

SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO ZSM-5 A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA – RS

Deizi PERON¹; Michèle Óberson de SOUZA²; Guilherme de SOUZA³; Liliana Amaral FERIS⁴; Nilson Romeu MARCILIO⁵

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, deiziperon@gmail.com; ²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, michele.souza@ufrgs.br; ³Fundação de Ciência e Tecnologia, guilherme-souza@cientec.rs.gov.br; ⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul, liliana@enq.ufrgs.br; ⁵Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nilson@enq.ufrgs.br

RESUMO

O carvão mineral brasileiro tem como característica um baixo poder calorífico e um elevado teor de cinzas e enxofre, que podem variar de acordo com a mina onde é explorado. A sua utilização como fonte de energia tem como consequência a geração de uma grande quantidade de cinzas. Praticamente a totalidade dessas cinzas retornam à cava da mina de onde o carvão foi extraído ou são dispostas em aterros o que representa um impacto potencial nocivo para o meio ambiente. Em função de ser um resíduo das usinas termelétricas e do volume gerado, a busca por alternativas que permitam agregar valor às cinzas é fundamental para a sustentabilidade econômica e ambiental desta atividade. As cinzas volantes do carvão mineral da Mina Candiota são constituídas predominantemente de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2). Em função dessa composição, objetivou-se utilizar esse rejeito como fonte de silício para a síntese de zeólitas do tipo ZSM-5 empregadas no refino do petróleo. As cinzas utilizadas no presente estudo provêm da combustão do carvão mineral de Candiota em leito fluidizado borbulhante. Para a caracterização das cinzas, da sílica e das zeólitas sintetizadas, foram realizadas análises de difração de raios-X. A cinza foi igualmente submetida à análise de fluorescência de raios-X e análise granulométrica, que permite determinar a distribuição de tamanho de partículas. Para a extração da sílica, as cinzas foram submetidas a um processo hidrotérmico utilizando uma solução alcalina e posteriormente a um processo de lixiviação, para a extração da sílica no meio, o ácido clorídrico é utilizado para a precipitação da sílica permitindo a sua separação. Foram realizadas diferentes rotas de extração para obter as condições otimizadas do processo e obter o melhor rendimento. Após a obtenção da sílica seca, fez-se a síntese hidrotérmica da zeólita ZSM-5 utilizando, como fonte de silício, a sílica extraída da cinza do carvão. As cinzas apresentaram como componentes majoritários SiO_2 (63,8%), Al_2O_3 (20,0%) e Fe_2O_3 (7,2%). De acordo com o ensaio de peneiramento, 85% das partículas apresentaram tamanhos menores de 180 μm . No ensaio termogravimétrico foi observada uma perda de massa mais significativa nas temperaturas entre 400 e 500 °C, correspondente ao carbono residual presente na amostra. As análises de difração de raios-X mostraram que a sílica extraída utilizada para a síntese da zeólita é um material amorfo. A partir da comparação entre o difratograma de raios-X da zeólita sintetizada e de uma amostra comercial (CBV 2314 - Zeolyst), observou-se que a estrutura cristalina da zeólita sintetizada é muito similar à amostra comercial, mostrando, assim, a viabilidade técnica da utilização da sílica extraída das cinzas volantes do carvão na síntese de zeólitas ZSM-5 através da metodologia proposta.

Palavras-chave: Cinzas volantes. Síntese de zeólitas. ZSM-5.

ABSTRACT

Brazilian coal has a low calorific power and a high content of ash and sulfur, which may vary according to the mine where it is exploited. Its use as an energy source results in the generation of a large amount of ash. All of this ash return to the pit of the mine from where the coal was mined or disposed of in landfills corresponding to a potential impact prejudicial for the environment. As a residue of the thermoelectric plants and due to the corresponding volume, the search for alternatives that allow to add value to the ashes is fundamental for the economic and environmental sustainability of this activity. The fly ash of the Mina Candiota coal consists predominantly of alumina (Al_2O_3) and silica (SiO_2). As a function of this composition, the objective is to use this waste as source of silica for the synthesis of the ZSM-5 type zeolite used in oil refinery. The ashes used in the present study come from the combustion of Candiota mineral coal in a bubbling fluidized bed. For the characterization of ash, silica and zeolite, X-ray diffraction analysis was performed. The ash was also submitted to X-ray fluorescence analysis and granulometric analysis. For extraction of the silica, ashes were submitted to a hydrothermal process using an alkaline solution and after a leaching process, for extraction of the silica in the medium, the hydrochloric acid is used for a precipitation of the silica allowing its separation. Different extraction routes were carried out to obtain the optimal conditions of the process and to obtain the best yield. After obtaining the dry silica, the hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite was performed using silica extracted from coal ash as started material. Ashes had as main components SiO_2 (63.8%), Al_2O_3 (20.0%) and Fe_2O_3 (7.2%). According to the sieving test, 85% of the particles presented sizes smaller than 180 μm . In the thermogravimetric analyses indicate a more significant mass loss at a temperature range of 400 - 500 °C, corresponding to the residual carbon present in the sample. X-ray diffraction analysis showed that the extracted silica used for the synthesis of the zeolite was an amorphous material. The comparison between

