

## OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SILÍCIO E ALUMÍNIO PARA ESCALA PILOTO COM RESÍDUOS DE TERMOELÉTRICA E AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO EXTRATO

MartaHAMMERSCHMITT<sup>1</sup>; MarçalPIRES<sup>2</sup>; ArthurBITENCOURT<sup>3</sup>; Thiago AQUINO<sup>4</sup>; Sabrina ESTEVAM<sup>5</sup>; Suzana FERRARINI<sup>6</sup>;

<sup>1</sup>PUCRS, marta.hammerschmitt@acad.pucrs.br; <sup>2</sup>PUCRS, mpieres@pucrs.br; <sup>3</sup>PUCRS, arthur.kunitz@acad.pucrs.br; <sup>4</sup>SATC, - thiago.aquino@satc.edu.br; <sup>5</sup>SATC, sabrina.estevam@satc.edu.br; <sup>6</sup>PUCRS, suzana.ferrarini@gmail.com;

### RESUMO

As cinzas produzidas pela queima do carvão fóssil são subprodutos do uso desse combustível que podem ser utilizadas em processos de síntese de zeólitas, sendo, portanto a matéria prima utilizada neste estudo. Esse trabalho contempla a caracterização do extrato contendo silício e alumínio, obtido em escala piloto, para síntese de zeólitas a partir das cinzas leves, provenientes de uma termoeletrica de Santa Catarina. Por se tratar de rejeitos, o processo é dividido em duas etapas, a de extração de silício e alumínio dos resíduos com solução alcalina e outra hidrotérmica do gel do aluminossilicato resultante para a síntese da zeólita de interesse. Para a extração foram utilizadas condições brandas (95°C) em maior escala (40 L), em reator de baixo custo, adaptado (revestido com teflon, com agitação mecânica e aquecimento interno). A segunda etapa foi realizada em escala de bancada (reator de teflon, 0,5 L), onde o aluminato de sódio comercial foi adicionado ao extrato rico em Silício, Alumínio e Sódio e a síntese ocorreu em sistema fechado a 95°C por 4 horas. Priorizando a economia atômica, efetuou-se um estudo preliminar, realizado em bancada, para determinar as melhores condições a serem aplicadas na realização da síntese em escala piloto. Em vista disto, os impactos gerados pelo consumo energético foram reduzidos, buscando enquadrar o processo nos princípios da Química Verde, com maior eficiência econômica e ambiental. A caracterização da cinza em diferentes estágios do processo e da estabilidade do extrato possibilitou o monitoramento do sistema. O uso desses extratos resultou na síntese de zeólita 4A de elevada pureza, comprovada pela composição química (FRX, FAAS) e mineralógica (DRX), e com a maior parte das partículas apresentando tamanho em escala micrométrica e uma morfologia cúbica, típicas desse tipo de material (MEV/FEG, EDS). As concentrações para Si, Al e Na no extrato variaram, o que sugere a possibilidade de estar ocorrendo reações de precipitação/solubilização entre os elementos presentes. Entretanto, indica ser promissora a produção da zeólita em maior escala.

**Palavras-chave:** Cinza leve, Extração Alcalina, Zeólita.

### ABSTRACT

*The ashes produced by the burning of the fossil coal are by products of the fuel, which can be used in zeolite synthesis, being, therefore, the raw material used in this study. This work contemplates the characterization of the silicon and aluminum extract, obtained in a pilot scale, from the synthesis using the fly ashes, from a thermoelectric plant in Santa Catarina. As we use tailings, the process is divided in two steps, the silicon and aluminum extraction of the residues with alkaline solution and the hydrothermal reaction of the resulting aluminosilicate gel for the synthesis of the zeolite of interest. For the extraction, were used soft conditions (95°C) in a larger scale (40 L), in an adapted low cost reactor (Teflon coated, with mechanical agitation and internal heating). The second stage was carried out on a bench scale (Teflon reactor, 0.5 L), where commercial sodium aluminate was added to the extract rich in Silicon, Aluminum and Sodium and the synthesis occurred in a closed system at 95°C for 4 hours. Prioritizing the atomic economy, a preliminary study was carried out on a bench to determine the best conditions to be applied in the synthesis of the pilot scale. Whereas the impacts generated by the energy consumption were reduced, seeking to frame the process in the principles of Green Chemistry, with greater economic and environmental efficiency. The characterization of the ash in different stages of the process and the stability of the extract allowed the monitoring of the system. The use of these extracts resulted in the synthesis of high purity 4A zeolite, proven by the chemical composition (FRX, FAAS) and mineralogical (XRD), and with most of the particles having micrometric scale size and a cubic morphology typical of this type of*

Material (MEV / FEG, EDS). The concentrations for Si, Al and Na in the extract varied, which suggests the possibility of precipitation / solubilization reactions occurring among the present elements. However, zeolite production on a larger scale is promising.

