

SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO X A PARTIR DE CINZAS VOLANTES E DE FUNDO DE CARVÃO MINERAL

Thiago Fernandes de AQUINO^{1,a}; Sabrina Teixeira ESTEVAM¹; Gabriela Roveda CORRÊA¹; Carolina Resmini Melo MARQUES¹; Aline Resmini MELO¹; Reginaldo Rosso MARCELLO¹; Marçal PIRES^{2,b}; Marta HAMMERSCHMITT²; Humberto Gracher RIELLA^{3,c}

¹Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), ^athiago.aquino@satc.edu.br

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), ^bmpires@pucrs.br

³Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ^chumberto.riella@ufsc.br

RESUMO

As grandes emissões de gases de efeito estufa, principalmente o CO₂ das usinas termelétricas, têm incentivado muitos estudos voltados à síntese de adsorventes sólidos para a limpeza de gases. Dos subprodutos do carvão mineral, as cinzas volantes e de fundo geradas nas usinas termoeletricas são produzidas em grandes volumes e possuem ainda poucas aplicações, principalmente para as cinzas de fundo. Atualmente sabe-se que as cinzas volantes geradas possuem grande potencial de aplicação na síntese de materiais adsorventes, tais como zeólitas, porém estudos envolvendo as cinzas de fundo são pouco encontrados. Neste contexto, o presente estudo visa avaliar as principais diferenças químicas, físicas e mineralógicas das cinzas volantes e de fundo de carvão mineral e verificar a influência destas diferenças na síntese de zeólitas do tipo X para a captura de CO₂. Análises de FRX, DRX, MEV e análises de poros e área superficial (BET) foram realizadas para a caracterização das cinzas e dos produtos zeolíticos formados. Apesar dos teores de SiO₂ e Al₂O₃ serem semelhantes para ambos os materiais, destacam-se como principais diferenças os teores de ferro e de perda ao fogo, contidos em maior concentração nas cinzas de fundo (Fe = 6,19% e PF = 3,97%). As análises de DRX mostraram a predominância das fases de quartzo e mulita e uma terceira fase de ferro, nas cinzas volantes se apresentando como hematita e nas de fundo como magnetita. As sínteses das zeólitas foram realizadas por um método de duas etapas sendo uma (i) etapa de fusão seguida de uma etapa de (ii) reação hidrotérmica. Com o uso de uma temperatura de fusão de 550 °C por 1 hora, uma relação SiO₂/Al₂O₃ = 3,5 e Na₂O/SiO₂ = 2,0 uma zeólita do tipo X pura foi obtida a partir das cinzas volantes e com uma relação SiO₂/Al₂O₃ = 3,05 e Na₂O/SiO₂ = 1,92 uma zeólita do tipo X de boa qualidade foi obtida a partir das cinzas de fundo. Como principais resultados podemos citar as áreas superficiais das zeólitas obtidas, sendo alcançada uma área de 586,7 m² g⁻¹ com as cinzas leves e 351,6 m² g⁻¹ com as cinzas pesadas. Testes também foram realizados com três frações classificadas das cinzas de fundo: (a) fração classificada mecanicamente abaixo da peneira #140; (b) fração classificada mecanicamente abaixo da peneira #80 e separada magneticamente (fração magnética); e (c) fração não magnética. Apesar das diferenças entre as cinzas leves e de fundo não serem tão significativas, o processo de síntese das zeólitas sofre alterações suficientes para influenciar a qualidade do produto obtido. Contudo, mesmo com estas diferenças, as zeólitas produzidas a partir de ambas as cinzas apresentam boas propriedades que as credenciam para a captura de CO₂. Também foi possível observar que maiores teores de Fe não têm influência na síntese da zeólita X, porém maiores teores de PF podem ter influência negativa na síntese.

Palavras-chave: Zeólitas. Captura de CO₂. Cinzas volantes. Cinzas de fundo.

ABSTRACT

The large emissions of greenhouse gases, mainly CO₂ from power plants, have encouraged many studies about the synthesis of solid adsorbents for the cleaning of gases. Among the by-products of coal, fly ashes and bottom ashes generated at the thermoelectric power plants are produced in large volumes and have few applications, especially for bottom ash. It is now known that the fly ash generated has great potential for application in the synthesis of adsorbent materials, such as zeolites, but studies involving the bottom ash are rarely found. In this context, the present study aims to evaluate the main chemical, physical and mineralogical differences between fly ash and bottom ash and verify the influence of these differences in the synthesis of type X zeolites for CO₂ capture. XRF, XRD, SEM, pore and surface area (BET) analyzes were performed for the characterization of the ashes and the zeolitic products formed. Although the SiO₂ and

Al₂O₃ contents are similar for both materials, the main difference between them is the content of iron and loss on ignition, presents in greater concentration in the bottom ash (Fe = 6.19% e LOI = 3.97%). The XRD analysis showed the predominance of the Quartz and Mullite phases as majorities and a third phase of iron, in fly ash presenting as hematite and in the bottom ash as magnetite. Zeolite syntheses were performed by a two-step method (i) fusion step followed by (ii) hydrothermal reaction. Using a fusion temperature of 550 °C for 1h and SiO₂/Al₂O₃ = 3.5 and Na₂O/SiO₂ = 2.0 ratios, a pure type X Zeolite was obtained from the fly ash, and with SiO₂/Al₂O₃ = 3.05 and Na₂O/SiO₂ = 1.92 ratios, a good quality type X Zeolite was obtained from the bottom ash. As main results, we can mention the surface areas of the synthetic zeolites, being reached an area of 586.7 m² g⁻¹ with the fly ashes and 351.6 m² g⁻¹ with the bottom ashes. Tests were also performed with three fraction of the bottom ashes: (a) mechanically classified fraction below the sieve #140; (b) mechanically classified fraction below the sieve #80 and magnetically classified (magnetic fraction); (c) non magnetic fraction. Despite the differences between the fly ashes and the bottom ashes are not so significant, the zeolites synthesis process undergoes sufficient alterations to influence the obtained product quality. However, even with these differences, the zeolites produced from both ashes have good properties that accredit them for CO₂ capture. It was also possible to observe that higher Fe contents have no influence on the synthesis of zeolite X, but higher levels of LOI may have a negative influence on the synthesis.

Key-Words: Zeolites. CO₂ capture. Fly ashes. Bottom ashes.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o quinto relatório divulgado pelo Painel Internacional de Mudanças Climáticas, IPCC (2014), as emissões de gases de efeito estufa cresceram 2,2% ao ano de 2000 até 2010, tendo apresentado um aumento nas emissões de até 150% se comparado ao período de 1970 até 2000, quando as emissões cresciam cerca de 1,3% ao ano. Das 49 GtCO₂eq/ano emitidos em 2010, cerca de 76% são referentes ao CO₂, enquanto 16% são provenientes de Metano, 6,0% de Óxido Nitroso e 2% de gases fluorados.