the X-ray diffractograms of the synthesized zeolite and commercial sample (CBV 2314 - Zeolyst), shows that the crystalline structure of the synthesized zeolite is very similar to those of the commercial sample, thus showing the technical feasibility of using silica extracted from fly ash from coal in ZSM-5 zeolite synthesis using the methodology proposal.

Key-Words: Fly ash. Synthesis of zeolites. ZSM-5.

1 INTRODUÇÃO

Devido às crescentes necessidades energéticas mundiais, o consumo de combustíveis fósseis tem aumentado nas últimas décadas. Atualmente, a maior parte da energia consumida no mundo é obtida por combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural e também uma pequena parte oriunda de outras fontes (TERGOLINA, 2013).

Alguns fatores contribuem para que haja uma expansão da extração desse minério na produção de energia, dentre eles a existência de grandes jazidas na região sul do país, a facilidade de extração do mineral e por possuir custos moderados (IZIDORO, 2013).

Na queima do carvão para a produção de energia, há a formação de uma grande quantidade de cinzas. Este volume de cinzas geradas pelo processo é um dos maiores problemas enfrentados pelas termoeletricas, que acabaram se tornando uma das maiores produtoras de resíduos sólidos do mundo (FUNGARO *et al.*, 2009). Nesse processo são gerados diferentes tipos de cinzas, que são classificadas como leves (também conhecidas como volantes) as cinzas que são arrastadas pelos gases de combustão, e as pesadas para as que ficam depositadas no fundo da fornalha (AZZOLINI, 2008).

Um grande problema enfrentado na queima do carvão brasileiro é o alto teor de cinzas quando comparado com carvões estrangeiros, fazendo com que a quantidade de cinzas geradas seja maior que em outros países. Praticamente a totalidade dessas cinzas é encaminhada para as cavas de onde o carvão foi extraído ou então são dispostas em aterros o que corresponde a grande impacto potencial nefasto para o meio ambiente (ROHDE, 2006).

Parte dessas cinzas é utilizada pelas indústrias de concretos de cimentos Portland e cimento, porém essas aplicações não são capazes de absorver toda essa quantidade de cinzas geradas, consequentemente grande parte delas retornam à cava da mina de onde o carvão foi extraído ou mesmo são dispostas em aterros de forma que apresentam potencial de impactar no meio ambiente (ROHDE, 2013).

Como opção para superar esse problema, variados estudos vêm sendo desenvolvidos no país para aumentar as possibilidades de aplicação das cinzas. Uma dessas opções é a utilização da mesma para a síntese de materiais com maior valor agregado.

A cinza é um material rico em óxidos de alumínio e de silício e, em função dessa composição e abundância, estão sendo estudadas metodologias para a sua utilização como precursora na síntese de zeólitas (FLORES, 2016; WDOWN *et al.*, 2014; ALGOUFY e HAMEED, 2014). Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, naturais ou sintéticos, que possuem estrutura aberta constituída por tetraedros de alumina e sílica, ligadas por um átomo de oxigênio, possuindo estruturas cristalinas bem definidas. As zeólitas possuem propriedades importantes para aplicações em processos de troca iônica, adsorção e catálise (PEDROLO *et al.*, 2016).

Na literatura, há a descrição de metodologias para obtenção de diferentes zeólitas a partir de cinzas (FLORES, 2016; PEDROLO *et al.*, 2016; ZEN, 2016; BIESEKI *et al.*, 2013; FERRET *et al.*, 1999). Entretanto, não há referências quanto à síntese de zeólitas ZSM-5 a partir das cinzas geradas de carvões minerais nacionais. Em função do alto valor comercial e da ampla aplicação deste tipo de zeólita em diversos processos da indústria química, o desenvolvimento de metodologias para a sua síntese a partir de cinzas constitui-se em uma abordagem inovadora e promissora.