**Key-Words:** Coal Fly Ash, Alkaline extraction, Zeolite.

## 1 INTRODUÇÃO

A combustão do carvão fóssil para a produção de energia elétrica se dá em altas temperaturas (1.200 e 1.600 °C) gerando grande quantidade de cinzas leves e pesadas. Cinzas leves ou volantes são as cinzas de granulometria mais fina, arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e abatidas por precipitadores eletrostáticos (PE) ou filtros de mangas. Cinzas pesadas apresentam granulometrias mais grosseiras caem no fundo da fornalha em tanques de resfriamento sendo removidas mecanicamente ou hidraulicamente (SILVA *et al.*, 1999). As cinzas são resíduos cuja disposição inadequada em aterros pode levar a lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas que podem eventualmente ser mobilizados ao meio ambiente durante sua vida útil (FERRARINI *et al.*, 2015).

A parcela inorgânica do carvão se caracteriza por agregar em sua composição uma grande diversidade de óxidos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, entre outros. Cabe salientar que estes elementos serão em sua grande maioria constituintes das cinzas (BAGATINI *et al.*, 2007). Devido à semelhança entre a cinza de carvão com o material vulcânico que dá origem as zeólitas naturais, há diversos estudos envolvendo a síntese a partir desta matéria prima (FUNGARO *et al.*, 2004, PAPROCKI, 2009, CARDOSO *et al.*, 2011, ROCHA *et al.*, 2012, COSTA *et al.*, 2016).

A síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de uma variedade de fontes de sílica e alumina, por fusão e/ou tratamento hidrotérmico. Entretanto, a preparação do processo com materiais de alta pureza se torna caro, fazendo com que seja necessária a busca por matérias primas de baixo custo e com alta eficiência (ZHOU *et al.*, 2012). A pesquisa sobre as zeólitas sintéticas tem sido intensificada nos últimos anos devido as suas características específicas (grande área superficial, alta capacidade de troca iônica e estabilidade térmica) serem de grande aplicação na indústria (ERTEN *et al.*, 2008), como detergentes.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e micro porosos compostos por tetraedros do tipo TO<sub>4</sub> (T = Si, Al) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O). São usadas por sua capacidade de reter moléculas de determinado composto em suas cavidades conforme sua microestrutura. As zeólitas consistem na variação da relação Si/Al de sua composição. As zeólitas em questão, são as de baixo teor de Si e Al com uma relação variando de 1 a 1,5 e resultando nos tipos 4A e X (AUERBACH *et al.*, 2003).

Esse trabalho contempla a caracterização do produto da extração de silício e alumínio em escala piloto, para síntese e caracterização de zeólitas apartir de determinado tipo de resíduo de mineração do carvão, as cinzas leves, proveniente de uma termoelétrica de Santa Catarina.

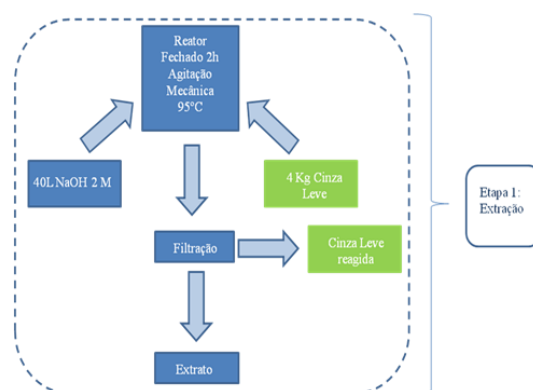
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

#### 2.1.1 Otimização de dispositivo de reator para aumento de escala

Realizou-se a otimização do reator para possibilitar maior produtividade na extração de licor rico em Silício e Alumínio, apartir de cinzas leves, e posteriores sínteses de zeólitas. As paredes internas metálicas do reator (60 L, aço inoxidável), da tampa e da hélice de agitação foram recobertas com PVDF (Teflon®) para evitar reação química da solução cáustica com o as paredes metálicas. Outras melhorias incluíram a automação do reator: montagem de um controlador de nível do líquido, para que a resistência elétrica do dispositivo apenas acione após estar coberta pelo líquido, evitando danificar o mesmo, como mostra a Figura 1; e instalação de termostato digital próprio para soluções cáusticas, com monitoramento e controle de temperatura dentro do tanque.

