

OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL VISANDO A DESSULFURAÇÃO DE GASES

Débora Regina Strossi PEDROLO¹; Luci Kelin de Menezes QUINES²; Guilherme de SOUZA³; Nilson Romeu MARCILIO⁴

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, debora_reginasp@hotmail.com; ²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, kelinquines@yahoo.com.br; ³Fundação de Ciência e Tecnologia, guidesouza@gmail.com; ⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nilson@enq.ufrgs.br

RESUMO

Cinzas de carvão mineral são resíduos gerados em grandes quantidades nas usinas termelétricas. Este é um dos resíduos gerados em maiores quantidades 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 uma solução alcalina de KOH e uma relação solução/sólido de 2 mL g⁻¹. As variáveis estudadas foram temperatura (100 e 150 °C), concentração da solução alcalina (3 e 5 mol L⁻¹) e tempo de reação (8, 24, 48 e 72 horas). Os produtos obtidos e as cinzas precursoras foram caracterizados quanto à composição química (FRX), mineralógica (DRX), morfológica (MEV) e área superficial específica (BET). A partir da determinação das estruturas cristalinas (DRX) foi possível identificar a formação das zeólitas merlinoíta e perliálita em algumas das condições investigadas. O maior valor de área superficial específica BET foi de 102,42 m² g⁻¹, nas condições de síntese de 150 °C, 5 mol L⁻¹ e 72 horas, representando um aumento de 30 vezes em relação à área das cinzas. 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. 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⁻¹ e 72 horas de tempo de reação, sendo esta também a que apresentou maior valor de área superficial específica.

Palavras-chave: Cinzas volantes. Zeólitas. Adsorção. Dessulfuração.

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⁻¹. The variables temperature (100 and 150 °C), alkaline solution concentration (3 and 5 mol L⁻¹) 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) and specific surface area (BET). From the determination of the crystalline structures (XRD) it was possible to identify the formation of the merlinoite and perliálie zeolites for some of the investigated conditions. The highest BET surface area was 102.42 m² g⁻¹ under the synthesis conditions of 150 °C, 5 mol L⁻¹ and 72 hours. This value represented an increase of 30 times in the surface area comparing to the ash. 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. 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⁻¹ and 72 hours of reaction time, which also had the highest surface area value.

Key-Words: Fly ash. Zeolite. Adsorption. Desulfurization.

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 μm), 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. 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, que representam uma geração de 80 % do total de subprodutos dos processos de conversão térmica do carvão mineral, 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 é utilizada 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.*, 2002). 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 $[\text{AlO}_4]$ e $[\text{SiO}_4]$, 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^{-1} e 6 e 72 horas, 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 significativas em descontaminação de águas residuárias devido à alta razão $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$, 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 reserva 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_2), que é uma das maiores fontes de poluição atmosférica causando principalmente a formação de chuva ácida e é fortemente prejudicial à saúde humana (MATHIEU *et al.*, 2013). O composto SO_2 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.

2 EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

Foram utilizadas cinzas volantes geradas durante a combustão do carvão mineral da Mina de Candiota-RS. As cinzas foram coletadas em um único lote, diretamente do efluente do reator de combustão em leito pulverizado (operando a aproximadamente 1400 °C) da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) 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.

2.2 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

O processo de síntese de zeólitas foi realizado por tratamento hidrotérmico 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 1.

Os ensaios foram realizados com relação solução alcalina/cinzas (v/m) igual a 2 mL g⁻¹, nos quais 80 mL da solução de KOH foi adicionado a 40 g de cinzas no reator. Esse sistema foi submetido a aquecimento em estufa durante determinado tempo

de reação indicado na Tabela 1. Após o tratamento hidrotérmico, a mistura foi filtrada e lavada com água de abastecimento público (160 mL). Por fim, as amostras foram secas em estufa a 100°C por 24 horas.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

A composição química das cinzas e dos materiais sintetizados obtidos foi determinada por Fluorescência de Raios-X (FRX) (Shimadzu, XRF-1800) no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A composição mineralógica foi obtida por Difração de Raios-X (DRX) (Rigaku Dengi, D-max 2000) com radiação Cu K α , gerada a 30 kV e 15 mA, na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC). A avaliação morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Carl Zeiss, modelo EV050, a 20 kV), no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Para análise da área específica, inicialmente as amostras foram submetidas a pré-tratamento no equipamento VacPrep061 da Micromeritics por 12 horas 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 específica foram obtidos pelo método BET no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da UFRGS.

