

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO: SÍNTESE E USO

Lizete Senandes Ferret

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO: SÍNTESE E USO

Lizete Senandes Ferret
Engenheiro Químico,

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa.

Porto Alegre
2004

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr, Eng., Antônio Cezar Faria Vilela

Co-orientador: Prof. Dr. Marino José Tedesco

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Krahl – DEQUI/UFRGS e CIENTEC

Prof. Dr Sérgio Luiz Jahn – CT/UFSM.

Dra. Mariana Só Martins Graziuso – IGP-RS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

...ao ser mãe pela primeira vez, aos 26 anos, ocorreu em mim uma renovação, que se refletiu também na minha vida profissional gerando um mestrado...

...quando minha segunda filha nasceu, 15 anos depois, a renovação ocorrida em mim foi ainda maior, e o efeito sobre a minha vida profissional também, e desta vez na forma desta tese...

...para minha pequena família, em especial à minha filhinha SOFIA, fonte de inspiração e aprendizado constantes.

AGRADECIMENTOS

Aos professores orientadores Vilela e Marino.

À banca examinadora constituída pelos professores Sérgio e Krahl e pela Mariana.

À CIENTEC, pelo apoio institucional, na forma de pessoas, materiais e equipamentos, e principalmente pela permissão de minha dedicação integral ao doutorado. Aos colegas Iolanda, Rejane, Jorge Pedro, Rubens e Kátia, também aos estagiários Bernardo, Margarete, Deise, Rogério, Giovane e Gabriela.

À FAPERGS pelo apoio financeiro.

Ao laboratório de solos da agronomia da UFRGS pela realização do teste de uso de zeólitas em solos, nas pessoas do mestrando Marcio e do professor Marino.

A todos que direta ou indiretamente participaram na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Às pessoas que me incentivaram e valorizaram o meu empenho para a execução deste trabalho.

E à minha família.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 – INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - Cinzas volantes de combustão de carvão	6
2.2 – Zeólitas	7
2.2.1 – Estrutura	7
2.2.2 - Propriedades e aplicações	8
2.3 - Síntese de zeólitas	9
2.4 - Síntese hidrotérmica de zeólitas	11
2.4.1 - Tipo e composição das cinzas	12
2.4.2 - Tipo e concentração do meio reacional	15
2.4.3 - Pressão e temperatura de reação	17
2.4.4 - Tempo de reação	18
2.4.5 - Relação solução/cinzas	19
2.4.6 – Promotores	20
2.4.7 – Zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas volantes de combustão de carvão	21
2.5 - Aplicações de zeólitas: tratamento de solos e crescimento de plantas	22
3 - CINZAS DE CARVÃO	26
3.1 – Metodologia	26
3.1.1 - Critérios de seleção das amostras de cinzas de carvão para síntese de zeólitas	26
3.1.2 - Amostras de cinzas de carvão selecionadas para síntese de zeólitas	27
3.1.3 - Caracterização química	30
3.1.4 - Caracterização mineralógica	31
3.1.5 - Caracterização morfológica	33
3.2 – Resultados e discussão	33
3.2.1 - Caracterização química	34
3.2.2 - Caracterização mineralógica	34
3.2.3 - Caracterização morfológica	39
3.3 – Conclusões	39

4 - SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO	40
4.1 – Metodologia	40
4.1.1 - Síntese hidrotérmica	40
4.1.2 - Otimização da síntese hidrotérmica	43
4.1.3 - Acompanhamento da reação de síntese hidrotérmica	44
4.1.4 - Síntese hidrotérmica com fusão prévia	45
4.1.5 - Influência de elementos maiores	46
4.2 - Resultados e discussão	47
4.2.1 - Síntese hidrotérmica	48
4.2.2 - Otimização da síntese hidrotérmica	62
4.2.3 - Acompanhamento da reação de síntese hidrotérmica	70
4.2.4 - Síntese hidrotérmica com fusão prévia	74
4.2.5 - Influência de elementos maiores	78
4.3 – Conclusões	84
5 - APLICAÇÃO DE ZEÓLITA POTÁSSICAS DE CINZAS VOLANTES CANDIOTA	87
5.1 – Metodologia	87
5.1.1 – Solo	87
5.1.2 – Zeólitas e tratamentos	87
5.1.3 – Experimento	89
5.2 - Resultados e discussão	91
5.2.1 – Rendimento em matéria seca das plantas e macronutrientes absorvidos	91
5.2.2 - Efeito da adição de zeólitas nas propriedades físico-químicas do solo	95
5.2.3 - Efeito da adição de zeólitas nas propriedades físico-químicas da água de percolação	97
5.3 – Conclusões	100
6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
7 – SUGESTÕES	105
REFERÊNCIAS	107
ANEXO A	121
ANEXO B	132

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Efeito da relação Si/Al na solução, na síntese de zeólitas puras por tratamento hidrotérmico.	14
Tabela 2 - Zeólitas formadas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão com NaOH.	21
Tabela 3 - Zeólitas formadas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão com KOH.	22
Tabela 4 – Composição química de cinzas de carvão. Unidade: %.	34
Tabela 5 – Intensidade da maior reflexão de cada fase cristalina revelada nos difratogramas e % de Cristalinidade de Cinzas de Carvão. Unidade: cps.	35
Tabela 6 – Análise mineralógica de cinzas de carvão. Unidade: %.	38
Tabela 7 – Zeólitas produzidas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão sulriograndenses: nome, código de topologia de rede cristalina (Baerlocher, et al, 2001), padrões para identificação por DRX (JCPDS, 1999), e outras características (relação molar Si/Al, diâmetro do poro e distancia interplanar da maior reflexão).	48
Tabela 8 – Tratamento hidrotérmico de cinza P: três níveis de concentração de NaOH, seis tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.	49
Tabela 9 – Tratamento hidrotérmico de cinza P: três níveis de concentração de KOH, cinco tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.	49
Tabela 10 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com NaOH 3,5mol/L e s/CZ=8mL/g. Influência da temperatura com o tempo de reação sobre as fases cristalinas reveladas nos difratogramas.	51
Tabela 11 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com KOH 3,5mol/L e s/CZ=8mL/g. Influência da temperatura com o tempo de reação sobre as fases cristalinas reveladas nos difratogramas.	52
Tabela 12 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com KOH 3,5mol/L e temperatura de 100°C. Influência da s/CZ com o tempo de reação sobre as fases cristalinas geradas e reveladas nos difratogramas, bem como na forma e Si/Al dos cristais observados ao MEV determinados por EDS.	53
Tabela 13 - Composição química de algumas zeólitas obtidas de Cinza P por hidrotratamento em NaOH a 100°C. Unidade: %.	57
Tabela 14 - Composição química de algumas zeólitas obtidas de Cinza P por hidrotratamento em KOH a 100°C. Unidade: %.	58
Tabela 15 – Tratamento hidrotérmico de cinza F: três níveis de concentração de NaOH, seis tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.	60
Tabela 16 – Tratamento hidrotérmico de cinza F: três níveis de concentração de KOH, três tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.	60
Tabela 17– Composição química de algumas zeólitas de Cinza F, obtidas com NaOH em relação s/CZ de 8mL/g e 100°C. Unidade: %.	61