Figura 1- Vista de topo do reator aberto, utilizado em extração das cinzas leves.



Legenda de cores: azul: sólido; verde: líquido.

### 2.1.2 Materiais e Reagentes.

Para a preparação das extrações e análises foram utilizados os seguintes reagentes e materiais: cinzas leves de carvão pré-tratadas (secas em estufa por duas horas a 105°C) da Unidade 7 do Complexo Termoeletrico de Jorge Lacerda (CTJL, Capivari de Baixo-SC), NaOH (Química Moderna, 97%), Aluminato de sódio comercial, filtro de papel (Whatman) e água de torneira para o preparo das soluções.

A solução de aluminato comercial apresenta elevada alcalinidade (~7 M), o que influencia a concentração final de Na e OH na etapa de síntese.

### 2.1.3 Extração de Si e Al das cinzas volantes em escala piloto

A primeira etapa da síntese da zeólita 4A (extração), baseada em Cardoso et al., (2012) representado na Figura 2, com adaptação para escala piloto, foi realizada com a ativação das cinzas para extração de metais, principalmente silício. Uma solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> (40 L) foi misturada com 4 kg de cinzas previamente tratadas em um reator de metal com tampa revestidos com Teflon (60L), em sistema fechado para haver o mínimo de fuga por evaporação de líquido da reação, e colocada em agitação mecânica (hélice revestida com teflon para grandes volumes) a temperatura de 95°C em um teste inicial de 2 h. O uso da agitação mecânica tem grande influência na estabilidade da mistura dos reagentes, facilitando a homogeneidade da ativação das cinzas.

Figura 2 - Fluxograma de processo da 1ª etapa da síntese integrada 2 em escala piloto.

Após o término da ativação do material, aguardou-se até estar em temperatura ambiente, então foi realizada a separação das duas fases presentes no tratamento, sólida e líquida. O volume do extrato foi determinado e em seguida levado para armazenamento em refrigerador a uma temperatura de aproximadamente 5°C, para análises quantitativas posteriores de Si e Al por Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS – Varian AAS- 55). A cinza residual foi pesada e armazenada em embalagem apropriada e será estudada a possibilidade de transformação, após alguns tratamentos, em zeólita.

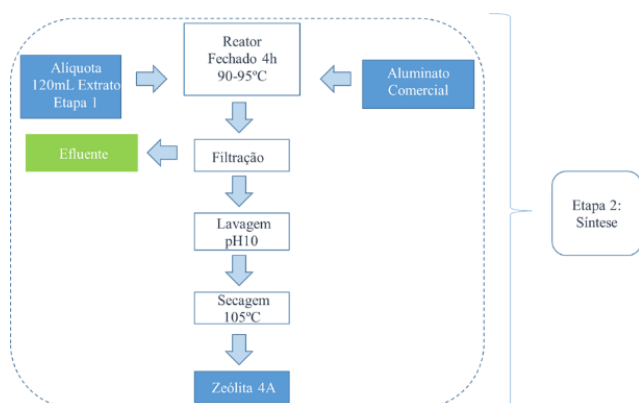
### 2.1.4 Determinação Si e Al por FAAS

Os teores de Si e Al foram determinados pelo método de Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS). As determinações destes elementos são importantes para o correto ajuste da razão Si/Al e a formação do aluminossilicato desejado.

### 2.1.5 Síntese em escala de bancada

A metodologia para a síntese foi escolhida a partir do passo a passo apresentado por Cardoso (2012), desenvolvido no mesmo laboratório que os presentes testes. A Figura 3 apresenta o esquema da síntese em escala de bancada, feita em reator de Teflon com capacidade para 0,5 L.

Figura 3 - Fluxograma de processo da 2ª etapa da síntese integrada 2.



Fonte: Do Autor adaptado de Cardoso (2012)

Em vistas de primar por uma economia atômica, optou-se por iniciar os testes em bancada. Os testes foram realizados no reator de teflon adicionando alíquota de 120 mL do extrato obtido em escala Piloto e a devida quantidade de Aluminato de Sódio a partir dos cálculos feitos. As condições das sínteses estão detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das sínteses realizadas em escala de bancada como estudos preliminares.

| Teste | Razão Si/Al | NaOH (mol/L) | t (h) | T (°C) |
|-------|-------------|--------------|-------|--------|
| 1     | 1,0         | 2,75         | 4     | 95     |
| 2     | 1,2         | 3,00         | 4     | 95     |

