



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS POTÁSSICAS DE CINZA DE CARVÃO

Maicon André Pires - [maicon.pires@outlook.com](mailto:maicon.pires@outlook.com)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Luci Kelin de Menezes Quines - [kelinquines@yahoo.com.br](mailto:kelinquines@yahoo.com.br)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Camila Gomes Flores - [camilaflores31@hotmail.com](mailto:camilaflores31@hotmail.com)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Helena Schneider - [helenasch@gmail.com](mailto:helenasch@gmail.com)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Nilson Romeu Marcilio - [nilson@eng.ufrgs.br](mailto:nilson@eng.ufrgs.br)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

**Resumo:** Cinzas provenientes da combustão de carvão são resíduos produzidos no processo de geração de energia em termoelétricas. Esses resíduos industriais podem ser aproveitados como matéria prima para síntese de zeólitas, as quais são materiais aluminossilicatos porosos com importantes aplicações como adsorventes. Neste trabalho, estudou-se a síntese e caracterização de zeólitos de cinzas de carvão. A síntese foi realizada pelo método hidrotermal usando uma solução alcalina de KOH e água do serviço de abastecimento público. Foram estudadas as variáveis temperatura (100 e 150 °C), concentração de solução alcalina (3 e 5 mol L<sup>-1</sup>) e tempo de reação (24 e 72 h). Os materiais foram caracterizados por fluorescência de raios-x (FRX), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca de catiônica (CTC). Foi possível identificar a formação da zeólita merlinoíta em todas as condições investigadas. No entanto, na condição de síntese com solução alcalina de KOH 5 M, com um tempo de reação de 72 h a 150 °C apenas material zeolítico foi obtido, zeólita merlinoíta, pois nesta condição todo o quartzo foi degradado. Os valores de CTC para os materiais sintetizados variaram entre 1,74 e 2,69 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>. A síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão mostrou potencial na produção de adsorvente, contribuindo para a diminuição do impacto ambiental das atividades de combustão de carvão.

**Palavras-chave:** Zeólitas potássicas, Cinza de carvão, Merlinoíta, Adsorção.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF POTASSIC ZEOLITES FROM COAL ASH

**Abstract:** Ashes from coal combustion are waste produced in the process of power generation in thermoelectric. These industrial wastes can be used as raw material for zeolite synthesis, which are porous aluminosilicate with important applications such as adsorbents. In this work, the synthesis and characterization of zeolites from coal ash were studied. The synthesis was performed by the hydrothermal method using an alkaline solution of KOH and water from public supply service. The variables temperature (100 and 150 °C), alkaline solution concentration (3 and 5 mol L<sup>-1</sup>) and reaction time (24 and 72 h) were studied. The materials were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and cation exchange capacity (CEC). It was possible to identify the formation of the merlinoite zeolite for all the investigated conditions. However, in condition of synthesis with alkaline solution of 5 M KOH with a reaction time of 72 h at 150 °C, only zeolitic material was obtained, zeolite merlinoite, because in this condition all quartz was degraded. The CEC values for the synthesized materials varied between 1.74 and 2.69 meq NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>. The zeolite synthesis from coal ash has shown potential in the production of adsorbent, contributing to reducing the environmental impact of coal combustion activities.

**Keywords:** Potassic zeolites, Coal ash, Merlinoite, adsorption.

### 1. INTRODUÇÃO

O carvão é o combustível fóssil mais abundante e amplamente distribuído em todo o mundo. Combustíveis de carvão são usados para a maior parte da produção de eletricidade em muitos países. Além disso, as crescentes necessidades de energia do mundo em desenvolvimento provavelmente garantirão que o carvão continue sendo um componente essencial da geração de energia, independentemente da política de mudança climática (BURNARD *et al.*, 2016; FUKASAWA *et al.*, 2018).

No processo de queima do carvão mineral nas usinas termelétricas tem-se a geração de milhões de toneladas de cinzas anualmente (FUNGARO & BRUNO, 2009). Os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os maiores geradores de cinzas derivadas da combustão de carvão fóssil no país, isto porque é nessa região que se concentram as maiores reservas de carvão mineral (FLORES *et al.*, 2017; VIANA *et al.*, 2015). De acordo com a Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica, CGTEE (2010), 1,0 kg de matéria-prima produz 1 kWh de energia e 0,5 kg de cinzas no caso do carvão da Mina do Candiota (Brasil, RS) (FLORES *et al.*, 2017).

Grande parte das cinzas, geradas na combustão do carvão em usinas termelétricas, são dispostas em lagoas de estabilização e aterros, o que acarreta em elevado impacto ambiental devido à contaminação das águas superficiais e subterrâneas e do solo pela lixiviação dos elementos tóxicos deste resíduo (LORGUILLOUX *et al.*, 2009). Em resposta à preocupação crescente com ambiente, o desenvolvimento de novas aplicações para esse resíduo torna-se necessário, visando minimizar os impactos negativos desse material quando descartado de maneira irregular no solo e na água (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012).

