradadas, mesmo em maiores concentrações de solução alcalina e maiores tempos de reação. Já em temperatura igual 150 °C e a partir de 48 h de tempo de reação, o desaparecimento dos picos nos difratogramas em geral (Anexo A) indicam

que é possível obter a completa degradação das fases cristalinas das cinzas, tanto para concentração de 3 ou 5 mol L<sup>-1</sup> de KOH, o que pode resultar em uma maior conversão das cinzas em zeólitas.

Zen (2016) sintetizou zeólita P a partir desta mesma cinza com solução 3 mol L<sup>-1</sup> de NaOH, com relação solução/cinza de 6 mL g<sup>-1</sup>, na temperatura de 100 °C por 24 h. Neste estudo, foi observada a presença de mulita e quartzo no material sintetizado. Flores (2016) sintetizou a zeólita merlinoíta a partir de cinzas de carvão da Mina do Leão-RS geradas em planta de demonstração em leito fluidizado borbulhante, com solução de 3 e 5 mol L<sup>-1</sup> de KOH, temperatura de 150 °C em tempos de 24 e 72 h. Neste caso, não foi observada a presença de fases cristalinas das cinzas no material sintetizado, apenas a fase cristalina da merlinoíta. Para os ensaios realizados a 100 °C, também com concentrações de 3 e 5 mol L<sup>-1</sup> de KOH e tempos de reação de 24 e 72 h, a autora sintetizou a zeólita chabazita-K, porém neste caso observou-se a presença de quartzo e mulita nos produtos sintetizados. De acordo com Cardoso (2012), a presença destes compostos indica a saturação do meio líquido reacional com Si e Al, os quais advêm da dissociação preferencial do material amorfo das cinzas.

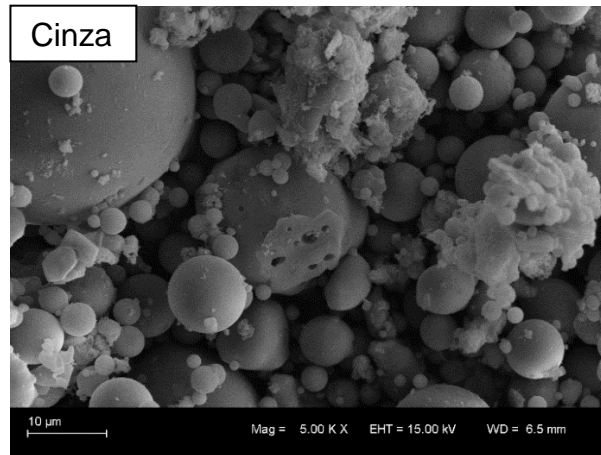
#### *4.1.3 Morfologia*

Na Figura 12 está apresentada a micrografia da cinza de carvão da Mina de Candiota-RS.

Observa-se que esta cinza é composta principalmente por partículas esféricas de tamanhos variáveis e partículas de carvão não queimado. De acordo com Rohde e Machado (2016), as condições de queima do carvão determinam a morfologia das partículas das cinzas volantes. Quando a combustão do carvão ocorre na forma pulverizada, como neste caso, as cinzas resultantes contêm predominantemente partículas esféricas e partículas com formas irregulares, concordando com o apresentado na Figura 12.

A Figura 13 apresenta as micrografias dos materiais sintetizados neste estudo, onde se pode observar as estruturas zeolíticas identificadas pelas análises de DRX. Comparando-se as Figuras 12 e 13, que mostram respectivamente as

**Figura 12:** Imagem MEV (5000 x) das cinzas volantes geradas na combustão do carvão da Mina de Candiota em reator de leito pulverizado na Usina Termelétrica Presidente Médici.



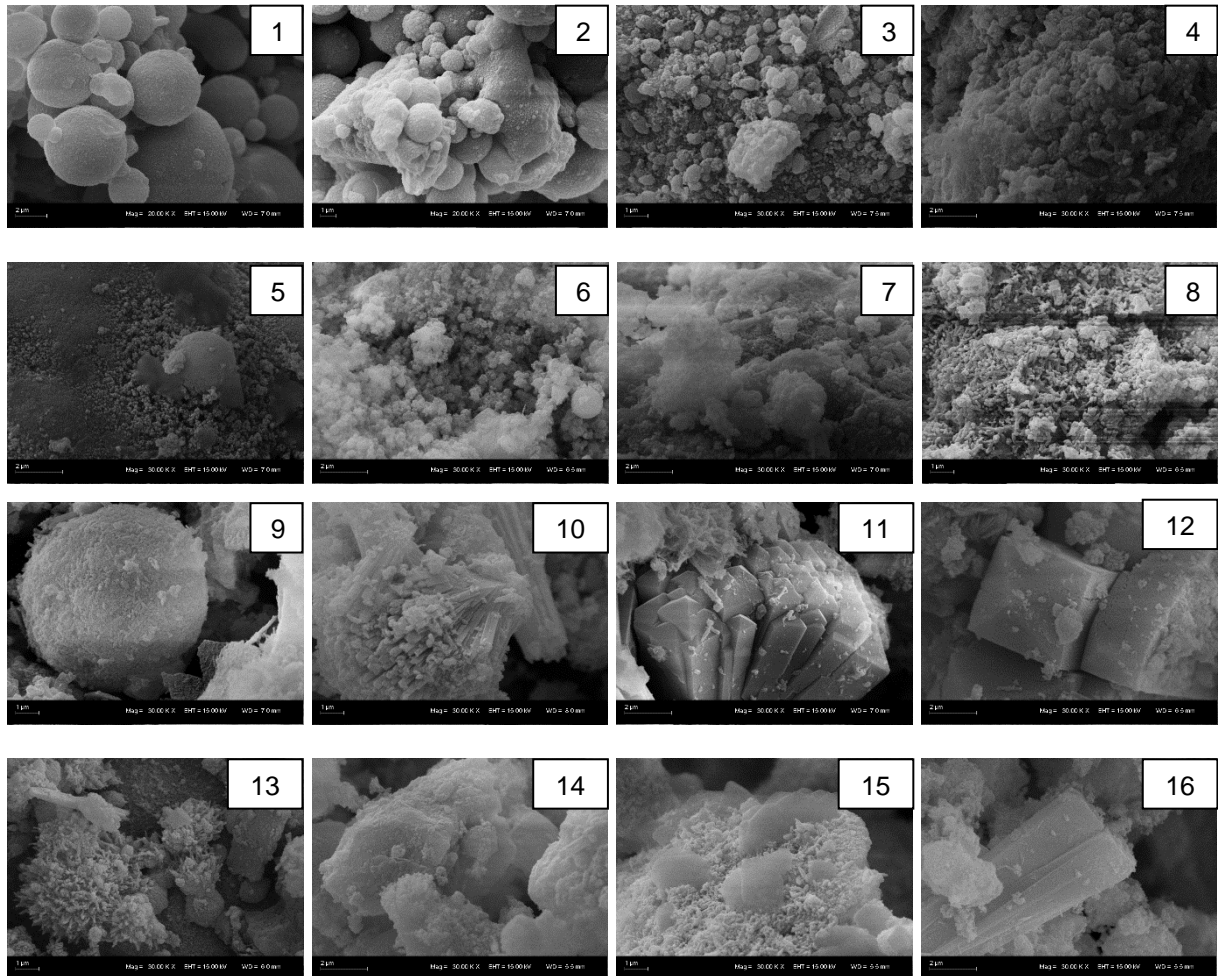
micrografias da cinza precursora e dos materiais sintetizados, é possível observar que houve mudança morfológica desses materiais após a síntese hidrotérmica com KOH.

No ensaio 1 foram observadas partículas esféricas, provavelmente de cinzas não reagidas, indicando que as condições de síntese de 100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 h não foram suficientes para que ocorresse a dissolução das cinzas, conforme sugerido pelo difratograma coletado para este material (Tabela 9 e Figura 19).

Nos ensaios 2 e 3 foram observadas formas irregulares, indicando um possível início de dissolução das cinzas. Conforme indicado nas fases cristalinas identificadas na Tabela 9 e nos difratogramas (Figuras 20 e 21), as condições de síntese zeolítica adotadas para esses ensaios, ou seja, temperatura de 100 °C, solução alcalina 3 mol L<sup>-1</sup> e tempos de 24 e 48 h, não foram suficientes para que houvesse a total dissolução para formação de zeólitas. O mesmo é observado na imagem MEV do ensaio 5 e corroborado pelo DRX (Figura 23), onde as condições de síntese foram de 100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h, sendo, neste caso, o tempo muito curto de reação um fator limitante.

No ensaio 4, houve a formação de zeólita merlinoíta, identificada por DRX (Tabela 9 e Figura 22), porém ainda permaneceram, neste ensaio, as fases cristalinas das cinzas, quartzo, mulita e hematita. Neste caso, a imagem MEV não permitiu a identificação da estrutura cristalina, fato provavelmente relacionado à

**Figura 13:** Imagens MEV das estruturas zeolíticas obtidas a partir de cinzas volantes (Ensaio 1 e 2: 20.000 x, outros: 30.000 x).



1 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup>, e 8 h); 2 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 3 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 4 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 72 h); 5 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h); 6 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 7 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 8 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h); 9 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 h); 10 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 11 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 12 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 72 h); 13 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h); 14 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 24 h); 15 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 48 h); 16 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h).

pouca dissolução das cinzas e pequena formação de zeólita. Este fato também ocorreu nos ensaios 6, 7 e 8, em condições de síntese de 100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 24, 48 e 72 h, onde também foi formada a zeólita merlinoíta com permanência das fases cristalinas das cinzas (Figuras 24, 25 e 26).

No ensaio 9, onde as condições de síntese foram de 150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 h, a Figura 13 mostra a presença de esferas recobertas por partículas. Essas estruturas podem estar relacionadas com o fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das partículas de cinzas que não reagiram durante a síntese hidrotérmica (SINGH e KOLAY, 2002). Também neste ensaio, onde foram formadas as zeólitas

merlinoíta e perliálita, as condições de síntese (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 h) não foram suficientes para a total dissolução das cinzas, pois as análises DRX apresentam as fases cristalinas das cinzas (Tabela 9 e Figura 27).

Nas imagens dos materiais sintetizados nos ensaios 10, 11 e 12 (Figura 13), em condições de síntese de 150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> de KOH e tempos de reação de 24, 48 e 72 h, as zeólitas merlinoíta e perliálita foram sintetizadas. É possível observar nas micrografias, estruturas bem definidas e regulares da zeólita merlinoíta. Nos ensaios 11 e 12 (Tabela 9 e Figuras 29 e 30), toda a cinza foi degradada para formação de zeólita. O mesmo é observado na imagem do ensaio 16 (Tabela 9 e Figura 34), em condições de síntese de 150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> de KOH e 72 h de reação.

Na imagem MEV do ensaio 13, onde foi sintetizada apenas a zeólita perliálita (Figura 31), foi possível identificar a estrutura desta zeólita, a qual apresenta-se na forma de fibras e/ou cactos, também observado por Ferret (2004).

Assim como observado nas análises anteriores, o ensaio 15 foi um caso diferente dos demais, visto que neste ensaio, nas condições de 150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 48 h de reação, ainda foram identificadas as fases cristalinas das cinzas mulita e hematita, sem formação de zeólita.

Assim, no geral, as micrografias mostradas na Figura 13 corroboraram com as análises de DRX quanto a formação das estruturas de zeólitas. As imagens MEV apresentaram formas que se assemelham às morfologias típicas da zeólita merlinoíta, a qual apresenta-se em forma de feixes radiais de barras de seção transversal quadrada, as vezes fechados em esferas, e da zeólita perliálita, que se apresenta em forma fibras e/ou cactos.

#### 4.1.4 Área específica

Os resultados das análises de área específica, obtidos pelo método de BET, das cinzas e das amostras sintetizadas estão apresentados na Tabela 10.

Observa-se uma tendência de aumento da área específica com relação ao tempo de síntese nos ensaios 1, 2, 3 e 4, onde as condições de síntese foram de 100 °C e 3 mol L<sup>-1</sup>. O mesmo fato é observado nos ensaios 13, 14 e 16 (T = 150 °C e [KOH] = 5 mol L<sup>-1</sup>). O valor de área medida para a amostra obtida no ensaio 15

**Tabela 10:** Área específica (BET) das cinzas volantes de carvão da Mina de Candiota e dos materiais sintetizados com variação na concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação.

| Ensaio | T (°C) | [KOH] (mol L <sup>-1</sup> ) | t (h) | Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|--------|--------|------------------------------|-------|--|
| 1      | 100    | 3                            | 8     | 2,54   |
| 2      |        |                              | 24    | 6,21   |
| 3      |        |                              | 48    | 19,48  |
| 4      |        |                              | 72    | 42,35  |
| 5      |        | 5                            | 8     | 7,57   |
| 6      |        |                              | 24    | 23,47  |
| 7      |        |                              | 48    | 62,69  |
| 8      |        |                              | 72    | 27,35  |
| 9      | 150    | 3                            | 8     | 21,28  |
| 10     |        |                              | 24    | 59,37  |
| 11     |        |                              | 48    | 64,20  |
| 12     |        |                              | 72    | 63,05  |
| 13     |        | 5                            | 8     | 15,06  |
| 14     |        |                              | 24    | 49,99  |
| 15     |        |                              | 48    | 12,70  |
| 16     |        |                              | 72    | 102,42   |
| cinza  |        |                              |       | 3,40   |

não seguiu esta tendência, entretanto o baixo valor de área obtida para esta amostra era esperado, uma vez que a análise DRX (Tabela 9 e Figura 33) e MEV (Figura 13) indicaram a ausência das estruturas zeolíticas, as quais tipicamente conferem elevada área específica. Os resultados obtidos para os ensaios 5, 6, 7 e 8 (T = 100 °C e [KOH] = 5 mol L<sup>-1</sup>) também apontam para uma tendência de aumento com um valor máximo de área específica para 48 h. Os ensaios 9, 10, 11 e 12 (T = 150 °C e [KOH] = 3 mol L<sup>-1</sup>) também apontaram para esta mesma tendência.