Estas emissões podem estar relacionadas aos aumentos observados na temperatura média da superfície do planeta e, sem o devido cuidado, espera-se que o crescimento destas emissões ainda persista [DANTAS, 2009].

O desenvolvimento de tecnologias viáveis tecnicamente e economicamente com intuito de diminuir a intensidade das emissões de CO₂ para a atmosfera, principalmente das provenientes do setor de geração de energia elétrica, é considerado chave para estratégias efetivas de mitigação. As tecnologias de Captura e armazenamento de carbono (CCS), combinadas à outras que empregam bioenergia (BECCS) podem trazer grandes avanços no controle das emissões de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis [IPCC, 2014].

Segundo Olarije (2010), as principais tecnologias existentes atualmente para a captura de CO₂ podem ser divididas em três grupos principais, sendo estes: captura pós combustão, pré-combustão e oxcombustão. Havendo, dentro destes, diferentes processos de separação como absorção, adsorção,

separação criogênica, separação por membranas e processos híbridos.

Conforme Rufford *et al.* (2012), alguns processos de absorção, adsorção e destilação criogênica já possuem algumas aplicações industriais, sendo a adsorção um processo com potencial de redução de custos energéticos e investimentos de capital. Porém, dentre as estratégias chave para o maior desenvolvimento deste processo se encontra a melhoria das propriedades físicas e químicas dos adsorventes, além da redução dos custos a partir da utilização de materiais de baixo valor.

Paralelamente ao desenvolvimento dos processos de captura, o uso do carvão mineral vem crescendo nas últimas décadas, em virtude de ser uma fonte de energia segura, que atende as crescentes demandas energéticas mundiais [ZEN, 2016]. Além disso, o cenário brasileiro é favorável ao consumo do carvão mineral que, segundo Izidoro (2013), pode ter reservas suficientes para a produção de energia por mais cinco séculos, considerando o consumo atual, sendo o carvão o responsável por cerca de 40% da geração mundial de energia elétrica e uma fonte de energia estratégica para o país.

Porém, além das grandes emissões de gases de efeito estufa, as cinzas provenientes da queima do carvão mineral são um dos resíduos de maior produção no Brasil, devido também ao alto teor de cinzas presentes nos carvões brasileiros [IZIDORO, 2013]. Estima-se que a produção anual de cinzas no Brasil seja de aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano, considerando-se as termoeletricas e os demais setores industriais, sendo a produção de

concreto e cimento Portland as principais aplicações destes subprodutos [IZIDORO, 2013 e ZEN, 2016].

De acordo com Zen (2016), em virtude da composição química das cinzas, ricas em Silício e Alumínio, muitos estudos vêm sendo realizados a fim de se utilizar estes materiais como base para a síntese de materiais adsorventes, como as zeólitas, que se tratam de aluminossilicatos cristalinos.

Vários estudos já foram realizados a respeito da utilização de cinzas leves de carvão mineral como material precursor de zeólitas, entretanto ainda são poucos os estudos onde as cinzas pesadas são utilizadas para este fim, alguns dos trabalhos que podem ser encontrados a este respeito foram desenvolvidos por Fansuri *et al.* (2010), Widiastuti *et al.* (2012), Bertolini *et al.* (2013) e Widiastuti *et al.* (2014).

Os maiores desafios encontrados na síntese de zeólitas a partir das cinzas pesadas estão relacionados aos maiores teores de Carbono não queimado (incombusto) e impurezas como o Ferro. De acordo com o estudo de Fansuri *et al.* (2010) maiores teores de carbono não queimado podem causar uma diminuição na cristalinidade, na forma e na capacidade de troca catiônica da zeólita formada.

Já os conteúdos de Ferro ainda causam discussões no campo científico, sendo que alguns autores afirmam que maiores teores deste elemento podem influenciar negativamente na síntese de zeólitas, como citam Subagjo *et al.* (2015), para a síntese da zeólita NaY, e Izidoro (2013), para a síntese de zeólitas A e X e conforme concluem Rangsiwatananon *et al.* (2008) após o tratamento térmico e ácido de Diatomita como material de base para a síntese de zeólitas Na-P1 e Analcime. Entretanto, outros autores conseguiram sintetizar zeólitas de boa qualidade mesmo com teores altos de ferro. Widiastuti *et al.* (2014) é um destes, onde conseguiu sintetizar uma mistura de zeólita X com A a partir de uma cinza pesada com 48,9% de óxido de ferro. Ferret (2004) também não encontrou tal relação entre o conteúdo de ferro e a qualidade das zeólitas, empregando amostras de cinza leve na síntese, enfatizando, porém, a necessidade de maiores estudos. Basaldella *et al.* (1998) estudaram a influência direta da concentração do ferro na síntese da zeólita A e concluíram que não houve influência deste elemento sobre a cristalização e a taxa de nucleação das zeólitas e também não verificaram

nenhuma influência nas transformações químicas ocorridas durante o tratamento térmico.

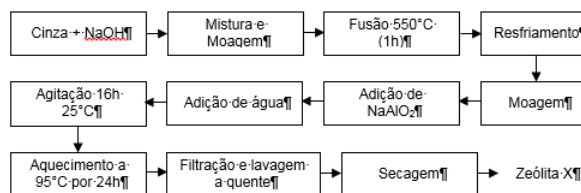
Diante do exposto, o presente trabalho busca avaliar as principais diferenças químicas, físicas e mineralógicas das cinzas volantes e de fundo de carvão mineral e verificar a influência destas diferenças na síntese de zeólitas do tipo X para a captura de CO₂.

2 METODOLOGIA

As composições químicas das cinzas volantes e de fundo em termos de elementos majoritários foram determinadas utilizando-se um Espectrômetro de Fluorescência de raios-X modelo PW2400 da marca Philips. As composições mineralógicas das mesmas amostras foram determinadas com o auxílio de um difratômetro de raios-X modelo MP1880 da marca Philips e a quantificação foi realizada pelo método de Rietveld. A morfologia das amostras foi verificada com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo EVO MA10 da marca Zeiss. As áreas superficiais e as estruturas de poros foram determinadas pelo modelo BET com o auxílio do equipamento Autosorb 1 da marca Quantachrome Instruments.

As sínteses das zeólitas do tipo X foram realizadas através do método de fusão seguido de reação hidrotermal, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 1. As análises químicas e mineralógicas das cinzas, juntamente com a composição dos reagentes empregados, foram utilizadas para calcular as relações SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ e H₂O/Na₂O.

Figura 1 – Fluxograma básico de síntese de zeólitas.