As cinzas de carvão mineral geradas em usinas termelétricas são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível a conversão em material zeolítico por tratamento hidrotérmico alcalino (QUEROL *et al.*, 1997; FERRET, 2004; MURAYAMA *et al.*, 2002; BRAGA & MORGAN, 2007). As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos,

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

constituídas por tetraedros de alumina e sílica ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio. A estrutura das zeólitas é formada por uma rede de canais interconectados que formam cavidades internas, chamadas de poros, capazes de reter íons, o que as confere elevada capacidade de troca iônica e adsorção (AUERBACH *et al.*, 2003). O estudo deste material desperta cada vez maior interesse devido à sua vasta possibilidade de aplicações como catalisadores para reação de transesterificação de glicerol (ALGOUFI & HAMEED, 2014), adsorvente de Hg de corrente gasosa (WDOWIN *et al.*, 2014), descontaminante de drenagem ácida de minas (CARDOSO *et al.*, 2015), adsorvente e trocador iônico de íons amônio e íons fosfato (JI *et al.*, 2015), adsorvente de corantes em soluções aquosas (ZEN, 2016; BAYAT *et al.*, 2018; CHENG *et al.*, 2018), suporte para liberação lenta de potássio no cultivo de plantas (FLORES *et al.*, 2017), suporte para liberação de metais com efeito antimicrobiano (PEREYRA *et al.*, 2014; BENALIUCHE *et al.*, 2015; FERREIRA *et al.*, 2016; CERRILLO *et al.*, 2017; TOSHEVA *et al.*, 2017).

Desta maneira, este trabalho visa contribuir com o meio ambiente através da possibilidade de redução do descarte de cinzas, a partir da obtenção de um produto com maior valor agregado e com elevada gama de aplicações, zeólitas. O objetivo do presente trabalho foi estudar as condições de síntese de zeólitas, a partir da cinza gerada durante a combustão do carvão, utilizando tratamento hidrotérmico alcalino com hidróxido de potássio comercial e água do serviço de abastecimento público, visando tornar o processo mais viável industrialmente. Para isso, a influência das variáveis do processo de síntese como concentração da solução alcalina, tempo e temperatura de síntese nas características física e química dos produtos sintetizados foi avaliada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Cinzas de carvão

Para a síntese de zeólitas foi utilizada cinza leve de carvão proveniente da Mina do Leão (Companhia Rio-grandense de Mineração - CRM, RS). As cinzas foram coletadas, em um único lote, diretamente do combustor piloto de leito fluidizado.

### 2.2. Síntese de zeólitas

Os ensaios de síntese de zeólitas foram realizados conforme o método de tratamento hidrotérmico alcalino clássico (QUEROL, 1997; FERRET, 2004). O qual se baseia na adição de um determinado volume de solução alcalina a uma massa de cinzas. Posteriormente, a suspensão de cinzas/solução alcalina (m/v) é submetida a aquecimento por um determinado tempo de reação.

A síntese de zeólitas, a partir das cinzas da combustão do carvão, foi realizada de acordo com o fluxograma da Figura 1.

Realização



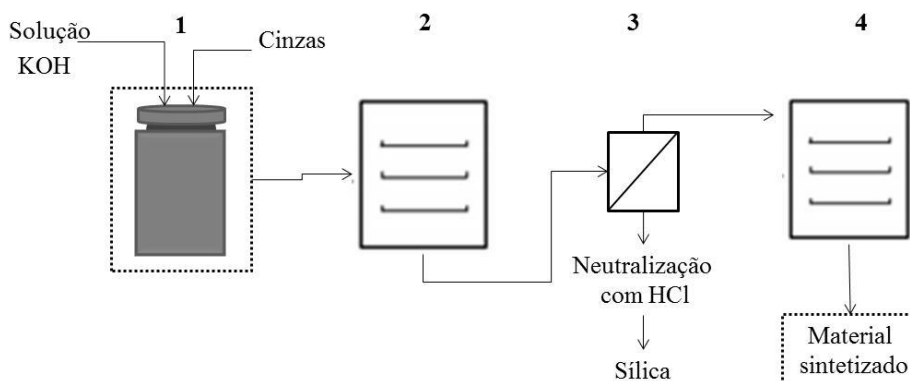
Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

Figura 1 - Etapas envolvidas no processo de síntese de zeólitas, a partir da cinza de carvão, com tratamento hidrotérmico alcalino.



**1** – Reator com a suspensão composta por cinzas e solução alcalina; **2** – Aquecimento em estufa (determinada Temperatura e tempo de reação); **3** – Filtração a vácuo para separação do material zeolítico (retentado) do permeado; **4** – Secagem do material zeolítico a 100 °C por 24 h.

Para estes ensaios utilizou-se como base hidróxido de potássio (KOH) classe industrial (pureza  $\geq 90\%$ ) da marca HR, água do abastecimento público de Porto Alegre, para o preparo da solução alcalina, e reatores cilíndricos de aço-inox, com cápsula interna de teflon com volume de 150 mL, como recipiente para as reações hidrotérmicas.

Inicialmente, adicionou-se ao reator 100 mL da solução aquosa de KOH (concentração molar indicada na Tabela 1), em seguida 50 g de cinzas foram dispersas nesta solução (relação cinzas/solução  $0,5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) (etapa 1 da Figura 1). Em seguida, o reator contendo a suspensão, composta pela solução alcalina e cinzas, foi disposto em estufa (marca DeLeo A4SED), a determinada temperatura por um período de tempo (condições apresentadas na Tabela 1), para que ocorresse a reação de síntese (etapa 2 da Figura 1).