O maior valor medido de área específica foi de 102,42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, obtido no ensaio 16, em que as condições de síntese foram de 150 °C, concentração de KOH de 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h de tempo de reação. Este resultado era esperado, visto que esta foi a condição de síntese utilizando os maiores valores das variáveis estudadas,

temperatura, concentração da solução alcalina e tempo de reação. O aumento da área específica dos materiais sintetizados foi obtido com um fator de até 30 vezes superior em relação às cinzas precursoras ( $S_{\text{BET}} = 3,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), o que confirma a formação de zeólitas, inferindo a estes materiais uma maior capacidade de adsorção quando comparados à cinza precursora. Outros autores (BIESEKI; PENHA; PERGHER, 2013; CAMA *et al.*, 2005; IZIDORO, 2008; SCOTT *et al.*, 2001; ZEN, 2016) também obtiveram materiais zeolíticos a partir de cinzas volantes, por tratamento hidrotérmico, com valores de área específica similares aos valores encontrados neste trabalho.

#### 4.1.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados das análises de capacidade de troca catiônica das cinzas volantes e dos materiais sintetizados estão apresentados na Tabela 11.

Os valores de CTC dos ensaios de síntese de zeólitas ficaram entre 0,71 e 2,02 meq  $\text{NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ . A capacidade de troca catiônica indica a capacidade de troca dos íons  $\text{K}^+$  (incorporados ao material pelo tratamento hidrotérmico com solução de KOH) presentes na estrutura das zeólitas, pelos íons  $\text{NH}_4^+$  da solução. Assim quanto maior a conversão das cinzas em material zeolítico, maior a capacidade adsortiva desses materiais e maior a liberação de potássio para aplicação como fertilizante de baixo custo (FLORES, 2016).

A cinza de carvão de Candiota, obtida em leito pulverizado na Usina Termelétrica Presidente Médici, não apresentou valor de CTC, resultado que está de acordo com o encontrado por Paprocki (2009), que obteve valor de CTC igual a 0,03 meq  $\text{NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  para esta mesma cinza de carvão de Candiota-RS.

Pode-se observar uma influência do tempo de síntese nos valores da CTC obtidos nas condições de temperatura de 100 °C e de concentração de KOH de 3 mol  $\text{L}^{-1}$  (ensaios 1, 2, 3 e 4). Para estes ensaios, quanto maior o tempo de síntese, maior foi o valor de CTC obtido para os materiais sintetizados. Nos ensaios 5, 6, 7 e 8 ( $T = 100 \text{ °C}$  e  $[\text{KOH}] = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 9, 10, 11 e 12 ( $T = 150 \text{ °C}$  e  $[\text{KOH}] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ )

**Tabela 11:** Capacidade de troca catiônica para os materiais sintetizados com variação na concentração da solução alcalina, temperatura e tempo de reação e para as cinzas de carvão da Mina de Candiota-RS.

| Ensaio | T (°C) | [KOH] mol L <sup>-1</sup> | t (h) | CTC<br>(meq NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|--------|--------|---------------------------|-------|--|
| 1      | 100    | 3                         | 8     | 0,71   |
| 2      |        |                           | 24    | 0,99   |
| 3      |        |                           | 48    | 1,36   |
| 4      |        |                           | 72    | 1,40   |
| 5      |        | 5                         | 8     | 1,07   |
| 6      |        |                           | 24    | 1,38   |
| 7      |        |                           | 48    | 1,68   |
| 8      |        |                           | 72    | 1,24   |
| 9      | 150    | 3                         | 8     | 1,10   |
| 10     |        |                           | 24    | 1,48   |
| 11     |        |                           | 48    | 2,02   |
| 12     |        |                           | 72    | 1,98   |
| 13     |        | 5                         | 8     | 1,07   |
| 14     |        |                           | 24    | 1,52   |
| 15     |        |                           | 48    | 1,43   |
| 16     |        |                           | 72    | 1,94   |
| Cinza  |        |                           |       | 0,00   |

observou-se uma tendência de aumento da CTC até um tempo de 48 h de síntese. Para os ensaios 13, 14, 15 e 16 (T = 150 °C e [KOH] = 5 mol L<sup>-1</sup>), houve uma tendência de aumento na capacidade de troca catiônica à exceção da amostra obtida no ensaio 15, alinhando-se às análises anteriores que sugeriram que este ensaio conduziu à formação de um material sem estruturas zeolíticas (Tabela 9, Tabela 10 e Figura 13).

Em geral, a Tabela 11 mostrou que os maiores valores de CTC foram obtidos para os materiais que formaram apenas zeólitas, ou seja, os materiais zeolíticos formados nos ensaios 11, 12 e 16 (Tabela 9). Dentre estes, embora os valores de CTC sejam muito próximos, estes dados reforçam a presença das duas zeólitas (merlinoíta e perliolita) com teores similares entre si, o material sintetizado que apresentou o maior valor de CTC foi obtido no ensaio 11, realizado a 150 °C, com



tempo de reação de 48 h e concentração de KOH de  $3 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo este de  $2,02 \text{ meq NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ . Desta forma, os valores de CTC substanciam os resultados das demais caracterizações, pois as zeólitas, que seriam as únicas estruturas presentes nestes materiais (ensaio 11, 12 e 16), possuem características de serem bons trocadores de íons. Embora não exista uma correlação direta entre área específica e CTC, no geral, a análise dos resultados mostrados na Tabela 10 e na Tabela 11 sugerem que menores tempos de reação (8 h) conduzem à formação de materiais com menor área específica e menor capacidade de troca de íons. Os valores de CTC encontrados neste estudo estão de acordo com os encontrados por outros autores (JI *et al.*, 2015; MORENO *et al.*, 2001; PAPROCKI, 2009; QUEROL *et al.*, 2001), para síntese de zeólita a partir de cinzas volantes de carvão.

Finalmente, a análise conjunta dos resultados obtidos nas caracterizações permite identificar pontos convergentes quanto às estruturas formadas através dos diferentes procedimentos. Em geral, os resultados sugerem que o aumento da temperatura, da concentração de KOH e do tempo de síntese do processo hidrotérmico a que as cinzas foram submetidas facilitam a formação de zeólitas merlinoíta e perliolita, sendo que esta última é obtida apenas para a maior temperatura ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estas zeólitas supramencionadas foram identificadas por DRX (Tabela 9), sendo que os materiais obtidos pelos ensaios 11, 12 e 16 formaram unicamente estas estruturas zeolíticas. As imagens MEV (Figura 13) e os maiores valores de área específica (Tabela 10) e de CTC (Tabela 11) obtidos para estas amostras proporcionaram subsídios adicionais a esta identificação. A amostra 15 mostrou um comportamento atípico, pois o material formado apresentou propriedades e estrutura que sugeriram que possa ter ocorrido algum fenômeno imprevisto no procedimento de síntese que afetou a formação deste material.

## 4.2 Aplicação das zeólitas em adsorção de $\text{SO}_2$

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de adsorção de  $\text{SO}_2$  realizados com as zeólitas sintetizadas. Para fins de comparação também foram realizados testes com as cinzas precursoras, zeólita comercial e carvão ativado.

#### 4.2.1 *Curvas de ruptura e isotermas de adsorção*

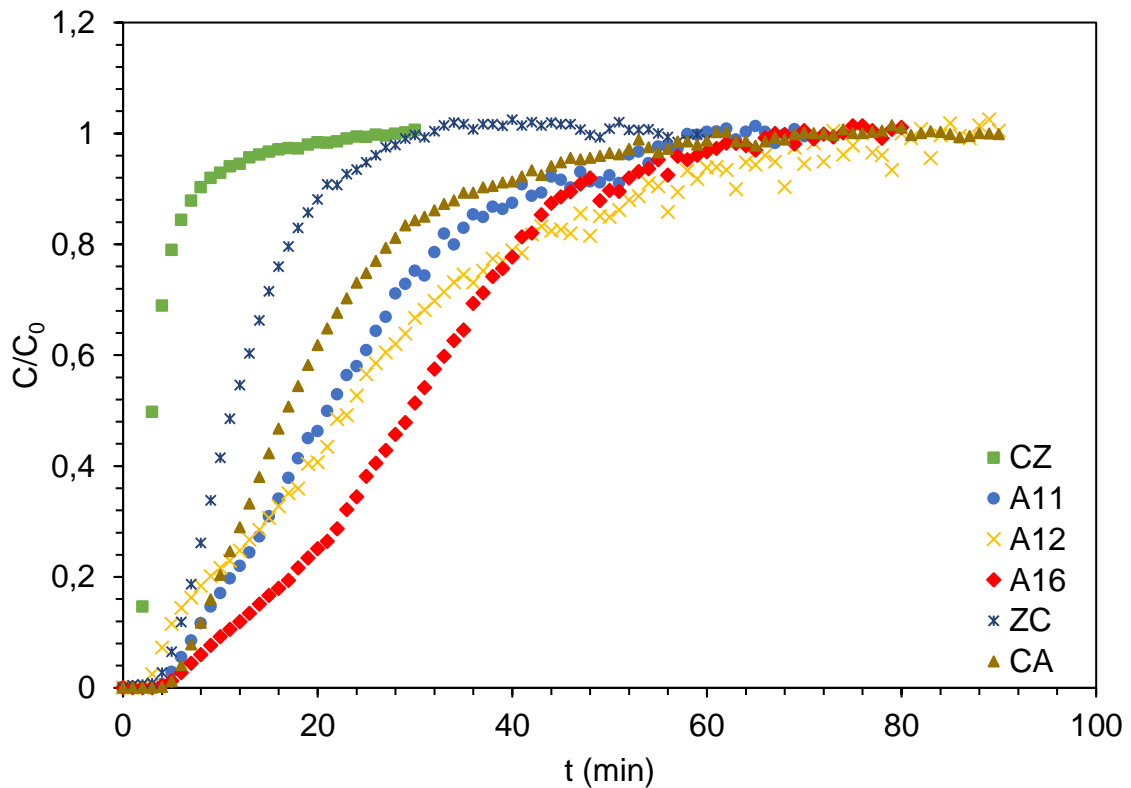
De acordo com as propriedades avaliadas através da caracterização dos materiais sintetizados, foram selecionadas para realização dos testes de adsorção de SO<sub>2</sub>, as amostras obtidas nos ensaios de síntese em que foram formadas apenas zeólitas, quais sejam os ensaios 11, 12 e 16.

Para os vários adsorventes usados neste trabalho, foram realizados ensaios sobre o equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente e para o melhor resultado de adsorção entre as zeólitas sintetizadas foram realizados ensaios de adsorção à temperaturas de 100 e 200 °C. O equilíbrio de adsorção das moléculas de SO<sub>2</sub> sobre a superfície dos adsorventes forneceu informações sobre a capacidade de adsorção, tempo de saturação e tipo de isoterma.

As curvas de ruptura obtidas para os testes realizados na temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 14. Observa-se, a partir da análise da Figura 14, que a curva de ruptura exibida pelas cinzas volantes permaneceu constante apenas nos primeiros 3 minutos, onde a concentração de 2000 ppm do gás SO<sub>2</sub> foi zero neste intervalo de tempo. Comparando este resultado com os testes realizados com as amostras sintetizadas e com a zeólita comercial e carvão ativado, verifica-se uma maior inclinação da curva para as cinzas, evidenciando uma rápida adsorção nos instantes iniciais e conseqüentemente uma saturação mais rápida. Os instantes seguintes representam um aumento da concentração na saída do leito até atingir a saturação ( $C/C_0 = 1$ ). Para as cinzas, o tempo para atingir a saturação foi de 10 min. Para as amostras sintetizadas, o tempo de saturação foi de 60 min para a amostra 11, 73 min para a amostra 12 e 70 min para a amostra 16. Para a zeólita comercial, o tempo de saturação foi de 30 min, e para o carvão ativado, 60 min.

As isotermas dos diversos testes de adsorção realizados à temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 15. As isotermas de adsorção fornecem informações sobre a capacidade de adsorção do material, tempo de saturação, e o tipo da isoterma fornece informações acerca das interações adsorvente-adsorvato e propriedades do adsorvente.