#### 2.1.6 Análise das matérias-primas, extratos e produtos.

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) complementarão as análises e estudos na avaliação da morfologia das matérias-primas, dos extratos e dos produtos, e na determinação semi-quantitativa da composição dos elementos. Outro teste utilizado para determinar os teores de umidade, contribuindo para a caracterização das matérias-primas, seguiu a metodologia adotada pela ASTM D3173-87.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ESTUDOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS E EXTRATO PILOTO

##### 3.1.1 Aluminato de Sódio Comercial

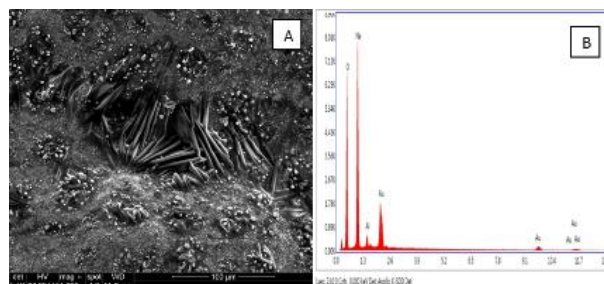
A solução comercial de Aluminato de sódio em hidróxido de sódio contém, de acordo com informações da ficha técnica do fabricante, 15% de NaOH e 14% de Al, possivelmente na forma de  $\text{NaAlO}_2$ . Devido a problemas verificados no acerto da razão Si/Al, importante para a realização do ajuste de alumínio no processo de zeolitização, investigou-se o teor disponível de Alumínio na solução por espectrometria de absorção atômica. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de determinação dos teores de sódio e alumínio, por absorção atômica, do reagente Aluminato de Sódio comercial

| Elemento  | 1ª análise 07/2016 | 2ª análise 08/2016 | 3ª análise 09/2016 |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Na (mg/L) | 145.400            | 159.900            | --                 |
| Al (mg/L) | 36.675             | 35.075             | 35.500             |

Os resultados indicaram pequena variação na concentração de Al ao longo dos três meses de monitoramento. O valor medido está abaixo do indicado no rótulo do produto, devido a eventual precipitação do aluminato, como pode ser visto na Figura 4. Esses resultados indicam a necessidade da verificação desse parâmetro antes de seu uso na etapa de zeolitização.

Figura 4 - Imagem MEV-FEG Aluminato de sódio comercial (1000 x); B) Gráfico de EDS



As concentrações de Al indicadas na Tabela 2, foram utilizadas para os cálculos de acerto da razão Si/Al. Conforme será apresentado a seguir, esse ajuste permitiu a síntese da zeólita desejada



(4A, Si/Al 1,0) o que corrobora com a qualidade das análises apresentadas.

### 3.1.2 Cinza leve da CTJL

As cinzas leves de carvão utilizadas como matéria-prima base para a formação do extrato piloto, foram previamente caracterizadas e os resultados estão mostrados na Tabela 3. Essas cinzas leves apresentaram boas características físicas e químicas evidenciando o potencial deste material para a síntese de zeólitas com alto grau de pureza.

O potencial de aplicação das cinzas de carvão é definido pela sua composição química. Ferrarini *et al.* 2015, também estudaram os compostos presentes na cinza, derivados da fração inorgânica do carvão precursor usado no CTJL. Esses resultados estão representados na Tabela 3. Em relação aos elementos majoritários, destaca-se a presença  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (26 %) e  $\text{SiO}_2$  (61 %) como predominantes, o que facilita a síntese de zeólitas, destacando-se também o baixo teor de componentes que podem comprometer a qualidade da zeólita, como é o caso dos óxidos de ferro, cálcio, manganês e enxofre. A análise mineralógica comprovou que este material apresentou alto teor de conteúdo amorfo (74 %) demonstrando que a sua utilização favorecerá a dissolução de Al e Si, como se pode observar na Tabela 3 (FERRARINI *et al.*, 2015).

Os dados confirmam suas características desejáveis para a síntese de zeólitas, como altos teores de Si e Al, concentrados em fases amorfas de fácil dissolução em meio alcalina. Caracterizações suplementares foram feitas, destacando-se a morfológica, por microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG, EDS), bem como a análise de umidade total.

Figura 5 - Imagem MEV-FEG Cinza de carvão Jorge Lacerda (5000 x); B) Gráfico de EDS.