Foram realizados 8 ensaios de síntese, com variação na concentração molar da solução de hidróxido de potássio, no tempo e na temperatura de reação, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições dos ensaios de síntese de zeólitas com variação da concentração molar da solução de KOH em água, do tempo e da temperatura de reação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentração de KOH (M)
1	100	24	3
2			5
3		72	3
4			5
5	150	24	3
6			5
7		72	3
8			5

Após o tempo de reação sob aquecimento, os reatores foram resfriados em água com gelo e a suspensão foi submetida à filtração sob vácuo (etapa 3 da Figura 3) em aparato composto por kitassato, funil de porcelana, filtro de papel qualitativo Qualy® (poro de 14  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 12,5 cm) e bomba a vácuo Prismatec.



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

Os sólidos retidos no filtro (material sintetizado) foram lavados com 200 mL de água e dispostos em estufa a 100 °C durante 24 h.

### 2.3. Caracterização da cinza de carvão e dos produtos de síntese

A análise química elementar da cinza de carvão e das zeólitas sintetizadas foram determinadas em um espectrômetro de raio X (Shimadzu, XRF-1800). As amostras em pó foram prensadas utilizando-se pastilhas metálicas com ácido bórico (relação massa de amostra/massa de ácido bórico de 1/3), a partir de análise semi-quantitativa.

A avaliação da morfologia da cinza de carvão e das zeólitas obtidas a partir do tratamento hidrotérmico alcalino, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, marca Carl Zeiss, modelo EV050, com ampliações de 500, 5000 e 30.000 x a 20 kV.

A identificação dos tipos de zeólitas formadas e das fases cristalinas presentes nas amostras de zeólitas e na cinza de carvão foram obtidas por Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro SIEMENS – BRUKER-AXS D5000 com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ . A radiação é  $K\alpha$  em tubo de Cobre nas condições de 40kV e 25mA. O programa DIFFRACPLUS foi utilizado para auxiliar na detecção das fases cristalinas.

A capacidade de troca catiônica da cinza e dos materiais zeolíticos sintetizados foram determinadas pelo método da simples troca, no qual os íons  $K^+$  da estrutura das zeólitas foram trocados por íons  $NH_4^+$  da solução de acetato de amônio em água Milli-Q. Inicialmente, pesou-se 0,5 g de massa sólida (zeólitas ou cinza), essa foi adicionada a 50 ml de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de íon amônio ( $NH_4^+$ ). A suspensão foi inserida em frascos de borossilicato, capacidade total de 250 ml, com tampa de rosca e submetida a agitação constante por rotação de  $28 \pm 2 \text{ rpm}$  durante 24 h em agitador de Wagner. Após esse período, as suspensões foram centrifugadas a 6000 rpm por 3 minutos, em centrífuga (Cientec CT-5000R). A suspensão foi filtrada e o sobrenadante analisado por cromatografia iônica (CI) para quantificação de íon amônio.

A capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas por unidade de massa de cinza, foi calculada de acordo com a Equação (1):

$$CTC = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m \cdot MM} \quad (1)$$

onde é a concentração inicial de íons  $NH_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final de íons  $NH_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de material sólido (g) e o  $MM$  é a massa molar do  $NH_4^+$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Composição química

De acordo com a Tabela 2, se pode observar que a cinza utilizada é composta por aproximadamente 81 % de óxidos de silício e alumínio, componentes precursores para a síntese zeolítica.

Os teores de  $K_2O$  aumentaram, quando se compara a amostra da cinza com os materiais sintetizados, devido à incorporação do componente potássio durante o processo hidrotérmico alcalino, o que indica a formação de zeólitas, devido ao aumento dos teores do cátion de compensação  $K^+$  da solução alcalina de KOH. Observa-se que se aumentando a temperatura de reação, de 100 °C para 150 °C, comparando-se os materiais sintetizados nas condições 1 e 5 e nas condições 2 e 6, mantendo-se o tempo e a concentração de KOH constantes, verificou-se um aumento no teor de  $K_2O$  de 13,95 para

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



20,09 % e de 17,96 para 19,62 %, respectivamente, na composição do material sintetizado. O que indica que a temperatura de reação influenciou na síntese de zeólitas a partir da cinza de carvão. O tempo de reação foi outro fator importante, pois nos experimentos com as mesmas condições de temperatura de reação e concentração da solução de KOH, quando se aumentou o tempo de 24 para 72 h ocorreu um aumento na incorporação de  $K_2O$  e, possivelmente um aumento na conversão zeolítica. O mesmo comportamento se verificou com o aumento da concentração molar da solução de KOH, de 3 para 5 mol  $L^{-1}$ .

A Tabela 2 apresenta a composição química determinada por fluorescência de raios-X (FRX) da cinza de carvão utilizada neste trabalho e dos materiais sintetizados.

Tabela 2 - Composição química das cinzas e dos materiais sintetizados por FRX.

