



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Síntese de Zeólitas a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral da Mina de Candiota

Autor: Marcelo Bassani Rubleske

Orientador: Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Co-orientadora: Eng^a Thaís Schmitz

Porto Alegre, julho de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de deixar meus agradecimentos à minha mãe, Elenir, que apesar de todas as dificuldades que enfrentou, persistiu e lutou para me dar condições de estar concluindo minha graduação e também por sempre me incentivar a ser uma pessoa digna. Sem seu apoio e sua dedicação incondicionais, eu simplesmente não estaria aqui.

Agradeço à minha vó, Alice, por ter me apoiado tanto em tantos momentos ao longo de minha trajetória.

Agradeço à minha prima, Gabi, que é o meu referencial de irmã. Agradeço pelas risadas, pelos choros, por todos os momentos que passamos juntos ao longo de nossa infância e juventude.

Agradeço aos meus amigos, que tornaram essa difícil jornada infinitamente mais leve.

Agradeço ao Prof. Pedro Melo pelo apoio prestado ao longo desses meses e por me fazer acreditar que esse trabalho seria, sim, entregue.

Agradeço à mestranda Thaís Schmitz pelo incansável suporte na realização e na correção deste trabalho.

RESUMO

O carvão mineral é fundamental para a matriz energética de grande parte dos países do mundo. De seu processamento térmico para geração de energia elétrica são gerados diversos resíduos, dentre os quais as cinzas volantes correspondem ao maior volume. Este resíduo é produzido na ordem de milhões de toneladas ao ano em nosso Estado, de cujo total somente uma fração é reutilizada, além de que uma parcela circunstancial do montante é disposta incorretamente, podendo acarretar em problemas ambientais. Neste contexto se insere o presente trabalho, que visa processar as cinzas de carvão de acordo com o método hidrotérmico clássico, produzindo zeólitas, analisando a influência do tempo de síntese e da concentração da solução alcalina na síntese e, por fim, conferindo conseqüentemente uma finalidade mais nobre a este coproduto da geração de energia elétrica. Neste estudo, a síntese das zeólitas foi efetuada a 150 °C e razão solução/cinzas de 2 mL g⁻¹. Assim, as variáveis estudadas foram a concentração de solução alcalina (o álcali utilizado foi NaOH), avaliada em 3 e 5 mol L⁻¹; e o tempo de reação, mantido em 24, 48 ou 72 horas. Os materiais sintetizados e a cinza foram caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Área Superficial Específica (BET) e Volume de Poros (BJH). Constatou-se a viabilidade de realizar a síntese sob baixa razão solução/cinzas (2 mL g⁻¹), permitindo um consumo significativamente menor de água no processo. Neste estudo, foram identificadas as espécies zeolíticas analcita, zeólita P1, zeólita P, zeólita Phi e cancrinita. Por fim, dentre os parâmetros analisados no produto obtido, foram encontrados valores compatíveis com a literatura em termos de área superficial específica - apontando para a aplicabilidade prática do material.

Palavras-chave: carvão, cinzas volantes, zeólitas.

ABSTRACT

Coal is a material of fundamental relevance to the energetic mix of the majority of the countries of the world. Many residues are generated from its thermal processing for electricity generation, among which the fly ash corresponds to the largest volume. Millions of tons of this waste are per year produced in our state, even though only a fraction thereof is reutilized. Besides, a large part of this total ends up incorrectly disposed, which may lead to environmental issues. It is in this very context that this piece of work is presented, aiming to process the fly ash according to the classic hydrothermal method in order to produce zeolites, analyzing the influence of the reaction time and of the concentration of the alkaline solution and, finally, granting the byproduct a more noble finality. In this study, the zeolite synthesis was carried out by means of NaOH as alkali under 150 °C and solution-ash ratio of 2 mL g⁻¹. As such, the variables studied were the concentration of alkaline solution, assessed at 3 and 5 mol L⁻¹; and the reaction time, which was maintained at either 24, 48 or 72 hours. The results were subsequently analyzed by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Specific Surface Area (BET) and Volume of Pores (BJH). It was verified that it is viable to undertake the synthesis under a low solution-ash ratio (2 mL g⁻¹), thus allowing for a much lower water consumption. Also, it was shown that the synthesis via NaOH requires a significantly lower reaction time when compared to KOH. Finally, among the parameters analyzed on the product, values compatible to the literature were obtained regarding its specific surface area - pointing out to the practical applicability of the material.

Keywords: coal, fly ash, zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do processo de geração de energia a partir do carvão.	6
Figura 2 - Polos de geração de cinzas de carvão na região Sul do Brasil.	7
Figura 3 - A estrutura da célula unitária de uma zeólita.	10
Figura 4 - Reator cilíndrico utilizado para síntese.	14
Figura 5 - Fluxograma demonstrando a metodologia adotada.	16
Figura 6 - Micrografia da cinza volante utilizada como matéria-prima no estudo.	21
Figura 7 - Imagens MEV correspondentes ao material zeolítico obtido nos experimentos realizados. (ensaio 1 = 24 h, 3 mol L ⁻¹ ; 2 = 48 h, 3 mol L ⁻¹ ; 3 = 72 h, 3 mol L ⁻¹ ; 4 = 24 h, 5 mol L ⁻¹ ; 5 = 48 h, 5 mol L ⁻¹ ; 6 = 72 h, 5 mol L ⁻¹)	21
Figura 8 - Material esférico referente ao ensaio 1 (a) material amorfo detectado na amostra do ensaio 4 (b).	22
Figura 9 - Difratoograma referente ao ensaio 1.	29
Figura 10 - Difratoograma referente ao ensaio 2.	30
Figura 11 - Difratoograma referente ao ensaio 3.	30
Figura 12 - Difratoograma referente ao ensaio 4.	31
Figura 13 - Difratoograma referente ao ensaio 5.	31
Figura 14 - Difratoograma referente ao ensaio 6.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Panorama do consumo de carvão como fonte de energia pelos principais consumidores do globo, Brasil, e mundo.	4
Tabela 2 - As características do carvão gaúcho.	5
Tabela 3 - Ensaios de síntese de zeólitas realizados a 150 °C com variação na concentração de solução alcalina e no tempo de reação.	16
Tabela 4 - Fases cristalinas identificadas nas amostras sintetizadas por Difração de Raios-X. (P = zeólita P; A = analcita; M = mulita; H = hematita; P1 = zeólita P1; F = zeólita Phi; C = cancrinita)	18
Tabela 5 - Área superficial e volume de poros para as cinzas e o material sintetizado, de acordo com as condições de cada ensaio.	23

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa	1
1.2. Objetivos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Carvão Mineral e Cinzas	3
2.2. Zeólitas	8
2.2.1. Síntese de Zeólitas a partir de Cinzas de Carvão	11
2.2.1.1. Síntese Hidrotérmica Clássica	12
2.2.1.2. Síntese Hidrotérmica com Fusão Prévia	13
2.2.1.3. Síntese em Duas Etapas	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1. Materiais	14
3.2. Síntese de Zeólitas	15
3.3.1. Difractometria de Raios-X	17
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	17
3.3.3. Área Superficial	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. Composição Mineralógica	18
4.2. Morfologia	20
4.3. Área Superficial Específica e Distribuição de Tamanho de Poros	22
5. CONCLUSÕES	24
REFERÊNCIAS	26
ANEXO A	29

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

O carvão mineral é um dos recursos minerais mais abundantes do planeta - e também um dos mais democraticamente distribuídos, disponível em todos os continentes e em mais de setenta países. Este material possui especial relevância quando aplicado como matéria-prima para produção de energia elétrica, processo de combustão cuja tecnologia é largamente dominada a nível mundial.

Apesar de tal panorama e da decorrente relevância para a matriz energética da maior parte das nações do globo, a utilização do carvão para queima com posterior destinação à geração de eletricidade ainda apresenta diversos desafios. Tal técnica gera grande carga de resíduos, os quais, mesmo com o avanço do conhecimento humano acerca do assunto, ainda não são corretamente dispostos em sua totalidade - retornando às valas de mineração, por exemplo. Esta situação é agravada ao se considerar o contexto do carvão mineral gaúcho, que possui alto teor de cinza, material cujas taxas de reciclagem não chegam a um terço - pois as indústrias que o fazem não possuem capacidade para absorver mais deste material em sua produção.

Esta complexa conjuntura pode, por outro lado, representar uma oportunidade. Das cinzas volantes podem ser gerados produtos de maior valor agregado, conferindo um propósito mais distinto ao material. Exemplo disso são as zeólitas, que são minerais que podem ser obtidos através de processos relativamente simples e, não obstante, possuem nobres aplicações em engenharia, desde tratamento de resíduos - por troca iônica ou adsorção - a catálise.

Neste contexto se apresenta o presente trabalho, que visa, através da síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão utilizando o método hidrotérmico clássico, contribuir com a edificação do conhecimento em relação ao reaproveitamento desta matéria-prima com tamanho potencial. Ainda, contribuir para que este não seja mais considerado resíduo, mas coproduto do processo de geração de energia elétrica por meio da combustão do carvão, fundamental para a segurança energética do país.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral da Mina de Candiota provenientes da combustão do carvão para fins de geração de energia elétrica.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- estudar a síntese de zeólitas a partir do método hidrotérmico utilizando NaOH como álcali e água de abastecimento público;
- realizar a síntese com baixa razão solução/cinzas e comparando os resultados com a literatura;
- avaliar a influência da concentração de solução alcalina (NaOH) e do tempo de reação sobre os materiais sintetizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com vistas a prover uma visão ampla acerca dos materiais de estudo no presente trabalho, esta seção tratará de discorrer sobre os principais conceitos relativos aos mesmos, além de seus fundamentos e suas aplicações.