**Figura 14:** Curvas de ruptura da adsorção de  $\text{SO}_2$ , à temperatura ambiente, sobre as cinzas volantes de carvão (CZ), zeólitas sintetizadas nos ensaios 11 (A11), 12 (A12) e 16 (A16), zeólita comercial (ZC) e carvão ativado (CA).

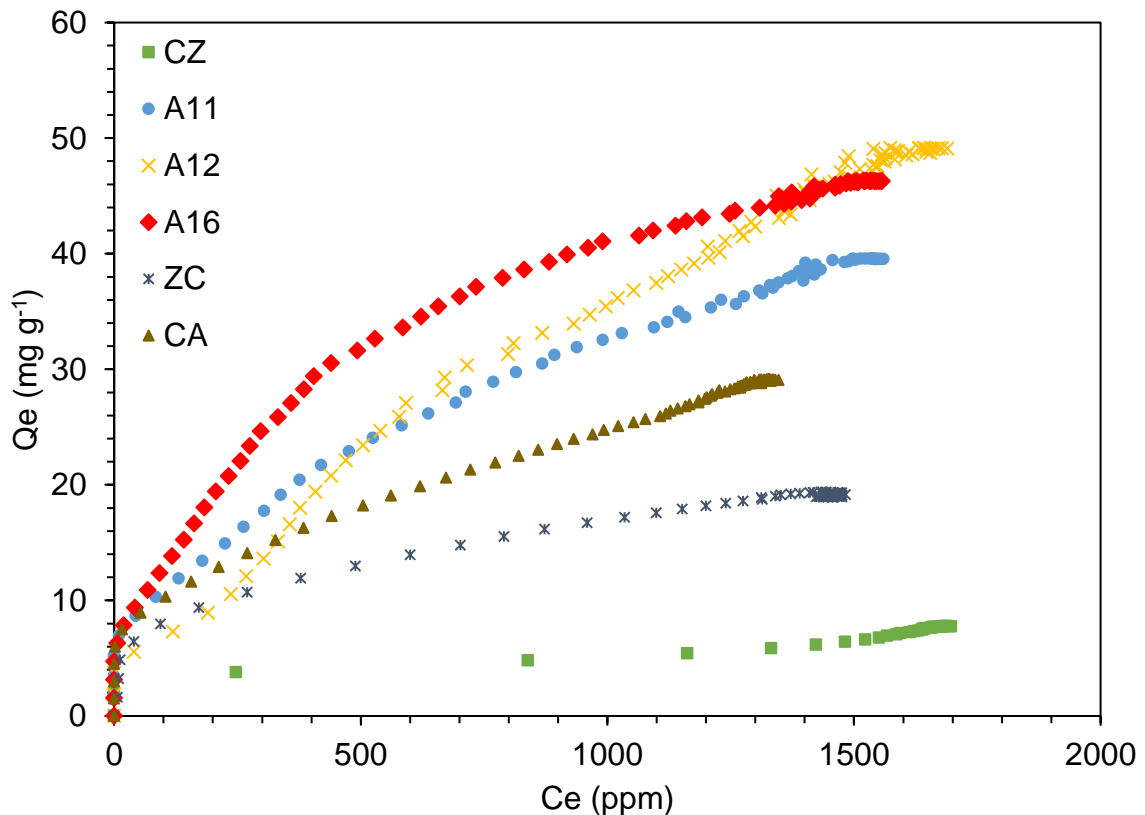


Observou-se que, para as cinzas, o comportamento da isoterma pode ser classificado como do tipo II conforme a classificação da IUPAC, a qual apresenta características de sólidos não porosos. Para este sólido, a saturação ocorreu rapidamente até o completo preenchimento dos poros, ou seja, com quantidades adsorvidas de  $8 \text{ mg g}^{-1}$ .

As isotermas das amostras de zeólitas sintetizadas 11 e 12 podem ser classificadas como do tipo I, a qual é característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, em que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, ocorrendo o preenchimento da monocamada com um comportamento praticamente linear. Para estas zeólitas, a saturação ocorreu com quantidades adsorvidas de  $40 \text{ mg g}^{-1}$ , para amostra 11, e  $49 \text{ mg g}^{-1}$ , para a amostra 12.

Para a amostra de zeólita 16, observou-se uma inclinação ligeiramente maior, o que caracteriza uma interação adsorvente-adsorvato maior. Esta isoterma também

**Figura 15:** Isotermas da adsorção de SO<sub>2</sub>, à temperatura ambiente, sobre as cinzas volantes de carvão (CZ), zeólitas sintetizadas nos ensaios 11 (A11), 12 (A12) e 16 (A16), zeólita comercial (ZC) e carvão ativado (CA).



pode ser classificada como do tipo I, com adsorção em monocamada. A saturação ocorreu com uma quantidade adsorvida de 46 mg g<sup>-1</sup>.

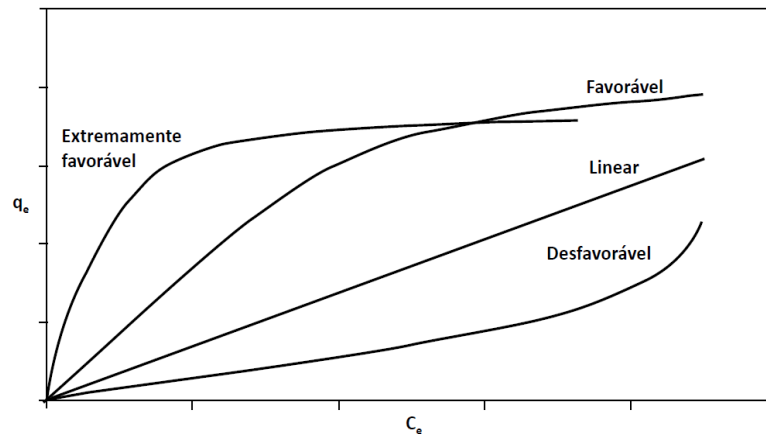
Para a zeólita comercial e para o carvão ativado, também ocorreu uma pequena inclinação nas isotermas com um comportamento linear no final, sendo estas classificadas como do tipo I ou II. A saturação para estes materiais ocorreu com quantidade adsorvidas de 19 mg g<sup>-1</sup> e 29 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os resultados dos testes de adsorção de SO<sub>2</sub> proveniente de mistura sintética em escala de bancada permitiram verificar um desempenho para adsorção do gás muito superior dos materiais zeolíticos obtidos através dos ensaios 11, 12 e 16 comparados às cinzas precursoras, o que já era esperado a partir dos resultados das caracterizações feitas para estas amostras conforme subcapítulo 4.1. Além disso, comparadas à zeólita Y comercial, o desempenho para adsorção de SO<sub>2</sub> foi pelo menos 2 vezes superior para os materiais obtidos a partir das cinzas. Em

comparação ao carvão ativado, o qual encontra reconhecida aplicação em processos de adsorção de diferentes componentes, o desempenho dos materiais zeolíticos obtidos a partir das cinzas foi similar (ensaio 11) ou mesmo superior (ensaios 12 e 16) para a adsorção do dióxido de enxofre, revelando a interessante aplicação destes materiais para este fim quando analisados do ponto de vista técnico.

Conforme pode-se observar na Figura 16, a qual mostra formas possíveis de isotermas de adsorção, as isotermas com curva côncava para baixo podem ser classificadas como favoráveis ou extremamente favoráveis. A partir destes resultados, embora o desempenho das amostras obtidas nos ensaios 12 e 16 tenham sido próximos para a adsorção de  $\text{SO}_2$ , foi selecionada a amostra 16 para realizar ensaios de adsorção sob temperaturas mais elevadas, 100 e 200 °C, e para aplicação em processo com regeneração, visto que a sua isoterma a temperatura ambiente foi a que apresentou maior inclinação de forma favorável à adsorção.

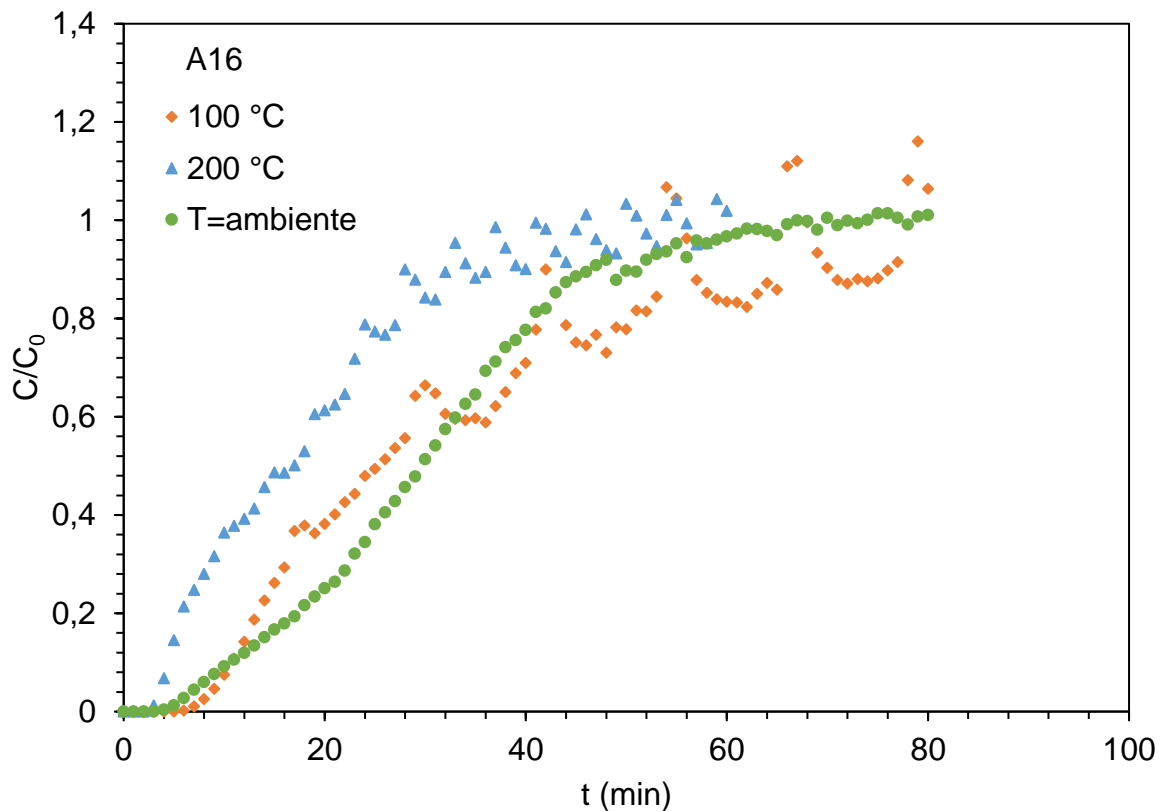
**Figura 16:** Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

Na Figura 17 estão apresentadas as curvas de ruptura obtidas para os testes de adsorção realizados com a amostra 16 em temperaturas de 100 e 200 °C. A análise do efeito da temperatura do gás na adsorção do dióxido de enxofre é relevante em função de que uma eventual coluna de adsorção contendo este material não necessariamente receberia a corrente gasosa efluente do sistema de combustão e limpeza primária do gás em temperaturas próximas à ambiente.

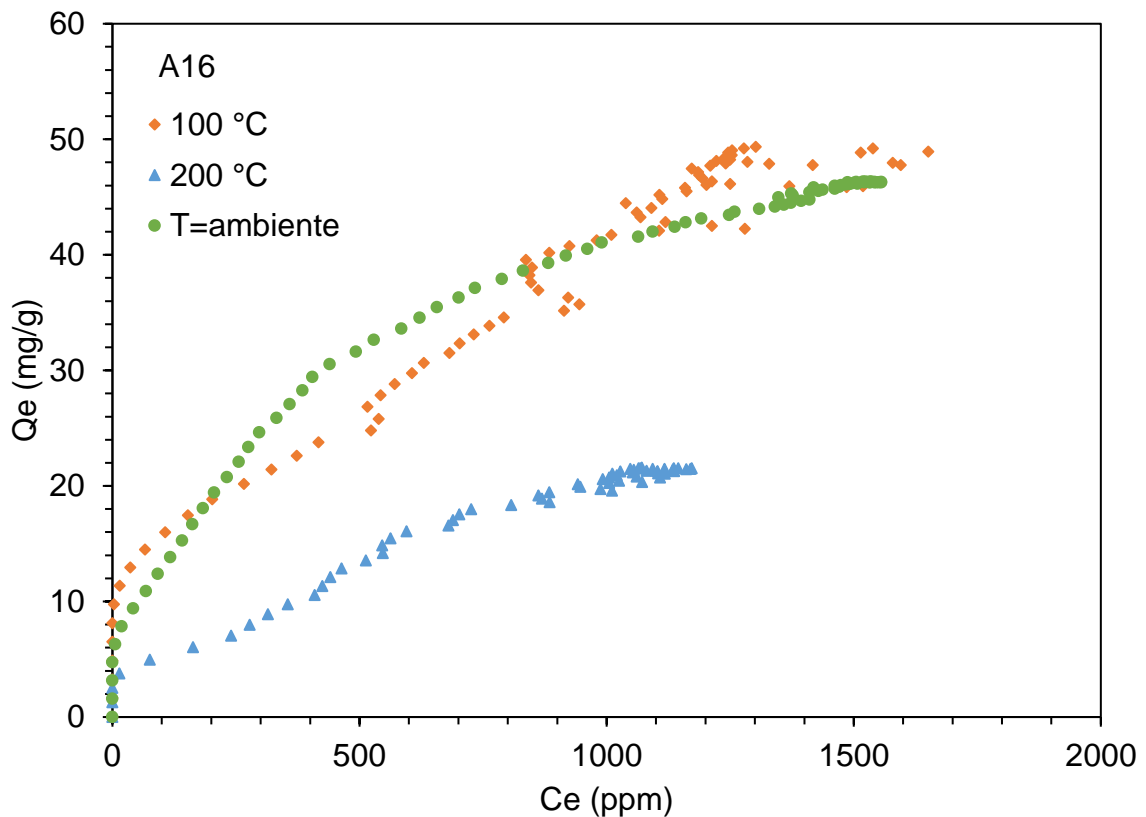
**Figura 17:** Curvas de ruptura da adsorção de SO<sub>2</sub> sobre a amostra 16 (A16) em temperaturas de 100 e 200 °C e a temperatura ambiente.