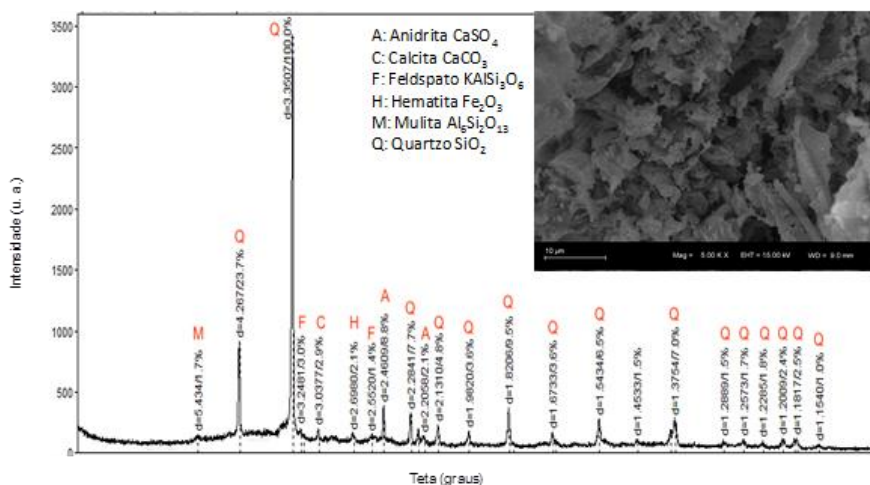
Composição (%)	Cinzas	Produtos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	60,77	43,43	42,25	43,67	41,64	40,67	40,80	46,17	45,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,04	15,81	15,92	16,18	15,45	14,34	14,82	16,51	15,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	2,98	2,62	2,80	2,86	2,75	2,44	2,55	2,93
CaO	2,22	1,20	1,06	1,36	1,41	1,13	1,07	1,17	1,36
K <sub>2</sub> O	1,84	13,95	17,96	16,72	19,42	20,09	19,62	16,49	21,22
TiO <sub>2</sub>	1,31	1,11	1,03	1,06	1,11	0,96	0,87	1,03	1,11
SO <sub>3</sub>	0,90	0,15	0,15	0,17	0,19	0,22	0,20	0,17	0,22
MgO	0,25	0,21	0,21	0,20	0,21	0,14	0,13	0,16	0,17
ZrO <sub>2</sub>	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,04	0,03	0,00	0,04	0,03	0,00	0,04	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,07	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
SrO	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
ZnO	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04
Rb <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03

Identificação das condições de síntese, Temperatura, tempo e concentração da solução de KOH: (1) 100 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol  $L^{-1}$ , (2) 100 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol  $L^{-1}$ , (3) 100 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol  $L^{-1}$ , (4) 100 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol  $L^{-1}$ , (5) 150 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol  $L^{-1}$ , (6) 150 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol  $L^{-1}$ , (7) 150 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol  $L^{-1}$  e (8) 150 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol  $L^{-1}$ .

### 3.2. Morfologia e composição mineralógica

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) e a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aproximação de 5000 X, da cinza do carvão utilizada no presente estudo.

Figura 2 – Difratoograma de raios-X (DRX) e imagem de MEV da cinza de carvão.



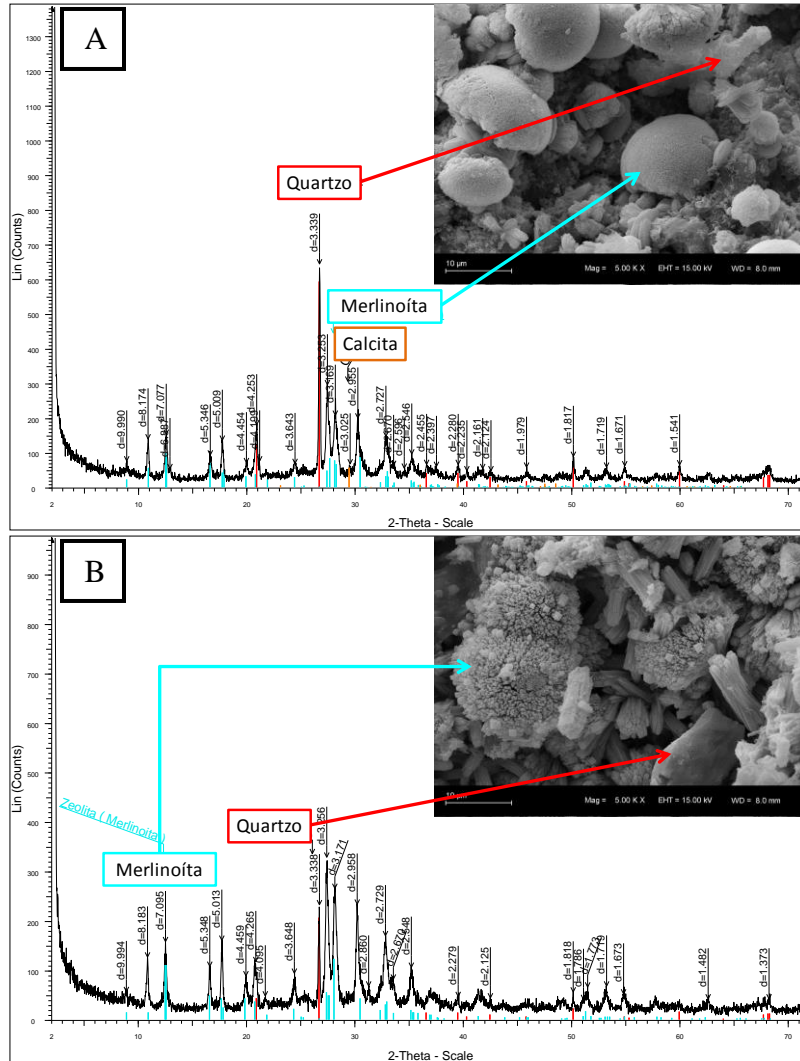
De acordo com o DRX da cinza, se pode observar o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) como forma cristalina principal da cinza utilizada no presente estudo. Também se observa na composição da cinza hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), ortoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), fases cristalinas geralmente encontradas em cinzas de carvão. A presença do composto mineral anidrita é resultado da dessulfuração interna utilizada na queima do carvão. Já a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é proveniente da sua inserção durante a queima do carvão, com a finalidade de diminuir as emissões de  $\text{SO}_x$  para o meio ambiente (FLORES *et al.*, 2017). A identificação de hematita confirma a quantidade de óxidos de ferro encontrada nas análises de FRX (3,15 %). A mulita é identificada em amostras de cinza de carvão que foram submetidas ao processo de combustão com temperaturas superiores a 900 °C.