Tabela 18 – Composição química de cinza P dissolvida ou não, sob agitação, por 2 dias em KOH 3,5 e 4mol/L, a temperatura ambiente e s/Cz=8. Unidade: %.	64
Tabela 19 - Otimização da síntese hidrotérmica com KOH para Cinza P, na T=100°C e 3dias de reação. Fases cristalinas geradas e reveladas por DRX, bem como na forma e Si/Al dos cristais observados ao MEV determinados por EDS.	66
Tabela 20 – Caracterização das zeólitas 35K2 e 35K6 produzidas a partir de cinza P para teste de uso em solos.	67
Tabela 21 – Capacidade de troca catiônica para o Ca (CBC) e pH de cinzas de carvão e de zeólitas.	69
Tabela 22 – Acompanhamento da reação de zeolitização da cinza P por 24 h a 100°C, s/CZ = 8mL/g e NaOH 3,5mol/L.	71
Tabela 23 – Acompanhamento da reação de zeolitização da cinza F por 24 h a 100°C, s/CZ = 8mL/g e NaOH 3,5mol/L.	71
Tabela 24 – Tratamento hidrotérmico de cinza P a 100°C, e com fusão prévia a 550°C. Influência da dissolução a temperatura ambiente, posterior a fusão, sobre as formas cristalinas principais: SOD, Q e Fau. Unidade: cps.	75
Tabela 25 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com adição de Al(OH) ₃ , e com fusão prévia a 550°C, 3dias de reação a 100°C. Influência da dissolução, a temperatura ambiente, prévia ao tratamento hidrotérmico, sobre as fases cristalinas principais: SOD e Q. Unidade: cps.	76
Tabela 26 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com adição de Al ₂ (SO ₄) ₃ , e com fusão prévia a 550°C, 3dias de reação a 100°C. Influência da dissolução, a temperatura ambiente, prévia ao tratamento hidrotérmico, sobre as fases cristalinas principais: SOD e Q. Unidade: cps.	76
Tabela 27 – Tratamento hidrotérmico de cinza F a 100°C, e com fusão prévia a 550°C. Influência da dissolução a temperatura ambiente, posterior a fusão, sobre as formas cristalinas principais: SOD, Q e FAU. Unidades: cps.	77
Tabela 28 – Tratamento hidrotérmico a 100°C, 3 dias de reação e s/CZ de 8mL/g, de cinzas de carvão Candiota com diferentes % de Fe ₂ O ₃ , com NaOH 3,5mol/L e KOH 5mol/L. Fases cristalinas reveladas por DRX.	78
Tabela 29 – Tratamento hidrotérmico a 100°C e s/CZ de 8mL/g, de cinza de carvão Candiota e Copelmi, com e sem adição de dolomito calcítico Mônimo, com NaOH 3,5mol/L e KOH 5mol/L. Fases cristalinas geradas e/ou reveladas por DRX.	80
Tabela 30 – Tratamento hidrotérmico cinzas de carvão com NaOH 3,5mol/L, a 100°C, 1dia de reação, s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas geradas e reveladas por DRX.	83
Tabela 31 – PH e teores de macronutrientes solúveis em água das zeólitas 50K2a e 35K6a.	88
Tabela 32 - Quantidades dos materiais aplicados no solo PVAd.	90
Tabela 33 - Produção de matéria seca e teores de macronutrientes no tecido vegetal da aveia cultivada em vasos em solo PVAd, influenciado pela aplicação de doses de zeólitas, e sem e com adubação. Média de quatro repetições*.	92

Tabela 34 - Teores de macronutrientes e pH do solo PVAd, influenciado pela aplicação de doses de zeólitas, e sem e com adubação, e após o cultivo de aveia. Média de quatro repetições*.	96
Tabela 35 – Balanço mássico de K no solo PVAd no cultivo de aveia.	97
Tabela 36 - Condutividade elétrica e pH na água de percolação no solo PVAd, influenciado pela aplicação de doses de zeólitas, e sem e com adubação, e coletada durante o cultivo de aveia. Médias de 4 repetições*.	98
Tabela 37 - Quantidades de macronutrientes na água da 1 ^a percolação. Médias de 4 repetições*.	99
Tabela 38 - Quantidades de macronutrientes na água somatório das 2 ^a , 3 ^a , 4 ^a e 5 ^a percolações. Médias de 4 repetições*.	99

Lista de Figuras

Figura 1 – Zeólitas naturais encontradas em pedreiras do Rio Grande do Sul, acima: Heulandita de Dois Irmãos; abaixo: Laumontita de Morro Reuter.	10
Figura 2 – Unidade Termoelétrica Presidente Médice, Candiota, RS.	27
Figura 3 – Unidade Termoelétrica Charqueadas, Charqueadas, RS.	28
Figura 4 - Unidade piloto de combustão fluidizada da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, Cachoeirinha, RS.	29
Figura 5 - Fluorescência de raios-X modelo RIX-3100 da Rigaku Dengi da Fundação de Ciência e tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.	31
Figura 6 - Difrátômetro de raios-X modelo D-Max 2000 da Rigaku Dengi da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.	32
Figura 7 – Difrátogramas de cinzas de carvão: <i>acima</i> : cinza 4Fe, <i>meio</i> : cinza D; e <i>abaixo</i> : cinza P.	37
Figura 8 – Microfotografia de cinzas de carvão por microscopia eletrônica de varredura: a) cinza P; e b) cinza F.	39
Figura 9 – Reatores Plásticos para testes hidrotérmicos em temperaturas maiores que 100°C.	41
Figura 10– Reatores Metálicos para testes hidrotérmicos em temperaturas maiores que 100°C.	41
Figura 11 – Microfotografia de precursores amorfos de zeólitas potássicas obtidas por hidrotratamento a 100°C e 3 dias com KOH 2mol/L em razão s/CZ de 8mL/g.	50
Figura 12 – Cristais típicos de MER obtidos por hidrotratamento de cinza P.	55
Figura 13 – Cristais típicos de CHA obtidos por hidrotratamento de cinza P.	55
Figura 14 – Cristais típicos de EDI obtidos por hidrotratamento de cinza P.	55
Figura 15 – Cristais típicos de LTL obtidos por hidrotratamento de cinza P.	56
Figura 16 - Difrátogramas das amostras de cinza P dissolvidas, sob agitação, a temperatura ambiente: a) KOH 3,5mol/L; b) KOH 4mol/L; e para comparação em c) cinza P.	63
Figura 17 - Tratamento hidrotérmico de cinza P com KOH a 100°C, 3dias de reação e s/CZ=8mL/g: a) 3,5mol/L; b) 3,5mol/L + 2dias dissolução prévia a T ambiente; c)4mol/L; d) 4 mol/L + 2dias dissolução prévia a T ambiente.	65
Figura 18 – Análise por MEV/EDS de zeólitas de cinza P: a) 50K2; e b) 35K6.	69
Figura 19 – Si extraível em função do tempo de reação para T=100°C, e NaOH 3,5mol/L em relação s/CZ de 8mL/g : acima Cinza P e abaixo cinza F.	73
Figura 20 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 1) Testemunha; 2) NPK+ C (conforme a recomendação); equivalente a ½ x a quantidade recomendada para o K; 3) zeólita 50K2a; e 6) zeólita 35K6a.	93

- Figura 21 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 1) Testemunha; 2) NPK+ C (conforme a recomendação); equivalente a 1 x a quantidade recomendada para o K; 4) zeólita 50K2a; e 7) zeólita 35K6a. **93**
- Figura 22 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 1) Testemunha; 2) NPK+ C (conforme a recomendação); equivalente a 2 x a quantidade recomendada para o K; 5) zeólita 50K2a; e 8) zeólita 35K6a. **94**
- Figura 23 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 2) NPK + C (conforme a recomendação), e zeólita 50K2a equivalente à quantidade recomendada para o K; 3) ½x; 4) 1x; e 5) 2x. **94**
- Figura 24 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 2) NPK + C (conforme a recomendação), e zeólita 35K6a equivalente à quantidade recomendada para o K; 6) ½x; 7) 1x; e 8) 2x. **95**

Lista de Abreviaturas

- T:** Temperatura
- t:** tempo
- s/CZ:** razão solução alcalina/cinzas em mL/g
- [base]:** concentração da solução em mol/L
- DRX:** difração de raios-X
- FRX:** fluorescência de raios-X
- MEV:** microscopia eletrônica de varredura
- EDS:** espectrometria de energia dispersiva
- CBC:** capacidade de troca catiônica para o cálcio de cinzas e zeólitas em m_{eq} de $Ca^{+2}/100g$
- SMP:** pH em solução de cloreto de cálcio 0,01mol/L
- CTC:** capacidade de troca catiônica de solos

RESUMO

Cinza de carvão é tão somente o resíduo sólido industrial de maior geração no sul do Brasil: cerca de 1,7 milhões de t/ano, sendo que menos de 30% deste total são reutilizadas, principalmente pelo setor de construção civil.

Nesta tese foi estudado o processo hidrotérmico em meio alcalino para a síntese de zeólitas utilizando cinzas de carvão como matéria-prima. As variáveis estudadas foram: tipo e composição das cinzas de carvão (dezessete tipos), tipo e concentração do meio reacional alcalino (NaOH e KOH 2, 3,5 e 5 mol/L) e , temperatura de reação e conseqüentemente da pressão (60, 100 e 150°C para NaOH e 100, 150 e 200°C para KOH), tempo de reação e relação solução alcalina/cinzas de carvão (ou concentração inicial de cinzas em solução). Foram gerados sete tipos diferentes de zeólitas quando o meio reacional era o NaOH: zeólitas A, P, X, sodalita, cancrinita, noselita e chabazita, já quando o meio reacional foi o KOH foram gerados quatro tipos de zeólitas: zeólitas F, L, W e chabazita.