Como esperado, o teste realizado a 200 °C apresenta uma saturação mais rápida, visto que a temperatura influencia fortemente nos processos de adsorção. Conforme explicado no item 2.4, em processos de adsorção, a temperatura afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção; um aumento da temperatura provoca aumento da energia cinética e da mobilidade das espécies do adsorvato, aumentando a taxa de difusão intrapartícula; sendo assim, a mudança na temperatura leva a mudança na capacidade de adsorção, em que o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. Foi possível também observar variações nas curvas. Este fato deve-se às pequenas variações de temperatura que ocorrem à medida que o forno aquece para manter a temperatura.

A Figura 18 apresenta as isotermas dos testes de adsorção com a amostra 16 realizados nas temperaturas de 100 e 200 °C. Observa-se que a zeólita conseguiu manter uma capacidade de adsorção máxima de 49 mg g<sup>-1</sup> no teste realizado na temperatura de 100 °C. Para o teste conduzido em 200 °C, a capacidade de adsorção caiu para 22 mg g<sup>-1</sup>, ocorrendo variações na curva ao longo do tempo,

**Figura 18:** Isotermas de adsorção de SO<sub>2</sub> sobre a amostra 16 (A16) a temperaturas de 100 e 200 °C e a temperatura ambiente.



visto que as pequenas variações de temperatura influenciaram no processo de adsorção.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores máximos adsorvidos para cada material. Observa-se que, nos testes de adsorção feitos na temperatura ambiente, a amostra 16 apresentou uma adsorção menor que a amostra 12, porém esta apresentou a isoterma mais favorável, e também o maior valor de área específica dentre as amostras sintetizadas, sendo esta escolhida para os testes com temperatura e com regeneração.

Comparando os resultados de adsorção obtidos neste trabalho com a literatura (Tabela 6) observa-se que as zeólitas sintetizadas por tratamento hidrotérmico clássico, a partir de cinzas volante do carvão da Mina de Candiota, podem ser obtidas a fim de aplicação em dessulfuração de gases, visto que os resultados ficaram de acordo com trabalhos de adsorção de gases, em que as zeólitas foram sintetizadas por tratamento hidrotérmico clássico.

**Tabela 12:** Quantidades máximas adsorvidas por material.

| T (°C)   | Q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) |            |            |            |                   |                |
|----------|--------------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|----------------|
|          | Cinza                                | Amostra 11 | Amostra 12 | Amostra 16 | Zeólita Comercial | Carvão Ativado |
| Ambiente | 8                                    | 40         | 49         | 46         | 19                | 29             |
| 100      | -                                    | -          | -          | 49         | -                 | -              |
| 200      | -                                    | -          | -          | 22         | -                 | -              |

Para a amostra 16 foi também realizado teste com regeneração do material. Após o processo de regeneração, a quantidade adsorvida foi de 5 mg g<sup>-1</sup>, em que a saturação do material deu-se nos primeiros 10 minutos. Sendo assim, o processo de regeneração empregado, conduzido a 400 °C por 2 h sob atmosfera de N<sub>2</sub>, não se mostrou eficiente para recuperar a capacidade de adsorção do material.

Assim, os resultados mostrados na Tabela 12 e a comparação dos mesmos com os dados da literatura (Tabela 6) sugerem a viabilidade técnica de serem utilizados os materiais zeolíticos obtidos a partir das cinzas de carvão mineral para uso em dessulfuração de gases, uma vez que o seu desempenho foi superior ao de adsorventes industriais e equiparável aos reportados na literatura. Embora possa ocorrer uma diminuição na capacidade de adsorção, o material obtido das cinzas mantém um desempenho satisfatório mesmo quando os gases de combustão contendo SO<sub>2</sub> chegam ao leito em temperaturas da ordem de 200 °C, sendo que a 100 °C a amostra 16 mantém a sua capacidade de adsorção.

A amostra não recuperou a sua capacidade de adsorção quando submetida ao tratamento térmico visando à sua regeneração. Entretanto, na medida em que o adsorvente é obtido a partir de resíduos sólidos gerados nas usinas térmicas (cinzas) para remoção de um dos principais poluentes do processo (SO<sub>2</sub>) e consiste em zeólitas (que permite a retenção e liberação controlada de água) enriquecidas em potássio, cálcio e outros elementos, a impossibilidade da regeneração não seria um problema. O material após uso como adsorvente poderia encontrar uso como fertilizante, conforme foi investigado por trabalho anterior conduzido por este grupo de pesquisa (FLORES, 2016). Esta destinação permitiria, por exemplo, ao ser devolvido à cava da mina da área que fora degradada na sua extração de forma



enriquecida em nutrientes, a regeneração daquele local, colaborando para a maior sustentabilidade ambiental deste processo de geração de energia.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi possível a síntese de zeólitas em determinadas condições a partir de cinzas volantes, um resíduo gerado em grandes quantidades, utilizando solução de KOH (produto comercial industrial) e água do serviço de abastecimento de Porto Alegre e aplicação em adsorção do gás SO<sub>2</sub>.

As análises de FRX revelaram que os compostos SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são componentes majoritários das cinzas, representando cerca de 85 % do material. Como esses óxidos são precursores para a formação de zeólitas, as cinzas geradas da combustão do carvão de Candiota apresentam potencial para a síntese de zeólitas. As análises de FRX também mostraram a incorporação dos cátions de compensação K<sup>+</sup> e os valores de perda ao fogo nos ensaios realizados indicaram a formação de zeólitas a partir da cinza de carvão.

As fases zeolíticas identificadas nas análises de difração de raios-X (DRX), merlinoíta e perliálita, também foram confirmadas a partir dos resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apenas nos ensaios 1 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 8 h), 2 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 24 h), 3 (100 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 48 h), 5 (100 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 8 h) e 15 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 48 h) não foi possível a síntese destas zeólitas devido possivelmente às condições não terem sido suficientes para que ocorresse a formação de zeólita (ensaios 1, 2, 3 e 5) ou algum provável problema no procedimento de síntese (ensaio 15). A zeólita perliálita foi formada apenas nas sínteses realizadas a temperatura de 150 °C. Ainda, foi possível sintetizar apenas materiais zeolíticos na temperatura de 150 °C utilizando concentração de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, com tempos de reação de 48 e 72 h e, também, com concentração de KOH de 5 mol L<sup>-1</sup>, com tempo de reação de 72 h, condições estas em que o quartzo foi todo degradado, indicando uma forte influência da temperatura na reação de síntese de zeólitas.

As análises de área específica BET apresentaram valores entre 2,54 e 102,42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, indicando um aumento de até 30 vezes em relação à área específica das cinzas. Os maiores valores de área específica foram obtidos para os ensaios em que se obtiveram apenas zeólitas, os quais ocorreram nos ensaios 11 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 48 h), 12 (150 °C, 3 mol L<sup>-1</sup> e 72 h) e 16 (150 °C, 5 mol L<sup>-1</sup> e 72 h), com valores de área específica de 64,20, 63,05 e 102,42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Também, o aumento dos valores de capacidade de troca catiônica (CTC) comparado às cinzas indicou a formação de zeólitas, ficando estes entre 0,71 e 2,02 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>. Assim como verificado nas medidas de área específica, os maiores valores de CTC também foram obtidos para os ensaios 11, 12 e 16. Sendo assim, estes ensaios foram escolhidos para aplicação nos testes de adsorção do gás SO<sub>2</sub>.

Em relação aos testes de adsorção em escala de bancada, foi possível observar que as zeólitas obtidas apresentaram resultados superiores comparadas a zeólitas comerciais e carvão ativado para a adsorção de SO<sub>2</sub>. Em relação às cinzas, a adsorção de SO<sub>2</sub> pelas zeólitas pode ser até seis vezes maior, indicando assim a viabilidade de transformar cinzas de carvão em zeólita para fins de adsorção de gases.

As isotermas de adsorção de SO<sub>2</sub> obtidas indicaram adsorção favorável de acordo com as inclinações das curvas, o que significa que o sistema adsorvente-adsorvato possui uma boa interação.

Por fim, o sucesso na obtenção das zeólitas pelo método hidrotérmico a partir das cinzas de combustão de carvão mineral, a sua composição e o seu elevado potencial para uso como adsorventes de gases gerados nas usinas térmicas, que têm as cinzas como seu principal resíduo, apresenta um apelo interessante ao considerar que a sua destinação final poderia ser na regeneração de solos de áreas degradadas pela própria extração do carvão mineral.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de estudos para dar continuidade a este trabalho, sugere-se:

- sintetizar zeólitas a partir de cinzas volantes obtidas pela combustão do carvão de Candiota-RS em leito fluidizado, considerando que as novas usinas térmicas na região Sul do Brasil utilizarão esta tecnologia;
- sintetizar zeólitas pelos métodos de duas etapas visando à obtenção de zeólitas puras;
- sintetizar zeólitas com solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH);
- aplicar as zeólitas em processos de adsorção de outros gases, como NO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S;
- realizar testes de adsorção em planta piloto de combustão de carvão;
- ajustar modelos matemáticos às isotermas experimentais;
- estudar diferentes processos de regeneração das zeólitas após uso como adsorvente de gases como o SO<sub>2</sub>;
- estudar a disposição das zeólitas em cultivo de plantas a fim de obter a liberação controlada dos nutrientes;
- estudar a viabilidade econômica destes processos.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Brasília, 2008.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327–363, 2010.
- BANDURA, L. *et al.* Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 223, p. 1–9, 2016.
- BEHIN, J. *et al.* Developing a zero liquid discharge process for zeolitization of coal fly ash to synthetic NaP zeolite. **Fuel**, v. 171, p. 195–202, 2016.
- BELVISO, C. *et al.* Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, p. 35–47, 2015.
- BIESEKI, L.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Zeolite A synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 38–43, 2013.
- BUENO-LÓPEZ, A. *et al.* Regenerable CaO sorbents for SO<sub>2</sub> retention: Carbonaceous versus inorganic dispersants. **Fuel**, v. 81, p. 2435–2438, 2002.
- BUKHARI, S. S. *et al.* Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, v. 140, p. 250–266, 2015.
- CAMA, J. *et al.* Dissolution Kinetics of Synthetic Zeolite NaP1 and Its Implication to Zeolite Treatment of Contaminated Waters. **Environ. Sci. Technol**, v. 39, p. 4871–4877, 2005.
- CARABINEIRO, S. A. C. *et al.* Adsorption of SO<sub>2</sub> using vanadium and vanadium-copper supported on activated carbon. **Catalysis Today**, v. 78, p. 203–210, 2003.
- CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.
- CARDOSO, A. M. *et al.* 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, 2015a.

CARDOSO, A. M. *et al.* Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment.

**Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 69–77, 2015b.

CATANI, R. A.; PEREZ, J. T. A determinação da capacidade de troca de cátions do solo e de argilas por meio da troca isotópica com cálcio radioativo. **Anais da E. S. A.**, v. XXII, p. 27–36, 1965.

CHEN, X. *et al.* Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 79–85, 2012.

DAVINI, P. Influence of surface properties and iron addition on the SO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated carbons. **Carbon**, v. 40, p. 729–734, 2002.

DENG, H. *et al.* Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 77–85, 2012.

DENG, S. G.; LIN, Y. S. Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 4063–4070, 1995.

EPE, E. D. P. E.-. **Balço energético nacional 2016: Ano base 2015**. Rio de Janeiro. Ministério de Minas e Energia, 2016.

**European Coal Combustion Products Association Specification (ECOBA).**

Disponível em: <<http://www.ecoba.com/ecobaccpspec.html>>. Acesso em: 9 dez. 2016.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

FLORES, C. G. **Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. Modelagem cinética da remoção de Cd<sup>2+</sup> por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 16, p. 9–13, 2008.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J. *et al.* SO<sub>2</sub> retention at low temperatures by Ca(OH)<sub>2</sub>-derived CaO: A model for CaO regeneration. **Fuel**, v. 81, p. 305–313, 2002.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. SO<sub>2</sub>-Faujasite Interaction: A Study by in Situ FTIR and Thermogravimetry. **Langmuir**, v. 18, p. 9778–9782, 2002.