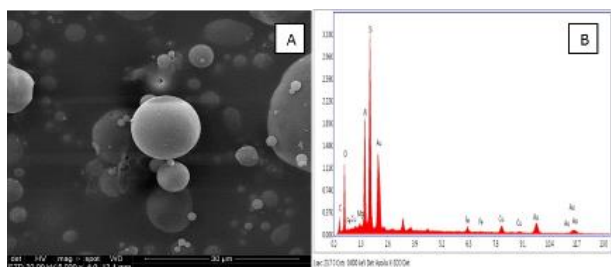


Tabela 3 – Caracterização das cinzas leves do Complexo Termoeletrico de Jorge Lacerda (CTJL).

| Óxido                                | Conc. (% m) | Parâmetro                         | Conc. (% m) |
|--------------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|
| $\text{SiO}_2$                       | 61,02       | Análise Mineralógica              |             |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 25,59       | Fase Amorfa                       | 74          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | 5,02        | Quartzo                           | 9           |
| $\text{K}_2\text{O}$                 | 2,92        | Hematita                          | 1           |
| $\text{CaO}$                         | 1,55        | Mulita                            | 16          |
| $\text{TiO}_2$                       | 1,11        |                                   |             |
| $\text{SO}_3$                        | 0,44        | $\Phi$ Partículas $\mu\text{m}$   | 68,69       |
| $\text{MgO}$                         | 0,79        | $\Phi$ poros A                    | 138,8       |
| $\text{P}_2\text{O}_5$               | 0,07        | Vol. poros $\text{cm}^3/\text{g}$ | 0,002       |
| $\text{MnO}$                         | 0,05        | Densidade $\text{g}/\text{cm}^3$  | 2,12        |
| LOI                                  | 0,88        | Área Sup. $\text{m}^2/\text{g}$   | 0,59        |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,38        |                                   |             |

A presença de cenosferas (Figura 5A) com baixo tamanho de partícula (diâmetro médio  $68,69\mu\text{m}$ ), confirmam a morfologia característica de cinzas volantes. A composição elementar (Figura 5B) indica Si e Al como majoritários, corroborando com os dados apresentados na Tabela 3. Os testes de umidade total (ASTM D3175-87) resultaram em teores muito baixos, entre 0,16 e 0,40 %. Por ser um material proveniente de combustão, e separado a seco, é de se esperar a baixa umidade total na amostra. A fina granulometria e o baixo teor de umidade também são características desejáveis na produção de zeólitas, sugerindo maior reatividade.

### 3.1.3 Estabilidade do extrato

Em função da mudança de escala as etapas de extração e sínteses não são realizadas de forma encadeada. Entre a extração de Si e Al a partir das cinzas e o uso do extrato para a síntese de zeólitas, pode ocorrer um intervalo de tempo relativamente longo. O volume de extrato gerado também é significativo ( $\sim 35$  L). Esses aspectos tornam importante verificar a estabilidade e homogeneidade do extrato durante o processo de estocagem. Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações de Si, Al e Na do extrato obtido em escala piloto, monitorado mensalmente.

Tabela 4: Monitoramento das concentrações de Si e Al no extrato em diferentes tempos de estocagem.

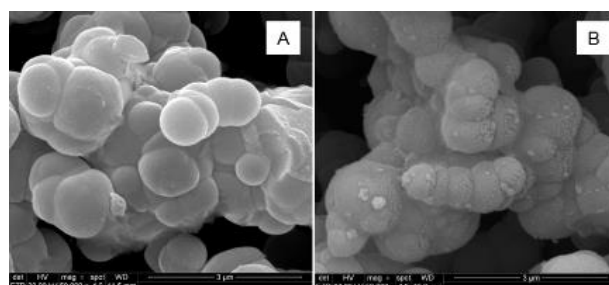
| Tempo<br>(meses) | Concentrações (mg L <sup>-1</sup> ) |     |        |
|------------------|-------------------------------------|-----|--------|
|                  | Si                                  | Al  | Na     |
| 0                | 11.900                              | 686 | n.a.   |
| 1                | 9.810                               | 337 | 51.150 |
| 2                | 7.035                               | 615 | n.a.   |
| 3                | 10.690                              | 351 | 45.500 |
| 4                | 11.730                              | 431 | 64.000 |
| 5                | 8.284                               | 494 | 32.650 |

Percebe-se que ao longo do período de seis meses as concentrações para Si, Al e Na no extrato variaram significativamente. Entretanto, não se verifica uma tendência de diminuição ao longo do tempo. Esses resultados sugerem a possibilidade de estar ocorrendo reações de precipitação/solubilização entre os elementos presentes. O meio alcalino e a presença simultânea de Si e Al, mesmo que numa razão Si/Al muito elevada, pode gerar zeólitas e outros aluminossilicatos. Tais sólidos parecem ser não estáveis, podendo se re-solubilizar ou modificar sua estrutura.