A partir do estudo amplo, que também contou com uma etapa de otimização, foram escolhidos dois produtos zeolíticos potássicos, para teste de uso em solos, para o cultivo de plantas, nas seguintes condições experimentais: menor temperatura possível (100°C) e no tempo mínimo (3 dias) de reação, e assim nas duas concentrações possíveis (3,5 e 5 mol/L) variando-se a relação solução/cinzas de modo a se obterem produtos diferentes e com as duas zeólitas de maior ocorrência no estudo amplo, quais sejam, zeólita W e chabazita. Assim os produtos 50K2 (zeólita W) e 35K6 (chabazita contaminada com zeólita W) foram utilizados com sucesso como fonte de K e, complementar ou total de N no cultivo de plantas de aveia.

Foram realizados estudos específicos para observação do efeito dos principais elementos constituintes das cinzas de carvão: Fe e Ca. O efeito do aumento da concentração do Fe não ficou perfeitamente estabelecido, porém o efeito da adição de calcário ao combustor, ou seja, do aumento da concentração de Ca, Mg e S foi perfeitamente estabelecido, sendo que para as zeólitas F e sodalita foi positivo e negativo para as zeólitas P e chabazita sódica. Metodologias de dissolução de cinzas também foram estudados: a temperatura ambiente sob agitação e por fusão prévia das cinzas com a base. Os efeitos foram muitos e dependentes da especificidade de cada caso.

Quando a reação de zeolitização foi acompanhada por 24 horas, foi possível observar o início da cristalização das zeólitas, bem como a variação ao longo do tempo do tipo gerado e o tempo para o máximo de Si em solução.

ABSTRACT

Coal ash is the industrial solid waste most generated in southern Brazil: about 1,7 millions t/year. Only 30% of this total is reuse mainly for construction purposes.

This thesis focused on the alkaline conversion of fly ash into zeolites. The parameters studied were: type and composition of fly ashes (up to 17 types), type and concentration of alkaline solution (NaOH and KOH at 2, 3.5 and 5mol/L), reaction temperature (60, 100 and 150°C for NaOH, and 100, 150 and 200°C for KOH) and autogenously pressure, reaction time (1, 2, 3, 4, 5, 6 7 and 10 days), activation solution/ashes ratio (1, 2, 4, 6, 8 12 and 20 mL/g). Under these conditions it can be synthesized 7 types of Na-zeolites: A, P, X, sodalite, cancrinita, nosean and chabazite; and 4 types of K-zeolites: F, L, W and chabazite.

Simultaneously with the development of synthesis methods, research has been carried out on the potential application of the K-zeolites synthesized from fly ahs as a K source and N supplementary source for growing aot plants. The 2 products were obtained at 100°C, 3 days of reaction (minor temperature and time necessary to zeolite formation): 35K6 with KOH 3.5 mol/L in 6mL/g ratio; and 50K2 with KOH 3.5 mol/L in 6mL/g ratio. The first was a mixture of chabazita and zeolite W, and the second was a zeolite W. Both products were successfully employed as nutrient source, it's including when half of recommended dosage was used.

Specific tests were performed to elucidate the effects of major elements of ashes such as Ca and Fe. The influence of Fe increasing Fe contents has not yet been perfectly established, although the influence of lime addition on combustor, i.e., the increasing Ca, Me and S contents were perfectly established: for zeolite F and sodalite it was positive, and it was negative for zeolite P and Na-chabazite. Methods for ashes dissolution before synthesis were studied too: the fist was at room temperature under stirring and using KOH; the second was by prior fusion of a mixture of ashes and NaOH. The effects were so varied and they depended on each case's specificity, mainly with and without additional Al source in the fusion.

The hydrothermal reaction was accompanied during 24 hours, when it's possible to observe the initial zeolite crystallization, and changes in zeolitic product composition. It's determined the time for maximum Si extraction.

1 - INTRODUÇÃO

✓ **Justificativa**

Anualmente mais de 3,5 milhões de toneladas de carvão são usadas no Brasil para a geração termoelétrica, o que faz com que a quantidade de cinzas geradas cheguem a 1,7 milhões de toneladas por ano. Deste total, um valor inferior a 0,5 milhões de toneladas é utilizado pelo setor de construção civil, principalmente, como componente do cimento. Como é previsto um aumento de mais de 100% no consumo de carvão para fins termoelétrico no Brasil até 2010, a geração de cinzas deverá chegar a 3,5 a 4 milhões de toneladas por ano, enquanto que o uso destas cinzas pela indústria cimenteira não terá certamente aumento significativo até esta data. Assim, novas alternativas de utilização de cinzas provenientes da combustão de carvão serão cada vez mais necessárias.

No Brasil, as unidades termoelétricas são do tipo convencional, ou seja, carvão pulverizado, onde a combustão do carvão se dá a temperaturas superiores a 1400°C. As cinzas oriundas deste tipo de combustor são de dois tipos: as volantes (de granulometria < 100µm), que são emitidas com os gases e abatidas em sistema de limpeza do tipo precipitadores eletrostáticos, e as de fundo (de granulometria mais grossa), que saem pelo fundo do equipamento, normalmente na forma de lama. Em torno de 80% das cinzas geradas são cinzas volantes, e o restante são cinzas de fundo. Do total de cinzas geradas pelo setor termoelétrico, em torno de 50% são produzidas a partir do carvão Candiota, na unidade Termoelétrica Presidente Médici, situada em Candiota, RS.

✓ **Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho é a transformação do resíduo sólido industrial de maior geração no Estado do Rio Grande do Sul, e de grande impacto ambiental, que é a cinza de carvão, em um material que possa ser usado no tratamento de solos para o cultivo de plantas, e até mesmo na recuperação das áreas mineradas da mina de carvão que lhes originou, que neste caso é a mina de Candiota.

E como objetivos específicos:

- ✓ caracterização e seleção de cinzas de carvão para síntese hidrotérmica;
- ✓ a aquisição de amplo conhecimento a cerca do processo hidrotérmico de síntese de zeólita;
- ✓ o estudo de tratamentos prévios nas cinzas de carvão, para melhorar a conversão em zeólitas;
- ✓ o estudo de interferência de elementos presentes nas cinzas de carvão no processo de síntese de zeólitas;
- ✓ a produção de zeólitas potássicas de cinzas de carvão e sua utilização como fonte de nutrientes para o cultivo de plantas.

✓ **Estrutura da Tese**

Para que se tenha um conhecimento aprofundado do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas, partindo-se de um material sólido natural ou resíduo, é necessário primeiro que se conheça o comportamento do sólido em questão em testes semelhantes àqueles que a maioria dos pesquisadores ao redor do mundo já fizeram e/ou estão fazendo. Em segundo lugar é necessário que se conheça particularidades do processo, como: acompanhamento da reação, influências da matriz sólida, condições de processo mais econômicas, e/ou que gerem menores quantidades de resíduos, etc. Com isto em mente e com base nas deficiências encontradas na ampla bibliografia estudada, o plano experimental desta tese contemplou os seguintes estudos:

- ✓ Síntese de zeólitas - manipulação das variáveis de processo: temperatura (T), tempo (t), concentração de base ([base]), e razão solução alcalina/cinzas (s/CZ);
- ✓ Influência da dissolução de cinzas a temperatura ambiente;
- ✓ Otimização da síntese de zeólitas, com vistas a produção de duas zeólitas potássicas a menor temperatura e no menor tempo, para teste de uso;
- ✓ Influência da temperatura na dissolução de cinzas com ou sem mulita e pré-cristalização de zeólitas;
- ✓ Influência de tratamento prévio de dissolução de cinzas (fusão) com ou sem adição de alumínio, na cristalização de zeólitas;
- ✓ Influência da variação da concentração de Fe e da adição de material calcário (variação da concentração de Ca, Mg e S) na cristalização de zeólitas;
- ✓ Uso das zeólitas potássicas no tratamento de solos e/ou crescimento de plantas.

A estrutura desta tese foi assim definida, constituindo-se em introdução, revisão bibliográfica, experimental (constituído de metodologia, resultados e discussão, conclusões para a matéria-prima, para o produto e para o uso do produto, em separado) e sugestões, como segue:

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo é mostrada a motivação desta tese através da apresentação do problema de geração de cinzas pelas unidades termoelétricas a carvão. Os objetivos geral e específicos desta tese são então apresentados. A estrutura da tese é mostrada.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo foi realizada quando da apresentação do exame de qualificação (novembro de 2001). As atualizações necessárias foram realizadas, sendo que algumas ficaram para serem colocadas durante a discussão dos resultados por ser considerado o momento mais adequado para mostrá-las.

Capítulo 3 – Cinzas de Carvão

Os critérios de seleção das cinzas de carvão a serem utilizadas no plano experimental são definidos. As metodologias para determinação das propriedades físico-químicas das cinzas de carvão estão descritas em detalhes. Cabe apenas salientar que, sempre que possível, foram utilizadas ou adaptadas metodologias registradas. Por necessidade das publicações em assuntos referentes a esta tese as normas referenciadas foram sempre as da ASTM – American Standard Testing Materials.