2.1. Carvão Mineral e Cinzas

O carvão mineral é uma rocha sedimentar combustível amplamente utilizada a nível mundial como fonte de energia. Sua vasta aplicação se deve à sua grande disponibilidade - as reservas mundiais são estimadas em mais de 1 trilhão de toneladas - e à sua larga distribuição por todos os continentes. Em 2013, esta matéria-prima correspondia a 39,3% da geração mundial de energia elétrica, sendo a produção de energia responsável por 60% da demanda global de carvão. Conseqüentemente, o carvão ocupava com larga vantagem o posto de principal recurso para produção de energia do mundo - em segundo lugar aparecia o gás natural, com 21,7% (WEC, 2016).

Por outro lado, já é observada redução no consumo de carvão em alguns dos principais mercados do mundo. Na China, responsável por 50,6% do consumo mundial de carvão em 2016, houve decréscimo ano-a-ano de 1,6%, notavelmente devido à desaceleração do seu crescimento econômico e às recorrentes preocupações ambientais que recaem sobre o país; nos Estados Unidos, terceiro maior consumidor de carvão do mundo, observou-se diminuição de 3,8% no mesmo período - devido às novas tecnologias aplicadas na produção de gás não-convencional (*shale gas*); mundialmente, a redução foi de 1,7% ao ano (BP, 2017). Entretanto, diante das abundantes reservas do mineral, da sua importância na matriz energética mundial e da intensa industrialização recente de países como a Índia - a qual está ocorrendo largamente à base de carvão -, a matéria-prima em discussão deve permanecer na linha de frente das fontes globais de energia por décadas. A Tabela 1 apresenta um panorama acerca do consumo mundial de carvão.

De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2016 da Empresa de Pesquisa Energética do Governo Federal, o panorama energético brasileiro é caracterizado por uma das maiores ofertas de energias renováveis do mundo (43,5% do total em 2016), primariamente em função da biomassa oriunda da cana-de-

açúcar (17,5%) e da energia hidráulica (12,6%). Dentre a oferta interna de energia de fontes não-renováveis, o carvão mineral aparece em terceiro lugar com 5,5%. Em 2016, as centrais termelétricas contribuíram com 28,4% da geração de energia elétrica do país, de cujo total o carvão foi matéria-prima em 11,0%.

Tabela 1 - Panorama do consumo de carvão como fonte de energia pelos principais consumidores do globo, Brasil, e mundo.

País	% consumo mundial (2016)	Variação do consumo 2015-16 (%)	% na matriz energética do país (2016)
China	50,6	-1,6	62,7
Índia	11,0	+3,6	54,8
EUA	9,6	-8,8	17,2
Brasil	0,4	-6,8	5,9
<i>Mundo</i>	<i>100,0</i>	<i>-1,7</i>	<i>28,5</i>

Fonte: BP, 2017.

As reservas provadas de carvão no Brasil somavam 6,6 bilhões de toneladas ao final de 2016, correspondendo a 0,6% do total mundial (BP, 2017). Elas se localizam da Região Sul do país, contribuindo o Rio Grande do Sul com 89% das mesmas; Santa Catarina, com 10%; e o Paraná, com 1% (CRM, 2013). Logicamente, a maior parte das usinas termelétricas movidas a carvão do Brasil localizam-se próximas à região produtora da matéria-prima. Entretanto, existem ainda centrais localizadas no Nordeste do país - as quais funcionam à base de insumos importados (ROHDE e MACHADO, 2016).

O carvão gaúcho possui características bastantes distintas em relação ao material de outras regiões do mundo, apresentando em geral elevado teor de cinzas (em torno de 50%) e baixo grau de carbonificação (*rank*), além de poder calorífico intermediário; a Tabela 2 apresenta a qualidade do carvão das principais minas gaúchas. Além destes fatores, que influenciam diretamente na natureza das cinzas geradas, também a forma como o processamento térmico é conduzido altera as características do subproduto.

Tabela 2 - As características do carvão gaúcho.

Característica	Jazida		
	Leão	Iruí	Candiota
Umidade Total (%)	13,0	15,0	16,0
Carbono Fixo (%), b.s.	30,2	29,3	26,1
Matéria Volátil (%), b.s.	24,2	22,7	21,2
Cinzas (%), b.s.	45,6	48,0	52,7
Enxofre Total (%)	2,0	1,8	1,3
Poder Calorífico Superior (cal g ⁻¹)	3.795	3.573	3.262

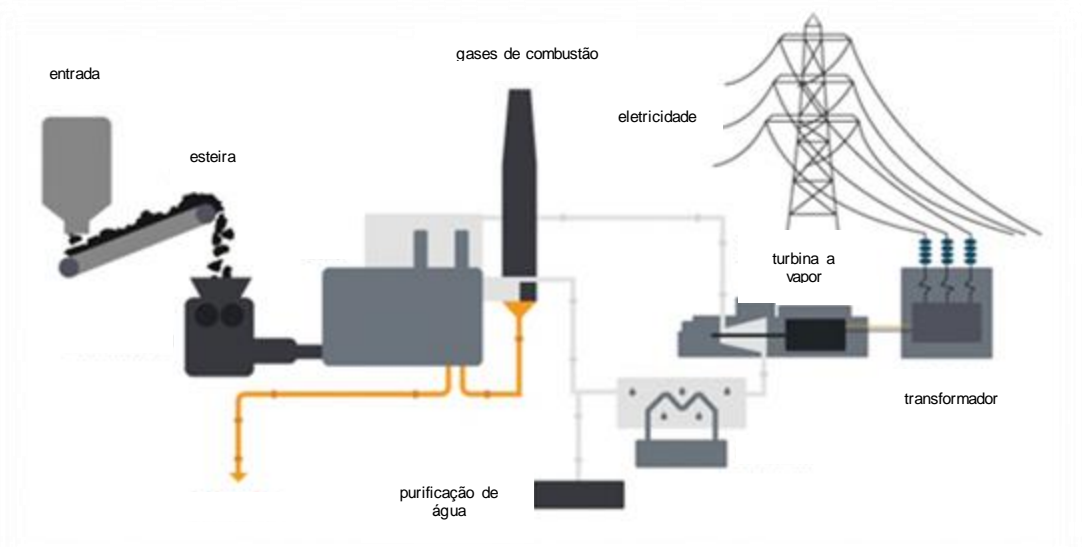
Fonte: Secretaria de Minas e Energia do Estado do Rio Grande do Sul, 2016.

O processamento do carvão mineral para geração de energia é iniciado, após a sua extração do solo, pela sua trituração para formar um pó fino - para fins de aumento da área superficial e eficiência da queima - e subsequente armazenamento em silos. O material é então transportado até a usina, onde ocorre sua combustão, cujo calor liberado é empregado para vaporizar água que circula por tubos localizados ao redor da fornalha. Por fim, energia do vapor é transformada em energia mecânica ao ser aplicada para movimentar a turbina de um gerador de energia elétrica (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008). A Figura 1 a seguir sintetiza o processo descrito.

Os principais resíduos oriundos da queima do carvão são as cinzas volantes (subproduto mais abundante), as cinzas de fundo e as escórias. As cinzas volantes constituem 80% das cinzas totais geradas e são partículas extremamente finas (diâmetro menor que 0,15 mm) que são arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas, sendo então retidas por sistemas de captação; as cinzas de fundo correspondem a 20% das cinzas geradas e são constituídas de partículas mais pesadas, de granulometria grosseira e compostas por 5 a 10% de carbono não-queimado, sendo encontradas ao fundo das fornalhas ao fim da queima do carvão; as escórias, por sua vez, são geradas na queima do carvão granulado em grelhas móveis, possuindo granulometria grosseira e blocos sinterizados, os quais apresentam teor de carbono não-queimado entre 10 e 20% (ROCHA JUNIOR *et al.*,

2012; ROHDE e MACHADO, 2016). A Figura 2 demonstra os principais polos geradores de cinzas no Sul do Brasil.

Figura 1 - Ilustração do processo de geração de energia a partir do carvão.



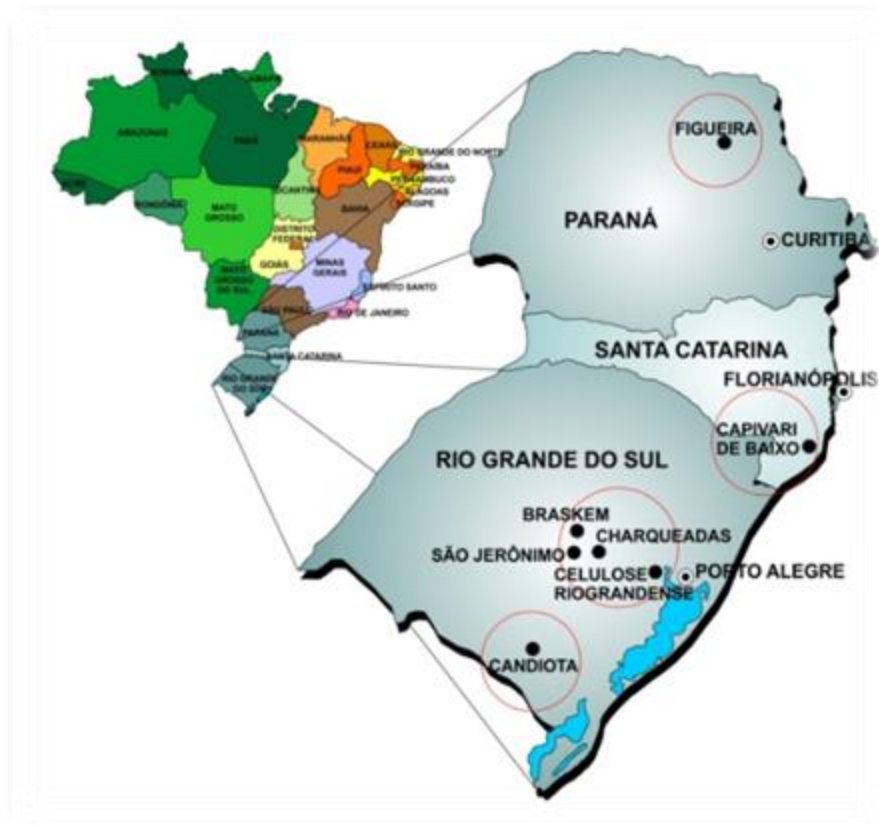
Fonte: Adaptado de World Coal Association.

