



Síntese de Zeólitas a partir da ativação hidrotérmica das cinzas volantes da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM)

Ariela M. Cardoso¹, Alexandre Paprocki¹, J. A. Villwock², Marçal Pires¹

¹Faculdade de Química, PUCRS, ² Instituto do Meio Ambiente, PUCRS

Resumo

Usinas termelétricas usando carvão como combustível para a geração de eletricidade são consideradas uma das maiores fontes de poluição do meio ambiente, sendo responsável pela geração significativa de poluentes, entre os quais resíduos sólidos (cinzas). No Brasil são gerados aproximadamente 1,7x10⁶ toneladas de cinzas por ano (cinzas volantes 80% e pesadas 20%). Em virtude da pequena parcela de cinzas reaproveitada no país o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para reaproveitar uma maior quantidade deste resíduo está sendo constantemente investigado. Uma alternativa que vem se mostrando bastante eficaz para o reaproveitamento deste material é a sua utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas, material que possui uma vasta gama de aplicações industriais e ambientais. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e utilizar as cinzas volantes de carvão, geradas na Usina Presidente Médici (UTPM)/Candiota-RS, para a síntese de zeólitas. Estima-se que 50 % das cinzas geradas no país são provenientes desta região. A caracterização das cinzas foi feita através de vários métodos: Os teores de umidade e de voláteis (perda por calcinação) das mesmas foram determinados de acordo com a norma ASTM C311-96a. A distribuição granulométrica das cinzas foi obtida por meio de um conjunto de peneiras de 60, 100, 150, 200, 270 e 400 Mesh em agitador vibratório. O procedimento de síntese consistiu em adicionar cinza a solução NaOH 1,0 M diretamente no reator. O reator foi fechado e colocado na estufa e, após 24 horas, retirado e deixado esfriar.

Palavras-chave: Cinzas volantes, Zeólitas, Usinas.

Área Temática: Resíduos Sólidos

Abstract

Power plants using coal as fuel for electricity generation are considered a major source of environmental pollution and is responsible for significant generation of pollutants, including solid waste (ash). In Brazil, generated approximately 1.7 x10⁶ tons of ash per year (80% fly ash and heavy 20%). Given the small amount of ash reused in the country to develop innovative technologies to reclaim a larger amount of this waste is constantly being investigated. One alternative that is proving very effective for the reuse of this material is its use as raw material for synthesis of zeolite materials that have a wide range of industrial and environmental applications. This work aims to characterize and use the coal fly ash generated at the Presidente Medici (UTPM) / Candiota-RS, for the synthesis of zeolites. It is estimated that 50% of the ash generated in the country are from this region. The characterization of the ash was made by several methods: The moisture and volatile (loss on ignition) of them were determined according to ASTM C311-96th. The size distribution of ashes was obtained by means of a set of sieves of 60, 100, 150, 200, 270 and 400 Mesh in shaker vibration. The synthesis procedure consisted of gray to add 1.0 M NaOH solution in the reactor directly. The reactor was closed and placed in the oven and after 24 hours, removed and left to cool.

Key words: Fly ash, Zeolite, Plants

Theme Area: Solid Waste



1 Introdução

Usinas termelétricas usando carvão como combustível para a geração de eletricidade são consideradas uma das maiores fontes de poluição do meio ambiente, sendo responsável pela geração significativa de poluentes, entre os quais resíduos sólidos (cinzas). No Brasil são gerados aproximadamente $1,7 \times 10^6$ toneladas de cinzas por ano (cinzas volantes 80% e pesadas 20%). Deste total de cinzas apenas 30 % é reaproveitado pela indústria de construção civil para a produção de cimento, o restante é disposto em bacias de cinzas ou utilizado para recompor minas de carvão desativadas. Em virtude da pequena parcela de cinzas reaproveitada no país o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para reaproveitar uma maior quantidade deste resíduo está sendo constantemente investigado. Uma alternativa que vem se mostrando bastante eficaz para o reaproveitamento deste material é a sua utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas, material que possui uma vasta gama de aplicações industriais e ambientais. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e utilizar as cinzas volantes de carvão, geradas na Usina Presidente Médici (UTPM)/Candiota-RS, para a síntese de zeólitas. Estima-se que 50 % das cinzas geradas no país são provenientes desta região.

2 Metodologia

As cinzas volantes de carvão utilizadas para a síntese das zeólitas foram retidas em precipitadores eletrostáticos da UTPM. Esta usina possui duas plantas de combustão – Unidades A e B. Consequentemente, as cinzas coletadas foram classificadas como cinzas volantes UA e UB. Solução de NaOH (Merck 99,5%) com concentração de 1,0 M foi utilizada para o tratamento hidrotérmico alcalino das cinzas. As cinzas leves (UA e UB) e as zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por vários métodos. Os teores de umidade e de voláteis (perda por calcinação) das cinzas foram determinados de acordo com a norma ASTM C311-96a. A distribuição granulométrica das cinzas foi obtida por meio de um conjunto de peneiras de 60, 100, 150, 200, 270 e 400 Mesh em agitador vibratório BERTEL. O estudo da morfologia das partículas das cinzas e zeólitas foram feitos por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL 30 com um sistema EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) para análises elementares qualitativas, utilizando o software EDAX. A composição química das cinzas foi determinada por fluorescência de raios-X (RXF) usando um equipamento modelo Rigaku RIX 2000 com fonte de radiação de Ródio. As fases cristalinas constituintes das cinzas e a identificação das zeólitas sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD) usando um difratômetro de Raios-X da SIEMENS modelo D5000 com goniômetro θ - θ e radiação $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. Para os testes de zeolitização foram utilizados dois reatores de aço tipo Parr, contendo um suporte interno de Teflon móvel (180 mL). O procedimento de síntese consistiu em adicionar 1,0 grama de cinza a 18 mL de solução NaOH 1,0 M (razão L/S 18 L.kg⁻¹) diretamente no reator. O reator foi fechado e colocado na estufa pré-aquecida a 150° C e, após 24 horas, retirado e deixado esfriar a temperatura ambiente. O produto resultante da ativação térmica foi então filtrado em membrana de fibra de vidro (Millipore) e lavado com pequenos volumes de água deionizada e seco em estufa a 105 °C por 2 h.