Tabela 1 - Condições dos ensaios de síntese de zeólitas.

Ensaio	T (°C)	[KOH] (mol L ⁻¹)	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

2.4 TESTES DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados inicialmente em temperatura ambiente utilizando as amostras das zeólitas sintetizadas 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 NH₄Y, com área superficial de 730 m² g⁻¹, fornecida pela Zeolyst International®.

Foi utilizada uma coluna de adsorção de vidro de 1,5 cm de diâmetro e 100 cm de comprimento, forno tubular vertical da marca Sanchis Fornos Industriais (potência máxima = 2,3 kW, termopar do tipo K, temperatura máxima = 2000°C), cilindros de gás N₂ (White Martins) e mistura de SO₂ (Air Products, 0,2% de SO₂ e 99,8% de N₂) e um analisador de gases de combustão Bacharach.

Aproximadamente 200 mg de amostra era colocada na coluna de adsorção, a qual era inserida no forno. 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 N₂ de 100 mL min⁻¹ por 2 horas. Em seguida, o forno era desligado e ao atingir a temperatura ambiente, desligava-se a válvula do cilindro de gás N₂, conectava-se o equipamento analisador de gases e ligava-se a válvula do cilindro de gás SO₂, dando início ao teste de adsorção. O fluxo de todos os testes e pré-tratamentos foi de 100 mL min⁻¹. O tempo de adsorção era cronometrado e a composição de SO₂ 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 desta amostra mais promissora após o teste de adsorção em escala de bancada. O processo foi conduzido sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de N₂ na temperatura de 400 °C mantida por 2 h, após o qual a amostra foi novamente submetida ao teste de adsorção de SO₂.

Para determinação da capacidade de adsorção foi realizado um balanço de massa

visando determinar a quantidade de gás adsorvida no sólido conforme consta na Equação (1).

$$M_{ads} = Q * C_0 * \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad [\text{Eq. 01}]$$

Em que Q = fluxo (mL min⁻¹),
C₀ = concentração inicial de SO₂ (ppm),
C = concentração de SO₂ na saída do leito (ppm),
M_{ads} = massa adsorvida (mg g⁻¹) e t = tempo (min).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO

A Tabela 2 apresenta a composição química, perda ao fogo, relação Si/Al e área específica BET das cinzas de carvão e dos materiais sintetizados. Conforme pode-se observar, aproximadamente 85% da composição das cinzas consiste em dióxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃). Estes são os principais óxidos que compõem cinzas de carvão (QUEROL *et al.*, 1995), o que confere a esse material um potencial para a síntese de zeólitas, pois estes óxidos 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. 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 influenciam no processo de formação de zeólitas, mas 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 K₂O 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 H₂O na estrutura zeolítica durante o processo de síntese (ZEN, 2016). É importante observar que os

Tabela 2 - Composição química, perda ao fogo, relação Si/Al e área específica BET das cinzas de carvão e das amostras sintetizadas.

Composição química	Cinza	Teor (%)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	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 ₂ O ₃	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 ₂ O ₃	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 ₂ 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 ₂	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 ₃	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 ₂	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 ₂ 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 ₂ O ₃	0,01	-	-	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	-	0,02	0,01	0,01	0,02	-	-	-	0,01
Na ₂ O	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	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
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	3,40	2,54	6,21	19,48	42,35	7,57	23,47	62,69	27,35	21,28	59,37	62,20	63,05	15,06	49,99	12,70	102,42

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 composição deste na cinza precursora.