A geração de cinzas volantes e de cinzas de fundo no Estado do Rio Grande do Sul está na ordem de 1,5 milhão e 700 mil toneladas/ano, já se excluindo a parcela (menos de 30%) de cinzas volantes destinada à produção de cimento para construção civil - atualmente, as cinzas de fundo são depositadas na mina, como descarte. Estima-se ainda, a partir da capacidade das novas plantas termelétricas e dos polos carboquímicos a serem instalados no Estado, que até o fim desta década a geração de cinzas residuais deve passar de 5 milhões de toneladas por ano (ROHDE e MACHADO, 2016).

Devido a fatores conjunturais como o esgotamento do potencial hidrelétrico do país no médio prazo e às extensas reservas de carvão em território nacional, das quais pode-se extrair o material a preços competitivos, o carvão deve continuar contribuindo estrategicamente para a matriz energética brasileira (TOLMASQUIM, 2016).

Existem mais de 200 aplicações já descobertas para as cinzas do carvão mineral, as quais por sua vez podem ser divididas em três categorias principais: construção civil, fabricação de artefatos e estabilização de resíduos sólidos tóxicos.

Figura 2 - Polos de geração de cinzas de carvão na região Sul do Brasil.



Fonte: Rohde e Machado, 2016.

A construção é o segmento que atualmente apresenta a maior empregabilidade para os subprodutos do carvão (SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA, 2016):

- aplicações em concreto e argamassas;
- fabricação do cimento Portland pozolânico;
- cinzas em processos de estabilização sob pressão;
- aterros estruturais;
- aterros sem funções estruturais como material de enchimento em obra;
- bases estabilizadas, solos modificados e estabilizados para rodovias, pistas e edificações;
- *filler* em misturas betuminosas.

A utilização das cinzas para a fabricação de artefatos para a construção civil apresenta o maior potencial de desenvolvimento de novas aplicações:

- artefatos de cinza-cal (sílico-calcários) autoclavados e curados ao meio ambiente;
- artefatos de cimento;
- artefatos cerâmicos de cinza e com incorporação de argila;
- artefatos sinterizados;
- agregados e concretos leves;
- *fíler* em plástico.

Dentro da categoria de estabilização de resíduos, as cinzas podem ser utilizadas para estabilização e solidificação de resíduos tóxicos de composição primariamente inorgânica através do uso de cinzas volantes, água e produtos aglomerantes como cal, cimento Portland e gipsita.

A nível de Brasil, a principal aplicação industrial das cinzas volantes reside na fabricação de cimento Portland. Entretanto, essa aplicação possui um limite, visto que a produção do resíduo se dá em maiores volumes do que a sua capacidade de utilização para este fim - situação que deve se agravar ao longo dos próximos anos, tendo-se em vista as previsões de aumento do consumo de carvão para fins de produção de energia (ROCHA JUNIOR, 2012; ROHDE e MACHADO, 2016). Como consequência, é de suma importância que sejam desenvolvidas maneiras de explorar o potencial do emprego das cinzas na produção de materiais de maior valor agregado além das finalidades supracitadas - as zeólitas são uma promissora alternativa (IYER e SCOTT, 2001).

Por fim, entende-se que, em função das dificuldades em se obter locais para a correta disposição dos resíduos e dos eventuais retornos econômicos resultantes da adoção de uma lógica de economia circular em relação às cinzas, é de primeira importância o contínuo investimento em pesquisa no âmbito de tecnologias limpas do processamento do carvão: de forma a utilizar-se do material em toda a sua potencialidade, porém com mitigação do impacto causado pelos resíduos gerados no processo.

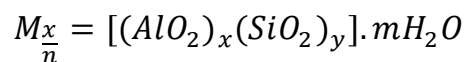
2.2. Zeólitas

As zeólitas são minerais cristalinos que podem ser naturais, obtidos diretamente por mineração, que possuem centenas de espécies, dentre os quais somente uma minoria encontra-se acessível para mineração. À parte das variedades

naturais, estes materiais podem também ser sintetizados em laboratório ou na indústria a partir de minerais argilosos, silicatos, reagentes químicos e subprodutos da queima do carvão (BANDURA *et al.*, 2016). As espécies sintéticas são as mais utilizadas comercialmente, devido à maior uniformidade química no produto final, facilitando-se por consequência a designação de aplicações para o mesmo (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Estes materiais têm como unidades básicas tetraedros cujos átomos centrais podem ser silício ou alumínio, sendo o oxigênio o outro elemento desta estrutura-base, ou seja, um oxigênio em cada tetraedro é compartilhado com outro tetraedro. Fosse todos os átomos centrais silício, a estrutura formaria sílica neutra, SiO₂. Entretanto, a presença do alumínio como substituinte de parte dos átomos de silício gera um desequilíbrio das cargas elétricas da cadeia, tornando-a negativa. Assim, é necessária a adição de um íon de compensação (Na⁺, K⁺, Ca⁺² ou outros) para cada alumínio; desta forma o equilíbrio da estrutura é restabelecido. Este íon permanece ligado à estrutura por força eletrostática (PETKOWICZ, 2009).

A Figura 3 apresenta uma ilustração da estrutura da célula unitária de uma zeólita. De acordo com Giannetto (1989), a fórmula estrutural genérica da célula unitária de uma zeólita corresponde ao seguinte:



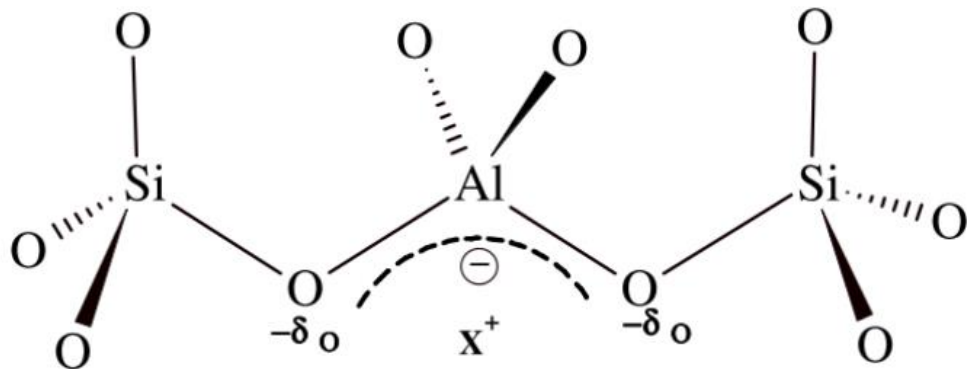
onde:

M = cátion de valência n

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

Figura 3 - A estrutura da célula unitária de uma zeólita.



Fonte: Petkowicz, 2009.

A estrutura das zeólitas confere a estes materiais incontáveis propriedades de alta importância em processos industriais e aplicações ambientais. Dentre suas características mais relevantes, constam (LUZ, 1994; QUEROL *et al.*, 2002):

- elevada área superficial;
- propriedades catalíticas;
- alto grau de hidratação;
- baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- propriedades de troca catiônica;
- canais uniformes nos cristais desidratados;
- condutividade elétrica.

A alta eficiência das zeólitas quando aplicadas como adsorventes está relacionada à sua grande área superficial, propriedade que se deve às cavidades de sua estrutura cristalina. Como exemplo, a mordenita e a clinoptilolita possuem, respectivamente, 400 e 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de superfície interna. Em aplicações de remoção de SO_2 de correntes gasosas, utilizando-se das zeólitas merlinoíta e perliálita sintetizadas a partir de cinzas de carvão, Pedrolo (2017) obteve adsorção de 49 mg g^{-1} ; comparativamente, o resultado para a adsorção realizada com carvão ativado neste trabalho foi de 29 mg g^{-1} . Também para adsorção de SO_2 , mas fazendo-se uso das zeólitas analcita e sodalita como adsorventes, Srinivasan e Grutzeck (1999) obtiveram quantidades adsorvidas entre 6 e 7 mg g^{-1} .

As propriedades catalíticas ocorrem em virtude das superfícies ativas das estruturas das zeólitas e ao sistema de passagens e vazios em suas cavidades. No contexto de catálise, alguns tipos de zeólitas sintéticas podem ser aplicadas na cadeia do processamento do petróleo, como em craqueamento, hidrocraqueamento e polimerização (LUZ, 1994).

Em razão de sua excelente capacidade de troca iônica, propriedade que é devida ao desequilíbrio de cargas existentes na estrutura - que é ocasionada pela ligação fraca entre o íon de compensação e o restante do sistema -, sua grande área superficial e sua estrutura porosa, as zeólitas têm sido utilizadas para remoção de metais pesados e espécies iônicas de efluentes industriais e drenagem ácida de águas e águas residuais de fontes domésticas e industriais (KOSHY e SINGH, 2016).