Esse comportamento foi observado diretamente pela inspeção visual do extrato, verificando-se a formação de sólidos que decantavam com o tempo de estocagem. Esses precipitados foram filtrados e sua morfologia avaliada por MEV-FEG, conforme mostra a Figura 7. As partículas não apresentam formas típicas das zeólitas normalmente obtidas. Na Figura 7B observa-se grãos mais bem formados, com uma melhor definição se comparados com a Figura 7A, indicando o tempo de envelhecimento do licor como um fator importante de alteração da morfologia do precipitado.

Esses resultados sugerem a reatividade dos extratos o que implica em uma instabilidade nas concentrações dos elementos de interesse. Tal comportamento sugere a necessidade da análise da concentração de Si, Al e Na, imediatamente antes do uso do extrato na síntese, afim de diminuir a incerteza dos cálculos das razões Si / Al / Na.

Figura 7- Imagens MEV-FEG precipitado do extrato piloto (20000 x), A) de 08/2016; e B) de 01/2017;

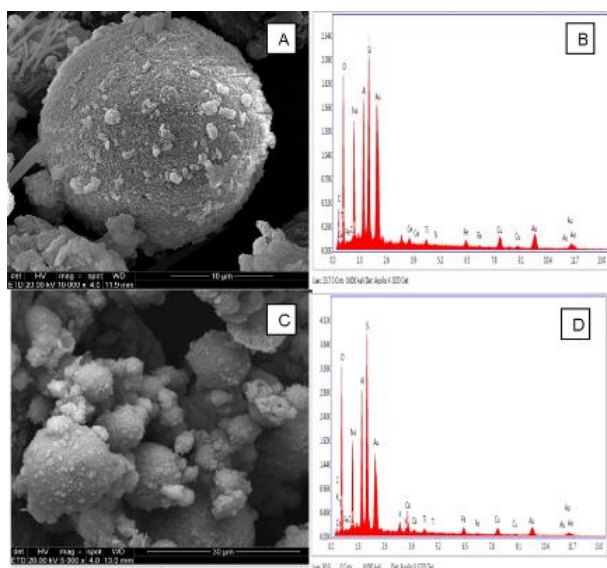


### 3.1.4 Cinza reagida na etapa de extração

O processo de extração em escala piloto (Figura 2) gera, além do extrato, um resíduo sólido chamado nesse estudo de cinza não reagida. No processo integrado de síntese, esse sólido é usado em uma segunda etapa de síntese gerando uma zeólita de menor pureza (CARDOSO *et al.*, 2015). Nesse trabalho, em função da massa elevada gerada (~5,50 kg), essa etapa não foi feita na sequência da extração. O sólido separado do extrato, foi guardado em bombonas plásticas até seu uso. Entretanto, a presença de elevada alcalinidade bem como Si e Al, sugeriam uma eventual reatividade da cinza não reagida. Em função disso esse material também foi monitorado ao longo de seis meses. Os resultados da caracterização morfológica (MEV-FEG) e composição elementar (EDS) da amostra avaliada após 1 e 6 meses de estocagem estão apresentados na Figura 6

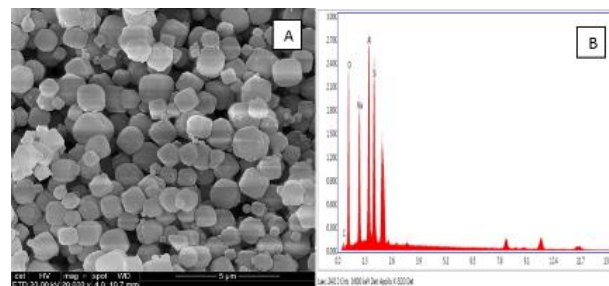
Observa-se a cinza parcialmente reagida com o NaOH e formação de partículas irregulares (Figura 6A) que recobrem a superfície das cenosferas. Como esperado, Si, Al e Na são os elementos majoritários presentes. Essa variação pode ser melhor visualizada quando se compara com a imagem da cinza (Figura 5) antes do processo de extração.

Figura 6 - A) Imagem MEV-FEG Cinza reagida (10000 x) em 08/2016; B) Gráfico de EDS; C) Imagem MEV-FEG Cinza reagida (5000 x) em 01/2017; D) Gráfico de EDS;



substituindo o Na, geraria uma zeólita análoga (3 A), com características semelhantes.