O maior valor de área específica foi de $102,42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, obtido no ensaio 16, em que as condições de síntese foram de 150°C , concentração de KOH de 5 mol L^{-1} e 72 horas de tempo de reação. Este resultado já era esperado, visto que esta foi a condição de síntese com os maiores valores das variáveis estudadas, temperatura, concentração da solução alcalina e tempo de reação. A área específica dos materiais sintetizados foi superior em até 30 vezes a área exibida pelas cinzas ($S_{\text{BET}} = 3,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

A Tabela 3 apresenta as principais fases cristalinas identificadas por DRX nos materiais sintetizados e nas cinzas.

Tabela 3 - Fases cristalinas identificadas nas cinzas e nos materiais sintetizados, nas diferentes condições experimentais (Q-quartzo, M-mulita, H-hematita, MER-merlinoíta e PER-perlialita).

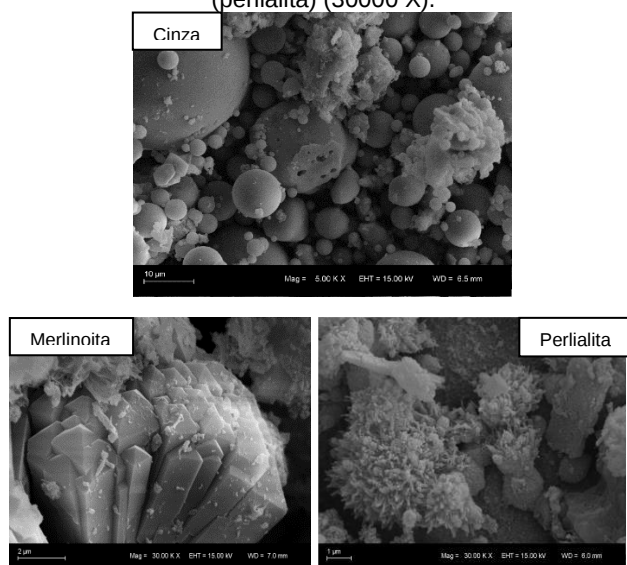
Ensaio	T ($^\circ\text{C}$)	[KOH] (mol L^{-1})	Tempo (h)	Fases Cristalinas
1	100	3	8	Q, M, H
2			24	Q, M, H
3			48	Q, M, H
4			72	Q, M, H, MER
5		5	8	Q, M, H
6			24	Q, M, H, MER
7			48	Q, M, H, MER
8			72	Q, M, H, MER
9	150	3	8	Q, M, H, MER, PER
10			24	Q, M, MER, PER
11			48	PER, MER
12			72	PER, MER
13		5	8	Q, M, H, PER
14			24	M, PER
15			48	M, H, POT
16			72	PER, MER
Cinza				Q, M, H

As principais fases cristalinas encontradas nas cinzas foram quartzo (SiO_2), mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e hematita (Fe_2O_3). 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). A temperatura mínima para que haja formação de mulita é de 1050°C (FERRET, 2004; ZEN, 2016). Para os ensaios de síntese observa-se que algumas condições não foram suficientes para formar material zeolítico, como nos ensaios 1, 2, 3, 5 e 15. Nos ensaios 4, 6, 7 e 8, 9, 10, 13, e 14, houve a formação de zeólitas, porém com permanência das fases cristalinas das cinzas, o que indica que as condições de síntese não foram suficientes pra que ocorresse a total dissolução das cinzas e transformação em zeólita. Nos ensaios 11, 12 e 16 foram formadas apenas as zeólitas merlinoíta e perlialita.

A Figura 1 apresenta a micrografia da cinza de carvão e microscopias dos materiais obtidos nos ensaios 11 e 13, em que é sugerida a formação das zeólitas merlinoíta e perlialita.

Figura 1 - Imagem MEV das cinzas volantes (5000 X) e das zeólitas sintetizadas nos ensaios 11 (merlinoíta) e 13 (perlialita) (30000 X).