2.2.1. Síntese de Zeólitas a partir de Cinzas de Carvão

Zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, possibilidade inicialmente explorada pois esta matéria-prima, rica em sílica e alumina, possui composição similar à dos materiais precursores das zeólitas naturais e, além disso, é gerada em todo o globo (OJHA *et al.*, 2004; IZIDORO, 2013). Os principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão são os seguintes (FUNGARO e BRUNO, 2009): tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas; uso de sementes e direcionadores. Estes fatores são apresentados em maior detalhe abaixo (FLORES, 2016):

- tipo e composição das cinzas: a razão Si/Al apresenta influência direta sobre a zeólita que será formada, pois cada zeólita possui um valor característico para este parâmetro. Além disso, também é relevante para a síntese a forma como os elementos citados estão disponíveis nas cinzas, visto que se os mesmos ocorrem em sua forma amorfa, mais facilmente eles serão dissolvidos e disponibilizados para reação;
- tipo e concentração do meio reacional: o aumento do pH da mistura reacional tem forte influência sobre a taxa de cristalização, pois o íon OH^- é um poderoso agente mineralizador. Isto se deve à sua capacidade de solubilizar os reagentes e promover a eventual supersaturação da o que é fundamental para a formação das zeólitas. Adicionalmente, também o álcali usado, em

geral KOH ou NaOH, exerce influência sobre a síntese, tanto nas condições de tempo, temperatura e tipo de zeólita a ser formada;

- pressão e temperatura de reação: a partir de estudos de comparação entre ensaios realizados a temperatura e pressão atmosféricas com outros, conduzidos em sistemas fechados sob temperaturas entre 100 e 300 °C e pressurizados, concluiu-se que as zeólitas são formadas em menor tempo e em maior quantidade sob temperaturas mais elevadas;
- tempo de reação: o processo de zeolitização pode levar de horas a semanas, de acordo com as condições empregadas e produtos desejados;
- sementes e direcionadores: quando se visa a direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita, é possível empregar no sistema reacional uma pequena quantidade da zeólita de interesse (semente), buscando-se favorecer a cristalização desta espécie. Não obstante, é comum o uso de direcionadores, que são substâncias orgânicas (como álcoois, cetonas, aminas etc) e sais minerais que favorecem a formação de zeólitas específicas.

A síntese de zeólitas a partir das cinzas de carvão consiste na adição, sob temperaturas entre 75 e 200 °C, de um álcali às cinzas. De acordo com Querol *et al.* (2002), as metodologias existentes para a produção de zeólitas a partir de cinza de carvão baseiam-se no tratamento destas com solução alcalina visando à sua dissolução e posterior precipitação como zeólitas. As mesmas são descritas a seguir.

2.2.1.1. Síntese Hidrotérmica Clássica

Esta técnica consiste na adição de solução alcalina às cinzas em determinadas proporções, juntamente de aquecimento a temperaturas e tempos de ensaio pré-estabelecidos. De acordo com Pedrolo (2017), os valores para temperatura, concentração de solução de agente cáustico e tempo usualmente empregados na síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico clássico variam, respectivamente, entre 75 e 200 °C, 1 e 5 mol L⁻¹, e 3 e 72 h.

De acordo com Murayama *et al.* (2002), o mecanismo da reação hidrotérmica envolve os seguintes estágios:

- dissolução: etapa inicial que ocorre entre 20 e 120 °C. A taxa de dissolução é notavelmente dependente da concentração de OH⁻ na

solução alcalina, sendo possível aumentá-la drasticamente através de um leve acréscimo na concentração deste íon;

- condensação ou gelatinização: neste momento, a concentração de íons de silício e alumínio diminui em função da formação e deposição de gel de aluminossilicato sobre as partículas de cinza;
- cristalização: por fim, o gel começa a se transformar em cristais de zeólita, o que ocorre já antes que a temperatura atinja 120 °C. O principal determinante da taxa de cristalização reside na quantidade do eventual íon de compensação em solução.

2.2.1.2. Síntese Hidrotérmica com Fusão Prévia

Nesta variação do método hidrotérmico clássico há dois estágios (SHIGEMOTO *et al.*, 1993; FERRET, 2004; IZIDORO, 2013). Inicialmente, ocorre a etapa de fusão, cujo objetivo é a conversão com álcali das fases cristalinas de silício e alumínio em silicatos e aluminatos solúveis e altamente reativos, em que as cinzas são misturadas ao álcali, fundidas sob altas temperaturas e então resfriadas; após, verifica-se a dissolução em água dos silicatos e aluminatos resultantes e prosseguimento para o tratamento hidrotérmico convencional.

2.2.1.3. Síntese em Duas Etapas

Nesta técnica de síntese, primeiramente realiza-se a extração do silício das cinzas de carvão através de agitação com solução alcalina. Posteriormente, é conduzida a reação hidrotérmica com uso de alumínio de fonte externa (QUEROL *et al.*, 2002; IZIDORO, 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente seção possui por objetivo descrever os materiais utilizados para a elaboração do trabalho, assim como apresentar a metodologia empregada.

3.1. Materiais

Como matéria-prima para o desenvolvimento desta monografia fez-se uso de cinzas volantes coletadas como resíduo da reação de combustão de carvão proveniente da Mina de Candiota, no Rio Grande do Sul. O processo térmico de geração das cinzas ocorreu na Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), localizada a 15 km da mina em questão. O material foi obtido em somente uma coleta, diretamente do reator de combustão de leito pulverizado da Unidade B da UTPM (operação a 1400 °C).

A síntese das zeólitas a partir das cinzas ocorreu em reatores cilíndricos de aço-inox equipados com cápsula interna de teflon com capacidade para 150 mL. A solução alcalina utilizada era composta de NaOH de grau analítico e água de abastecimento público. A Figura 4 apresenta um dos reatores cilíndricos utilizados.

Figura 4 - Reator cilíndrico utilizado para síntese.



A escolha em utilizar hidróxido de sódio como álcali neste trabalho deu-se para efeito de comparação com os resultados obtidos por Pedrolo (2017), que empregou hidróxido de potássio para sintetizar zeólitas a partir da mesma cinza de carvão. O hidróxido de sódio é um produto de custo menos elevado e que proporciona cristalização de zeólitas mais rápida (FERRET, 2004) em relação ao KOH, motivo que justificaria uma maior atratividade na síntese de zeólitas a partir de NaOH em escala industrial, caso confirmados os resultados do presente trabalho. Entretanto, apesar do custo mais elevado do KOH, com a utilização do mesmo obtém-se zeólitas potássicas, as quais podem ser utilizadas como fertilizantes de lenta liberação de potássio.

3.2. Síntese de Zeólitas

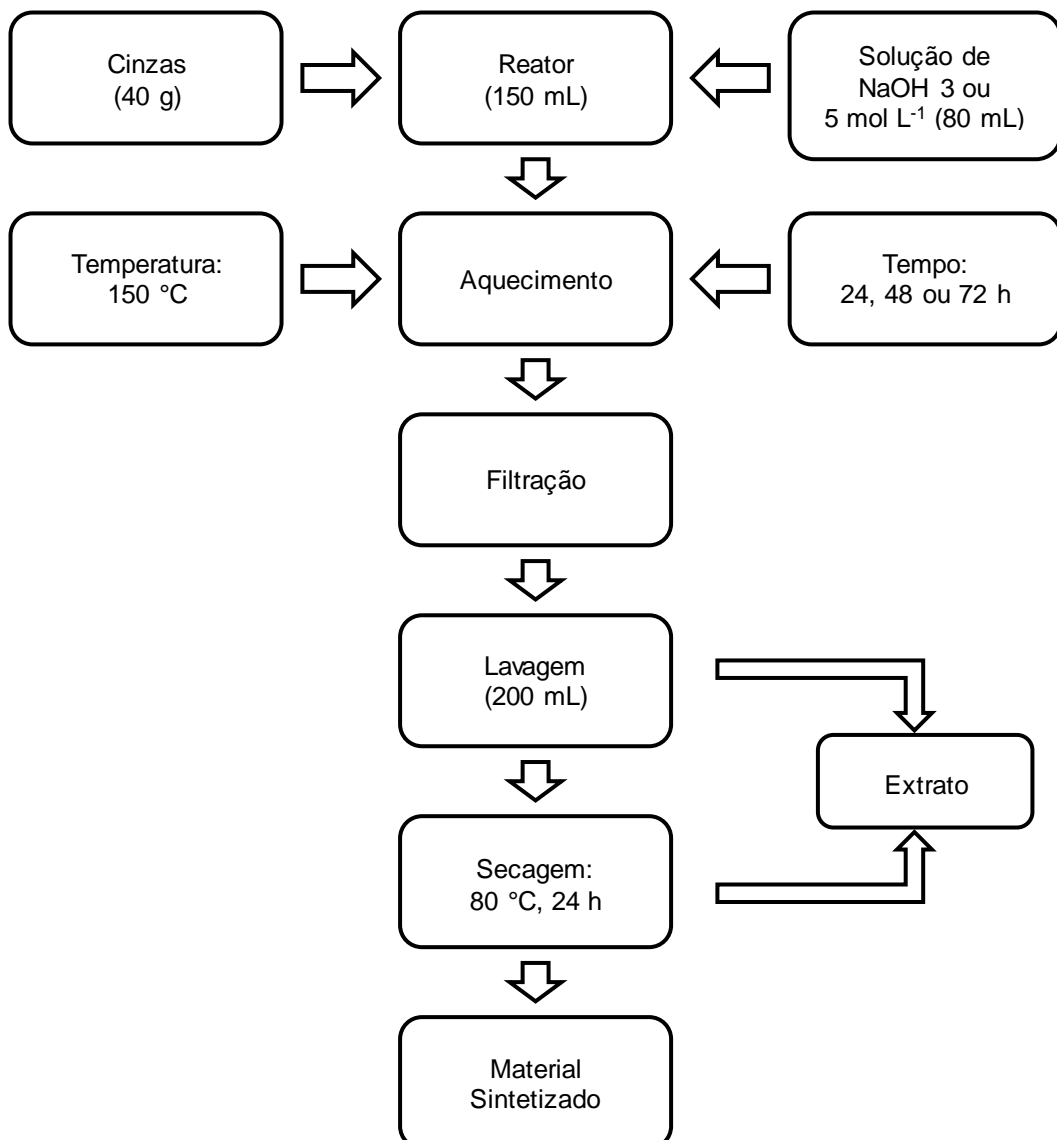
A síntese das zeólitas foi realizada de acordo com o método hidrotérmico clássico (FERRET, 2004; QUEROL et al., 1997). Os seis experimentos realizados ocorreram variando-se concentração da solução alcalina e tempo de reação - a temperatura do sistema foi mantida igual para todos os testes. A tabela 3 a seguir demonstra uma esquematização das diferentes condições desenvolvidas. O tempo de cada ensaio foi determinado para fins de comparação com os resultados de Pedrolo (2017); a temperatura escolhida foi baseada no trabalho de Querol (1995); as concentrações de solução alcalina foram determinadas com base em trabalhos similares na literatura.