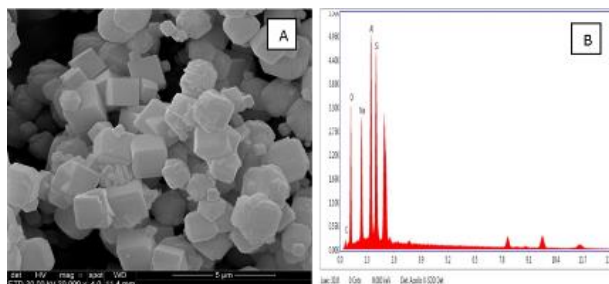
Figura 8 - A) Imagem MEV-FEG do produto de síntese do Teste 1 (20000 x); B) Espectro EDS da amostra.



O aumento da relação Si/Al (1,2) e da alcalinidade (3,0 M) foram testados (Teste 2), visando verificar o impacto dessas pequenas variações na qualidade da zeólita sintetizada. O intuito desse teste é avaliar a robustez do processo em escala piloto, frente a pequenas variações dos parâmetros operacionais. Esses resultados serão utilizados como guia para o ajuste dessas condições em testes de síntese em escala piloto, em andamento.

Na Figura 9A é mostrado o produto obtido no Teste 2, o qual apresenta morfologia típica da zeólita 4 A. A composição química semi-quantitativa obtida por EDS, também está dentro do esperado para esse tipo de zeólita. Entretanto, foram verificadas algumas partículas com forma característica da zeólita sodalita.

Figura 9: A) Imagem MEV-FEG do produto de síntese do Teste 2 (20000 x); B) Espectro EDS da amostra.



A análise morfológica (Figura 10) confirmou somente a presença da zeólita 4 A, sugerindo que a segunda fase zeolítica deve estar presente em níveis baixos. A análise de FRX (Tabela 5) indicou

Com o aumento do tempo de estocagem (6 meses) não foram observadas variações significativas na morfologia (Figura 6C) nem na composição (Figura 6D) do material. Esse comportamento sugere que não devem ocorrer variações significativas no material com o tempo. Esses resultados sugerem também que é possível utilizá-lo posteriormente à extração, sem prejuízo para a produção da zeólita de menor pureza.

### 3.2 SÍNTESE DE ZEÓLITA DE ELEVADA PUREZA

O extrato obtido em escala piloto (item 3.1.3) foi usado na síntese de zeólita 4 A, em escala de bancada utilizando uma solução de aluminato comercial. Em função da elevada alcalinidade dessa última, a concentração de NaOH no sistema de síntese, após ajuste da relação Si/Al 1,0; ficou em 2,75 M. Esse valor é superior ao normalmente utilizado (2,00 M) para essa síntese.

A análise morfológica e elementar do produto obtido nesse primeiro teste (Teste 1) indicou a formação da zeólita 4 A. A análise mineralógica confirmou a presença dessa zeólita como única fase na amostra, comprovando sua elevada pureza e cristalinidade. A análise de FRX comprovaram as relações Si / Al / Na esperadas para esse tipo de zeólita bem como os baixos níveis de contaminação com outros elementos. Somente K foi observado em concentração > 0,5 (K<sub>2</sub>O). Entretanto a presença desse elemento, nesses níveis, não é preocupante. Sua eventual presença na estrutura zeolítica,

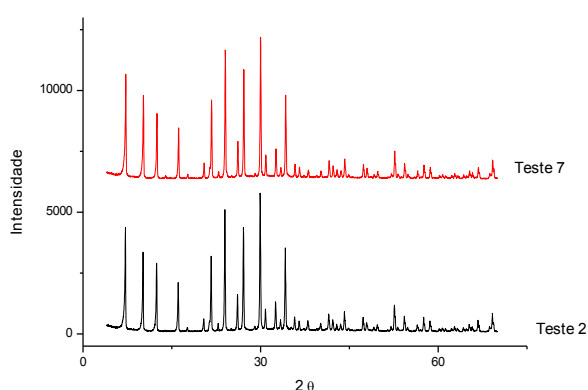
composição de Si e Al semelhante ao verificado no Teste 1, com teor menos elevado para sódio. Cabe ainda salientar o baixo nível de contaminação com outros elementos. Tais resultados corroboram com a boa qualidade da zeólita sintetizada nesse teste.