A cinza é composta principalmente por partículas esféricas de tamanhos variáveis e partículas de carvão não queimado. De acordo com Rohde e Machado (2016), quando a queima ocorre na forma pulverizada, como neste caso, as cinzas resultantes contêm predominantemente partículas esféricas e partículas com formas irregulares, concordando com o apresentado. A merlinoíta apresentou-se em forma de feixe radial de barras de seção transversal e a zeólita perlialita apresentou-se na forma de fibras e/ou cactos, também observado por Ferret (2004). Comparando as microscopias, é

possível observar que houve mudança morfológica desses materiais após a síntese hidrotérmica. Ao apresentar as estruturas esperadas para estas zeólitas, as microscopias confirmaram a interpretação dos difratogramas mostrados na Tabela 3.

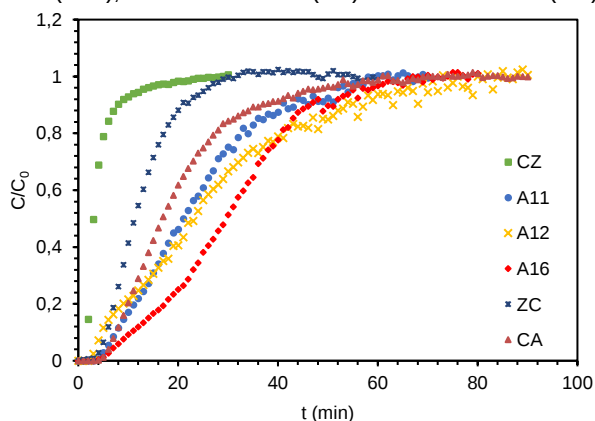
A partir destes resultados foram escolhidos os ensaios 11, 12 e 16 para os testes de adsorção de SO_2 , visto que estes foram os que apresentaram os maiores valores de área superficial (Tabela 2) e formaram apenas materiais zeolíticos.

3.2 TESTES DE ADSORÇÃO

Primeiramente, foram realizados testes de adsorção em temperatura ambiente com amostras dos ensaios 11, 12 e 16, com as cinzas precursoras, zeólita comercial Y e carvão ativado.

As curvas de ruptura obtidas para os testes realizados na temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - 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).

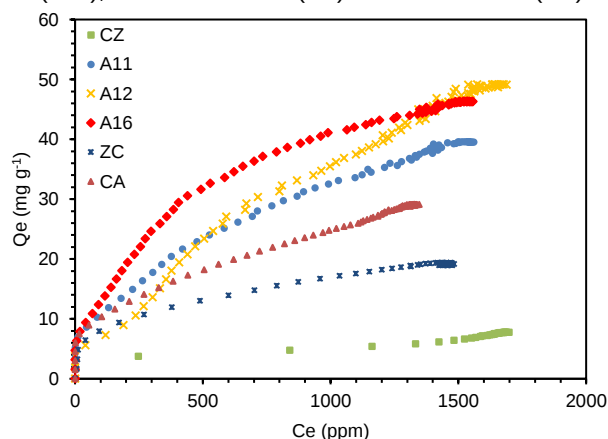


Observa-se, a partir da análise da Figura 2, que a curva de ruptura exibida pelas cinzas volantes permaneceu constante apenas nos primeiros 3 minutos, onde a concentração do gás SO_2 foi zero neste intervalo de tempo. Comparando este resultado com os testes realizados com as amostras sintetizadas e com 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 minutos. Já para as amostras sintetizadas, o tempo de saturação foi de 60 minutos para a amostra 11, 73 minutos para a amostra 12, 70 minutos para a amostra 16. Para a zeólita comercial, o tempo de saturação foi de 30 minutos, e para o carvão ativado, 60 minutos.

As isotermas dos diversos testes de adsorção realizados à temperatura ambiente estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Isotermas 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).



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.

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 mg g^{-1} .