A melhor temperatura de fusão e a melhor relação NaOH/Cinza foram estudadas previamente no trabalho realizado por Aquino *et al.* (2016).

Após a otimização da síntese com o uso das cinzas volantes, utilizando relações de SiO₂/Al₂O₃ =

3,5, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,05$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 51,4$, chegou-se a Zeólita X intitulada ZV e as mesmas relações foram utilizadas na síntese de uma zeólita empregando as cinzas de fundo (ZF1), a fim de se verificar as diferenças no produto final obtido por ambas as cinzas.

Uma segunda otimização foi realizada com as cinzas de fundo (ZF2) utilizando-se as relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,05$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,92$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 54,7$, e as mesmas relações foram usadas na síntese de zeólitas usando as cinzas de fundo submetidas a três tratamentos mecânicos, sendo estes: (i) fração classificada abaixo da peneira #140 (cinza denominada CZF#, formando a zeólita ZF3), (ii) fração classificada abaixo da peneira #80 e depois separada magneticamente (fração magnética denominada CZFM, formando a zeólita ZF4) e (iii) fração classificada abaixo da peneira #80 e depois separada magneticamente (fração não-magnética denominada cinza CZFNM, formando a zeólita ZF5).

A classificação granulométrica foi realizada com o auxílio de um agitador de peneiras modelo ABME 0800 da marca A Bronzinox.

A composição mineralógica das zeólitas sintéticas foram determinadas através de um Difratômetro de raios-X modelo LabX XRD 6100 da marca Shimadzu. A composição química dos elementos majoritários contidos nas cinzas de fundo classificadas/tratadas por separação magnética e nas zeólitas foi realizada através de um Espectrômetro de Fluorescência de raios-X modelo EDX 7000 também da marca Shimadzu. A morfologia das amostras foi verificada com o auxílio do mesmo microscópio eletrônico de varredura (MEV) empregado para as

cinzas. As áreas superficiais e as estruturas de poros foram determinadas pelo modelo BET com o auxílio do equipamento Autosorb 1 da marca Quantachrome Instruments.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas das cinzas volantes e das cinzas de fundo pré e pós tratamento mecânico. As principais diferenças de composição nas cinzas sem qualquer tratamento estão nos conteúdos de Al, Si, Fe e perda ao fogo (PF). Dentre estes, a maior diferença está na concentração de material incombusto contido nas cinzas de fundo, determinada por PF.

A fim de verificar a possibilidade de melhoria das propriedades das cinzas de fundo, classificações mecânicas e separações magnéticas foram realizadas e a composição química das frações obtidas são também apresentadas na Tabela 1.

Conforme pode ser verificado, para a CZF# as concentrações de Fe e PF foram as que sofreram maior variação (diminuição) juntamente com o teor de Si (aumento da concentração), em relação as cinzas de fundo brutas. Para a CZFM, conforme esperado, o destaque ficou para a grande concentração de Fe após a separação magnética. Já na CZFNM é possível verificar uma redução de mais de 50% na concentração de Fe, além de uma maior concentração de Si.

Tabela 1 – Composição química majoritária das cinzas.

Componentes	Cinzas volantes, % massa	Cinzas de fundo, % massa	CZF#, % massa	CZFM, % massa	CZFNM, % massa
Al_2O_3	25,59	24,40	25,39	21,99	23,47
CaO	1,55	1,37	1,06	1,16	0,99
Fe_2O_3	5,02	6,19	4,79	9,66	2,53
K_2O	2,92	3,53	2,77	2,54	2,57
MgO	0,79	0,76	1,23	0,97	1,28
MnO	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Na_2O	0,56	0,52	0,44	0,58	0,54
P_2O_5	0,07	0,08	0,05	<0,01	0,01
SiO_2	61,02	57,30	60,52	60,05	62,68
SO_3	0,47	0,33	0,14	0,15	0,17
TiO_2	1,11	1,17	1,16	0,88	0,90
Perda ao fogo	1,33	3,97	2,45	2,02	4,85
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,38	2,35	2,38	2,73	2,67

A composição mineralógica das cinzas volantes é apresentada na Figura 2 e a quantificação das fases, determinada pelo método de Rietveld, é mostrada na Tabela 2. Os mesmos resultados para as cinzas de fundo são apresentados na Figura 3 e na Tabela 3. Em ambos materiais se observa a presença de duas fases típicas presentes em diversas cinzas provenientes da queima de carvão mineral, quartzo e mulita. Estas duas fases precisam ser desestabilizadas por processos de fusão ou digestão química antes da reação hidrotermal propriamente dita.

Conforme comentado, o conteúdo amorfo dos componentes foi utilizado como base de cálculo para os ajustes das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

Figura 2 – Curva de DRX das cinzas volantes.

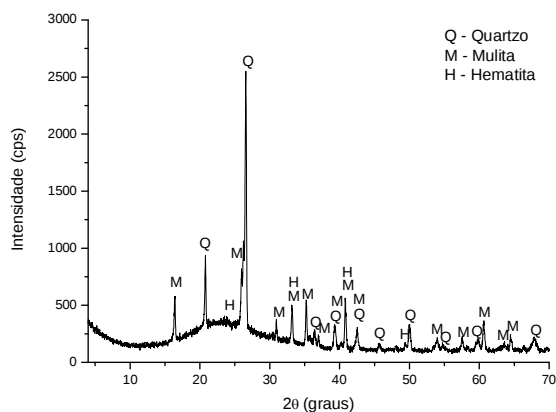
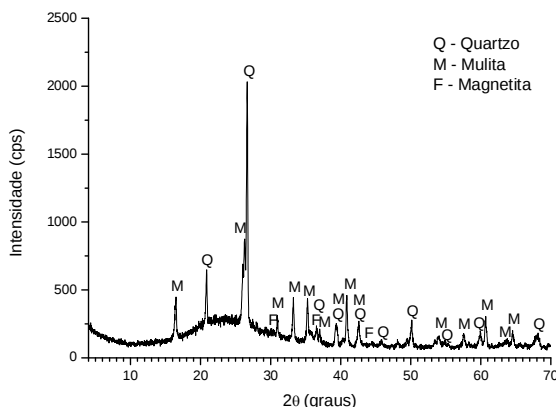


Figura 3 – Curva de DRX das cinzas de fundo.



O conteúdo de materiais cristalinos é equivalente em ambas as cinzas, porém para as

cinzas volantes o conteúdo de Mulita é maior e o conteúdo de Quartzo é menor.

As principais diferenças encontradas na análise mineralógica são referentes a presença de Fe na forma de Hematita nas cinzas volantes, enquanto que este mesmo elemento se apresenta na forma de Magnetita nas cinzas de fundo.