Tabela 5: Resultados de composição química (FRX) das zeólitas sintetizadas.

| Elemento                       | Teste 1 | Teste 2 |
|--------------------------------|---------|---------|
| Na <sub>2</sub> O              | 30,63   | 25,18   |
| MgO                            | 0,17    | 0,16    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30,06   | 32,04   |
| SiO <sub>2</sub>               | 38,32   | 40,93   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,03    | 0,04    |
| K <sub>2</sub> O               | 0,63    | 0,65    |
| CaO                            | 0,03    | 0,04    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,03    | 0,03    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,06    | 0,05    |
| MnO                            | 0,02    | 0,03    |
| Total                          | 100,00  | 99,16   |

A partir dos resultados obtidos, foi confirmada como melhor condição para formação de zeólita 4 A de elevada pureza, a relação Si/Al 1,0 e alcalinidade de 2,75 M.

Figura 10: Difratomogramas de Raios-X dos produtos obtidos nos testes 1 e 2 de síntese com extratos de cinzas volantes, obtidos em escala piloto.



#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que as matérias-primas usadas na síntese são adequadas para a obtenção de zeólita 4 A de elevada pureza. Entretanto, a composição da solução de aluminato

de sódio comercial deve ser avaliada previamente ao seu uso.

Tanto o extrato quanto a cinza não reagida, gerados na etapa de extração em escala piloto foram avaliados quanto a composição e sua estabilidade ao longo do tempo. O extrato apresenta instabilidade nos níveis dos elementos de interesse, sendo necessária a quantificação dos mesmos imediatamente antes do seu uso. Já a cinza não reagida não apresenta modificações morfológicas e de composição significativas, podendo ser utilizada

Os testes de zeolitização, adaptados as características do extrato e da solução de aluminato comercial, em escala de bancada geraram zeólitas 4A de elevada pureza. A robustez do processo proposto foi testada com pequenas variações na razão Si/Al e alcalinidade final. A presença de pequenas quantidades de sodalita, com a modificação desses parâmetros, confirma as melhores condições com razão Si/Al 1,0. Entretanto, alcalinidade mais elevada (2,75 M) não prejudica a formação e pureza do produto final.

#### Agradecimentos

A FAPESC pelo financiamento do Projeto. A CAPES E CNPq pela concessão de bolsas. Ao IDEA-PUCRS pela colaboração na otimização do reator.

#### 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.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 585 p.

CARDOSO, A. M.; Horn, M. B.; Ferret, L. S.; Azevedo, C. M. N.; Pires, M. **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, 2015. 287p.

CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. **Synthesis of zeolite NaP1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in waste**



**water treatment.** Fuel (Guildford), v.139, p.59 67, 2015.

COSTA, B M; FERRARINI, S. F.; PIRES, M. J. R.; NASCIMENTO, C. F. C.; AQUINO, T F ; ESTEVAM, S. T., Influence of pretreatment of Brazilian coal ash on the hydrothermal synthesis of zeolites **In: 18<sup>th</sup> International Zeolite Conference**, 2016, Rio de Janeiro.

FERRARINI, S. F.; PIRES, M.; INÁCIO, T. D.; AQUINO, T. F.; MELO, A. R.; MELO, C.R.; ESTEVAM, S. T.; MARCELLO, R. R. Caracterização das cinzas leves da Usina Termelétrica Jorge Lacerda – SC visando sua aplicação na síntese de zeólitas de elevada pureza. **Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil**. Porto Alegre, 2015.

FERRARINI, S. F.; CARDOSO, A. M.; Abruzzi, R.C.; PIRES, M. J. R., Leaching of metals, nonmetals and metalloids during integrated green synthesis of zeolites NaP1 and 4A obtained from coal fly ash **In: 18th International Zeolite Conference**, 2016, Rio de Janeiro. Proc. IZA, 2016. v.1.

FERRARINI, SUZANA FRIGHETTO; CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, Alexandre; PIRES, M. **Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent.** Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso). Vol. 27, No. 11, 2034-2045, 2016.

FRANUS, W.; MOTYKA, M. M. W.; WDOWIN, M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. **Environmental Science and Pollution Research**, Polônia, v. 1, n. 22, 2015. 10p.

EPA. **Agência de Proteção Ambiental**. Disponível em <<http://www.epa.gov/>>

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S-M.; CELEBRONI, A. P. **Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.** Química Nova, v. 27, n. 4, 2004.4 p.

ROCHA, C. A. F. *et al.* **Síntese de zeólitas a partir da cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica.** Cerâmica, Pará, v. 58, 2012.10 p.

ZHOU, C. *et al.* **Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan's natural halloysite.** Journal Porous Matter. China, v. 20, 2012.8 p.