GRECCO, S. DE T. F.; RANGEL, M. DO C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

ISO 9277. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method. p. 30, 2010.

IUPAC, R. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

IZIDORO, J. DE C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.

IZIDORO, J. DE C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

JI, X. *et al.* 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.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Biochemical Pharmacology**, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, 2016.

LI, J. *et al.* 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.

LIN, L. *et al.* Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 32–40, 2016.

LIU, Y. *et al.* Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1175–1197, 2010.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Centro de ed. Rio de Janeiro.

MA, J. *et al.* A regenerable Fe/AC desulfurizer for SO<sub>2</sub> adsorption at low temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, n. 4, p. 301–309, 2003.

MACKEN, C.; HODNETT, B. K.; PAPANATTO, G. Testing of the CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst-sorbent in extended operation for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from flue gases. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3868–3874, 2000.

MARCU, I.-C.; SANDULESCU, I. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 69, n. 7, p. 563–569, 2004.

MATHIEU, Y. *et al.* Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 81–100, 2013.

MORENO, N. *et al.* Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 3526–3534, 2001.

MURAYAMA, N. *et al.* Effect of reaction temperature on hydrothermal syntheses of potassium type zeolites from coal fly ash. **International Journal of Mineral Processing**, v. 87, n. 3–4, p. 129–133, 2008.

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.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

PENG, X.; CAO, D. Computational Screening of Porous Carbons, Zeolites, and Metal Organic Frameworks for Desulfurization and Decarburization of Biogas, Natural Gas,



and Flue Gas. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 59, n. 8, p. 2928–2942, 2013.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. **Fuel**, v. 74, n. 8, p. 1226–1231, 1995.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**, v. 76, n. 8, p. 793–799, 1997.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, n. 6, p. 857–865, 2001.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002a.

QUEROL, X. *et al.* Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 3, p. 292–298, 2002b.

RÍOS, C. C.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, n. 8, p. 1403–1416, 2009.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43–52, 2012.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. DE S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia, 2016. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2014/06/BT-111.pdf>>

SCOTT, J. *et al.* Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 63–69, 2001.

SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA. **Plano Energético do Rio Grande do Sul**

**2015-2025.** Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<http://minasenergia.rs.gov.br/plano-energetico>>

SHOUMKOVA, A.; STOYANOVA, V. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station “Maritsa 3”, Bulgaria. **Fuel**, v. 103, p. 533–541, 2013.

SINGH, D. N.; KOLAY, P. K. Simulation of ash-water interaction and its influence on ash characteristics. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 28, p. 267–299, 2002.

SOUZA, J. R. DE. **Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

TANTET, J.; EIC, M.; DESAI, R. Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites. **Gas Separation and Purification**, v. 9, n. 3, p. 213–220, 1995.

VIEIRA, L. O. *et al.* **Síntese de zeólitas “tipo A” para adsorção de CO<sub>2</sub>.** 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica. 1° Congresso Latino-Americano de Cerâmica. IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials. **Anais.** Curitiba-PR: 2012.

VIGNOLA, F. **Aplicação de processos adsortivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, v. 294, p. 338–347, 2016.

WANG, J. *et al.* Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas. **Fuel Processing Technology**, v. 136, p. 96–105, 2015.

WANG, Z. *et al.* Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 226–234, 2016.

WEC. **World Energy Resources: 2013 Survey.** World Energy Council, England and Wales, 2013.

XIE, G. *et al.* Reductive regeneration of sulfated CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst-sorbent in ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, p. 213–221, 2003.

XIE, J. *et al.* 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.

YAO, Z. T. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105–121, 2015.

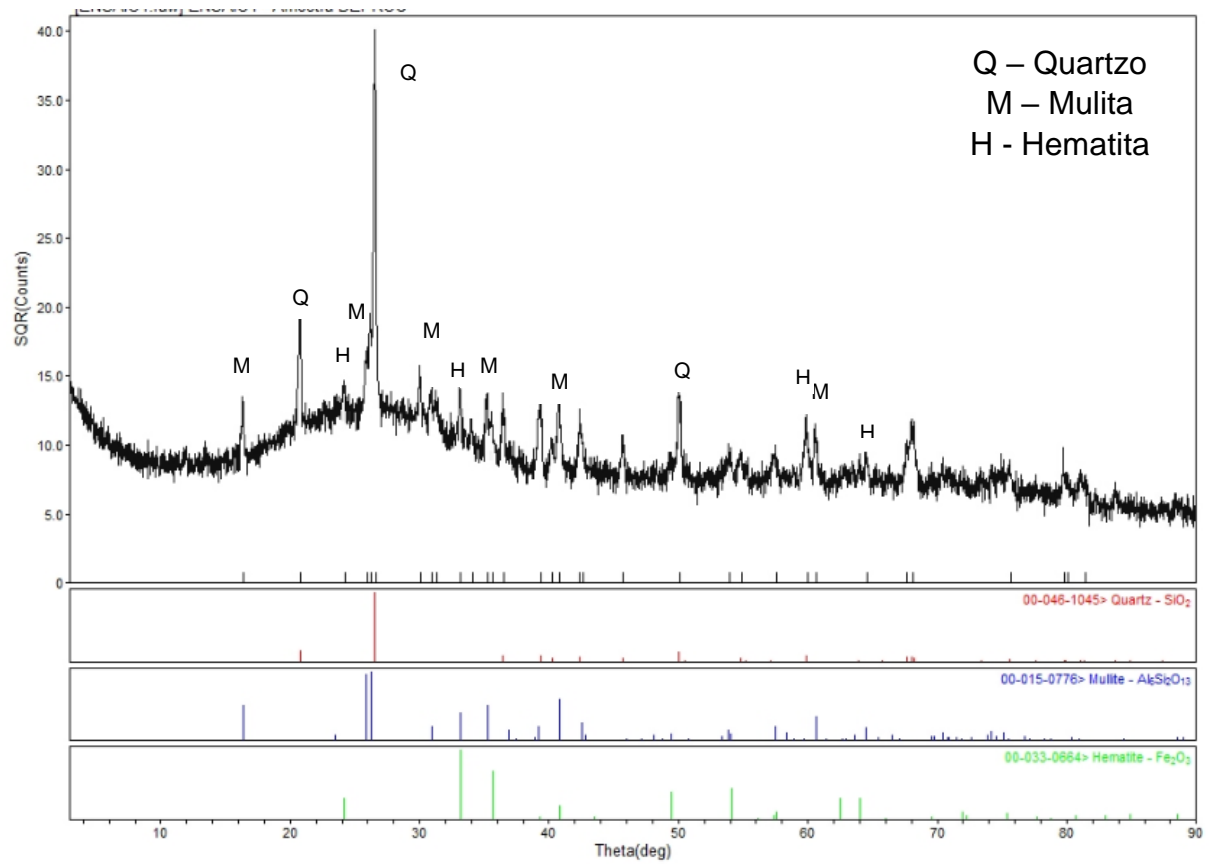
ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

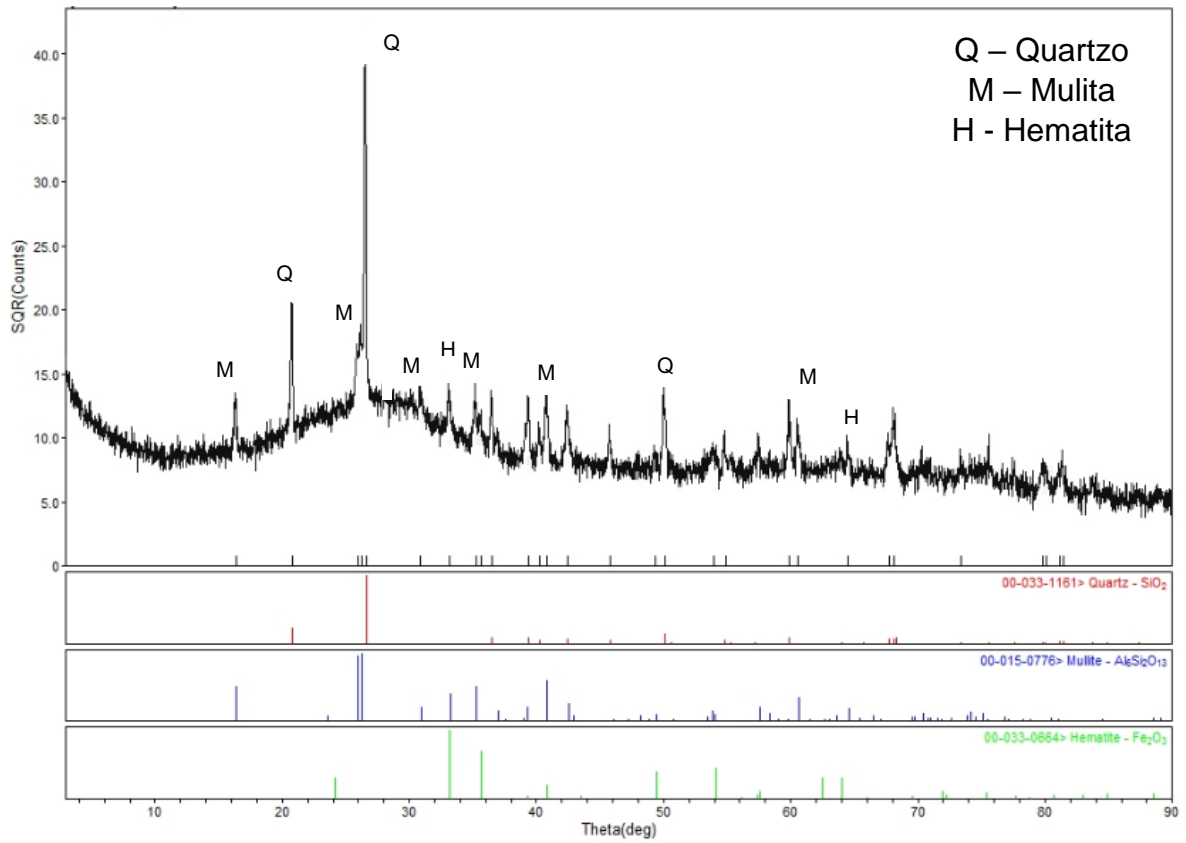
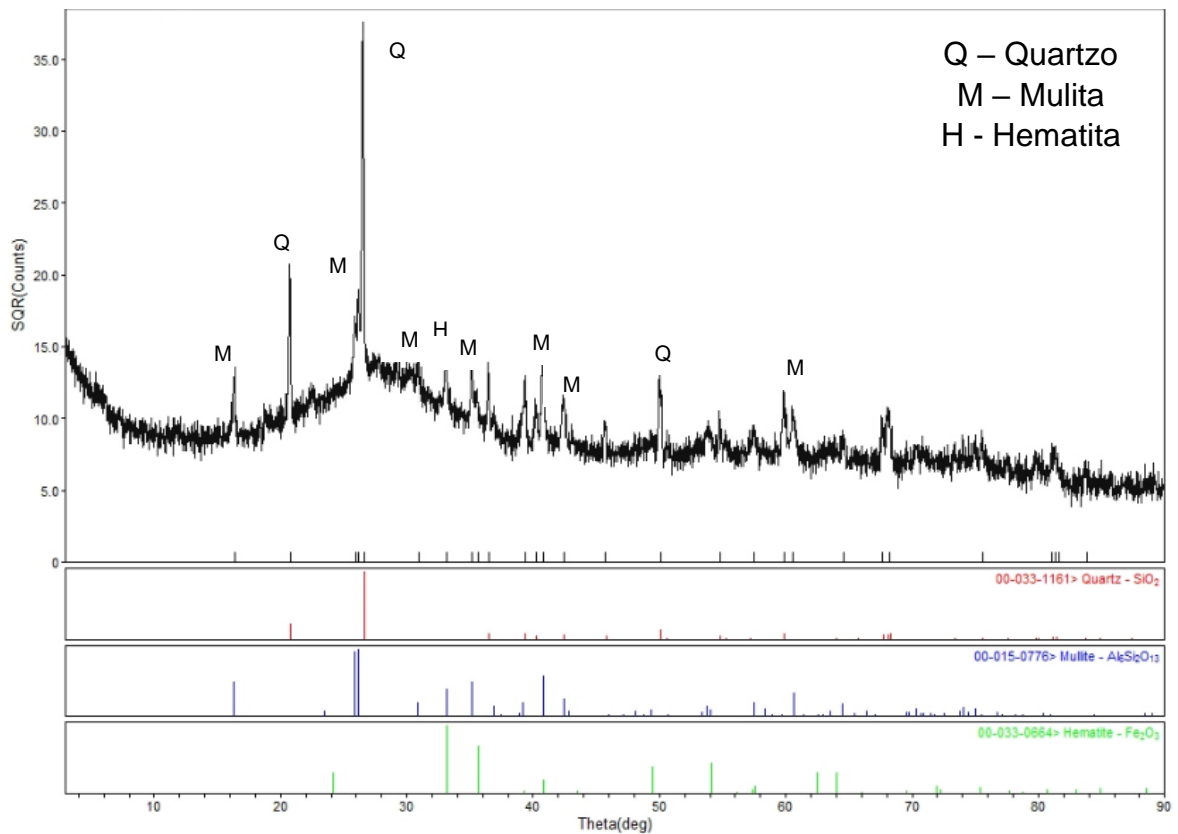
ZHOU, L. *et al.* Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds. **Materials Letters**, v. 119, p. 140–142, 2014.