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas imagens de MEV das cinzas volantes e de fundo, respectivamente. Pode-se perceber que as cinzas volantes apresentam mais partículas com formato esférico, enquanto as cinzas de fundo possuem uma morfologia mais indefinida. De acordo com Mainganye *et al.* (2013) uma maior esfericidade nas partículas das cinzas volantes pode ser atribuída ao recobrimento das mesmas por uma camada amorfa formada pelo resfriamento relativamente brusco após o processo de combustão.

Com a aplicação de uma etapa prévia de fusão com NaOH, a morfologia das cinzas é modificada, a fim de se desestabilizar estruturas cristalinas bem definidas, como quartzo e mulita, presentes nas cinzas e, conseqüentemente, aumentar as fontes de Si e Al dissolvidas na solução durante o processo hidrotérmico.

Tabela 2 – Composição mineralógica das cinzas volantes.

Fase	Espécie	% Mássico
Amorfa	-	74
Cristalina	Quartzo	9
	Hematita	1
	Mulita	16

Tabela 3 – Composição mineralógica das cinzas de fundo.

Fase	Espécie	% Mássico
Amorfa	-	75
Cristalina	Quartzo	12
	Magnetita	2
	Mulita	11

Na Figura 6 é mostrada a imagem do produto obtido após a fusão das cinzas volantes com NaOH a 550°C por 60min e com relação $\text{NaOH}/\text{CZ} = 1,2$, já não sendo mais possível verificar partículas distintas na amostra, comprovando uma fusão efetiva da mesma.

Figura 4 – Morfologia das Cinzas volantes.

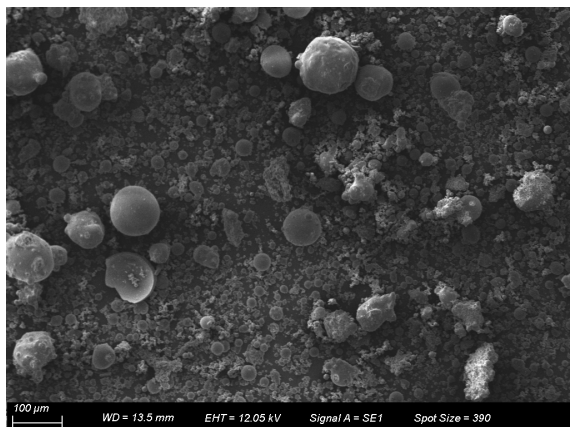


Figura 5 – Morfologia das cinzas de fundo.

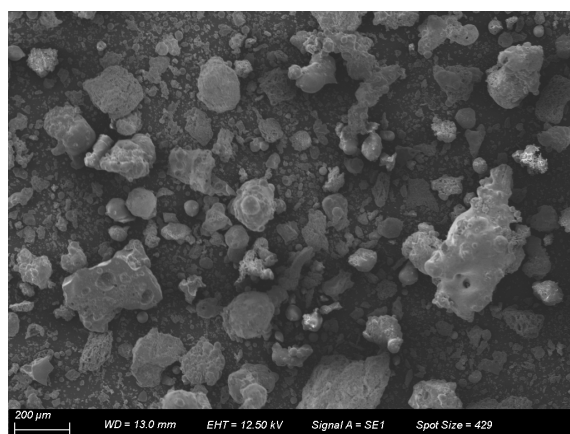
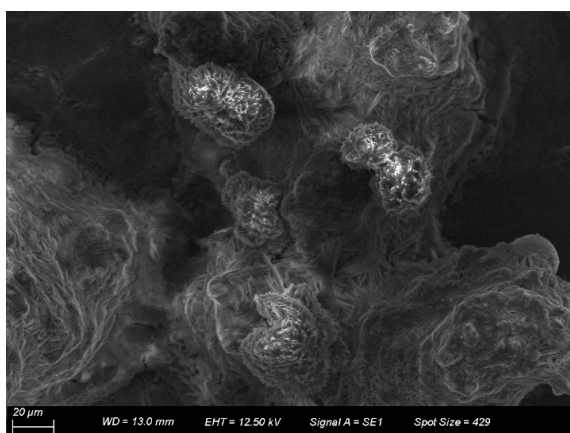


Figura 6 – Morfologia do produto da fusão de NaOH com cinzas volantes.



Além do processo de fusão, também pode-se aumentar as fontes de Si e Al disponíveis através de agitação mecânica. Segundo Tanaka e Fuji (2009),

agitações de 300 a 600 rpm fornecem uma dissolução ótima dos compostos de Si e Al presentes na mistura.

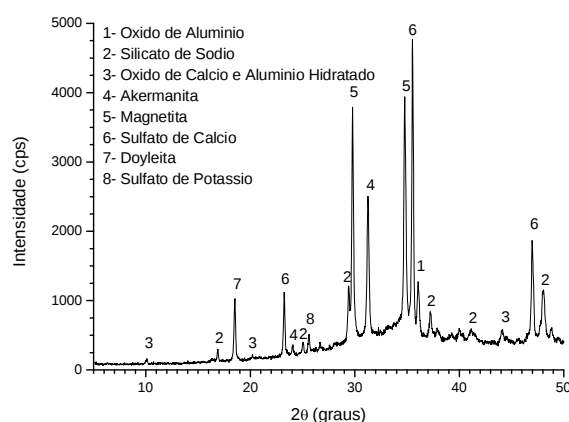
Na Tabela 4 são mostradas as propriedades de poros das cinzas e suas áreas superficiais. Em ambas as cinzas se verifica valores baixos de volume de poros e área superficial, propriedades importantes para um bom adsorvente.

Tabela 4 – Propriedades de poros das cinzas estudadas.

Material	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
Cinzas Volantes	138,8	2,047 x 10 ⁻³	0,5900
Cinzas de Fundo	46,25	2,955 x 10 ⁻³	2,556

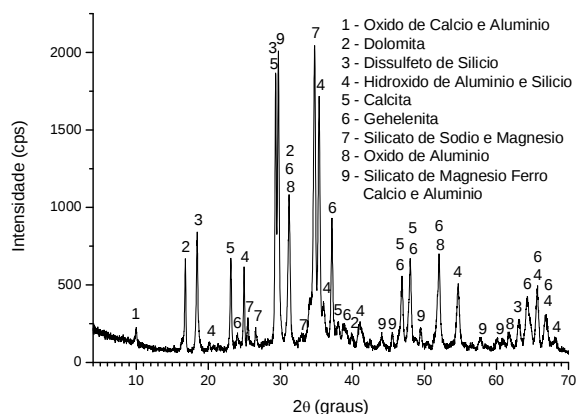
Após a etapa de fusão foi realizado o DRX das misturas de cinzas com NaOH, com razão NaOH/Cinza = 1,2 e fusão a 550°C por 1h (Figuras 7 e 8). Conforme pode-se verificar, as estruturas cristalinas mais estáveis, como quartzo e mulita, foram modificadas pelo processo de fusão levando a formação de outros compostos de Si e Al como: silicatos, sulfatos, sulfeto, óxidos e hidróxidos.