De acordo com Flores *et al.*, (2017), a presença de aluminossilicatos amorfos favorece a formação de zeólitas por tratamento hidrotérmico, especialmente em temperaturas favoráveis à dissolução de quartzo e mulite (superiores a 100 °C).

Ao se analisar a micrografia da cinza observa-se um aglomerado de partículas compactadas de diferentes tamanhos e formas. Segundo Flores *et al.* (2017), as características do carvão do qual é originada a cinza e as condições de combustão deste carvão nas usinas termelétricas determinam a morfologia e características das partículas de cinzas formadas (ROHDE *et al.*, 2006). De acordo com Izidoro *et al.* (2012), as cinzas de carvão são compostas por partículas irregulares e de tamanhos variados e por resíduos de carvão não queimado. A irregularidade na forma e tamanho das partículas se deve aos diferentes estados físicos da sílica presente nas amostras.

A Figura 3 a seguir apresenta os difratogramas de raios-X e as imagens de MEV, com aproximação de 5000 X, dos materiais sintetizados, com marcação das fases cristalinas nos principais picos. Onde: linhas de coloração vermelha representam Quartz, linhas laranja representam Calcita, e linhas de cor azul representam merlinoíta.

Figura 3 - Difratogramas de raios-X e imagens de MEV dos produtos sintetizados a (A) 100 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, (B) 100 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>, (C) 100 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, (D) 100 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>, (E) 150 °C, por solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, (F) 150 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>, (G) 150 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup> e (H) 150 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>.