## ANEXO A

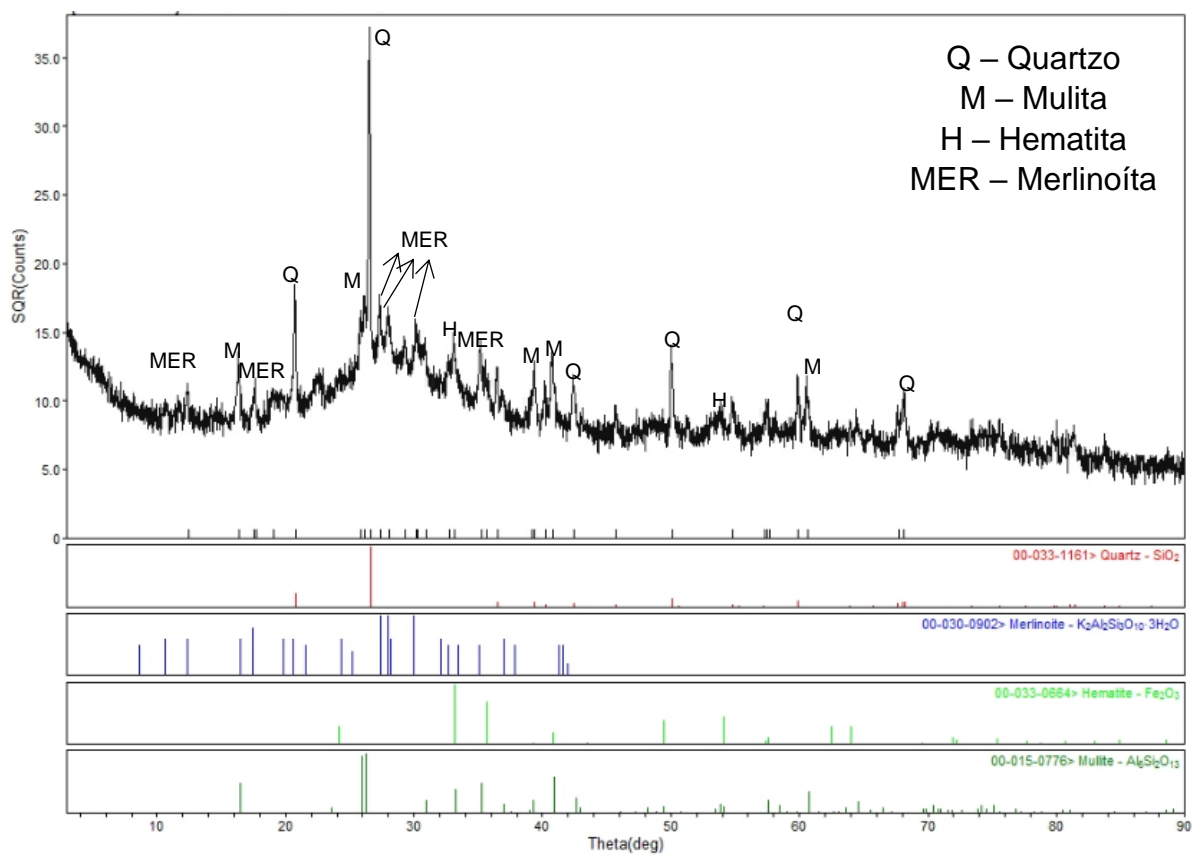
Difratogramas das cinzas e das amostras sintetizadas, com identificação dos picos das principais fases observadas.

**Figura 19:** Difratograma de raios-X referente ao ensaio 1.

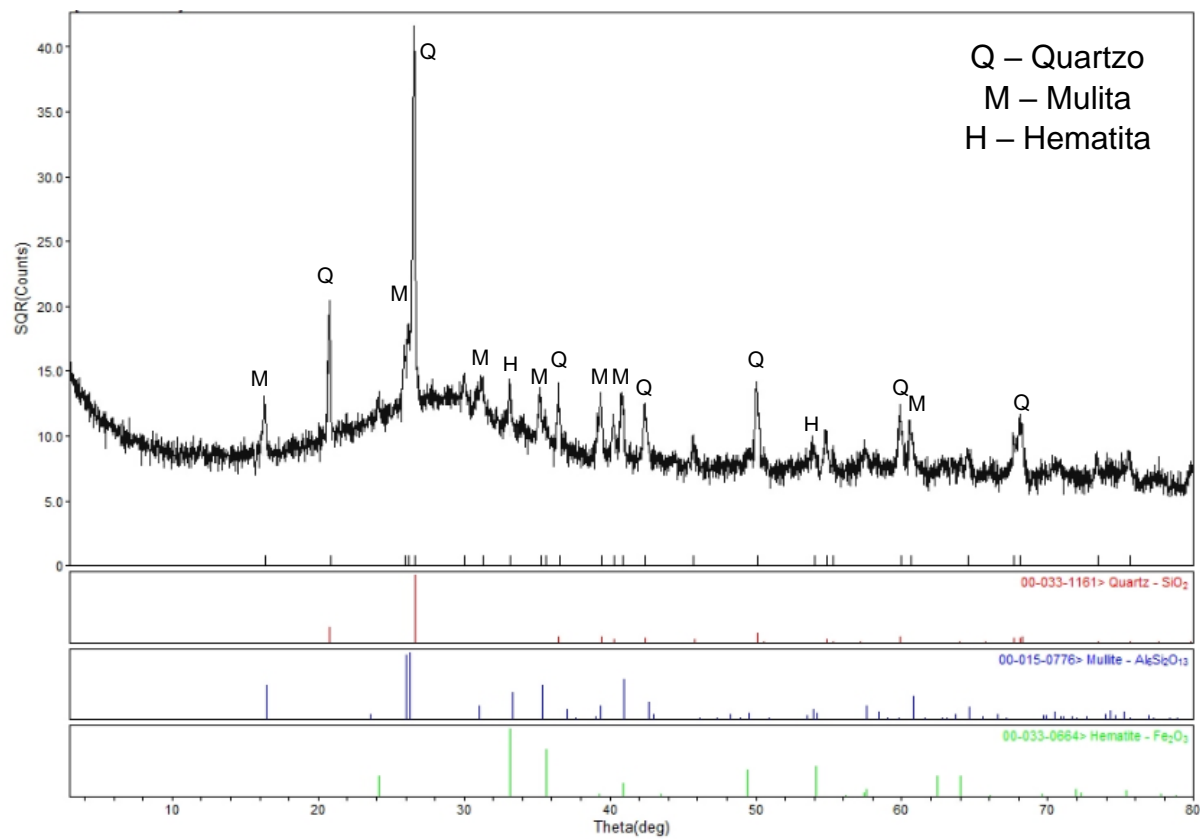


**Figura 20:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 2.**Figura 21:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 3.

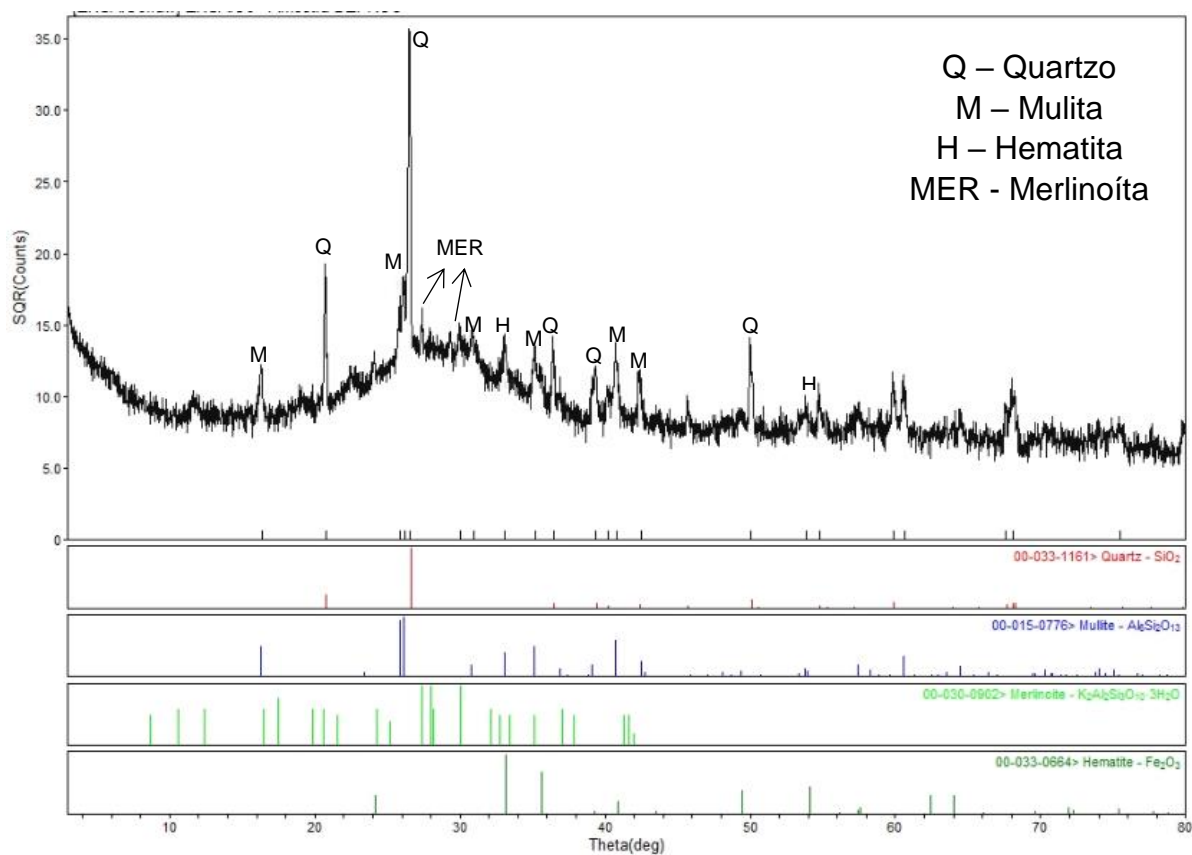
**Figura 22:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 4.



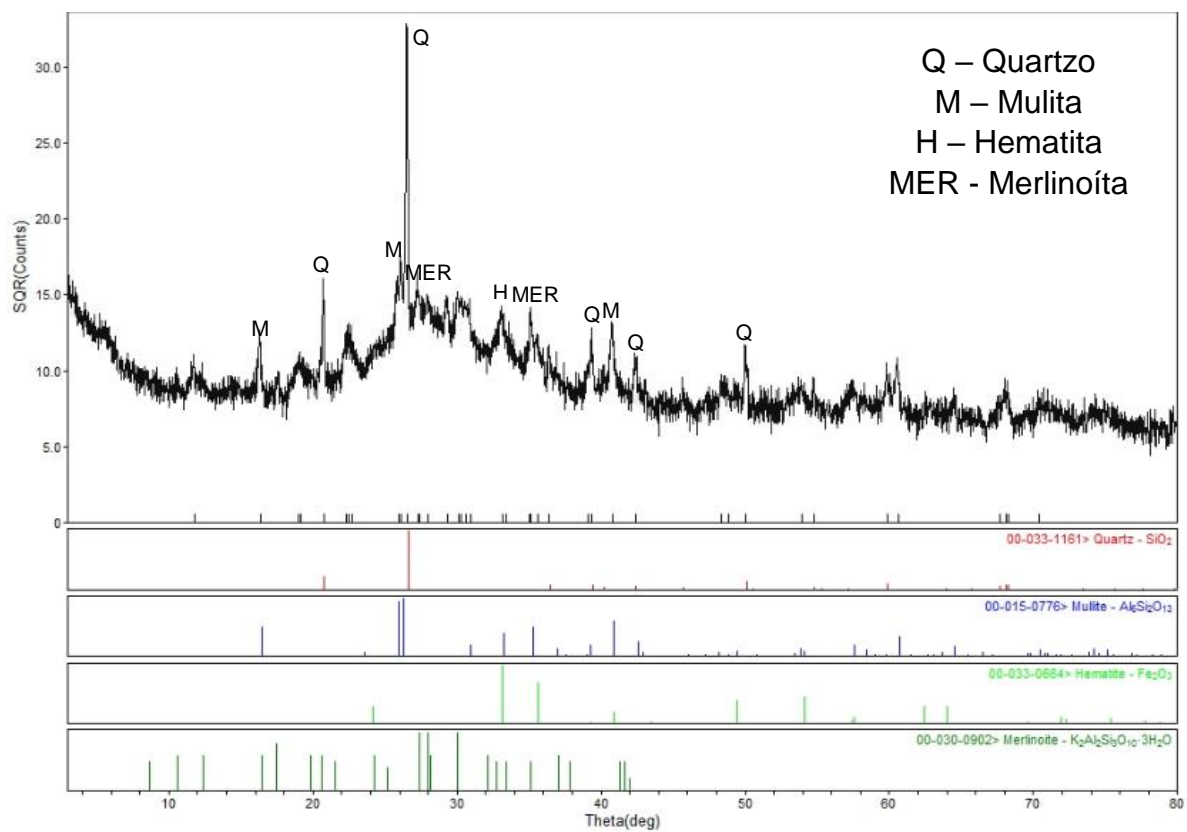
**Figura 23:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 5.