A razão entre o volume de solução alcalina e a massa de cinzas utilizada foi de 2 mL g⁻¹, correspondendo assim a 80 mL de solução e 40 g de cinzas por ensaio. Inicialmente misturou-se, nos reatores cilíndricos, a solução alcalina (em concentrações de 3 ou 5 mol L⁻¹) e as cinzas, nas proporções descritas acima. Então a mistura reacional foi aquecida a 150 °C em estufa durante determinado tempo (24, 48 ou 72 horas). O material resultante foi subsequentemente filtrado a vácuo com kitassato e papel-filtro Qualy (diâmetro de 21 cm; porosidade de 14 µm) e lavado com 200 mL de água. O retido - que é o material de interesse - foi então deixado em estufa a 80 °C para secar por 24 h; o filtrado foi descartado. Por fim, com vistas a deixar o sólido obtido em condições de passar pelas análises de caracterização, o material foi triturado. As condições de cada teste podem ser observadas em detalhe na Tabela 3; um fluxograma do procedimento adotado está disponível na Figura 5.

Tabela 3 - Ensaio de síntese de zeólitas realizados a 150 °C com variação na concentração de solução alcalina e no tempo de reação.

Ensaio	Concentração de solução alcalina (mol L ⁻¹)	Tempo (h)
1	3	24
2		48
3		72
4	5	24
5		48
6		72

Figura 5 - Fluxograma demonstrando a metodologia adotada.



3.3. Caracterização das Cinzas e dos Materiais Sintetizados

A fim de obter informações acerca da natureza do material obtido ao final do procedimento e da cinza de carvão utilizada, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Área Superficial, que ocorreram em laboratórios da UFRGS.

3.3.1. Difratomia de Raios-X

A composição mineralógica do material sintetizado foi determinada no Laboratório de Difratomia de Raios-X (LDRX) do Instituto de Geociências da UFRGS. Para tal, foi utilizado um difratômetro Siemens (Bruker AXS) D-5000 equipado com tubo ânodo fixo de Cu K α a 40 kV e 40 mA no feixe primário. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 3 a 75° (2 θ). Por fim, as amostras foram identificadas utilizando-se o banco de dados de padrões de difração ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de morfologia dos materiais sintetizados e das cinzas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Para tal, as amostras foram analisadas fazendo-se uso de microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo EV050, a 20 kV.

3.3.3. Área Superficial

Para análises relacionadas à área superficial, foi utilizado o equipamento de modelo NOVA 4200e da marca Quantachrome da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Foram realizadas análises de BET para determinação da área superficial, e BJH para volume de poros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção tem por finalidade apresentar os resultados obtidos nos experimentos realizados, assim como analisá-los e discuti-los com base na literatura.

4.1. Composição Mineralógica

De acordo com Zen (2016) e Pedrolo (2017), que utilizaram em seus respectivos trabalhos amostras de cinza de carvão correspondente a resíduo do mesmo processo - e de mesma origem - que aquela empregada como matéria-prima na presente monografia, as fases cristalinas identificadas neste material correspondem a quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

Estão disponíveis na Tabela 4 as fases cristalinas identificadas no material sintetizado pela análise de DRX. Os difratogramas podem ser visualizados no Anexo A.

Tabela 4 - Fases cristalinas identificadas nas amostras sintetizadas por Difração de Raios-X. (P = zeólita P; A = analcita; M = mulita; H = hematita; P1 = zeólita P1; F = zeólita Phi; C = cancrinita)

Ensaio	Concentração de solução alcalina (mol L^{-1})	Tempo (h)	Fases cristalinas identificadas
1		24	P, A, M
2	3	48	P, A
3		72	P, A
4		24	H, P1, F
5	5	48	A, C
6		72	P1, A
<i>cinzas</i>			<i>Q, M, H</i>

Foram identificadas fases zeolíticas em todos os ensaios realizados. Somente nos ensaios de menor duração (ensaio 1: 24 h, 3 mol L^{-1} ; ensaio 4: 24 h, 5 mol L^{-1}) houve permanência de fase cristalina da matéria-prima, sendo encontradas mulita e hematita, respectivamente.

A fase zeolítica mais comumente identificada pela análise de DRX foi a analcita ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$), que apenas não foi identificada nos resultados do ensaio 4. Subsequentemente, houve também múltiplas identificações das zeólitas P ($\text{Na}_{3.552}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32}[\text{H}_2\text{O}]_{10.656}$) e P1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}[\text{H}_2\text{O}]_{12}$), com três e duas ocorrências, respectivamente. As três zeólitas citadas neste parágrafo são amplamente conhecidas no contexto de síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico, tendo sido frequentemente obtidas quando aplicado hidróxido de sódio como álcali (FERRET, 2004; PAPROCKI, 2009; CHEN *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2014; ZEN, 2016).

Houve ainda duas outras espécies zeolíticas identificadas por DRX. A primeira delas é a cancrinita, obtida neste trabalho no ensaio 5 (150 °C; 48 h; 5 mol L⁻¹), que também foi sintetizada por Cardoso (2015), através do uso de cinzas volantes, nas condições de 24 h sob 150 °C e 3,5 mol L⁻¹ de NaOH; e Querol (1999), que utilizou condições experimentais de 9 a 24 h, 3 a 5 mol L⁻¹ e 150 a 200 °C. Por fim, a última zeólita encontrada corresponde à zeólita Phi, obtida no ensaio 4 (150 °C; 24 h; 5 mol L⁻¹), que não foi encontrada no contexto de síntese de zeólitas a partir cinzas de carvão na bibliografia consultada no presente estudo. Entretanto, acredita-se que este ensaio necessita ser repetido, pois seu difratograma possui um aspecto visual diferente dos demais, apresentando uma provável banda amorfa entre 20 e 40° (2θ); esta seria originada pela baixa razão solução/cinzas empregada (2 mL g⁻¹), que por sua vez dificultaria a solubilização completa da mulita e do quartzo das cinzas, etapa fundamental para a síntese (QUEROL, 1999).

Constata-se boa uniformidade nos resultados dos ensaios 1, 2 e 3 - realizados a partir de 3 mol L⁻¹ de solução alcalina - em que os produtos zeolíticos identificados corresponderam a zeólita P e analcita em todos os casos. Em contraste, os resultados dos ensaios 4, 5 e 6 - realizados com 5 mol L⁻¹ - apresentaram combinações de materiais zeolíticos distintas entre si, a saber: zeólitas P1 e Phi (ensaio 4); analcita e cancrinita (ensaio 5); zeólita P1 e analcita (ensaio 6). Essa diferença de comportamento ao longo do tempo pode ser atribuída ao fato de que determinadas condições reacionais iniciais podem gerar fases de maior estabilidade ao passo que outras podem produzir compostos metaestáveis, os quais por sua vez convertem-se em outros conforme a reação prossegue (FERNANDES, 2006).

No estudo de Pedrolo (2017), em que foram utilizadas condições semelhantes de síntese, à exceção do uso de KOH, os melhores resultados foram alcançados após 72 horas de ensaio. Por outro lado, em se empregando NaOH como agente alcalino, espera-se cristalização de zeólitas em tempos três vezes menores (FERRET, 2004) - corroborando assim os resultados obtidos neste trabalho.

A literatura (QUEROL, 1999; FERRET, 2004; CARDOSO, 2015) apresenta diversos trabalhos em que é utilizado o hidróxido de sódio como álcali da solução de ativação. Dentre estes, recorrentemente a razão solução/cinzas varia entre 6 e 18 mL g⁻¹, valores consideravelmente maiores que o empregado para este parâmetro na presente monografia, em que o mesmo correspondeu a 2 mL g⁻¹. Portanto, o presente trabalho demonstrou a possibilidade de conduzir a síntese de zeólitas lançando-se mão de volumes de solução de três a nove vezes menores que os regularmente usados na literatura.

4.2. Morfologia

Na Figura 6 pode ser visualizada uma micrografia da cinza de carvão proveniente do reator de leito pulverizado da UTPM. Nela é possível constatar o aspecto morfológico tradicional das cinzas volantes, compostas majoritariamente por partículas de carvão não-queimado e por esferas microscópicas de dois tipos: as plerosferas, que são esferas ocas que contêm outras esferas de menor dimensão dentro de si; e as cenosferas, que são esferas que podem ser maciças ou ocas e menores em relação às plerosferas (PEÑA-RODRÍGUEZ e ORTEGA-TRIANA, 2014).