A seguir são apresentadas as dezessete cinzas utilizadas. A caracterização química de todas as cinzas é mostrada. Para a caracterização mineralógica as cinzas foram separadas por grupos, bem como para a caracterização morfológica, ou seja, foram agrupadas em função principalmente do tipo de equipamento em que foram geradas.

Capítulo 4 – Zeólitas de Cinzas de Carvão

Inicialmente são mostradas as metodologias utilizadas na obtenção de zeólitas por hidrotratamento utilizadas, bem como as metodologias analíticas de caracterização dos produtos obtidos.

Para se ter um conhecimento inicial do comportamento das cinzas volantes de combustor que utiliza carvão Candiota, testes de zeolitização foram realizados. Assim, tanto NaOH como KOH foram utilizados. As variáveis de processo estudadas foram: temperatura de 60 a 200°C; tempo de 1 a 10 dias de reação; concentração da base de 2, 3,5 e 5mol/L; e relação solução/cinzas de 1 a 20mL/g.

A seguir é apresentada a otimização do processo de síntese hidrotérmica com vistas a produção de duas zeólitas potássicas para uso no teste em solo, em condições fixas de tempo e temperatura mínimos. Também são mostrados estudos de pré-tratamentos com vistas a uma maior dissolução das cinzas e conseqüentemente maior conversão de cinzas em zeólitas.

Como existe uma diferença de tempo mínimo para o aparecimento de zeólitas quando se utilizam mesmas outras condições experimentais, só mudando o meio reacional de NaOH para KOH (de 1 para 3 dias em alguns casos), apesar de se pretender a produção de zeólitas potássicas nesta tese, muitas vezes foi necessário que se fizesse o estudo usando o meio reacional NaOH. Este foi o caso do acompanhamento da reação de zeolitização para uma condição experimental específica e para duas cinzas de carvão Candiota: de leito pulverizado industrial e de leito fluidizado escala piloto.

Após os óxidos de silício e alumínio, o teor de óxido de ferro é o primeiro, em termos percentuais, nas cinzas volantes de Candiota, ficando em torno de 4 a 7%. Assim, o Fe foi removido ou adicionado, e os resultados dos testes de zeolitização feitos com estas cinzas manipuladas, foram comparados com o das cinzas sem manipulação.

Cinzas volantes provenientes de combustor leito fluidizado que utiliza carvão Candiota e de outro combustor pulverizado industrial que opera com carvão Copelmi também foram zeolitizadas, em algumas condições experimentais escolhidas, para que a influência do cálcio pudesse ser observada, já que ambos os combustores operaram com e sem dessulfuração interna (adição de material calcário no leito).

As conclusões referentes ao processo estudado são apresentadas.

Capítulo 5 – Uso de Zeólitas de Cinzas de Carvão

É apresentado o teste de uso das duas zeólitas produzidas como fonte de nutrientes para o crescimento de plantas em solo pobre em nutrientes. Para comparação também estão colocados os resultados obtidos no crescimento de plantas com e sem uso de adubação mineral (NPK + calcário). As metodologias utilizadas estão especificadas.

O resultados são mostrados e discutidos e as conclusões são estão apresentadas.

Capítulo 6 – Considerações Finais

São apresentadas as conclusões de forma condensada.

Capítulo 7 – Sugestões

Por saber que muito ainda há por ser realizado nesta área, aqui são feitas algumas sugestões de continuidade, principalmente no que diz respeito a economicidade do processo ou a diminuição da geração de resíduos de processamento, ou a busca de novas aplicações.

Referências

Anexos

Aqui estão colocadas as versões em português de dois artigos escritos para publicação em revistas indexadas internacionalmente.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Cinzas volantes de combustão de carvão

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas volantes de combustão de carvão, dependem de uma variedade de fatores, incluindo: a composição do carvão que lhes deram origem (precursor), as condições de combustão, do tipo e eficiência do sistema de controle de emissões, e os métodos de disposição utilizados (Adriano, et al., 1980). Conseqüentemente, é difícil generalizar a cerca da composição das cinzas, ou sobre o seu comportamento no ambiente. Contudo, certas características são bastante uniformes para a maioria das cinzas. Cinzas volantes são compostas predominantemente de partículas pequenas, vítreas e ocas, com granulometria de 0,01 a 100µm. Cinzas volantes são um material heterogêneo complexo constituído de ambas fases, amorfa e cristalina (El-Mogazi, et al., 1988; Page, et al., 1990; Mattigod, et al., 1990). São geralmente consideradas como mineral aluminossilicato ferroso, com Al, Si, Fe, Ca, K e Na como elementos predominantes. Cinzas volantes contêm todos os elementos de ocorrência natural, e são substancialmente enriquecidas em elementos traços se comparadas com o carvão precursor. Estudos têm demonstrado que muitos elementos traços estão nas partículas menores. Entre os elementos que estão enriquecidos nas cinzas podem ser citados: As, B, Ca, Mo, S, Se e Si. Comparadas com solos, cinzas são tipicamente pobres em N (próprio da volatilização durante a combustão), mas relativamente ricas na maioria dos outros nutrientes para plantas. O pH das cinzas varia de 4,5 a 12 dependendo das características geoquímicas do carvão precursor.

Análise mineralógica das cinzas volantes mostram que de 70 a 90% das partículas são esferas vítreas, o restante constituído de quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) e uma pequena porção de carbono não queimado (1 a 2%). Em adição a estes minerais, podem ainda conter gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (Umaña, 2002).

Entre as principais aplicações de cinzas volantes que estão estabelecidas, e que são pratica comum em nível mundial citam-se: aditivos em cimento e cerâmicas, fabricação de blocos e tijolos (Calarge, et al., 2000; Chies, et al., 2003), ladrilhos e refratários (Silva, et al., 1999), pavimentação, e preenchimento de cava de mina de carvão (Queralt, et al., 1997; Vassilev, et al., 2001; Hall & Livingston, 2002).

Muitos estudos de utilização de cinzas volantes estão sendo conduzidos ao redor do mundo:

- ✓ Extração de metais de interesse como: Al, Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni (Lashmanan 1986 e 1990, Rayzman, et al., 1997);
- ✓ Extração de carbono não queimado (Hamley, 2001);
- ✓ Adsorventes para gases de combustão (Tsuchiai, et al., 1995; Karatepe, et al., 1997);
- ✓ Produtos cerâmicos especiais (Ozdemir, 2001) e painéis antincêndio (Vilches, et al., 2002);
- ✓ Condicionamento de solos (Martins, 2001); controle de erosão (Tishmack, et al., 2001) e solos artificiais – Slash (Reynolds, 1999);
- ✓ Síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica (**capítulo 2** e em especial em Rayalu, 2001; Umaña, 2002 e Moreno, 2002).

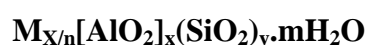
2.2 – Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedade particular o intercâmbio de íons e a desorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas: *zeo* - que ferve, e *lithos* - pedra, ou seja, pedra que ferve (Gianneto, 1990).

A nomenclatura para zeólitas utilizada nesta tese está em acordo com o sistema proposto pela International Mineralogical Association (IMA) (Coombs, et al., 1998).

2.2.1 - Estrutura

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. No presente caso são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti...$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio, e podem ser representados pela fórmula química por célula unitária (Deer, et al, 1966; Gianneto, 1990; Luz, 1994 e Bosch & Schiffer, 2004):



Onde: **M** é o cátion intercambiável ou de compensação de valência **n**; **m** é o número de moléculas de água e **x+y** é o número de tetraedros por célula unitária.

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere a zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intercrystalinos, no entanto esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita. Desta forma, só podem ingressar ou sair do espaço intercrystalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Gianneto, 1990; Luz, 1994).

2.2.2 – Propriedades e aplicações

Todas as zeólitas com importância comercial devem seu valor a pelo menos uma de três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (Luz, 1994).

A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. A estrutura microporosa é responsável pela seletividade de forma.

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está intrinsecamente relacionada com sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar seus cátions com os cátions de líquidos no qual elas estejam imersas. A preferência de dada zeólita por um determinado cátion é própria de sua capacidade como peneira molecular ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa, para os cátions presentes. Esta é a principal função de uma zeólita em formulações de detergentes, ou seja, trocar seus cátions pelos Ca^{2+} presentes nas águas (remoção da dureza).

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas a substituição do Si pelo Al nas suas estruturas cristalinas com a conseqüente formação de sítios ácidos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas.

Assim, sintetizar zeólitas a partir de cinzas volantes agrega maior valor ao produto do que a aplicação das cinzas como material da indústria de construção civil, por exemplo.