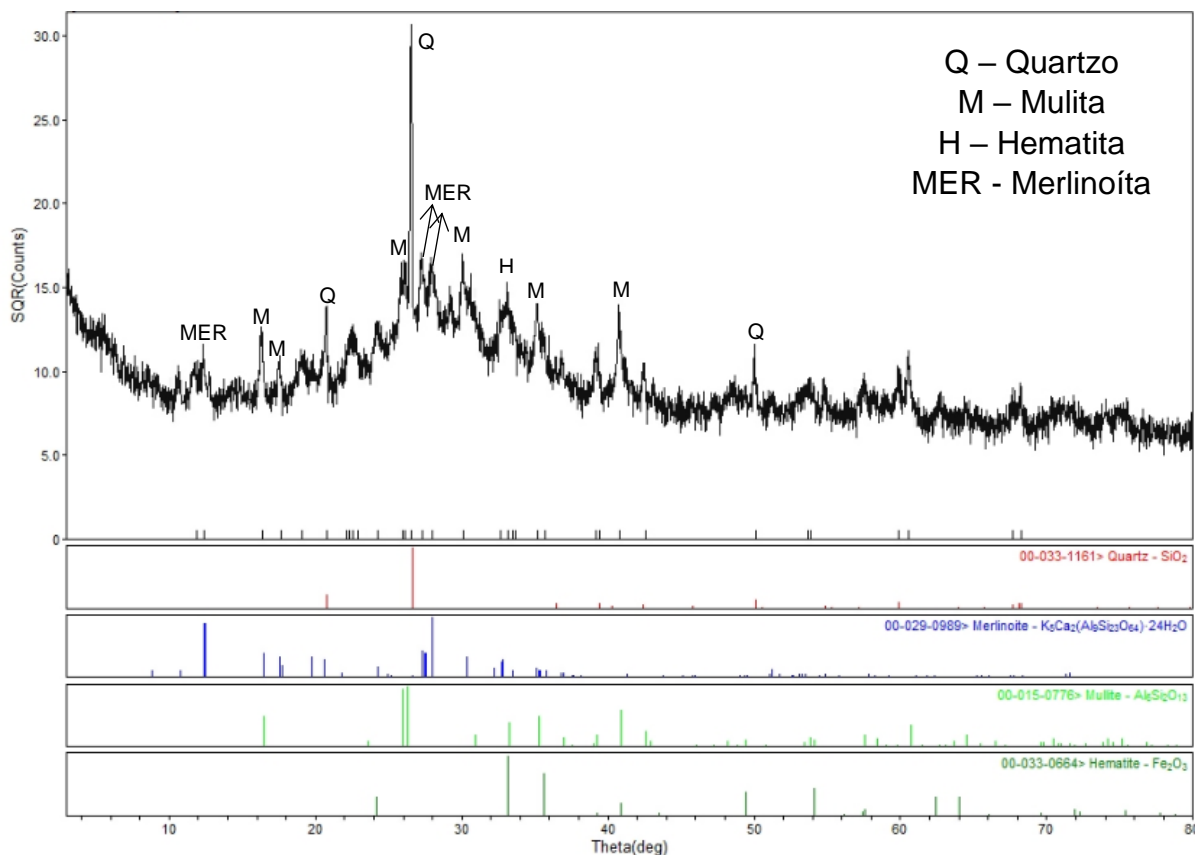
**Figura 24:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 6.



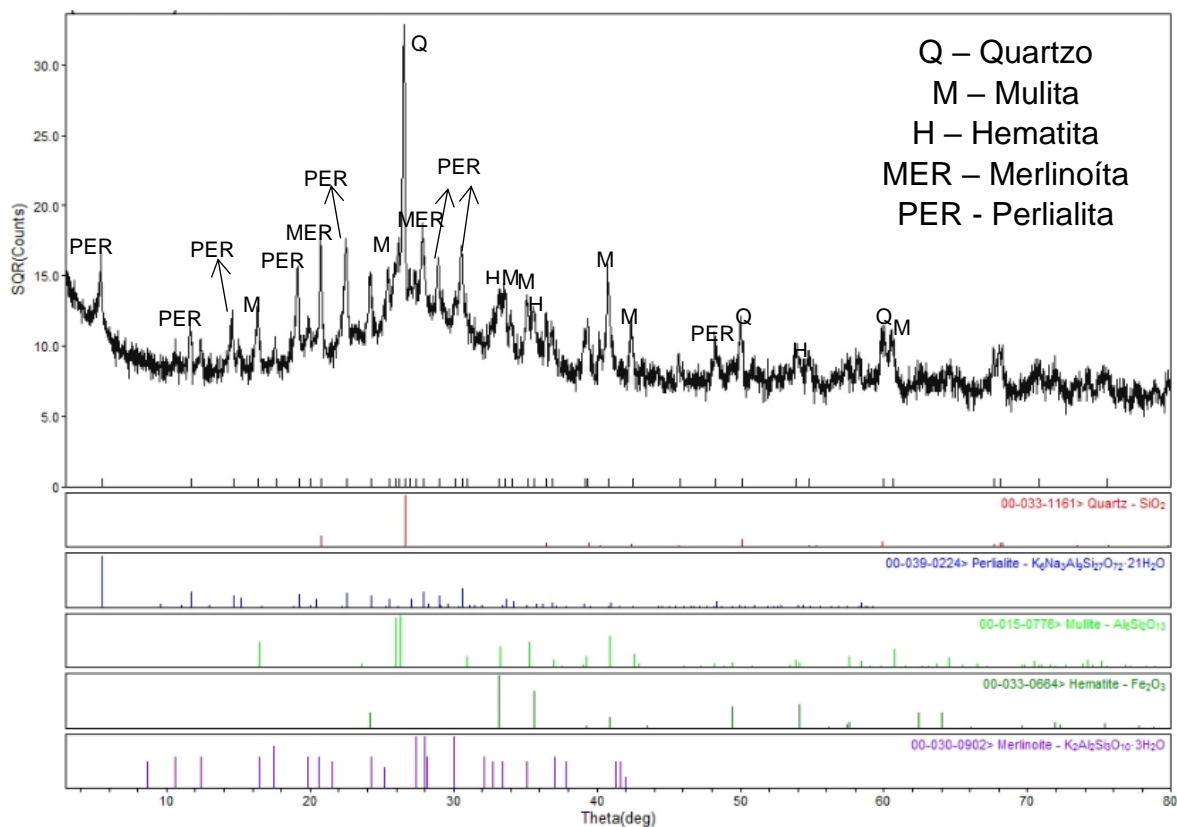
**Figura 25:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 7.