Em função dessa composição rica em sílica, objetivou-se utilizar esse rejeito como fonte de silício para utilização na síntese de zeólitas do tipo ZSM-5, para a qual a cinza utilizada no presente estudo foi obtida da combustão em leito fluidizado borbulhante do carvão mineral de Candiota na planta piloto localizada na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC no Rio Grande do Sul (Brasil).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATÉRIA-PRIMA

A cinza utilizada para o estudo foi proveniente da combustão do carvão mineral de Candiota em uma planta piloto de leito fluidizado borbulhante, localizada na CIENTEC, sendo operando numa temperatura de aproximadamente 850°C.

2.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados para a extração e para a síntese das zeólitas estão listados na Tabela 1:

Tabela 1 – Listagem de reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula molecular	Fabricantes
Água destilada	H ₂ O	
Sulfato de alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃	Dinâmica
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	Vetec
n-butilamina	C ₄ H ₁₁ N	Dinâmica
CBV-2314	100	Zeolyst

Fonte: Autoria própria (2017).

2.3 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DA SÍLICA

São vários os parâmetros que afetam o rendimento no processo de extração da sílica das cinzas volantes. Dentre os mais significativos, foram escolhidos três deles como parâmetros de um estudo visando obter melhores rendimentos:

- Temperatura de processo;
- Tempo de contato;
- Concentração de NaOH.

A metodologia de estudo foi realizada com composto central rotacional para três fatores. As análises estatísticas foram realizadas com o software *Statistica 8.0*® (Stat Soft Inc., OK, EUA) utilizando o erro puro que foi calculado a partir das repetições no ponto central.

O planejamento de experimentos para a extração da sílica através da lixiviação com hidróxido de sódio analisou os efeitos das três variáveis estudadas nos valores que são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores reais e níveis codificados do planejamento experimental

Níveis	Valores reais		
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração (mol L ⁻¹)
(-1,68)	50	8	0
(-1)	70	24	1
(0)	100	48	3
(1)	130	72	5
(+1,68)	150	88	6

Fonte: Autoria própria (2017).

O procedimento experimental baseou-se em preparar soluções de hidróxido de sódio em água destilada, nas concentrações determinadas pelo planejamento, acondicionada em frascos do tipo *schott*, seguido pela dispersão da cinza na razão de 6 mL de solução para cada grama da amostra. Então, o material era acondicionado em estufa nas temperaturas e tempos pré-determinados, para que ocorresse a lixiviação da sílica.

Ao fim do tempo de processo, o material era filtrado. A solução filtrada era colocada em um bquer e realizada a mudança de pH com ácido clorídrico até atingir o pH neutro. Esse procedimento fazia reduzir a solubilidade da sílica na solução, auxiliando na retirada da mesma (KALAPATHY *et al.*, 2000). Em seguida, foi feita uma etapa de filtragem, onde o sólido retido consistia na sílica amorfa. Após, a sílica era seca à temperatura de 100 °C durante aproximadamente 12 h.

2.4 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5

Para a síntese da zeólita ZSM-5, foi elaborada uma metodologia adaptada de Foletto *et al.* (2000) (BRZSM-5). Aproximadamente 0,442 g de sulfato de alumínio foi solubilizada em 8 mL de água destilada e adicionada a uma solução de 0,637 g de hidróxido de sódio em 8 mL de água destilada. Posteriormente foi adicionada, a essa mistura, uma solução de 1,48 g de sulfato de sódio em 31,5 mL de água destilada e, por último, 2 mL de n-butilamina foi inserida. Em seguida, 3,98 g de sílica foi misturada na solução sob agitação durante 15 minutos. Após, a mistura reacional obtida foi envelhecida por 40 horas em um banho termostático numa temperatura de 40 °C. Em seguida foi realizada a cristalização do material em uma

estufa a 190 °C por 50 horas. Após a etapa de cristalização, o material foi filtrado e seco por aproximadamente 12 h na temperatura de 100 °C. A zeólita sintetizada foi denominada como BRZSM-5.

2.5 CARACTERIZAÇÕES

2.5.1 Fluorescência de raios-X

A composição química das cinzas volantes foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX), executada segundo o método ASTM D 2003, a partir de pastilha fundida com tetraborato de lítio e com padrões de cinza volantes de carvão SRM 2689, 2690 e 2691 NIST 1994 na padronização do equipamento WD-FRX modelo RIX 3100 marca Rigaku Dengui, realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC.