2.3 – Zeólitas naturais e sintéticas

As zeólitas naturais ocorrem de modo característico, em vesículas e fendas, principalmente em rochas vulcânicas básicas e encontram-se também em filões e outros ambientes da fase hidrotermal tardia. Em algumas rochas eruptivas ocorrem como produtos de alteração de aluminossilicatos tais como feldspatos ou nefelina. Também são conhecidos como minerais autogênicos em arenitos e outras rochas sedimentares (Deer, et al., 1966). Já em *The Genesis of Zeolites*, 1989, Gottardi cita quatro tipos de ocorrências de zeólitas: hidrotermal, diagenética (por alteração de componentes de um sedimento), magmática (por erupção vulcânica), e geodos e vesículas em rochas (especialmente em basalto). No Brasil, e em especial no Rio Grande do Sul, zeólitas naturais são tão somente curiosidades geológicas (belos espécimes de museu), já que as ocorrências são do tipo geodos e vesículas em basalto. Na *figura 1* são vistas fotografias de zeólitas naturais do Rio Grande do Sul.



Figura 1 – Zeólitas naturais encontradas em pedreiras do Rio Grande do Sul, acima: Heulandita de Dois Irmãos; abaixo: Escolécita de Morro Reuter.

Como as zeólitas de ocorrência natural normalmente possuem um teor elevado de impurezas, e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso principalmente em catálise e troca catiônica, zeólitas começaram a ser sintetizadas.

Existe basicamente um único processo comercial de fabricação de zeólitas, qual seja: o

processo hidrotérmico, e semelhante ao um dos processos naturais de formação de zeólitas. O processo hidrogel e a conversão de materiais sólidos naturais ou resíduos são variantes do mesmo processo hidrotérmico. Enquanto o primeiro utiliza soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), o segundo usa como fontes de Si e Al aluminosilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão,...). Pelo processo hidrogel é obtido o catalisador do craqueamento catalítico das refinarias de petróleo (FCC), o qual é constituído basicamente de zeólita Y (Luz, 1994). Zeólita A para uso em detergentes pode ser obtida por processo hidrotérmico que utiliza caulim como fonte de Si e Al (Luz, 1994). Existe também, no Japão fabrica de zeólitas a partir de cinzas volantes, que produz zeólita P para uso principalmente em piscicultura, ou seja, remoção de amônia de água de tanques de criação de peixes (Nippon Steel, 1997).

Desde 1990 (Xu, et al., 1990) vem sendo pesquisado um processo onde a síntese de zeólitas é realizada em meio seco com passagem de vapor d'água e de vapores de amina (direcionador de estrutura) – processo gel seco (Arnold, et al., 2004). Neste primeiro trabalho foi obtida a zeólita sintética, sem análogo natural, ZSM-5. O processo de síntese de zeólitas de materiais sólidos, especialmente de cinzas volantes, que é feita na ausência de água, em meio de sais e bases semifundidas (Park, et al., 2000 a e b), pode ser visto como uma variante deste processo gel seco. Neste caso, as cinzas foram semifundidas em uma mistura de uma base (NaOH ou KOH - agente mineralizante) com um sal (NaNO_3 ou KNO_3 - agente estabilizante) a 350°C por 6, 24 ou 72h. Um dia de reação foi considerado como ideal, e com as cinzas estudadas foram geradas sodalita e cancrinita, sendo que a produção de zeólitas foi o dobro que no processo hidrotérmico, já que neste processo não existe a solubilização do Si e do Al, bem como dos outros elementos presentes nas cinzas, ficando tudo incorporado ao produto final. Neste processo também foram testados o NH_4F e o NH_4NO_3 como agentes mineralizante e estabilizante, respectivamente, quando zeólitas foram formadas, porém de forma menos intensa.

Neste trabalho interessa o processo hidrotérmico de síntese de zeólitas.

2.4 - Síntese hidrotérmica de zeólitas

O termo hidrotérmico é de origem puramente geológica, o qual descreve como através da ação da água a elevadas temperaturas e pressões a crosta terrestre sofreu mudanças que levaram a formação de varias rochas e minerais. Para entender estas transformações minerais

foi desenvolvida a tecnologia hidrotermal. Em 1892 esta tecnologia foi utilizada pela primeira vez industrialmente para beneficiamento de minério de ouro. Somente em 1948, foi sintetizada por R. Barrer a primeira zeólita por processo hidrotérmico, de forma reprodutível e sem análogo natural, quando foi aberto um novo campo das ciências, qual seja o das peneiras moleculares (Byrappa & Yoshimura, 2001).

Zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos em condições operacionais bastante rígidas (Barrer, 1982), como dito anteriormente em processo análogo aquele que ocorre na natureza (Gottardi, 1989). Por exemplo, em muitos casos, a variação de poucos graus na temperatura leva a formação de estrutura zeolítica bastante diferente da desejada.

Cinzas volantes de combustão de carvão podem ser utilizadas como fontes de Si e Al. Assim sendo, é possível sintetizar zeólitas a partir destas cinzas por tratamento hidrotérmico, ou seja, em solução aquosa, sob temperatura (de 40 a 100°C) ou sob pressão e temperatura (de 100 a 250°C).

Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão, entre eles: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas; uso de promotores (sementes, direcionadores...).

2.4.1– Tipo e composição das cinzas

Em princípio, a relação Si/Al da matéria prima (cinzas volantes) é um fator importante para a formação de zeólitas por alteração (tratamento) hidrotérmica, porque ela é a fonte de Si e Al para a solução na qual zeólitas irão cristalizar. Isto também vem do fato de que as zeólitas tendem a se cristalizar perto ou, na superfície do material precursor (Barth-Wirsching & Höller, 1989), que no presente caso são cinzas volantes.

O conteúdo de Si e Al do material precursor controla o tipo de zeólitas formadas, principalmente para soluções de hidróxidos inorgânicos em baixas concentrações, tais como, $\text{MeOH} < 0,1\text{N}$ (Barth-Wirsching & Höller, 1989).

O processo hidrotérmico inicia com a gradual dissolução das cinzas volantes, determinando um aumento na concentração de Si e Al em solução. A taxa de dissolução gradualmente decresce com o aumento da concentração de Si e Al na solução (Antonic, et al., 1993a, 1993b,

1994; Cismek, et al., 1991a, 1991b, 1992). Quando a solução fica supersaturada em Si e Al, zeólitas começam a cristalizar. Como a sílica amorfa é o componente mais solúvel das cinzas volantes, a sua taxa de dissolução é alta, e assim a concentração de Si na fase líquida determina as taxas de dissolução do quartzo (sílica cristalina) e da mulita e, por conseguinte a concentração de Al na fase líquida. Considerando que a supersaturação do líquido em Si é conseguida mais rapidamente que com o Al, a taxa de dissolução da mulita é um fator que determina a concentração crítica de Al para uma dada concentração de Si na fase líquida, e assim o tempo no qual a nucleação e o crescimento dos cristais da fase zeólita estável realmente inicia. Com o andamento do processo, sendo que a fase líquida estará sempre saturada, a maioria do material amorfo sofrerá dissolução, o quartzo parcialmente e limitada dissolução da mulita, resultando em altos valores da relação Si/Al em solução (Bellardi, et al., 1998). A dissolução da mulita é também fortemente dependente da temperatura, sendo que somente para temperaturas de tratamento hidrotérmico maiores de 100°C, a taxa de dissolução começa a ter valores significativos (Park & Choi, 1995).

Existe uma temperatura mínima de 1050°C, de combustão de carvão, para que haja a formação de mulita, que é o constituinte, como visto anteriormente, de maior dificuldade de dissolução (Mondragon, et al., 1990). Assim é que, cinzas volantes de carvão produzidas em combustores em leito fluidizado a temperaturas de 850°C não terão mulita, enquanto que as geradas em termelétricas convencionais em leito pulverizado, portanto a temperaturas da ordem de 1400°C apresentam este tipo de estrutura cristalina. Então, cinzas produzidas em menores temperaturas, terão maior disponibilidade e em menor tempo de tratamento, do Al em fase líquida, já que a mulita contém cerca de 40% do Al das cinzas volantes (Shigemoto, et al., 1993). Os outros 60% do Al das cinzas volantes encontram-se no material amorfo, na forma de aluminossilicatos. Nos padrões NIST SMR 2689 e 2690 de cinzas volantes classe F ASTM (ASTM C 618, 1998), apenas 23,3 e 21,5% do Al₂O₃ está sob a forma de mulita, respectivamente (Winburn, et al., 2000). A mulita, bem como outras formas cristalinas das cinzas, neste caso, foram determinadas quali e quantitativamente por difração de raios-X e programa de computador de técnica de refinamento Rietveld.