**Figura 26:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 8.

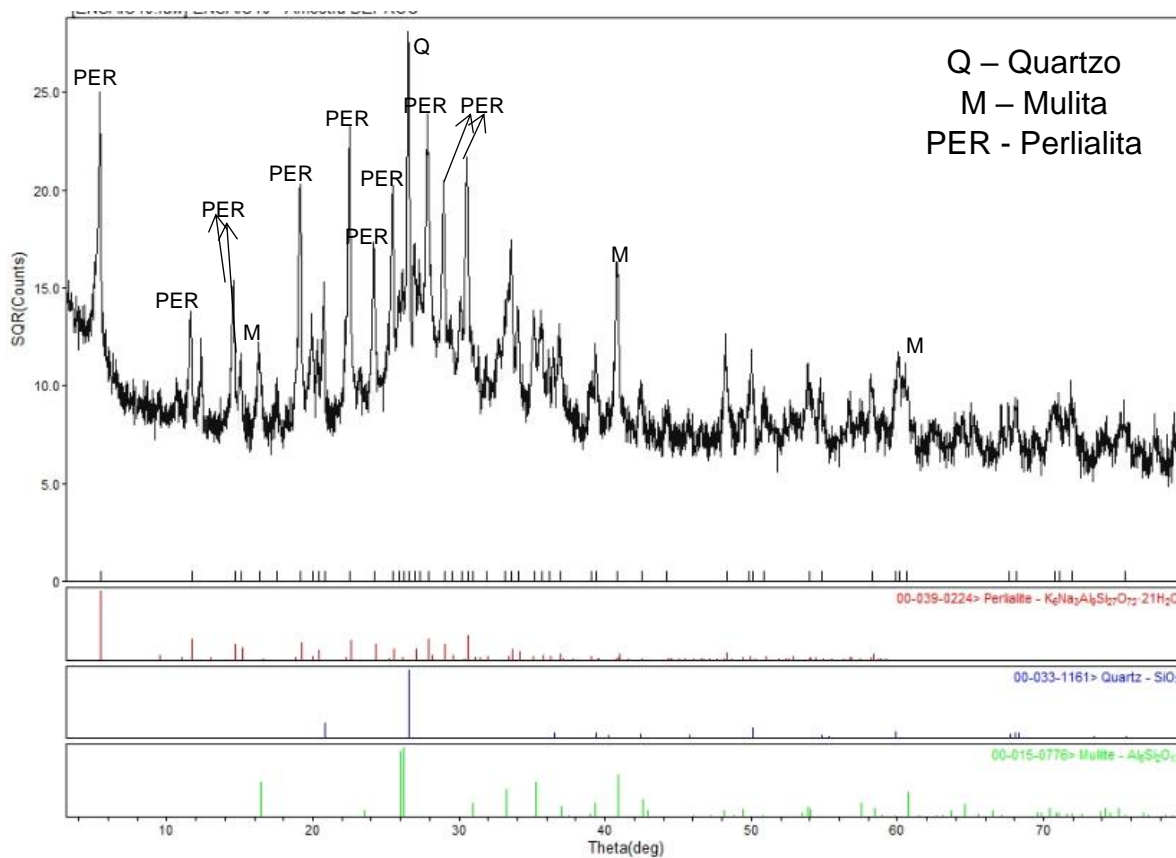


**Figura 27:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 9.

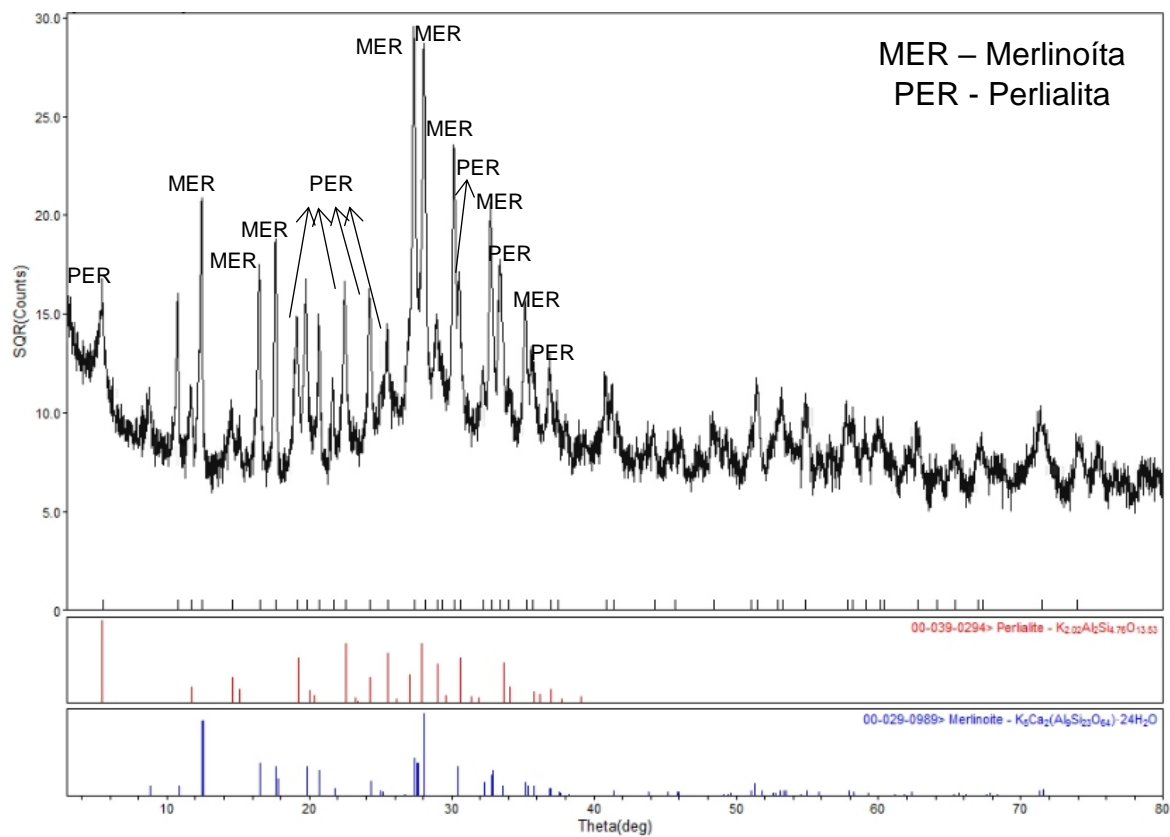




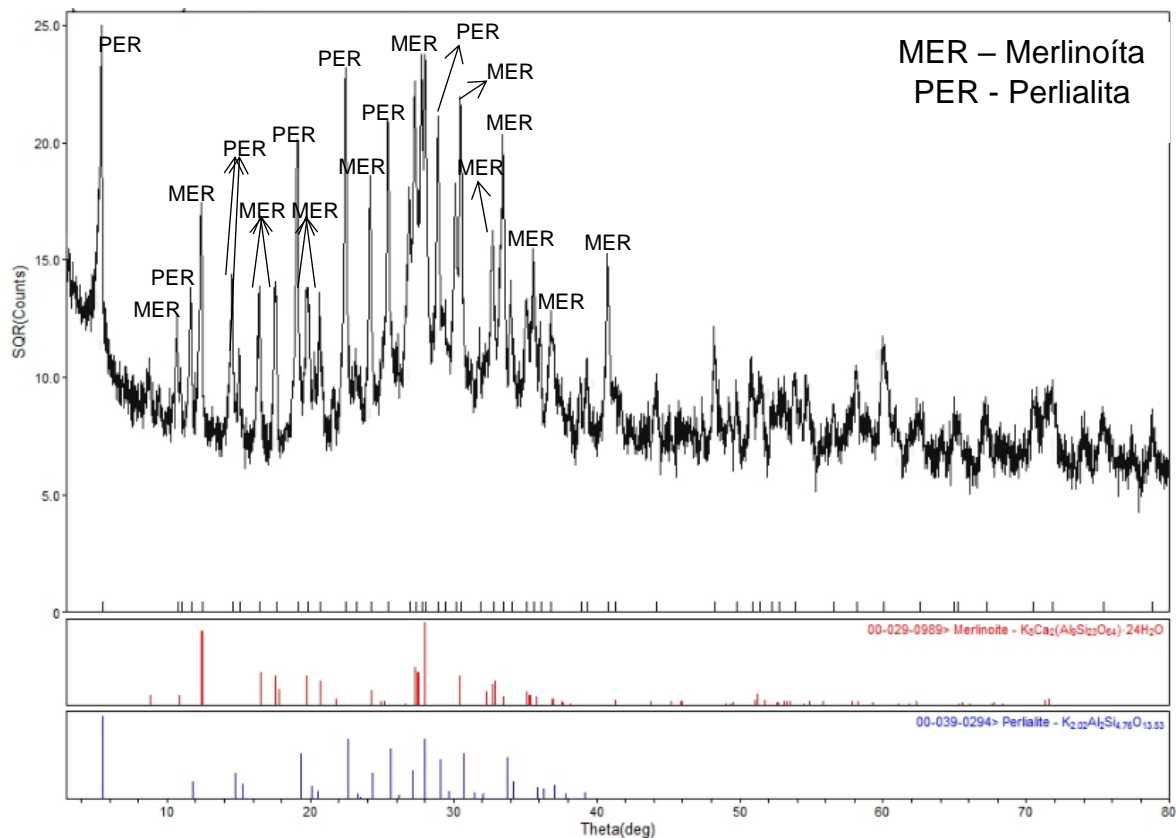
**Figura 28:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 10.



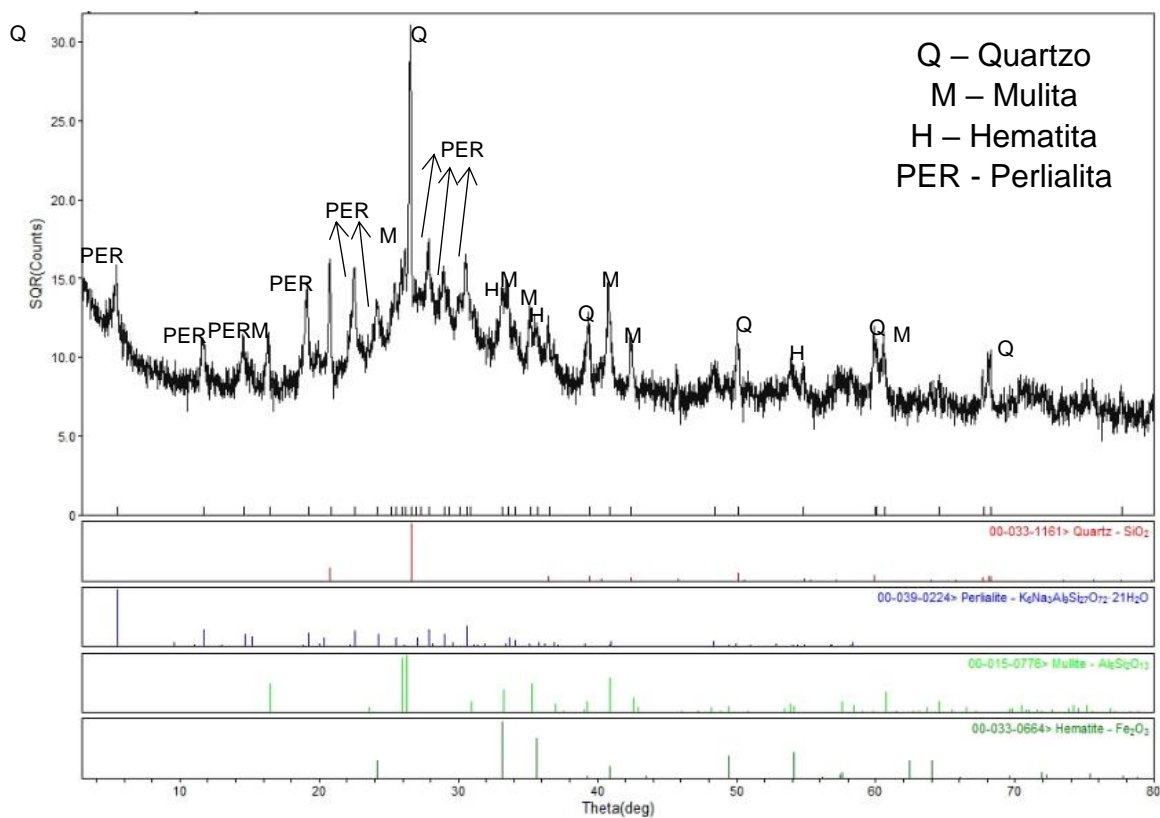
**Figura 29:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 11.



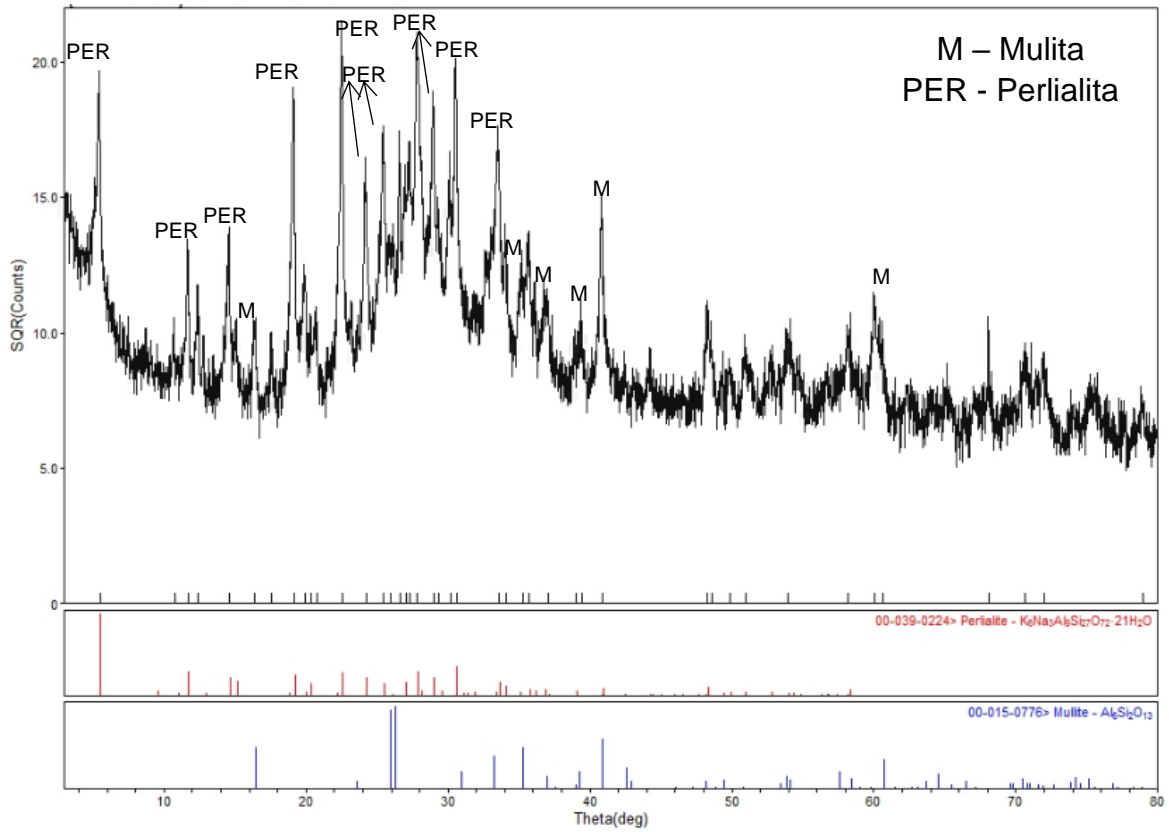
**Figura 30:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 12.



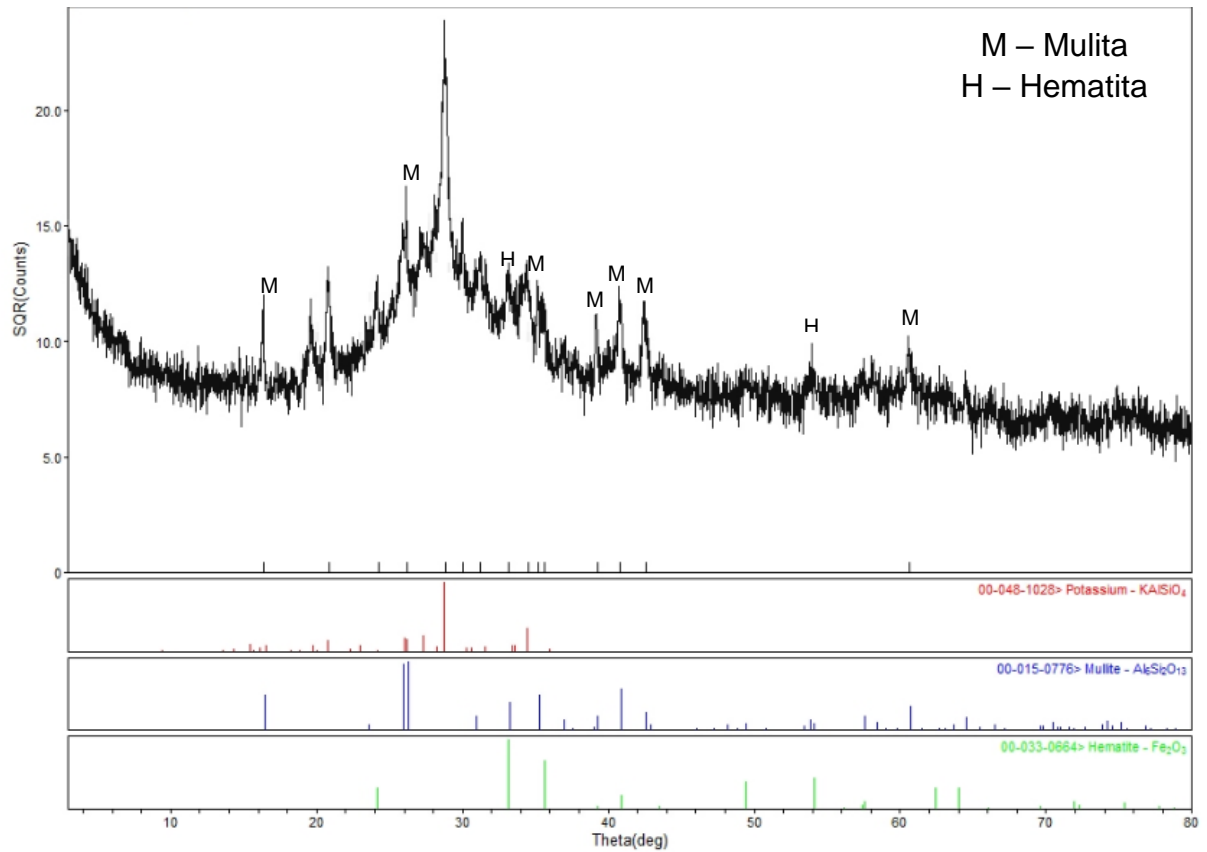
**Figura 31:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 13.



**Figura 32:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 14.



**Figura 33:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 15.



**Figura 34:** Difratoograma de raios-X referente ao ensaio 16.