Figura 7 – DRX da Mistura NaOH/Cinzas volantes após a fusão.



Para os silicatos, óxidos e hidróxidos, Alen (2015) comenta que eles são insolúveis em meio aquoso, com exceção para seus sais de metais alcalinos e amônio.

Figura 8 – DRX da Mistura NaOH/cinzas de fundo após a fusão.



Entretanto, após a reação hidrotermal (pH alcalino e temperatura entre 90 e 95°C), nenhuma das fases presentes na mistura pós fusão permaneceu (Figuras 9 e 10), com exceção da Dolomita na mistura com cinzas de fundo, indicando que estes compostos são mais estáveis que seus precursores iniciais, pois como mostra Izidoro (2013) o quartzo e a mulita são fases não reativas e mais resistentes, permanecendo no produto zeolítico final, quando não é aplicada a etapa de fusão.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS OBTIDAS

As composições químicas das zeólitas obtidas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 5, em relação aos seus componentes majoritários. Na identificação da zeólita X, a fase identificada foi referente a composição $\text{Na}_{88}(\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{194,5}$ com relação Si/Al = 1,18.

As relações de Si/Al das zeólitas ficaram todas muito próximas, o que mostra uma boa manutenção das condições de síntese. A PF das amostras teve um aumento significativo em relação às cinzas iniciais, o que mostra um bom grau de hidratação durante a reação hidrotérmica.

Percebe-se uma queda na concentração inicial de alguns componentes, presentes nas cinzas, que pode ser explicada, principalmente, pela diluição da amostra com o NaOH e NaAlO_2 , porém pequenas concentrações podem também ser retiradas durante a etapa de lavagem, a partir da dissolução de compostos solúveis.

Os difratogramas das zeólitas ZV e ZF1, obtidas a partir das relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,05$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 51,4$, são apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Figura 9 – Curva de DRX da Zeólita sintética ZV.

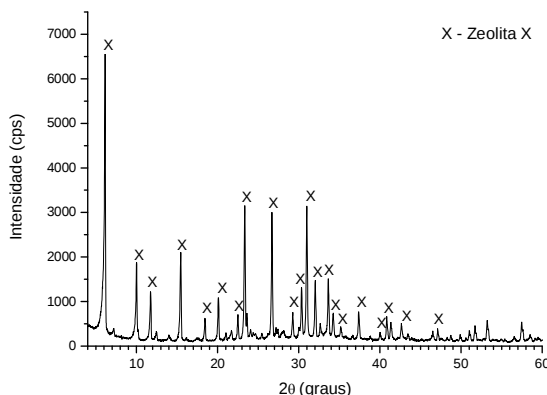


Tabela 5 – Composição química majoritária das zeólitas sintéticas.

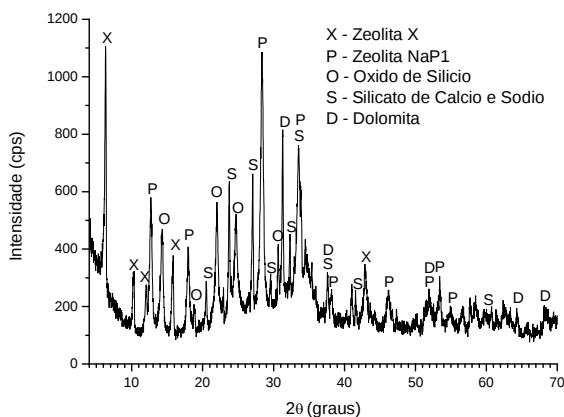
Componentes	ZV	ZF1	ZF2	ZF3	ZF4	ZF5
Al_2O_3	24,07	23,60	22,97	25,43	23,61	25,89
CaO	1,11	0,99	0,81	0,96	0,98	0,90
Fe_2O_3	2,95	3,19	2,57	3,08	6,01	1,66
K_2O	0,63	0,83	0,68	0,84	0,66	0,64
MgO	0,32	0,40	0,27	0,50	0,39	0,44
MnO	0,39	0,50	0,43	0,52	0,58	0,39
Na_2O	15,31	15,00	14,50	14,00	13,16	14,58
P_2O_5	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
SiO_2	35,56	36,55	34,67	37,91	36,10	39,13
TiO_2	0,69	0,87	0,72	0,91	0,66	0,70
Perda ao fogo	18,92	18,04	22,35	15,82	17,81	15,63
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,48	1,55	1,51	1,49	1,53	1,51
Si/Al	1,30	1,37	1,30	1,32	1,35	1,34

Com o resultado obtido pode-se constatar que é possível obter um produto zeolítico bem cristalizado e de elevada pureza com o uso de cinzas volantes de carvão e aluminato de sódio anidro. Como confirmação da boa qualidade da zeólita ZV formada, determinou-se a área superficial alcançada por este produto, sendo $586,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A Tabela 6 comprova que o valor é equivalente aos valores citados na literatura para zeólitas comerciais, como por exemplo Lima *et al.* (2007) que utilizaram em seu estudo uma zeólita 13X comercial com área superficial de $544 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Em contrapartida, a zeólita ZF1 não apresentou um bom resultado quando sintetizada empregando as mesmas relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ utilizadas na formação da zeólita ZV.

Além da zeólita do tipo X, verificou-se a presença não apenas da zeólita Na-P1, mas também de fases não zeolíticas. A partir deste resultado, novas sínteses foram realizadas para a melhoria da qualidade da zeólita formada a partir de cinzas de fundo.

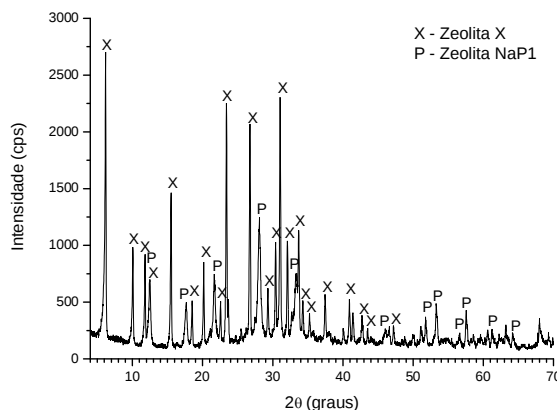
Figura 10 – Curva de DRX da Zeólita sintética ZF1.



A zeólita ZF2 foi obtida com as seguintes relações: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,05$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,92$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 54,7$. O DRX da amostra é apresentado na Figura 11.