2.5.2 Difração de raios-X

Para as análises de difração de raios-X foi utilizado um Difractômetro Siemens D-500 que possui uma fonte de $\text{CuK}\alpha$ (1,75 mA, 40 kV e $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com passo de varredura de $0,05^\circ$ em uma região de 2θ de 5° a 50° .

2.5.3 Ensaio de peneiramento

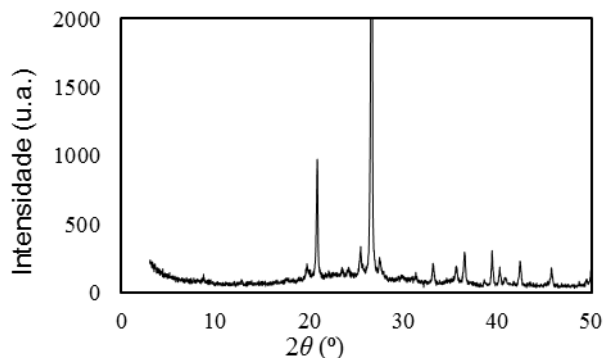
Foi realizada a análise granulométrica utilizando um conjunto de peneiras com malhas de 48, 60, 65, 80, 150, 200, 270 e 400 mesh em um agitador eletromagnético da marca Bertel.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA

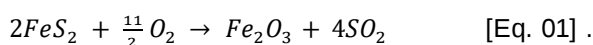
As amostras foram submetidas à análise de difração de raios-X (DRX) a fim de avaliar a presença de cristalinidade, assim como a natureza do material. Na Figura 1 está o difratograma das cinzas volantes do carvão de Candiota oriundo da combustão em leito borbulhante.

Figura 1 – Difratograma de raios-X para as cinzas volantes da combustão em leito borbulhante.



Fonte: Autoria própria (2017).

O difratograma de raios-X das cinzas volantes mostrou a presença de fases cristalinas e amorfas. O quartzo, cuja padronização está no banco de dados da IZA (Internation Zeolite Association), é representado pelos picos $2\theta \approx 21^\circ, 27^\circ, 37^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 42,5^\circ$ e 46° . Essa fase está presente no carvão mineral e como consequência das condições de combustão em leito fluidizado borbulhante não serem suficientes para fundir essa fase cristalina, acaba por estar cristalinizado nas cinzas volantes. Essa fase também foi identificada em outros trabalhos recentes envolvendo a obtenção de zeólitas a partir das cinzas de carvão (FLORES, 2016; PEDROLO *et al.*, 2016). Apesar da temperatura do processo não ser elevada como ocorre nas operações de carvão pulverizado, outra fase cristalina observada foi a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), a qual também foi identificada por DRX em diversos trabalhos (Souza *et al.*, 2000; Yalçin *et al.*, 2001; Fernandes, 2014), sendo representada pelos reflexos em $2\theta \approx 26^\circ, 31^\circ, 33^\circ, 35^\circ, 41^\circ, 42^\circ, 48^\circ$ e 49° , e associada as reações que ocorrem na combustão do carvão. Observou-se também a presença de hematita, à qual foi padronizada pelos autores Yue e Zhou (2007), nos intervalos $2\theta \approx 24^\circ, 33^\circ, 35,5^\circ, 41^\circ$ e 49° , recorrente da oxidação dos sulfetos de ferro presentes na pirita no carvão mineral conforme mostrado na equação 1 (PETERSON, 2008):



O difratograma evidenciou ainda a uma fase amorfa representada pela saliência da linha da base

da análise na banda de $2\theta = 20^\circ$ e 40° , referente à sílica amorfa existente na cinza.

As cinzas volantes foram submetidas à análise de fluorescência de raios-X para caracterizar sua composição química. Os resultados referentes aos óxidos maiores estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química das cinzas volantes

Componente	Porcentagem mássica (%)
SiO ₂	63,8
Al ₂ O ₃	20,0
CaO	1,78
Fe ₂ O ₃	7,23
K ₂ O	2,39
MgO	0,92
P ₂ O ₅	0,09
Na ₂ O	0,11
TiO ₂	0,64
SO ₃	1,36
Perda ao fogo	1,70

Fonte: Autoria própria (2017).