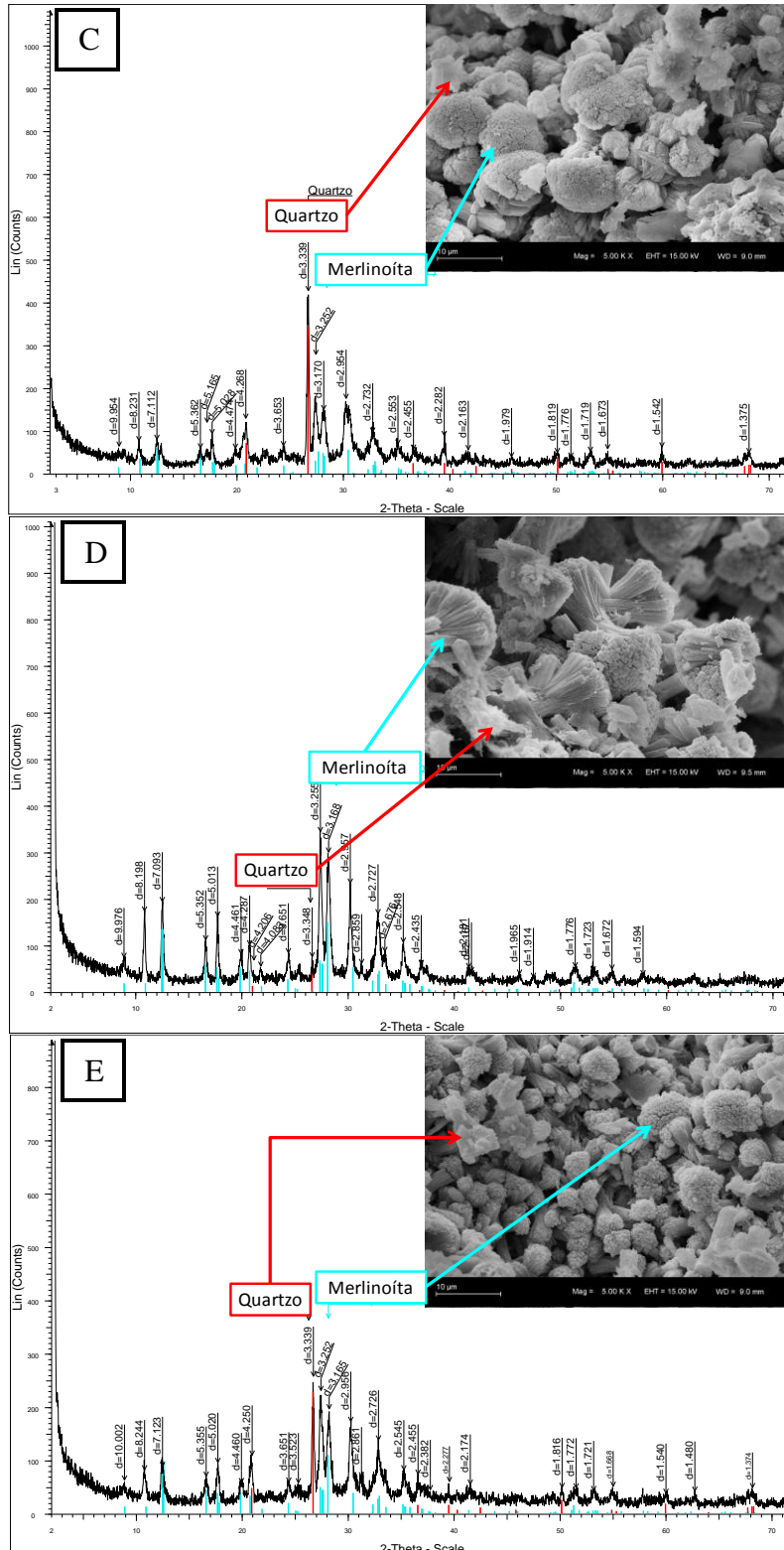


11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

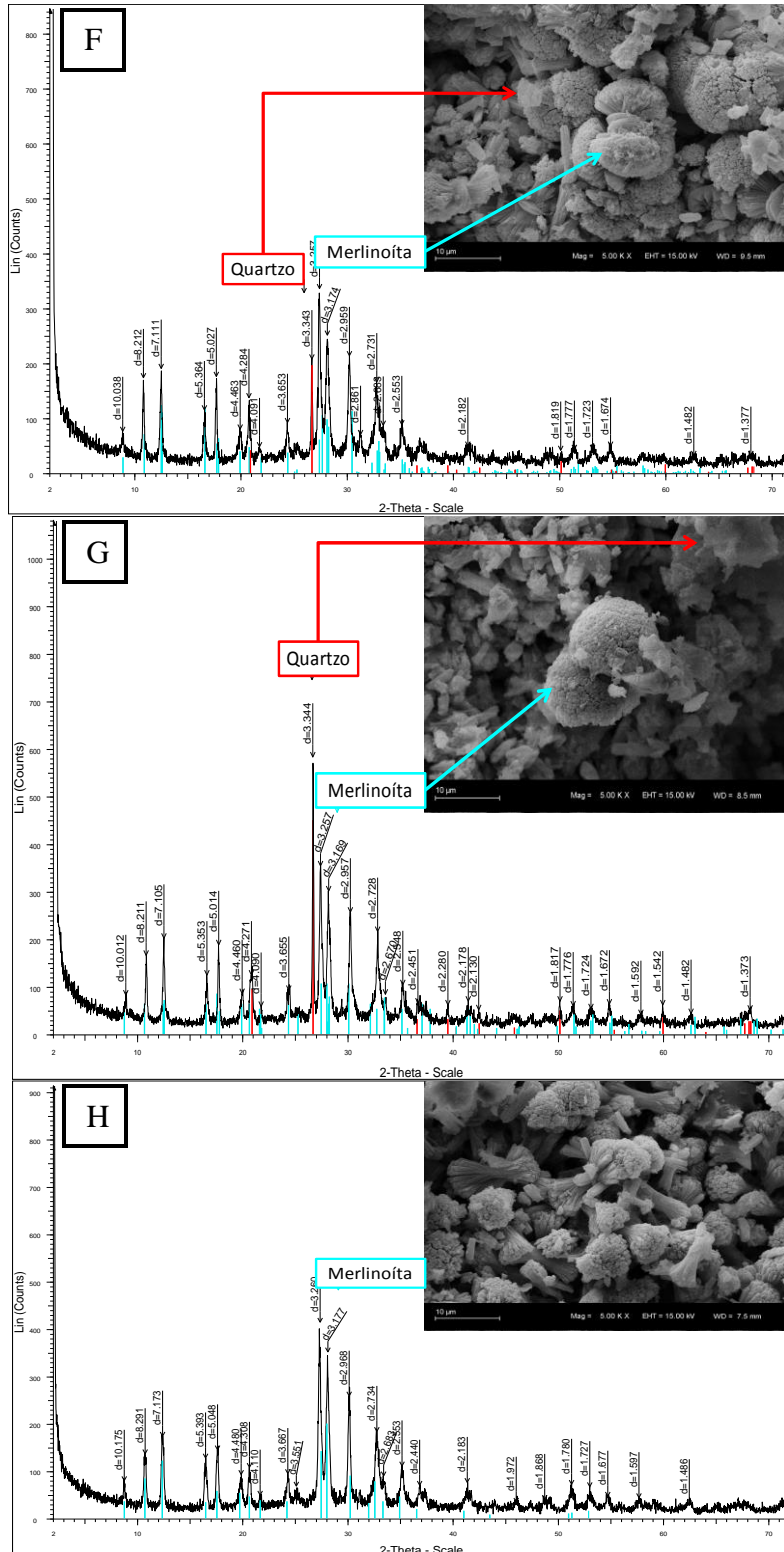


11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



Nas Figuras apresentadas acima são mostradas as imagens de MEV dos materiais sintetizados nesse estudo, nas quais se observa as estruturas características das fases cristalinas identificadas pelas análises de DRX.