Um grupo de pesquisa testou o tratamento hidrotérmico para cinzas de combustão de carvão sem mulita, ou seja, para cinzas de combustão a temperaturas de até 1000°C (Fernandes, et al., 1999; Ferret, et al., 1999). Comparando cinzas com e sem mulita de mesmo carvão precursor (aqui foram utilizados dois carvão precursores e de cada um duas cinzas de diferentes temperaturas), observaram que para tratamento a temperaturas de 40 e 60°C o

comportamento era o mesmo, ou seja, a 40°C não houve geração de zeólitas e a 60°C todas as quatro cinzas geraram exclusivamente faujasita (zeólita X). Contudo a 100°C houve diferenças significativas, por exemplo, gismondina (zeólita P) e sodalita para cinzas com e sem mulita, respectivamente (Fernandes, et al., 1999) e, sodalita+gismondina e chabazita+gismondina+sodalita para cinzas com e sem mulita, respectivamente (Ferret, et al., 1999).

De tudo o que já foi exposto, vê-se que não só a relação Si/Al das cinzas influenciam no processo de síntese, mas também as taxas de dissolução dos diversos componentes que contenham Si e Al, que em última análise determina a relação Si/Al da fase líquida. Pode ser visto na **tabela 1**, que a relação Si/Al da fase líquida determina que tipo de zeólita que deverá ser preferencialmente cristalizada na síntese de zeólitas puras.

Tabela 1 - Efeito da relação Si/Al em solução, na síntese de zeólitas puras por tratamento hidrotérmico.

Si/Al em solução	A	Y	P
17	não	sim	sim
5	não	sim	não
2	não	sim	não
1	sim	não	não

A: zeólita com Si/Al =1; Y: zeólita com Si/Al =2,4; P: zeólita com Si/Al =1,6 a 3,4 (Shih & Chang, 1994).

Também os outros constituintes maiores das cinzas volantes, além do Si e Al influenciam no processo de zeolitização.

Em um dos raros trabalhos sobre a influência de constituintes maiores sobre a zeolitização de cinzas volantes, está o estudo sobre o teor de CaO. Neste caso foi determinado um limite máximo de 4,5% de CaO, a partir do qual este componente das cinzas volantes passa a agir como inibidor da formação de zeólita A (Catalfamo, et al., 1994). Neste mesmo trabalho, inclusive foi avaliada a influencia do CaO na síntese de zeólita A pura (por processo hidrogel, ou seja a partir de géis).

Em outro estudo no mesmo sentido do acima descrito, as cinzas volantes foram previamente tratadas com ácidos (HCl e H₂SO₄), a fim de reduzir a concentração de ferro e alcalinos, os quais estão localizados principalmente na superfície das partículas. As cinzas assim tratadas

melhoraram sua reatividade devido provavelmente ao aumento de concentração de Si e Al (Mondragon, et al., 1990). Também pelo fato já mencionado da formação das zeólitas a partir das esferas constituintes das cinzas volantes, agora mais desimpedidas pela remoção de ferro e alcalinos, acima referida. Existe ainda estudo da influência negativa do aumento do teor de Fe na zeolitização de outro material natural, no caso de metacaulim (Basaldela, et al., 1998).

Os constituintes menores das cinzas volantes, inclusive aqueles não conhecidos (até mesmo não analisados), podem também afetar o processo, fazendo com que cinzas de composição de maiores semelhante, reajam diferentemente no tratamento hidrotérmico (comparando La Rosa, et al., 1992 com Amrhein, et al., 1996, isto ocorreu).

O enriquecimento em um dos dois componentes principais (Si ou Al) tem sido reportado. Sílica amorfa ou na forma quartzo foi adicionada a cinzas com 51,1% de SiO_2 e 33,9% de Al_2O_3 , para favorecer a formação de merlinoíta (philipsita potássica ou K-W ou zeólita W) em detrimento da perliárita (chabazita potássica ou K-L) (Belardi, et al., 1998). Alumínio na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ foi utilizado após fusão prévia das cinzas com NaOH para favorecer a formação de zeólita A ao invés da faujasita X, já que ambas são obtidas em mesmas outras condições de processo, e neste caso em que as cinzas tinham SiO_2 entre 59,5 e 65,5% e Al_2O_3 entre 20,5 e 28% (Chang & Shih, 2000).

2.4.2 - Tipo e concentração do meio reacional

Os meios reacionais utilizados em síntese hidrotérmica de zeólitas puras são basicamente de dois tipos:

- i) alcalinos - bases fortes - (pH de 10 a 14), na forma de hidróxidos inorgânicos (Na e K principalmente) ou orgânicos (hidróxido de tetrapropilamônio - TPAOH);
- ii) salinos - fluoretos, cloretos - (pH de 3 a 7).

O aumento do pH do meio reacional, usando $(\text{OH})^-$, influencia principalmente a cristalinidade de certas zeólitas positivamente, ou seja, o aumento do pH mostra um aumento na taxa de cristalização. O $(\text{OH})^-$ é um agente mineralizador poderoso, também promovendo a dissolução dos reagentes, colocando-os e os mantendo em solução (aumenta a concentração), e portanto, propiciando a supersaturação, condição esta necessária à formação de zeólitas (Jansen, 1991).

A vantagem do uso de meio F^- comparado com o uso do meio $(\text{OH})^-$ esta na alta solubilidade de íons tipo Fe^{III} e Ti^{IV} e na capacidade de condensação de íons tipo Ge^{IV} , de grande importância na formação das estruturas zeolíticas TO_4 (onde, como visto anteriormente, T

podem ser cátions outros além do Si e Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti...). Porém, concentrações muito altas de F^- dificultam os mecanismos de policondensação destas estruturas. Um compromisso entre solubilidade de certos elementos e inibição de formação de estruturas zeolíticas dá vantagem ao meio F^- , o qual é menos supersaturado que o meio $(OH)^-$. Contudo, somente poucos tipos de zeólitas foram obtidas no meio F^- (Jansen, 1991).

Já em zeolitização de cinzas volantes, o meio reacional mais largamente utilizado tem sido o NaOH em concentrações de 0,025 a 13mol/L, em todo o intervalo de temperaturas (temperatura ambiente até 250°C) utilizados em alteração hidrotérmica (Amrhein, et al., 1996; Berggaut & Singer, 1995; Catalfamo, et al., 1993; Chang & Shih, 1998; Mondragon, et al., 1990; Querol, et al., 1997 e 1999; Fernandes, et al., 1999; Ferret, et al., 1999).

O KOH é o segundo meio mais pesquisado (Amrhein, et al., 1996; Bellardi, et al., 1996; Querol, et al., 1997), quase sempre em temperaturas maiores que 100°C e, portanto em sistemas pressurizados. É um meio reacional menos reativo. As concentrações utilizadas vão de 0,5 a 5mol/L, neste caso.

Em estudo de síntese hidrotérmica de zeólitas potássicas puras (com KOH), foi possível a obtenção de apenas cinco zeólitas no intervalo de 85 a 450°C e géis de composição K_2O , Al_2O_3 , $nSiO_2$, com n variando de 1 a 12: leucita (K-C), analcima (K-E), edingtonita (K-F ou zeólita F), chabazita K (K-G), merlinoíta (K-M ou philipsita potássica ou zeólita W) (Barrer & Baynham, 1956).

Comparando NaOH com KOH como agente de zeolitização de cinzas volantes, observa-se que enquanto NaOH formou zeólitas a 50°C em concentração 0,5mol/L, isto somente ocorreu com KOH em concentração de 2mol/L a 75°C (Höller & Wirsching, 1985).

O uso de NH_4OH como meio reacional para cinzas volantes, não resultou em formação de zeólitas (Amrhein, et al., 1996). Com LiOH, em concentração 2mol/L, foram obtidas zeólitas, porém em concentração 4mol/L, o mesmo não ocorreu (Shigemoto, et al., 1992), isto para temperatura de 100°C.

A zeolitização com TPAOH não foi encontrada na literatura para cinzas volantes, apesar dos primeiros estudos com bases orgânicas para obtenção de zeólitas puras de alta sílica terem sido realizados há 40 anos atrás (Barrer & Denny, 1961). Existe aqui, provavelmente, o problema de alto custo de tal processo.

O meio reacional salino Cl⁻ foi bastante pesquisado por um único grupo de pesquisa, o qual utilizou concentrações de 0,1 a 1mol/L de NaCl, KCl e CaCl₂. Com NaCl foi necessário temperatura de no mínimo 200°C para a formação de zeólitas, enquanto que com KCl não ocorreu geração de zeólitas. CaCl₂ formou muito pouco zeólitas e bastante montmorilonita (Höller & Wirsching, 1985).