As cinzas volantes possuem, como componente majoritário, o dióxido de silício (63,8%), seguido da alumina (20,0%) e óxido de ferro (7,23%). A análise de fluorescência de raios-X provou que as cinzas volantes do carvão mineral oriundas da combustão em leito fluidizado borbulhante dispõem de uma grande quantidade de sílica possuindo um

excelente potencial para serem utilizadas como fonte de silício. Por outro lado, foi identificada a presença de outros óxidos em menores quantidades, além de carbono não queimado (perda ao fogo) que podem influenciar no processo de extração de sílica.

A composição das cinzas determinada por fluorescência de raios X está de acordo com a análise de DRX (Figura 1) que evidenciou a presença do quartzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃) e mulita, composta por alumina e sílica, em seu espectro.

Um ensaio de peneiramento foi realizado para calcular o diâmetro médio de Sauter e está apresentado na Tabela 4.

O ensaio de peneiramento mostrou que as amostras ficaram retidas na sua maioria próximas ao diâmetro médio de 0,064 mm, e seu diâmetro médio de Sauter obteve o valor de 0,079 mm. O diâmetro das cinzas geradas em leito fluidizado, o qual opera com tamanhos de partículas de carvão maiores que o pulverizado, deve ser inferior às cinzas geradas em caldeiras que operam com carvão pulverizado. O menor tamanho de partículas possivelmente afetará o procedimento de extração de sílica e síntese de zeólitas, porém não está no escopo deste trabalho.

Tabela 4 – Ensaio de peneiramento

Mesh	Abertura (μm)	Massa (g)	% retida acumulada	% passante acumulada	% retido acumulado	Fração (xi)	$\overline{Dp}_i$	$Xi/\overline{Dp}_i$
-40+48	400-300	4,6	4,60	98,90	1,10	0,011	0,350	0,031
-48+60	300-250	15,42	20,02	95,22	4,78	0,037	0,275	0,134
-60+65	250-212	6,54	26,56	93,66	6,34	0,016	0,231	0,068
-65+80	212-180	54,1	80,66	80,76	19,24	0,129	0,196	0,658
-80+150	180-106	84,5	165,16	60,60	39,40	0,202	0,143	1,409
-150+200	106-75	99,7	264,86	36,82	63,18	0,238	0,091	2,628
-200+270	75-53	107,03	371,89	11,29	88,71	0,255	0,064	3,989
-270+400	53-38	29,1	400,99	4,35	95,65	0,069	0,046	1,526
-400	>38	18,25	419,24	0,00	100,00	0,044	0,019	2,291
Diâmetro de Sauter								0,079

Fonte: Autoria própria (2017).

3.2 Extração da sílica

A Tabela 5 apresenta os experimentos e a quantidade de sílica (g) para a extração das cinzas volantes obtidos no planejamento experimental.

Tabela 5 – Ensaios do delineamento composto central rotacional

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração (mol L ⁻¹)	Massa de sílica (g)
1	70	24	1	1,17
2	130	24	1	2,01
3	70	72	1	2,14
4	130	72	1	2,98
5	70	24	5	5,37
6	130	24	5	4,38
7	70	72	5	6,56
8	130	72	5	16,82
9	50	48	3	1,11
10	150	48	3	6,03
11	100	88	3	2,07
12	100	48	3	17,27
13	100	48	0	0,0
14	100	48	6	11,98
15	100	48	3	8,98
16	100	48	3	8,25
17	100	48	3	8,18

Fonte: Autoria própria (2017).

Os resultados para a extração da sílica foram estudados e os efeitos de cada variável foram calculados utilizando o erro puro, dados mostrados na Tabela 6, permitindo assim a avaliação de quais das variáveis ou interações foram significativas em um intervalo de confiança de 95%.

Para que sejam estaticamente significativos, os efeitos calculados devem apresentar um valor de p menor que 0,05, sendo esta a probabilidade de significância da variável ou da interação. Nota-se que, para os valores de p , apresentados na Tabela 6, as variáveis tempo e concentração em seus efeitos lineares exerceram efeitos significativos, e efeito quadrático para a temperatura.

A temperatura do processo apresenta uma interação quadrática, demonstrando uma tendência da curva, em determinado momento, ter um ponto de inflexão. Já para o tempo e concentração de hidróxido de sódio, o efeito é linear e positivo,

apontando que o aumento dessas variáveis favorece o rendimento de sílica.

Tabela 6 – Teste de significância de t , efeito das variáveis e valor de p .