A Figura 7 apresenta as micrografias relativas aos ensaios realizados neste trabalho, com a respectiva numeração dos experimentos.

Nas imagens correspondentes aos ensaios 1, 2 e 3 é possível visualizar sob diversos ângulos a estrutura alongada típica da zeólita P, corroborando o resultado das análises de DRX. A micrografia do ensaio 4 apresenta ao centro as formas finas da zeólita P1; na imagem do ensaio 5 pode ser observada a formação estratificada da cancrinita; por fim, é possível analisar a forma arredondada referente à analcita na imagem do ensaio 6. A analcita somente foi visualizada no ensaio 6, apesar de o difratograma ter apontado sua presença em cinco dos seis ensaios. Entretanto,

considerando que o MEV é uma análise pontual e amostral, esta questão não é vista como de relevância primária.

Figura 6 - Micrografia da cinza volante utilizada como matéria-prima no estudo.

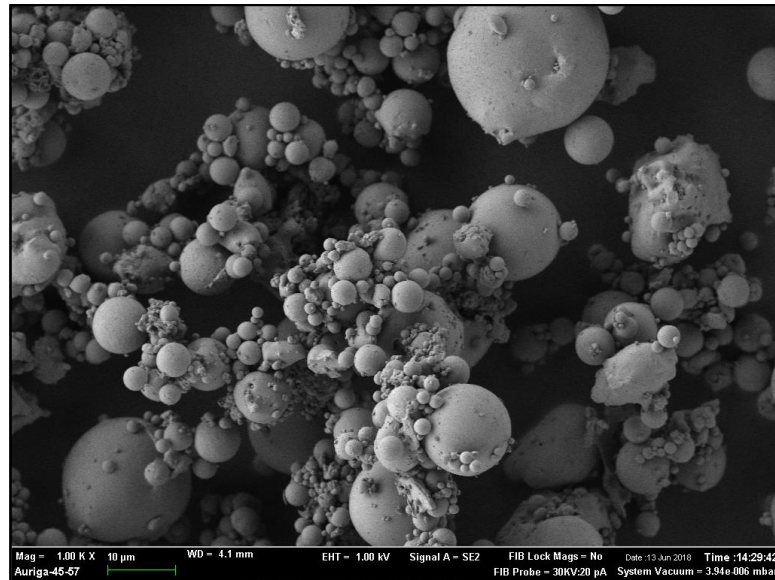
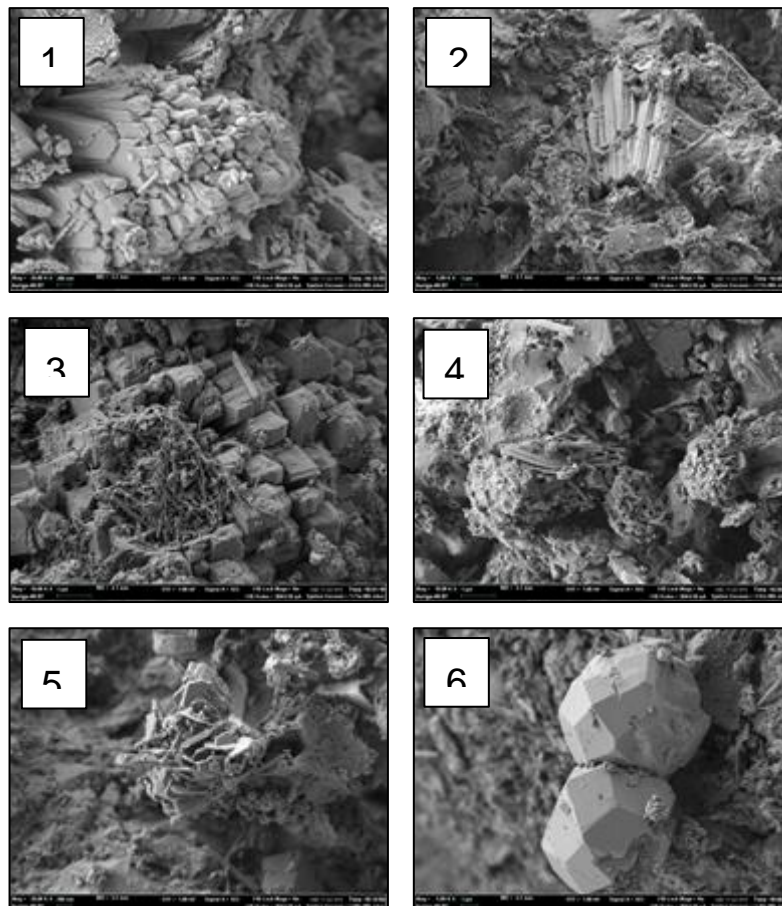
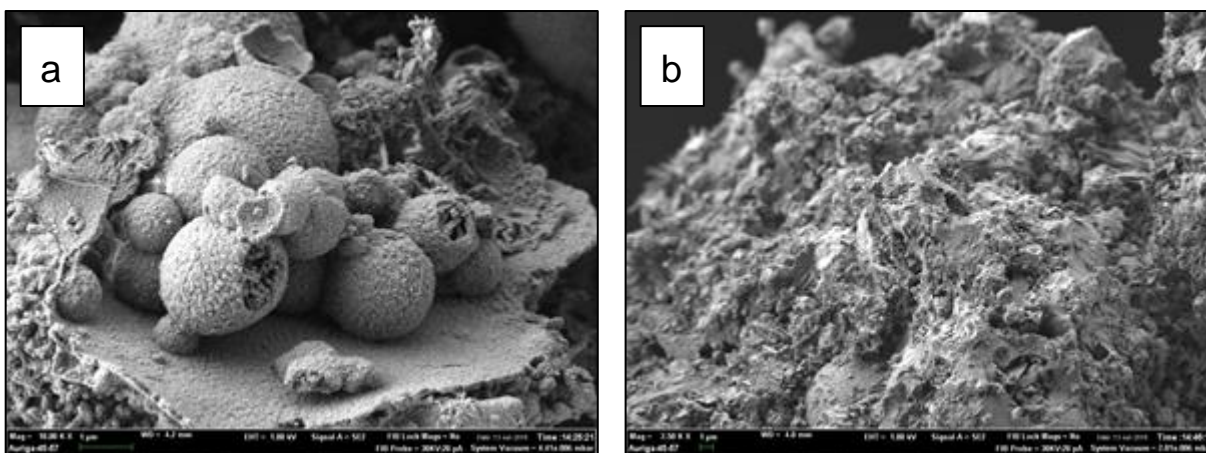


Figura 7 - Imagens MEV correspondentes ao material zeolítico obtido nos experimentos realizados. (ensaio 1 = 24 h, 3 mol L⁻¹; 2 = 48 h, 3 mol L⁻¹; 3 = 72 h, 3 mol L⁻¹; 4 = 24 h, 5 mol L⁻¹; 5 = 48 h, 5 mol L⁻¹; 6 = 72 h, 5 mol L⁻¹)



Outras micrografias referentes ao ensaio 1 apresentaram ainda teor de material de morfologia esférica, apontando para a presença de matéria-prima não convertida (mulita) relatada no DRX. Em relação à amostra do ensaio 4, foi notável a quantidade de material amorfo visualizada, adicionando mais um indício para a banda amorfa detectada na análise de DRX do resultado deste ensaio. Tais considerações são demonstradas visualmente na Figura 8.

Figura 8 - Material esférico referente ao ensaio 1 (a) material amorfo detectado na amostra do ensaio 4 (b).



4.3. Área Superficial Específica e Distribuição de Tamanho de Poros

Os resultados da análise de área superficial específica via método BET e de volume de poros via método BJH para as cinzas e o material sintetizado são apresentados na Tabela 5 abaixo.

Nota-se áreas superficiais nitidamente maiores para os ensaios de menor duração (24 h), obtendo-se 60,4 e 84,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para os ensaios 1 e 4, respectivamente. Adicionalmente, o maior volume de poros ocorreu também para um ensaio de 24 horas: 0,04 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para o experimento com 3 mol L^{-1} de NaOH. A comparação entre os valores de área superficial específica obtidos para as cinzas e para o material sintetizado revela um forte indício de formação de zeólitas, dado o considerável aumento de tal parâmetro, o qual chegou a mais de 200 vezes. Em paralelo, observa-se comportamento similar na avaliação dos resultados da análise de distribuição de poros: aumento de no mínimo dez vezes no valor desta, comparando-se o material sintetizado à sua matéria-prima.

Entende-se que as maiores áreas superficiais específicas, as quais foram obtidas nos ensaios de menor duração, sejam devidas ao menor tempo proporcionado para crescimento dos grãos dos minerais zeolíticos - processo que, conforme se desenvolve, diminui a área superficial dos mesmos visando à diminuição da energia do sistema (CALLISTER, 2012).

Tabela 5 - Área superficial e volume de poros para as cinzas e o material sintetizado, de acordo com as condições de cada ensaio.