3 Resultados

Análises físicas mostraram que as cinzas estudadas apresentam baixa umidade (0,14%), valores de perda por calcinação de 0,41%-UA e 0,27%-UB e diâmetro médio de partícula de 67-UA e 85- UB μ m. Análises de XRD mostraram que ambas as cinzas possuem



quartzo, mulita e hematita como fases cristalinas, possuindo também uma parte amorfa. A composição química das cinzas determinadas por XRF mostrou que o SiO_2 e Al_2O_3 são os componentes majoritários correspondendo a aproximadamente 90 % em peso do material, levando a uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próximo de 3,3 (UA) e 3,1 (UB). Outros constituintes importantes são os óxidos de ferro (expresso como Fe_2O_3) e óxido de cálcio, correspondendo aproximadamente 6 % em peso do material. O ferro e o cálcio são interferentes no processo de conversão de cinzas em zeólitas. Para as condições utilizadas neste trabalho foi observada a formação da zeólita NaP1. Sua estrutura foi confirmada por MEV e XRD (fig. 1-a e b, respectivamente).

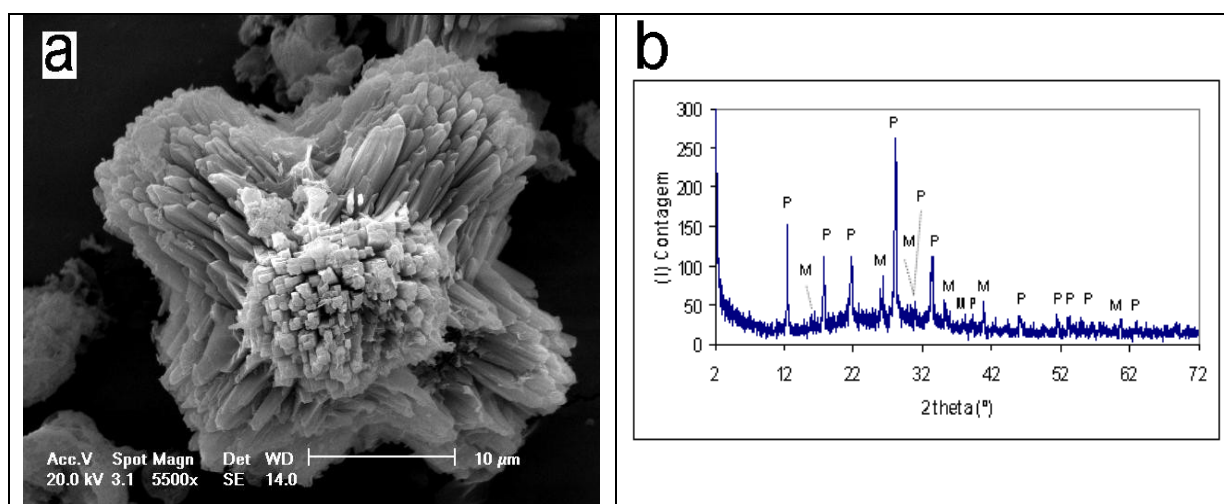


Figura 1. (a) Imagem por microscopia da zeólita NaP1 sintetizada a partir das cinzas volantes UA e (b) espectro de difração da cinza UA zeolitizada. (M) = mulita e (P) = NaP1.

4 Conclusão

Os resultados de caracterização das cinzas UA e UB revelam que este material é um excelente recurso para síntese de zeólitas, pois apresenta em sua composição elevados teores de Si e Al, principais constituintes das zeólitas. As análises de perda por calcinação e XRF mostram que estas cinzas possuem também um baixo teor de interferentes de síntese como o carbono, ferro e cálcio, favorecendo ainda mais sua utilização como matéria-prima.

Para as condições utilizadas neste trabalho foi obtida a zeólita do tipo NaP1. Esta zeólita é de grande interesse industrial e ambiental, devido a sua característica de trocar íons quando em meio aquoso.

Testes complementares estão em andamento para determinar o rendimento de conversão da zeólita NaP1 a partir das cinzas e a capacidade de troca catiônica que a mesma é capaz de realizar frente a alguns cátions considerados tóxicos ao meio ambiente como Pb, Cd, As, Zn, Ni, entre outros.



Referências

- [1] FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais)-PPGEM, UFRGS, 2004.
- [2] ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, O.; DA SILVA, N. L. W. Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. v. 1. 202 p.
- [3] QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. **Fuel**, v. 76, p. 793-799, 1997.
- [4] RYU, T. G.; RYU, J. C.; CHOI, C. H.; KIM, C. G.; YOO, S. J.; YANG, H. S.; KIM, Y. H. Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401-407, 2006.
- [5] AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 585 p.
- [6] FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, p. 735-740, 2006.