Conforme se pode observar nos difratogramas apresentados na Figura 3, todos os produtos sintetizados, através do processo hidrotérmico alcalino com KOH nas diferentes condições de síntese estudadas, apresentaram a fase cristalina merlinoíta potássica com forma molecular genérica  $K_x[SixAlxO_{64}].23H_2O$  em sua composição. No entanto, com exceção do material sintetizado a 150 °C, por 72 h com solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup> (Figura 3 H), todos os outros apresentaram em sua composição quartzo como fase cristalina não degradada. Ainda, cabe salientar que a amostra sintetizada nos menores tempo e temperatura, testados neste trabalho, com solução de KOH de 3 mol L<sup>-1</sup> apresentou, além de quartzo a fase mineralógica calcita, o que indica que essas condições de síntese não foram suficientes para dissolver essas fases cristalinas da cinza.

Com esses resultados observa-se que as variáveis tempo, temperatura e concentração molar da solução de KOH influenciaram diretamente no processo de formação de zeólitas e na diminuição da presença de quartzo no material sintetizado. Na maior temperatura de reação, 150 °C, maior tempo, 72 h, maior concentração da solução de KOH obteve-se um material sintetizado de cinza de carvão composto por apenas um tipo de zeólita, a merlinoíta, e o quartzo foi completamente degradado, tendo-se, assim, uma maior conversão zeolítica.

De acordo com as imagens de MEV observa-se que a merlinoíta apresenta em sua forma um feixe radial de barras de seção transversal, às vezes fechados em esferas, estrutura caracterizada em trabalhos já reportados na literatura (FLORES, 2016; FERRET, 2004). Comparando-se a microscopia da cinza de carvão com as imagens obtidas para os materiais sintetizados, observa-se que houve mudança morfológica desse resíduo após a síntese hidrotérmica com KOH nas condições de síntese testadas.

### 3.3. Capacidade de troca catiônica

A Tabela 3 apresenta a capacidade de troca catiônica da cinza de carvão e das zeólitas sintetizadas.

Tabela 3 - Valores de capacidade de troca catiônica dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> apresentados pelas cinzas e pelos materiais sintetizados em cada condição de reação estudada.

Condição de síntese	CTC (meq de NH <sub>4</sub> g <sup>-1</sup> )
1	2,22
2	2,38
3	2,21
4	2,69
5	1,74
6	1,79
7	2,16
8	1,94
Cinzas	0,60

Identificação das condições de síntese, Temperatura, tempo e concentração da solução de KOH: (1) 100 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, (2) 100 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>, (3) 100 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, (4) 100 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>, (5)

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

150 °C, por 24 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup>, (6) 150 °C, por 24 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>, (7) 150 °C, por 72 h e solução de KOH 3 mol L<sup>-1</sup> e (8) 150 °C, por 72 h e solução de KOH 5 mol L<sup>-1</sup>.

Como mostra a Tabela 3, os valores de CTC dos materiais sintetizados ficaram em torno de 3 a 4 vezes maiores que o das cinzas, devido as zeólitas possuírem cátions de compensação trocáveis. O que justifica o tratamento hidrotérmico empregado na conversão deste resíduo em um material com maior capacidade de adsorção. A variação no valores de CTC dos materiais sintetizados ficaram entre 1,74 e 2,69 meq de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>.

Os valores encontrados de capacidade de troca catiônica neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura, por outros autores, na síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão (Izidoro *et al.*, 2012; Flores *et al.*, 2016). Izidoro *et al.* (2012) produziram zeólitas a partir de cinzas de carvão de diferentes usinas termoeletricas e encontrou valores de CTC entre 1,3 e 1,9 meqNH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>, utilizando água deionizada e NaOH. Flores *et al.* (2016) sintetizaram zeólitas com CTC de 1,23 a 2,81 meq de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>, através do método alcalino com KOH a partir das cinzas do carvão da Mina do Leão.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que as cinzas da termelétrica da Mina do Leão/RS podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólita, pelo tratamento hidrotérmico em meio alcalino utilizando KOH (padrão industrial) e água do serviço de abastecimento de Porto Alegre.

Pelas análises realizadas de fluorescência verificou-se que os componentes majoritários da cinza de carvão são os óxidos de silício e alumínio, o que justifica o seu uso como precursor das zeólitas, que basicamente são aluminossilicatos. Os resultados de FRX também mostram a diminuição dos teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a incorporação de cátions de compensação K<sup>+</sup> nos materiais obtidos nas diferentes condições de síntese.

Com os difratogramas de raios-X obtidos a partir da análise de determinação da composição mineralógica se pode observar que em todas as condições de síntese estudadas neste trabalho a zeólita merlinoíta foi formada. Sendo que na síntese realizada a 150 °C, tempo de reação de 72 h e solução alcalina 5 mol L<sup>-1</sup> foi possível a obtenção de um produto sintetizado formado por apenas uma fase zeolítica, a merlinoíta, sem a presença de quartzo, pois este foi totalmente degradado nessas condições, o que indica a influência das variáveis tempo de reação, temperatura de síntese e concentração da solução alcalina nos materiais sintetizados.