Somente em um trabalho foram encontrados testes de zeolitização de cinzas em meio reacional salino F⁻. Neste caso, foram usados KF, NaF, NH₄F, NH₄HF e HF. Para nenhum dos cinco meios testados houve formação de estruturas zeolíticas, isto provavelmente devido à presença de contaminantes presentes nas cinzas volantes testadas, bem como insuficiência de Na (cátion de compensação) e o não uso de promotores (Amhrein, et al., 1996).

2.4.3 - Pressão e temperatura de reação

O limite de temperatura num processo hidrotérmico aberto, e, portanto, a pressão de 0,1MPa, é a temperatura de ebulição da água, isto é 100°C. Daí vem que, em um tratamento hidrotérmico para se aumentar à temperatura de reação, é necessária a pressurização do sistema. Assim, processos a temperatura de até 100°C são atmosféricos (sistemas abertos), para se obter temperaturas acima de 100°C o sistema é fechado e aplicada pressão suficiente (pressão autógena) para aumentar a temperatura de ebulição da solução aquosa até a temperatura desejada para o teste de zeolitização. Assim, para se ter uma temperatura no tratamento hidrotérmico de 200°C, por exemplo, a pressão do sistema deverá ser de 1,53MPa.

Assim, os estudos de zeolitização de cinzas volantes, podem ser separados em dois grupos:

- i) sistemas abertos (atmosféricos) - em temperaturas ambiente, 40, 60, 80, 90 e 100°C (Berkhaut & Singer, 1995; Catalfamo, et al., 1993; Hollman, et al., 1999, La Rosa, et al., 1992; Mondragon, et al., 1990; Shih & Chang, 1995; Fernandes, et al., 1999; Ferret, et al., 1999);
- ii) sistemas fechados (pressurizados) - em temperaturas de 100, 150, 175, 200, 225, 240 e 250°C (Bellardi, et al., 1998; Querol, et al., 1999).

Num estudo que usando sistema fechado para zeolitização a temperaturas em que não haveria a necessidade disto, seria possível o estudo do parâmetro pressão. Assim para estudar o parâmetro pressão, foram realizados testes em sistema aberto à pressão de 0,1MPa e fechado à pressão de 0,43MPa para as temperaturas de 50 e 100°C, e não foi notada diferença alguma, tanto nos produtos obtidos, nem no tempo de reação para uma determinada conversão

(Amhrein, et al., 1996).

Com o aumento da temperatura de reação e mantendo-se os outros parâmetros constantes (exceção para a pressão, que está ligada a temperatura), é esperado que haja a formação de um número maior de estruturas zeolíticas. Estudos têm demonstrado, por exemplo, que uma cinza que a temperatura de 38°C forma preferencialmente zeólita tipo faujasita, quando reacionada a 60°C, forma zeólita tipo philipsita e chabazita (La Rosa, et al., 1992).

Para promover uma melhor e mais rápida dissolução dos componentes que contem Si e Al, bem como a dissolução da mulita que ocorre com taxas muitíssimo baixas em temperaturas de até 100°C, algumas pesquisas utilizaram a fusão prévia das cinzas volantes com NaOH (relação em peso de 1:1,2) a 550°C por 1-2h, seguindo-se da moagem, dissolução em água (para se ter equivalência a solução 2,8mol/L de NaOH), e tratamento hidrotérmico a 100°C por 0 a 3 dias de reação (Shigemoto, et al., 1993; Berkgaut & Singer, 1995, Chang & Shih, 1998 e 2000). Análise por difração de raios-X mostrou que o processo de fusão prévia era adequado à dissolução da mulita, mesmo quando não havia um tempo de dissolução prévia, a temperatura ambiente posterior a fusão, e anterior ao tratamento hidrotérmico a 100°C.

2.4.4 - Tempo de reação

Os tempos de reação investigados para zeolitização de cinzas volantes vão desde horas (duas) até semanas (duas).

Estudos que mostram os mecanismos, bem como concentrações de Si, Al e M⁺ (onde M= Na, K...) em solução, normalmente tem contagem de tempo em horas (Bellardi, et al., 1998; Catalfamo, et al., 1993). Já as investigações de identificação e que visem conhecer as transformações das estruturas zeolíticas formadas, normalmente acompanham as reações ao longo de semanas, isto é, tem tempo de reação variando de 1 dia até 2 semanas (Amhrein, et al., 1996; Querol, et al., 1999).

Sistemas agitados também são usados nos estudos de alteração hidrotérmica de cinzas volantes. A agitação do meio reacional é feita no intuito de diminuir o tempo de reação (Catalfamo, et al., 1993; Shigemoto, et al., 1995).

Para minimizar grandemente o tempo de reação, pesquisa empregando aquecimento por microondas foi reportada (Querol, et al., 1997b). Neste caso o tempo de reação passou de 2-3 dias no sistema convencional, para 30-60 minutos quando foi usado aquecimento por

microondas. Para mesmos outros parâmetros, as zeólitas produzidas foram as mesmas e tinham semelhante grau de cristalinidade, enquanto que, na correspondência de +25°C para o caso de uso de microondas, o grau de cristalinidade era igual. O grau de cristalinidade foi medido pela intensidade relativa do pico mais intenso de cada das zeólita formada reveladas pela difração de Raios-X, em relação ao padrão interno empregado. No presente caso foi utilizado BaTiO₃ como padrão interno (Querol, et al., 1997b).

Tempo de 6 a 48h para a dissolução prévia das cinzas, a temperatura ambiente foi utilizado por alguns pesquisadores (Chang & Shih, 1995, La Rosa, et al., 1992). Por ser um recurso pouco explorado, os trabalhos realizados neste sentido não demonstram claramente as vantagens deste procedimento, tampouco mostraram a sua influência. Após a dissolução prévia a temperatura ambiente, também é possível a separação do líquido das cinzas, líquido este que contendo Si e Al dissolvidos pode gerar zeólitas puras quando colocadas sob temperatura, inclusive pela adição de solução de aluminatos. Já as cinzas pré-dissolvidas podem ser novamente colocadas em uma solução alcalina, que pode ser a que foi separada das zeólitas puras, e sob ação da temperatura formarem zeólitas de cinzas. Este processo é chamado de processo de zeolitização em dois estágios, e tem como vantagem um melhor desempenho econômico (Holmann, et al., 1999; Umaña, 2002; Moreno, 2002).

Como citado anteriormente, outro recurso utilizado no intuito de melhorar a dissolução das cinzas, é a fusão prévia das cinzas volantes com o NaOH sólido a temperatura de 550°C (Shigemoto, et al., 1993; Singer & Bergaut, 1995; Shih & Chang, 1995; Chang & Shih, 1995 e 2000), com posterior adição de água para então ser realizado o tratamento (hidro)térmico.

2.4.5 - Relação solução/cinzas (s/CZ)

Para que se obtenha uma conversão das cinzas em zeólitas de 100% ou próximas a isto, é necessário primeiramente, a total dissolução dos componentes que contenham Si e Al das cinzas volantes.

A completa dissolução, tanto do Si e Al amorfos (aluminosilicatos amorfos), como dos Si e Al cristalinos ligados ao quartzo e a mulita, e nesta ordem, só foi possível em tratamento hidrotérmico para relação solução/cinzas (s/CZ) igual a 18mL/g (Querol, et al., 2001), ou seja, somente para s/CZ de 18mL/g foi possível a disponibilização de todo o Si e Al das cinzas para a solução geradora de zeólitas.

A exceção deste trabalho com dissolução total, acima citado, todos os estudos de síntese

hidrotérmica de zeólitas de cinzas de carvão apresentaram relação s/CZ variando de 0,4 a 10mL/g.

2.4.6 - Promotores

Na síntese de zeólitas puras é muito comum o uso de sementes, já que muitas vezes, nas mesmas condições operacionais é possível sintetizar duas zeólitas diferentes, por exemplo, as zeólitas philipsita e faujasita (zeólita Y), podem ser sintetizadas puras em gel de mesma composição e mesmos outros parâmetros operacionais. Para favorecer a cristalização de uma delas em detrimento da outra, é usual colocarem-se sementes (poucas gramas são suficientes) da que se deseja (Dutta & Bronic, 1994).

Já na síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão, este expediente raramente tem sido utilizado. Em rara ocasião, quando sementes de faujasita Y foram usadas, não foi observado um aumento na produção de faujasita Y, porém, houve um aumento de taxa de formação, e conseqüentemente uma diminuição de tempo de reação necessário para uma dada conversão (Shih & Chang, 1995).