A isoterma das amostras de zeólitas sintetizadas 11 e 12 também podem ser classificadas como do tipo II, ocorrendo o preenchimento da monocamada com um comportamento praticamente linear. Para estas

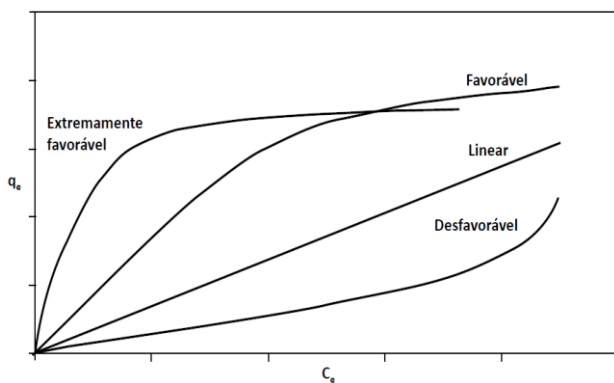
zeólitas, a saturação ocorreu com quantidades adsorvidas de 40 mg g⁻¹, para amostra 11, e 49 mg g⁻¹, para a amostra 12.

Já para a amostra de zeólita 16, observou-se uma inclinação maior, o que caracteriza uma maior interação adsorvente-adsorvato. Esta isoterma pode ser classificada 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 adsorção em monocamada. A saturação ocorreu com uma quantidade adsorvida de 46 mg g⁻¹.

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⁻¹ e 29 mg g⁻¹, respectivamente.

Conforme pode-se observar na Figura 4, 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 SO₂, 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.

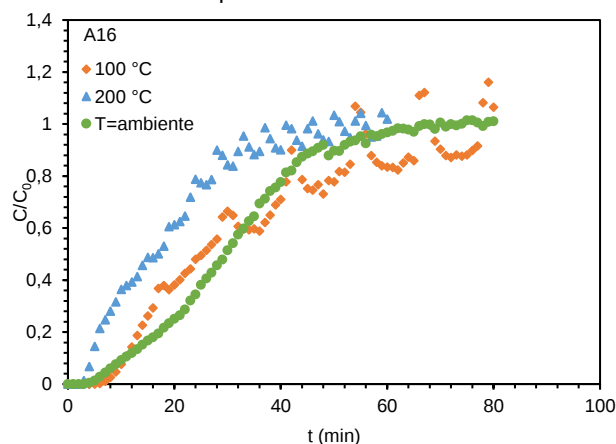
Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.



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

Na Figura 5 estão apresentadas as curvas de ruptura obtidas para os testes de adsorção realizados com a amostra 16 em temperaturas de 100 e 200 °C.

Figura 5 - Curvas de ruptura da adsorção de SO₂ sobre a amostra 16 (A16) em temperaturas de 100 e 200 °C e a temperatura ambiente.

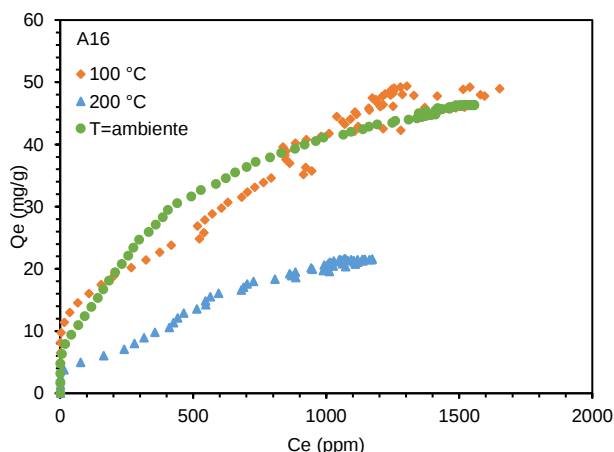


A análise do efeito da temperatura do gás na adsorção do dióxido de enxofre é relevante em função de que uma eventual coluna de adsorção contendo este material não necessariamente receberia a corrente gasosa efluente do sistema de combustão e limpeza primária do gás em temperaturas próximas à ambiente.

Embora tenha ocorrido um maior erro na medida dos testes feitos com temperatura superior à ambiente (principalmente a 100°C) em função da oscilação da temperatura do forno, o teste realizado a 200 °C revelou mais claramente uma saturação mais rápida, visto que a temperatura influencia fortemente nos processos de adsorção. 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 6 apresenta as isotermas dos testes de adsorção com a amostra 16 realizados nas temperaturas de 100 e 200 °C.