	Efeito	Erro padrão	T _{calculado}	Valor de p
Média	8,59603	1,412187	6,08704	0,000497
Efeito Principais				
x1: T (L)	2,81902	1,345531	2,09510	0,074408
x1: T (Q)	-3,93180	1,471924	-2,67120	0,031944
x2: t (L)	6,03344	1,345531	4,48406	0,002852
x2: t (Q)	0,46740	1,471924	0,31754	0,760095
x3: C _{NaOH} (L)	6,84640	1,401191	4,88613	0,001781
x3: C _{NaOH} (Q)	-2,78265	1,735819	-1,60308	0,152952
Interações				
x1*x2	2,81000	1,751489	1,60435	0,152672
x1*x3	1,89500	1,751489	1,08194	0,315138
x2*x3	2,92000	1,751489	1,66715	0,139421

*L: efeito linear; Q: efeito quadrático
t_{calculado}: valor de influência no processo
p: probabilidade de significância do teste t.

Para obter o modelo de regressão mais apropriado para a descrição dos dados experimentais, os efeitos não significativos foram mantidos, não havendo prejuízo no coeficiente de significância (R^2). O modelo quadrático é apresentado pela equação 2:

$$y = -12,8254 + 0,3428.T - 0,0022.T^2 - 0,1996.t + 0,0004.t^2 + 0,7594.C_{NaOH} - 0,3478.C_{NaOH}^2 + 0,0020.T.t + 0,0158.T.C_{NaOH} + 0,0304.t.C_{NaOH} \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde y representa a quantidade de sílica extraída, T a temperatura (°C), t o tempo (h) e C_{NaOH} a concentração do hidróxido de sódio (mol L⁻¹).

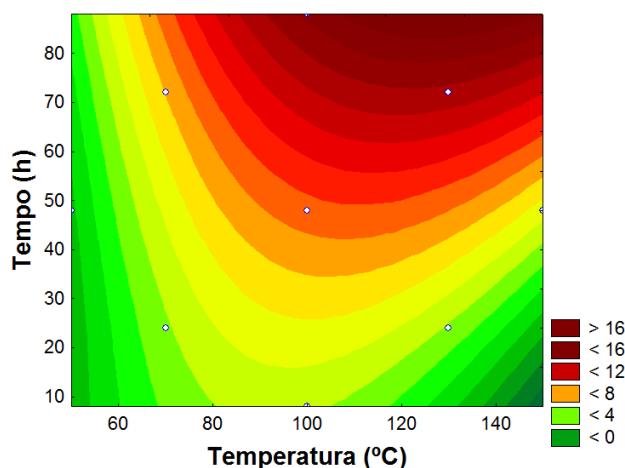
O valor do R^2 obtido foi de 0,90231 indicando que aproximadamente 90% da variabilidade na resposta pode ser representada pela equação.

3.2.1 Efeito dos parâmetros

A influência do tempo pode ser observada na Figura 2. O aumento do tempo favorece a extração quando relacionado à temperatura. Esse efeito pode ser observado também na análise da Figura 3, onde o aumento do tempo melhora a extração relacionado

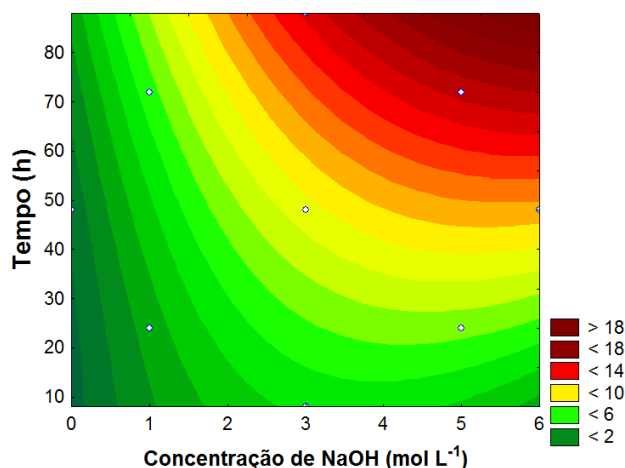
à concentração de NaOH. O tempo ideal de extração segundo os gráficos de contorno é de 88 horas.

Figura 2 – Gráfico de contorno do tempo de lixiviação pela temperatura de processo ($C_{NaOH}=3 \text{ mol L}^{-1}$)



Para a concentração de NaOH, a influência é observada nas Figuras 3 e 4. O comportamento observado é que o aumento da concentração ocasiona um favorecimento para a extração de sílica. Observando os gráficos de contorno o valor ideal para a maximização da extração da sílica para a concentração de NaOH é de 6 mol L^{-1} .