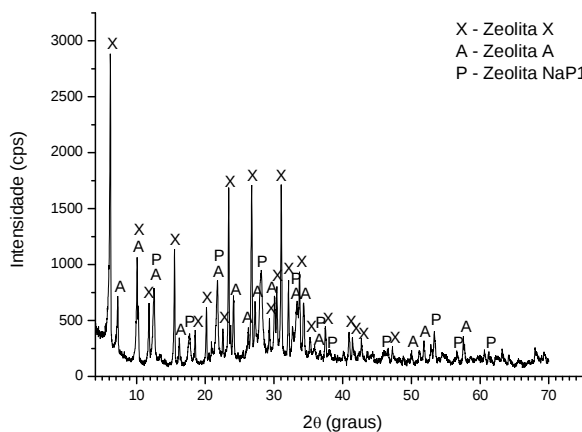
Apesar da presença da zeólita Na-P1, a zeólita otimizada obtida a partir das cinzas de fundo (ZF2) teve uma grande melhora na sua pureza, conforme pode-se verificar pela redução do número de fases presentes no material, além da predominância das zeólitas X e Na-P1.

Figura 11 – Curva de DRX da Zeólita sintética ZF2.



A partir das mesmas relações utilizadas para a síntese da ZF2, outras três zeólitas foram sintetizadas, sendo a ZF3 (DRX apresentado na Figura 12) a zeólita correspondente as cinzas de fundo classificadas mecanicamente, com fração inferior a peneira #140. A classificação foi realizada após a constatação da diminuição do teor de incombusto nas frações mais finas, conforme a Tabela 1. É possível verificar que além das zeólitas X e Na-P1, ocorreu a formação de apenas mais uma fase, a da zeólita do tipo A. Este resultado evidencia que a classificação granulométrica das cinzas de fundo não traz grandes benefícios para a formação da zeólita X em relação a amostra bruta.

Figura 12 – Curva de DRX da Zeólita sintética ZF3.



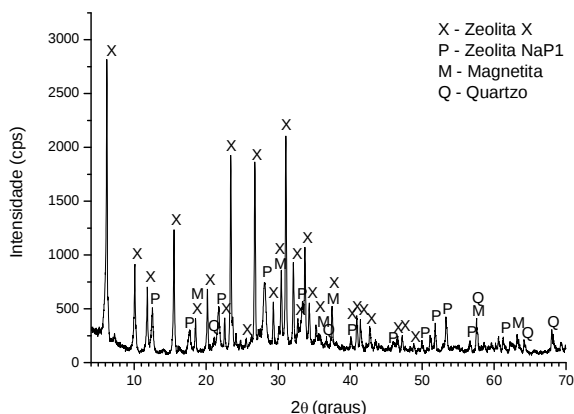
O difratograma da amostra ZF4 é mostrado na Figura 13, sendo que o teor de ferro presente na cinza era de 9,66%. Apesar da alta concentração de ferro na amostra, a zeólita resultante apresentou poucas diferenças em relação a zeólita ZF2.

Devido à alta concentração de ferro na amostra de cinza, este ferro permaneceu na zeólita também na forma de Magnetita, o que pode indicar que parte do conteúdo de ferro não teve participação no processo de síntese. Uma leve presença de quartzo foi também verificada, o que também pode indicar um aumento no teor de Si cristalino presente nas cinzas de fundo após a classificação mecânica e separação magnética.

Já a zeólita ZF5 foi sintetizada a partir da fração não magnética das cinzas de fundo, que apresentava um conteúdo de ferro de 2,53%, o mais baixo dentre as cinzas de fundo utilizadas. Mesmo com o baixo teor de ferro, a cinza não apresentou bom comportamento como material de base para a síntese da zeólita X nas condições utilizadas, sendo predominante a formação da zeólita Na-P1, como pode ser visto na Figura 14. O resultado indica que o alto teor de PF pode ter maior influência na inibição da formação da zeólita X, porém estudos direcionados aos conteúdos de C devem ser realizados.

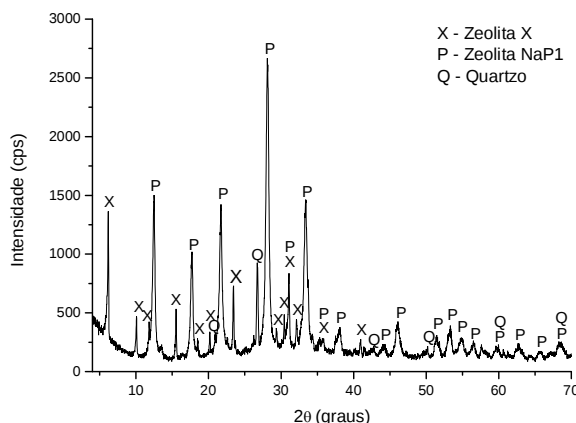
A partir destes resultados pode-se dizer que teores mais elevados de Fe não apresentam grande influência na formação da zeólita X, mas pode ser um fator relevante na formação da zeólita Na-P1. O mesmo comportamento pode ser verificado no trabalho de Izidoro (2013) onde teores mais baixos de Fe levaram a maiores formações da zeólita Na-P1.

Figura 13 – Curva de DRX da Zeólita sintética ZF4.



Na Tabela 6 são apresentados os resultados da análise de poros e de área superficial das amostras, seguindo o modelo BET.

Figura 14 – Curva de DRX da Zeólita sintética ZF5.



Em comparação com as cinzas precursoras, houve um grande aumento da área superficial e do volume total de poros nas zeólitas sintéticas e uma diminuição no diâmetro médio dos poros. Estas mudanças são decorrentes dos rearranjos moleculares e da reorganização micro estrutural dos elementos presentes nas amostras, alcançados pelos tratamentos térmico e hidrotérmico.

Tabela 6 – Propriedades de poros das zeólitas sintéticas.

Material	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
ZV	586,70	0,3134	24,300
ZF1	157,57	0,1968	49,966
ZF2	351,60	0,1979	22,510
ZF3	287,40	0,1800	25,046
ZF4	385,42	0,2090	21,693
ZF5	77,20	0,09998	51,804

Conforme o esperado, a zeólita ZV apresenta as melhores propriedades para a captura de CO₂ com maior área superficial, maior volume de poros e diâmetro de poros adequado (maior que o diâmetro cinético molecular do CO₂ que, segundo Wilcox (2012), é de 3,3 Å).

Sabendo que a zeólita ZF1 apresentou uma série de fases não desejadas, a grande queda na sua área superficial, em relação a zeólita ZV, já era esperada. O mesmo vale para o resultado alcançado com a zeólita ZF5 em relação a zeólita ZF2.

Já para as zeólitas ZF3 e ZF4, comparadas a zeólita ZF2, pode-se afirmar que possuem boas semelhanças em termos de propriedades de poros, principalmente em relação ao volume e diâmetro de poros.