Figura 6 - Isotermas de adsorção de SO₂ sobre a amostra 16 (A16) a temperaturas de 100 e 200 °C e a temperatura ambiente.



Observa-se que a zeólita conseguiu manter uma capacidade de adsorção máxima de 49 mg g⁻¹ no teste realizado na temperatura de 100 °C. Já para o teste conduzido em 200 °C, a capacidade de adsorção caiu para 22 mg g⁻¹, ocorrendo variações na curva ao longo do tempo, visto que as pequenas variações de temperatura influenciaram no processo de adsorção.

Na Tabela 4 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 dentre as amostras sintetizadas, sendo esta escolhida para os testes com temperatura e com regeneração.

Tabela 4 - Quantidades máximas adsorvidas por material.

T (°C)	Qe (mg g ⁻¹)					
	CZ	A 11	A 12	A 16	ZC	CA
Amb	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 400 °C, a quantidade adsorvida em um novo ensaio com a mesma amostra foi de 5 mg g⁻¹, em que a saturação do material deu-se já nos 10 minutos iniciais do teste. Sendo assim, o processo de regeneração empregado, conduzido a 400 °C por 2 horas sob atmosfera de N₂, não mostrou-se eficiente para recuperar a capacidade de adsorção do material.

Assim, a Tabela 4 e a comparação dos resultados com a literatura sugerem a viabilidade técnica de serem utilizados os materiais zeolíticos obtidos das cinzas para uso como 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 SO₂ chegam ao leito em temperaturas da ordem de 200 °C. A amostra não recuperou a sua capacidade de adsorção quando submetida a 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 (SO₂) 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.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, foi possível a síntese de zeólitas em determinadas condições a partir de cinzas volantes, um resíduo de grandes gerações, utilizando solução de KOH (produto comercial industrial) e água do serviço de abastecimento de Porto Alegre e aplicação em adsorção do gás SO₂.

As análises de FRX revelam que os elementos SiO₂ e Al₂O₃ 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 apresentaram potencial para a síntese de zeólitas. As análises de FRX também mostraram a incorporação dos cátions de compensação K^+ e nos valores de perda ao fogo nos ensaios realizados indicando formação de zeólitas a partir da cinza de carvão.

As fases zeolíticas identificadas nas análises de difração de raios-X (DRX), merlinoíta e perialita, também foram sugeridas a partir das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apenas nos ensaios 1, 2, 3, 5 e 15 não foi possível a síntese destas zeólitas devido possivelmente às condições não terem sido suficientes para que ocorresse formação de zeólita (1, 2, 3, 5) ou algum provável problema no procedimento de síntese (15). A zeólita perialita foi formada apenas nas sínteses realizadas a temperatura de 150 °C. Ainda, foi possível a síntese de apenas materiais zeolíticos na temperatura de 150 °C, 3 mol L⁻¹, 48 e 72 horas e 5 mol L⁻¹, 24 e 72 horas, 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 indicaram valores entre 2,54 e 102,42 m² g⁻¹, indicando um aumento de até 30 vezes em relação à área 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⁻¹ e 48 horas), 12 (150 °C, 3 mol L⁻¹ e 72 horas) e 16 (150 °C, 5 mol L⁻¹ e 72 horas), com valores de área específica de 64,20, 63,05 e 102,42 m² g⁻¹, respectivamente.

Em relação aos testes de adsorção, foi possível observar que as zeólitas obtidas apresentaram resultados superiores comparadas a zeólitas comerciais e carvão ativado para a adsorção de SO₂. Em relação às cinzas, a adsorção pode ser até seis vezes maior, sendo viável a sua transformação em zeólita para uma maior adsorção. As isotermas obtidas indicaram adsorção favorável de acordo com as inclinações das curvas, o que significa que o sistema adsorvente-adsorvato possuem uma boa interação.

Por fim, o sucesso na formação 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 tem 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.

5 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.

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**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

MATHIEU, Y. et al. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 81–100, 2013.

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

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, 2002.

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>>

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.

World Energy Resources 2013 Survey: Summary. World Energy Council England and

WalesWorld Energy Council, , 2013.

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.