Ensaio	Concentração de solução alcalina (mol L ⁻¹)	Tempo (h)	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros BJH (cm ³ g ⁻¹)
1		24	60,4	0,04
2	3	48	38,6	0,03
3		72	45,2	0,03
4		24	84,7	0,01
5	5	48	32,7	0,01
6		72	29,8	0,02
<i>cinzas</i>			<i>0,42</i>	<i>< 0,001</i>

Em outros estudos de síntese de zeólitas (ZEN, 2016; PEDROLO, 2017) em que se buscava utilizá-las em aplicações de adsorção, foram alcançados resultados similares para as propriedades discutidas nesta seção. Sinaliza-se, assim, para o potencial das zeólitas sintetizadas neste trabalho como materiais adsorventes.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo mostrou a viabilidade de obtenção de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral da Mina de Candiota - RS, através da síntese alcalina hidrotérmica. Trabalhando com razão solução/cinzas de 2 mL g^{-1} , o presente trabalho demonstrou a possibilidade de conduzir a síntese de zeólitas lançando-se mão de volumes de solução de três a nove vezes menores que os regularmente usados na literatura, o que é de primeira relevância na aplicação da síntese em maior escala, visto que tal consideração representa uma economia em um insumo básico desta técnica, a água; ainda, uma redução no consumo desta corresponde a uma menor disposição de efluentes, impactando diretamente na sustentabilidade do processo, tanto sob o ponto de vista ambiental quanto financeiro.

Foi observado também que houve notada variação entre os resultados obtidos nas condições estudadas de concentração de solução alcalina, expressa pela uniformidade nas zeólitas obtidas a 3 mol L^{-1} e pelas diferentes combinações de zeólitas em cada ensaio a 5 mol L^{-1} . Em relação ao tempo de reação, foi constatada a diminuição da área superficial dos ensaios mais curtos para os demais.

Além dos pontos citados, pode-se afirmar que a utilização de NaOH como álcali apresenta uma vantagem intrínseca do ponto de vista financeiro em relação ao KOH, visto que o primeiro material tem custo significativamente menor do que o segundo, o que se refletiria em mais um ganho conforme a escala do processo for aumentada.

Por fim, entende-se que o trabalho tenha atingido seus objetivos, confirmando a viabilidade da síntese com NaOH e a possibilidade de utilizar menores relações soluções-cinzas. Entretanto, considera-se que os melhores resultados do presente trabalho não podem ser determinados de forma absoluta, necessitando-se por conseguinte que os mesmos sejam postos sob perspectiva. Por exemplo, sob um ponto de vista puramente de síntese de zeólitas, tem-se que os resultados mais confiáveis sejam os obtidos nos ensaios 2 e 3 (48 h e 72 h; 3 mol L^{-1}), visto que nestes não foi detectada presença de fases das cinzas e que houve a repetição das fases zeolíticas, com a continuada presença de analcita e zeólita P, ao passo que nos ensaios 4 a 6 houve variação das fases identificadas. Por outro lado, em se julgando o mérito de aplicações em adsorção, o resultado do ensaio 4 poderia simplesmente ser considerado como o melhor, dada sua grande área superficial -

apesar da questão relacionada à banda amorfa anteriormente citada. Ainda, sob a ótica de geração de material zeolítico em maior escala, pode-se dizer que os ensaios 1 e 4 foram os mais interessantes, pois representam o menor tempo de batelada e conseqüentemente menores gastos com energia e afins.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3. ed. Brasília: Brasília, 2008.

BP (British Petroleum). BP Statistical Review of World Energy. Londres, Reino Unido: BP plc, 2017.

CARDOSO, A. M. et al. 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.

CHEN, X. et al. Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. *Bioresource Technology*, v. 110, p. 79–85, 2012.

CRM. Carvão Gaúcho Gerando Energia e Desenvolvimento Social. Porto Alegre: CRM, [2013]. 43 f. (não paginado), il.

EPE (Empresa de Pesquisa Energética). Balanço energético nacional 2016: Ano base 2015. Rio de Janeiro. Ministério de Minas e Energia, 2016.

FERNANDES, A. A. Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza da casca de arroz. IPEN - USP, São Paulo, SP, 2006.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

FLORES, C. G. Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

GIANNETTO, G. P. Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Editorial Inovación Tecnológica, Caracas, 1989, 170 p.

IYER, R. S.; SCOTT, J. A. Power station fly ash –a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resour. Conserv. Recy.*, v. 31, p. 217-228, 2001.

IZIDORO, J. DE C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, 2016.

LUZ, A. B. DA. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Centro de ed. Rio de Janeiro.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process*, v. 64, p. 1-17, 2002.

OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. M. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, v. 27, p. 555-564, 2004.

PAPROCKI, A. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

PEDROLO, D. R. S. Obtenção de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral visando à aplicação em adsorção de SO₂. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

PEÑA-RODRÍGUEZ, G.; ORTEGA-TRIANA, L. R. Caracterización morfológica y estructural de polvos de cenizas volantes. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, v. 14, n. 2, p. 14-19, 2014.

PETKOWICZ, D. I. Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*, v. 74, n. 8, p. 1226–1231, 1995.

QUEROL, X. et al. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, v. 76, n. 8, p. 793–799, 1997.

QUEROL, X., et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. In: *INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM*, 3, 1999, Lexington, Kentucky, USA. *Proceedings...* Lexington: University of Kentucky, p. 214-221, 1999.

QUEROL, X. et al. Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of wastewater and flue gas. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, n. 3, p. 292–298, 2002.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. et al. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Cerâmica*, v. 58, p. 43–52, 2012.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. DE S. Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil. Porto Alegre: Fundação de Ciência e Tecnologia, 2016.

SECRETARIA DE MINAS E ENERGIA. Plano Energético do Rio Grande do Sul 2015-2025. Porto Alegre, 2016.

SHIGEMOTO, N., HAYASHI, H., MIYUARA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 4781-4786, 1993.

SRINIVASAN, A.; GRUTZECK, M. W. The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash. *Environmental science & technology*, v. 33, n. 9, p. 1464-1469, 1999.

TOLMASQUIM, M. T. Energia Elétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2016.

WEC (World Energy Council). World Energy Resources - Coal: 2016 Survey. England and Wales: World Energy Council, 2016.

ZEN, B. P. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ZHOU, L. et al. Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds. *Materials Letters*, v. 119, p. 140–142, 2014.

ANEXO A

Nesta seção constam os Difratogramas de Raios-X das amostras sintetizadas, com seus respectivos picos identificados.

Figura 9 - Difratograma referente ao ensaio 1.

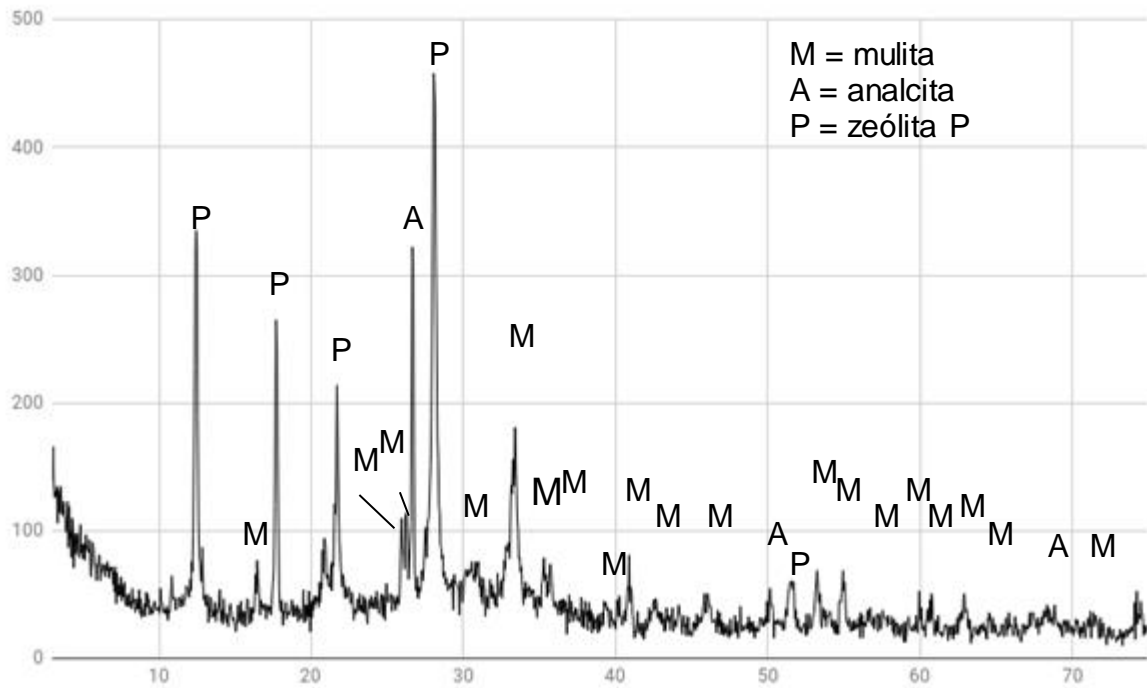


Figura 10 - Difratoograma referente ao ensaio 2.