Tendo em vista que as zeólitas ZF2 e ZF4 apresentam características semelhantes, entende-se que possa ser desnecessária a realização de uma separação magnética das cinzas de fundo. Separação esta que levaria a geração de um subproduto não magnético que não se mostra adequado para a síntese de zeólitas do tipo X.

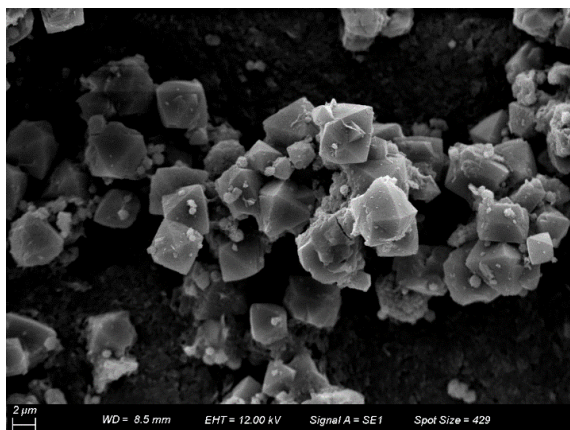
Na Figura 15 podemos ver a micrografia da zeólita ZV. Cristais característicos e bem formados da zeólita X podem ser visualizados, além de cristais ainda em formação e pequenas partículas esféricas, que podem ser decorrentes de impurezas ou inícios de formações cristalinas.

Conforme o esperado, a zeólita ZF1 apresenta poucos cristais da zeólita X (Figura 16), muitas estruturas típicas da formação de zeólita Na-P1 (como pode ser visto no trabalho realizado por Cardoso *et al.* (2015)), porém com cristalização incompleta, e muitas partículas pequenas decorrentes, provavelmente, das outras fases cristalinas detectadas pelo DRX.

Na Figura 17 é possível visualizar claramente a presença das zeólita X e Na-P1 na amostra ZF2, com melhor formação da espécie X.

Na Figura 18 pode-se verificar a imagem da zeólita sintética ZF3. Apesar da presença da zeólita X ser mais evidente no DRX, pelas imagens podemos ver que cristais ainda em formação da zeólita Na-P1 estão presentes em grande quantidade, o que pode explicar a queda da área superficial deste produto.

Figura 15 – Imagem de MEV da zeólita sintética ZV.



Comparativamente, na zeólita ZF4, mostrada na Figura 19, a presença de cristais ou formações de Na-P1 é menos evidente, assim como ocorre na ZF2, o que justifica a melhor área superficial e volume de

poros deste produto se comparado a ZF3. Um dos fatores que podem ter influenciado nestes resultados é o menor teor de PF das cinzas precursoras da zeólita ZF4.

Figura 16 – Imagem de MEV da zeólita sintética ZF1.

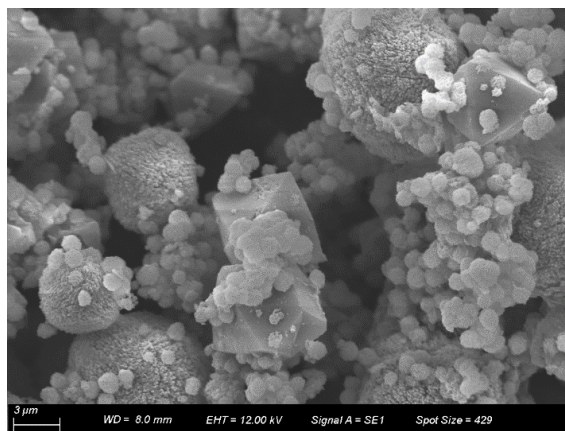


Figura 17 – Imagem de MEV da zeólita sintética ZF2.

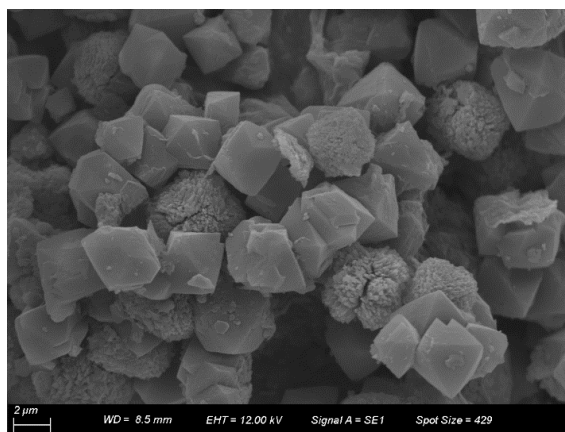
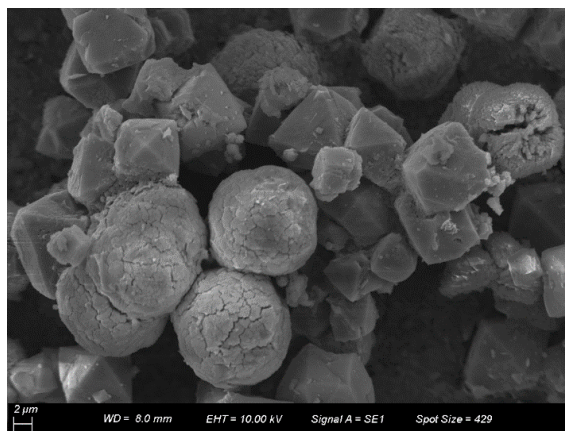


Figura 18 – Imagem de MEV da zeólita sintética ZF3.



Conforme o difratograma da zeólita sintética ZF5, a imagem de MEV da Figura 20 mostra grande presença da Zeólita Na-P1 com apenas alguns cristais, ainda em formação, da Zeólita X.

Figura 19 – Imagem de MEV da zeólita sintética ZF4.

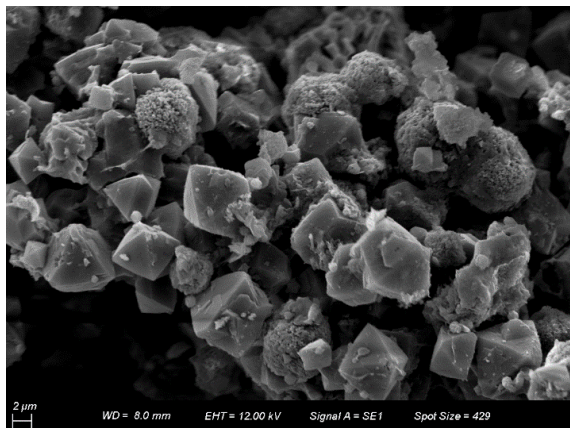
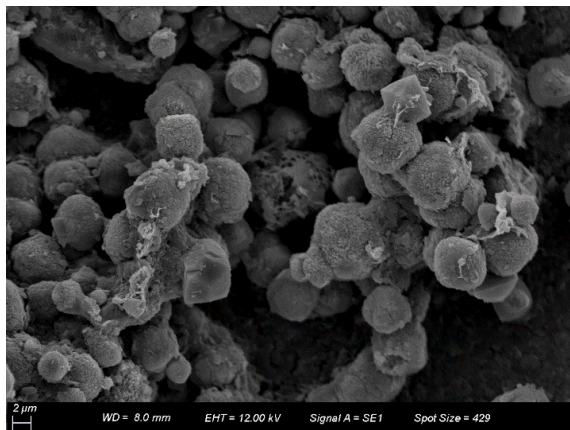


Figura 20 – Imagem de MEV da zeólita sintética ZF5.