Com base dos resultados de capacidade de troca catiônica (CTC), verificou-se um aumento das CTC dos materiais sintetizados quando comparados às cinzas. Obtiveram-se zeólitas com CTC na faixa entre 1,74 e 2,69 meq de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g.

Vale destacar que neste trabalho foram sintetizados materiais zeolíticos a partir de cinzas de carvão, resíduo produzido em grande quantidade nas usinas termoeletricas, nas quais grande parte desse ainda não possui destino ambientalmente correto. Além, também, do uso de água do abastecimento público de Porto Alegre durante a síntese, o que pode facilitar e reduzir os custos do processo. Desta maneira, os materiais zeolíticos sintetizados neste estudo apresentam características físicas e químicas promissoras com potencial para serem utilizados como materiais adsorventes em várias aplicações, como tratamento de efluentes.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## 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.

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

BAYAT, M.; JAVANBAKHT, V.; ESMAILI, J. Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018.

BENALIOUCHE, F.; HIDOUS, N.; GUERZA, M.; ZOUAD, Y.; BOUCHEFFA, Y. Characterization and water adsorption properties of Ag and Zn-exchanged A zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p. 184–188, 2015.

BRAGA, A. C., MORGON, A. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.

CARDOSO, A. M.; PAPROCKI, A.; FERRET, L. S.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59–67, 2015.

CERRILO, J. L.; PALOMARES, A. E.; REY, F.; VALENCIA, S.; PALOU, L.; EREZ-GAGO, M. B. P. Ag-zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by *Penicillium digitatum*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 254, p. 69–76, 2017.

CHENG, Z. L.; LI, Y. X.; LIU, Z. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 585–592, 2018.

FERREIRA, L.; GUEDES, J. F.; AGUIAR, C. A.; FONSECA, A. M.; NEVES, I. C. Microbial growth inhibition caused by Zn/Ag-Y zeolite materials with different amounts of silver. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 142, p. 141-147, 2016.

FERRET, L. S. Zeólitos de cinzas de carvão: síntese e uso. **Tese de Doutorado**, PPGEM - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

FLORES, C. G.; SCHNEIDER, H.; MARCILIO, N. R.; FERRET, L.; OLIVEIRA, J. C. P. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, 2017.

FUKASAWA, T.; Horigome, A.; KARISMA, A. D.; Maeda, N.; Huang, A. N.; Fukui, K. Utilization of incineration fly ash from biomass power plants for zeolite synthesis from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment. **Advanced Powder Technology**, v. 29, p. 450-456, 2018.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de Zeólitos Sintetizadas a partir da Cinza de Carvão para a Remoção de Azul de Metileno em Água. **The Electronic Journal of Chemistry**, 2009.

IZIDORO, J. D. C. et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38-44, 2012. ISSN 0378-3820.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

LORGOUILLOUX, Y.; DODIN, M.; PAILLAUD, J. L. ; CAULLET, P.; MICHELIN, L.; JOSIEN, L.; ERSEN, O.; BATS, N. IM-16: A new microporous germanosilicate with a novel framework topology containing d4r and mtw composite building units. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 622–629, 2009.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, p. 1-17, 2002.

PEREYRA, A. M.; GONZALEZA, M. R.; ROSATO, V. G.; BASALDELLAA, E. I. A-type zeolite containing Ag<sup>+</sup>/Zn<sup>2+</sup> as inorganic antifungal for waterborne coating formulations. **Progress in Organic Coatings**, v. 29, p. 450-456, 2014.

QUEROL, X.; PLANA F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Zeolites from fly ash. **Fuel**, v. 76, p. 793, 1997.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SANTOS, S. C. A.; SOUZA, C. A. G.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Synthesis of zeolites from boiler fly ash: physical, chemical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

TOSHEVA, L.; BELKHAIRA, S.; GACKOWSKI, M.; MALICA, S.; AL-SHANTIA, N.; VERRAN, J. Rapid screening of the antimicrobial efficacy of Ag zeolites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 157, p. 254-260, 2017.

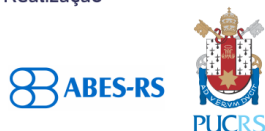
VIANA, M. B.; TAVARES, W. M.; LIMA, P. C. R. Sustentabilidade e as principais fontes de energia. Consultoria Legislativa, 2015. Disponível no endereço:  
[http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/21119/politicas\\_setoriais\\_ganen.pdf?sequence=1](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/21119/politicas_setoriais_ganen.pdf?sequence=1)

WDOWIN, M.; MACHERZYŃSKI, M.; PANEK, R.; GÓRECKI, J.; FRANUS, W. Investigation of the sorption of mercury vapour from exhaust gas by an Ag-X zeolite. **Clay Minerals**, v. 50, p. 31-40, 2015.

WEI, L.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; ZU, Z. Synthesis of highly selective zeolite topological molecular sieve for adsorption of benzene gas. **Solid State Sciences**, v. 16, p. 39-44, 2013.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e Aplicação como adsorventes**. Dissertação de mestrado, PPGQ – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2016.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375