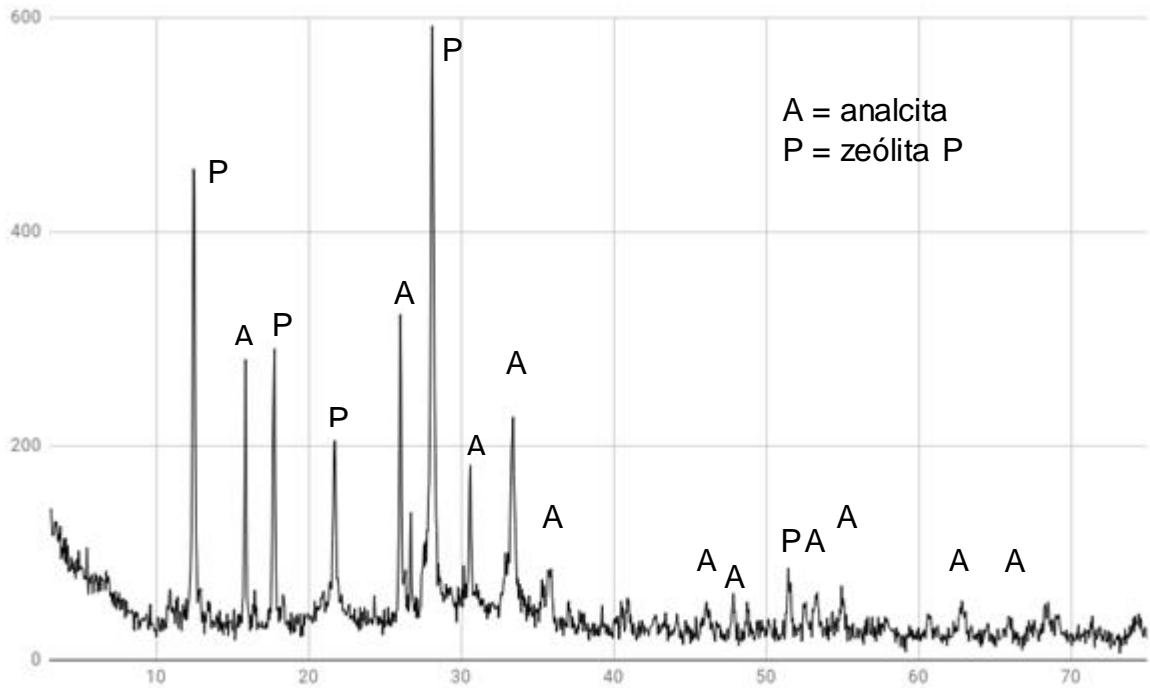


Figura 11 - Difratoograma referente ao ensaio 3.

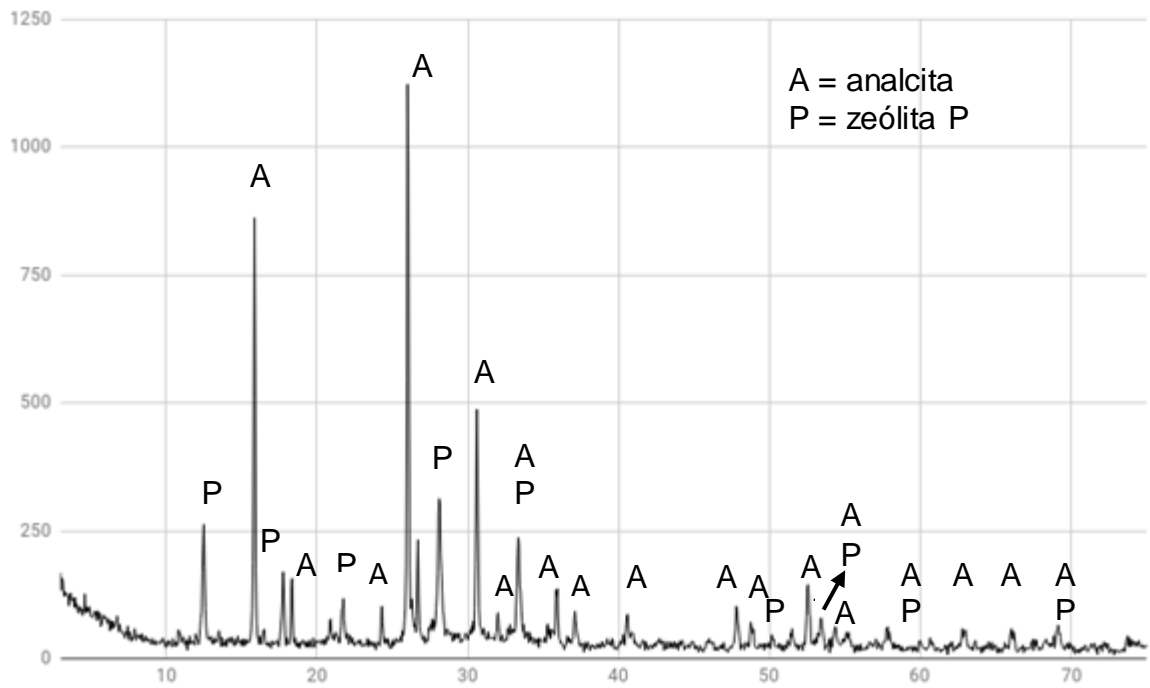


Figura 12 - Difratoograma referente ao ensaio 4.

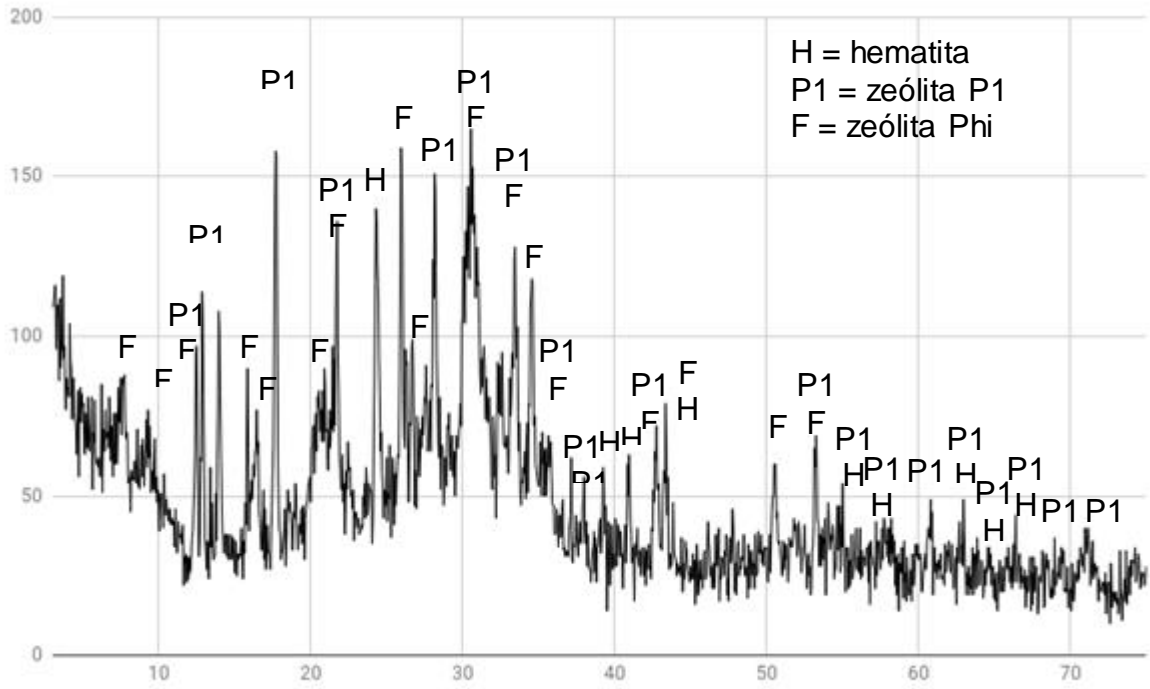


Figura 13 - Difratoograma referente ao ensaio 5.

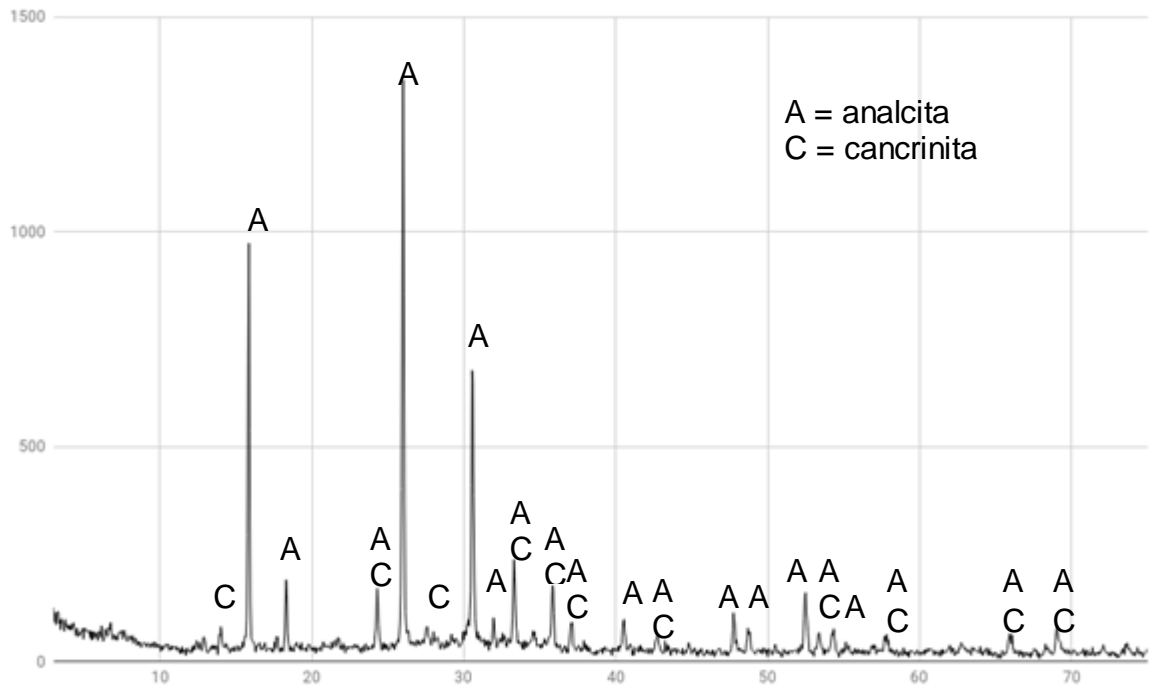


Figura 14 - Difratoograma referente ao ensaio 6.