Figura 3 – Gráfico de contorno do tempo de lixiviação pela concentração de NaOH ($T=100 \text{ °C}$)

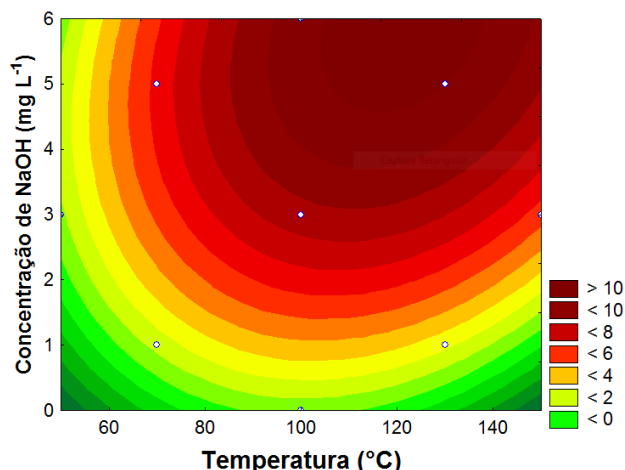


A temperatura é o único dos parâmetros avaliados que apresentou um efeito quadrático. Avaliando-se o gráfico de contorno para a

temperatura, nota-se que a extração tem uma faixa ótima de trabalho ficando entre 100 e 140 °C.

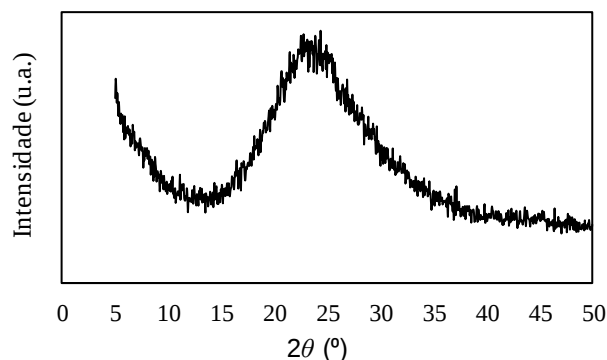
Analisando a superfície de contorno, optou-se por trabalhar na condição de temperatura de 100 °C (temperatura de ebulição da água), tempo de 72 horas (facilidade de planejamento) e concentração de NaOH de 4 mol L^{-1} (redução de custos) para a extração da sílica a ser aplicada na síntese da zeólita ZSM-5. Pois, a quantidade de sílica extraída sob as novas condições obteve uma massa satisfatória de sílica extraída.

Figura 4 – Gráfico de contorno da concentração de NaOH pela temperatura ($t=48 \text{ h}$)



A Figura 5 apresenta o difratograma de raios-X da sílica extraída a partir das cinzas volantes do carvão mineral de Candiota.

Figura 5 – Difratograma de raios-X para a sílica extraída das cinzas volantes do carvão de Candiota.



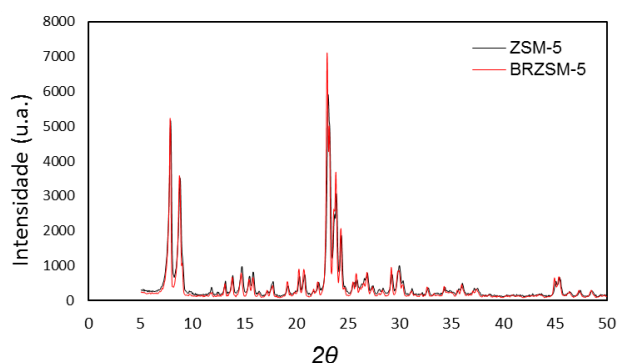
O difratograma mostrou o padrão de um material amorfo. Os intervalos representativos da

técnica em $2\theta = 20^\circ$ e 40° demonstra que o material extraído pela metodologia realizada removeu a sílica que se apresentava em sua fase amorfa, mostrando que o procedimento de extração foi eficiente em remover esta sílica presente na cinza do carvão mineral.