4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que:

- As composições químicas e mineralógicas (principalmente em relação aos conteúdos amorfos) das cinzas precursoras são essenciais para o direcionamento das relações de síntese de zeólitas;
- Teores mais elevados de Fe não são inibidores na formação da zeólita X, mas podem ser críticos em processos de obtenção de zeólitas do tipo Na-P1;
- Teores mais elevados de material incombusto nas cinzas precursoras podem ter influência negativa na formação de zeólitas do tipo X, sendo importante a

realização de estudos a respeito desta possível influência;

- É possível sintetizar zeólitas de boa qualidade a partir de cinzas de fundo. Mesmo que estas não tenham um alto grau de pureza, é possível obter um material com propriedades de poro adequadas para a captura de CO₂.
- Etapas extras de separação das frações de cinzas de fundo (classificação granulométrica e remoção de ferro por separação magnética) não apresentaram grande melhora nas características finais das zeólitas sintetizadas e, portanto, não justificam a realização destas operações.

AGRADECIMENTOS

A FAPESC pelo financiamento do Projeto.

5 REFERÊNCIAS

AQUINO, T. F.; ESTEVAM, S. T.; PIRES, M. J. R.; FERRARINI, S. F. Study of the fusion step in the synthesis of pure zeolites using coal ashes In: **18th International Zeolite Conference**, 2016, Rio de Janeiro. Proc. IZA, 2016. v.1.

ALLEN JR, L. V. **Introdução à farmácia de Remington**. 1. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2015. 688 p.

BASALDELLA, E. I.; SÁNCHEZ, R. M. T.; TARA, J. C. Iron influence in the aluminosilicate zeolites synthesis. **Clays and clay minerals**, n. 46, n. 5, p. 481-486, 1998.

BERTOLINI, T. C. R.; IZIDORO, J. C.; MAGDALENA, C. P.; FUNGARO, D. A. Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes. **Orbital: The electronic journal of chemistry**, n. 5, n. 3, p. 179-191, 2013.

CARDOSO, A. M.; HORN, M. B.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N. 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**, n. 287, p. 69-77, 2015.

DANTAS, Tirzhá. Lins Porto. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Florianópolis, SC: UFSC, 2009. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 172 p., 2009.

FANSURI, H.; YANTI, Y.; LONDAR, E.; WIDIASTUTI, N. **Synthesis of Zeolite-A from Coal Bottom Ash: The Influence of Unburned Carbon to the Zeolite Quality.** In: CONGRESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA CONFEDERAÇÃO DA ÁSIA-PACÍFICA, 13., 2010, Taipei. Disponível em: <http://personal.its.ac.id/files/pub/3613-nurul_widiastuti-che-h-Fansuri_Et-al_fullpaper.pdf> Acesso em: 16 mar. 2017.

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** Porto Alegre, RS: UFRGS, 2004. Originalmente apresentada como tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 154 p., 2004.

IPCC, 2014: **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.** Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão.** São Paulo, SP: IPEN, 2013. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 148 p., 2013.

LI, B. DUAN, Y. LUEBKE, D. MORREALE, B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. Regional University Alliance, Morgantown, USA, **Applied Energy**, n. 102, p. 1439-1447, 2013

LIMA, Y. S.; GUIMARÃES, P. R. B.; CARVALHO, L. S.; FAGUNDES, R. C.; SILVA, A. G.; LISBOA, D. O. Estudo da capacidade de adsorção de CO₂ em zeólita 13x para a separação de gases industriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS - PDPETRO, 4., 2007, Campinas. **Artigos e Resumos.** Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0420-1.pdf> Acesso em: 22 fev. 2017.

MAINGANYE, D.; OJUMU, T. V.; PETRIK, L. Synthesis of zeolites Na-P1 from South Africa coal fly Ash: effect of impeller design and agitation. **Materials**, n. 6, p. 2074-2089, 2013.

MARTINS, C. R.; SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. Sulfetos: Por que nem todos são insolúveis. **Química Nova**, n. 33, n° 10, p. 2283-2286, 2010.

OLARIJE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. **Energy**, n. 35, p. 2610-2628, 2010.

RANGSRIWATANANON, K.; CHAISENA, A.; THONGKASAM, C. Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites. **Journal of porous material**, n. 15, p. 499-505, 2008.

RUFFORD, T. E.; SMART, S.; WATSON, G. C. Y.; GRAHAM, B. F.; BOXALL, J.; COSTA, J. C. D.; MAY, E. F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of petroleum science and engineering**, n. 94-95, p. 123-154, 2012.

SUBAGJO, S.; RAHAYU, E. S.; SAMADHI, T. W.; GUNAWAN, M. L. Synthesis of NaY zeolite using mixed calcined Kaolins. **Journal of Engineering and technological Sciences**, v. 47, n° 6, p. 633-639, 2015.

TANAKA, H.; FUJII, A. Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two step process. **Advanced powder technology**, v. 20, p. 473-479, 2009.

WIDIASTUTI, N.; MARTAK, F.; FANSURI, H.; RATNASARI, M. Adsorption of Cu(II) Ion on Zeolite A Synthesized from Coal Bottom Ash in Fixed Bed Column System. In: CONGRESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA CONFEDERAÇÃO DA ÁSIA-PACÍFICA, 14., 2012, Singapura. **Technical Papers.** Research Publishing. Disponível em: <http://personal.its.ac.id/files/pub/4744-H_Fansuri-771.pdf> Acesso em 23 fev. 2017.

WIDIASTUTI, N.; HIDAYAH, M. Z. N.; PRASEYTOKO, D.; FASURI, H. Synthesis of zeolite X-carbon from coal bottom ash for hydrogen storage material. **Advanced Materials Letters**, v. 5, n° 8, p. 453-458, 2014.

WILCOX, J. **Carbon Capture.** New York: Springer. 2012. 323 p.

ZEN, Barbara Potrich. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes.** Porto Alegre, RS: UFRGS, 2016. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 111 p., 2016.