3.3 ZEÓLITA ZSM-5

Foi realizada a análise de DRX para a zeólita sintetizada e comparada com a zeólita comercial CBV-2314 (razão molar Si/Al = 46). O difratograma está apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Difratograma de raios-X da zeólita comercial e da ZSM-5 sintetizada



Os difratogramas exibidos na Figura 6 mostraram que a zeólita sintetizada possui a estrutura cristalina de uma zeólita do tipo ZSM-5. Os difratogramas foram muito similares para as duas amostras, com a presença de todos os picos exibidos na amostra sintetizada. Além disso, observou-se que as intensidades relativas e as intensidades absolutas dos reflexos estão muito próximo dos exibidos pela zeólita comercial. Esses resultados são evidências de uma síntese de zeólita ZSM-5 bem executada.

Observou-se que, apesar da sílica extraída das cinzas volantes possuir uma menor reatividade, como descreve Hamdam *et al.* (1997), quando comparada com as sílicas comerciais do tipo aerosil, não ocorreu um impedimento para obtenção de uma zeólita com cristalinidade elevada e próxima dos padrões comercializados. Sendo este um ponto extremamente importante para a aplicação desse tipo de material como precursor para síntese de zeólitas.

4 CONCLUSÕES

As cinzas volantes da combustão do carvão mineral de Candiota em leito borbulhante apresentou 63,8% de SiO_2 em sua composição, o qual a torna uma alternativa interessante para uso como fonte de silício.

O processo de extração da sílica amorfa das cinzas volantes mostrou-se satisfatória para a metodologia empregada, possuindo as condições ótimas de extração em 88 h, 6 mol L^{-1} e numa faixa de temperatura de 100 a 140 $^\circ\text{C}$.

A síntese da zeólita ZSM-5 a partir das cinzas volantes como fonte para a extração de sílica foi realizada e a análise de difração de raios-X confirmou que sua cristalinidade foi similar à estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5 comercial, superando as dificuldades de reatividade da sílica amorfa extraída.

5 REFERÊNCIAS

- ALGOUFI Y.T.; HAMEED, B.H. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 5–11, 2014.
- AZZOLINI, M. **Restauração Ecológica de Áreas Impactadas por Cinzas de Carvão Mineral: Contribuição da Mamona (*Ricinus Communis* L.) e Respostas da Espécie a Metais Pesados**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Botânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 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.
- FERANDES, L. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS’S)**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- FERRET, L.S. *et al.* Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern’s Brazil Candiota coal. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings..** Lexington: University of Kentucky, 1999. p.247-252.

FLORES, C.G. **Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. 2016. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

FOLETO, E.L.; KUHNEN, N.C.; JOSÉ, H.J. Síntese da zeólita ZM-5 e suas propriedades estruturais após a troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, p. 210-213, 2000.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v.34, n. 1, p. 45-50, 2009.

HAMDAM, H.; MUHID, M.N.M.; ENDUD, S.; LISTIORINI, E.; RAMLI, Z.; Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolite. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 211, p. 126-131, 1997.

IZIDORO, J.C. **Síntese e caracterização de zeólita pura tida a partir de cinzas volantes de carvão**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 257-162, 2000.

PEDROLO, D.R.S.; QUINES, L.K.M.; SOUZA, G.; MARCILIO, N.R. Síntese e caracterização de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes do carvão de Candiota-RS. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 10., 2016, **Anais**. Porto Alegre: PUCRS, 2016.

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ROHDE, G. M. Cinzas, a Outra Metade do Carvão Fóssil - Nova Estratégia para a Termelétrica. Porto Alegre: Evangraf, 2013. 29 p., il. [Trabalho apresentado no IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral (Gramado – 22-24 ago. 2013), no dia 22 de agosto, na Sessão A1, no Auditório Da Vinci].

ROHDE, G. M. Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil: Restrições Ambientais e Medidas Mitigadoras. In: ROHDE, G. M. (Org.) *et al.* **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Volume I – Aspectos Técnicos e Ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. p. 137-186.

SOUZA, M.F.; BATISTA P.S.; REGIANI I.; LIBORIO L. B. J.; SOUZA, F.P.D. Rice hull derived silica: applications in portland cement and mullite whiskers. **Materials Research**, v. 3, n. 2, p. 25-30, 2000.

TERGOLINA, H.M. **Síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa a partir de cinzas volantes de carvão**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

WDOWIN, M.; WIATROS-MOTYKA, M. M.; PANEK, R.; STEVENS, L.A.; FRANUS, W.; SNAPE, C.E. Experimental study of mercury removal from exhaust gases. **Fuel**, v. 128, p. 451–457, 2014.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, v. 27, n. 2, p. 219-224, 2001.

YUE, W.; ZHOU, W. Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 47, p. 4947-4952, 2007.

ZEN, B.P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.