Direcionadores são substâncias, geralmente orgânicas (álcoois, aminas, cetonas...) ou sais minerais, que favorecem determinados tipos de estruturas zeolíticas, ou seja, quando se busca uma determinada estrutura, deve-se usar um direcionador apropriado. O uso de direcionadores é bastante usual em síntese de zeólitas puras de alto Si (Gianneto, 1990), porém, para zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão isto não tem sido testado.

2.4.7 - Zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas volantes de combustão de carvão

Como visto anteriormente, dependendo das características da matéria-prima e das condições de processo, uma série de zeólitas pode ser formada no processo de zeolitização de cinzas volantes de combustão de carvão por tratamento hidrotérmico em meio alcalino. A **tabela 2**, abaixo, apresenta os tipos de zeólitas que já foram obtidas por tratamento hidrotérmico com NaOH. Enquanto que a **tabela 3**, apresenta os tipos de zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico com KOH. Os códigos de três letras maiúsculas que aparecem entre parênteses após o nome das zeólitas, nas tabelas, referem-se à topologia da estrutura cristalina de cada zeólita (Baerlocher, et al., 2001).

Tabela 2 - Zeólitas formadas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão com NaOH.

analcima (ANA)	Höller & Wirsching, 1985; Lasshmanan, et al., 1989; Lin, et al., 1998 e Querol, et al., 1995.
zeólita A, Linde tipo A (LTA)	Catalfamo, et al., 1994; Hollman, et al., 1999; Querol, et al., 2001; Bergk, et al, 1985, 1986, 1987; Okada, 1991 e Inoue, et al., 1995.
zeólita P, gismondina (GIS)	Park & Choi, 1995; Höller & Wirsching, 1985; La Rosa, et al., 1992, Querol, et al., 1995; Hüller & Hantschel, 1989 e Kovanda, et al., 1994.
zeólita X e Y, faujasita (FAU)	Mondragon, et al., 1995; Shigemoto, et al., 1993; Ferret, et al., 1999; Fernandes, et al., 1999; Shih & Chang, 1995; Querol, et al., 2001; Achenback, 1976.
sodalita (SOD)	Querol, et al., 1997 ^a e b; Höller & Wirsching, 1985; Shigemoto, et al., 1992; Singer & Berkgaut, 1996; Henmi, 1987 a e b.
chabazita (CHA)	Ferret, et al., 1999; Höller & Wirsching, 1985 e Querol, et al., 2001.
gmelinita (GME)	Querol, et al., 1997a.
cancrinita (CAN)	Ferret, et al., 1999 e Querol, et al., 1999.

Tabela 3 - Zeólitas formadas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão com KOH.

chabazita (CHA)	Bellardi, et al., 1998; Amrhein, et al., 1996 e Hüller & Hantschel, 1989b
zeólita W, merlinoíta (MER)	Bellardi, et al., 1998; Querol, et al., 1997a e Querol, et al., 1995
zeólita L, perliaíta (LTL)	Bellardi, et al., 1998
zeólita F, edingtonita (EDI)	Querol, et al., 1997 b; Höller & Wirsching, 1985 e Hüller & Hantschel, 1989b.

Com NaOH em variadas condições experimentais a 100°C, as cinzas volantes de carvão Candiota (da unidade industrial Presidente Médice, Candiota, RS) bem como de carvão Copelmi (da caldeira de recuperação de calor da Empresa de Papel e Celulose Riocell, Guaíba, RS) geraram sodalita, gismondina, faujasita e chabazita (Ferret, et al., 1999 e Fernandes, et al., 1999).

2.5 – Aplicações de zeólitas: tratamento de solos e crescimento de plantas

A gama de aplicações de zeólitas é muito grande, desde o uso mais nobre em processos catalíticos, quando zeólitas puras são utilizadas como catalisador, e até mesmo em processos de remoção de metais de efluentes líquidos e separação de gases.

As aplicações que podem ser previstas para as zeólitas de cinzas volantes poderão ser as mesmas que as das zeólitas naturais, bem como das produzidas a partir de materiais naturais (por exemplo, caulim) ou de resíduos industriais silico-aluminosos, já que ambas não são tão puras, ou seja, possuem componentes estéreis agregados. Assim os usos possíveis seriam em:

- i) remoção de metais de efluentes líquidos (Srinivasan & Grutzeck, 1999; Endres, et al, 2002; Gobbi, et al, 2004);
- ii) inativação de metais pesados tóxicos e/ou radioativos de solos (Umaña, 2002 e Moreno, 2002);
- iii) em detergentes, em substituição ao fosfato (Costa, et al, 1988; De Lucas, et al, 1993; Basaldela, et al, 1995 e 1998; Rayalu, et al., 2001);
- iv) tratamento de solos e melhoria no crescimento de plantas.

Aqui, somente foram examinados os trabalhos referentes ao último item acima, ou seja, sua aplicação em solos e no crescimento de plantas.

No Japão a clinoptilolita (zeólita pertencente à família das Heulanditas, que são as de maior ocorrência natural) é usada no controle da umidade e odor de adubos orgânicos em solos, bem como corretivo de pH em solos ácidos. Devido à sua alta capacidade de troca catiônica (CEC) e de retenção de água, tem sido muito utilizada como condicionador de solos. A retenção de N nos solos pode ser aumentada devido a lenta liberação do cátion amônio pela clinoptilolita (Rodrigues & Souza Santos, 1986).

Solo sintético constituído de heulandita, trocada para K^+ e NH_4^+ , adicionado de apatita sintética, com e sem adição de material calcário foi desenvolvido com vistas ao crescimento de plantas, ou seja, com vistas ao seqüestro de CO_2 e geração de O_2 em sistemas de suporte de vida regenerativos (Gruener, et al, 2003).

Zeólitas podem ser vistas como fonte de nutrientes para o crescimento de plantas, e o uso de zeólitas como condicionador de solos, seria um dos mais ambientalmente corretos métodos para o seqüestro de carbono da atmosfera (Fielcheva & Chakalov, 2002).

Metais pesados como Sr, Cd, Pb, Zn e Cu podem ser retirados do ou desativados no solo por troca catiônica com zeólitas adicionadas a fertilizantes ou não (Rodrigues & Souza Santos,

1986; Moreno, 2002). A alta capacidade de troca catiônica também faz das zeólitas efetivos suportes para herbicidas e pesticidas (Rodrigues & Souza Santos, 1986).

Aumentos de produtividade de hortifrutigranjeiros da ordem de 13 a 63% (desde trigo, beringelas, cenouras, até maçãs) foram conseguidos usando-se heulandita natural como condicionador de solos. Também um aumento de até 59% foi conseguido para raízes (rabanetes) quando foi utilizado heulandita trocada para amônia. Chama a atenção também para o fato de que a heulandita trocada para amônia e potássio quando misturadas com apatita (fonte de P) terem um equilíbrio muito instável quando aplicadas no solo para crescimento de plantas. Por causa disso começou-se a estudar como substrato zeopônico constituído de heulandita trocada para Ca misturada com apatita que teve a introdução de micronutrientes (Mumpton, 1999).

As alterações das propriedades físico-químicas (pH, capacidade de troca catiônica, capacidade de retenção de umidade) de solos adicionados de 1-3% de zeólitas de cinzas volantes tratadas com mistura de NaOH e KOH, foram reportadas (Kralova, et al., 1993), e demonstraram uma boa melhora destas propriedades.

Zeólitas de cinzas volantes obtidas com mistura de NaOH e KOH (como as do parágrafo anterior), depois de absorver amônia gasosa (neste caso em se tratando de philipsita que tem boa seletividade para cátions NH_4^+), poderia ser utilizada no solo para fornecer controladamente o nutriente N a plantas (Kolousek, et al., 1993), a exemplo do que é apregoado para heulandita (clinoptilolita) impregnada com amônia (U.S. Geological Survey, 1999).

Quanto a trabalhos que demonstrem a influência da adição de zeólitas de cinzas volantes a solos tanto no que diz respeito a composição química e acumulação de elementos nos solos e plantas a exemplo de estudos com zeólitas naturais ou a partir de outros materiais (Valente, et al., 1982; Burriesci, et al., 1984 a e b; Chen & Gabelman, 1990, 1995 e 2000), não foram por este autor encontrados. Porém, o prospecto da primeira fabrica de zeólitas de cinzas volantes, existente no Japão (Nippon Steel, 1997), e que mostra dois exemplos em que a aplicação de 3% de suas zeólitas, obtidas na forma sódica e trocadas para Ca, melhoraram, sensivelmente, a qualidade de gramados plantados na beira de estradas, principalmente, e mostraram efeitos benéficos em plantações de melões, inclusive diminuindo o tempo de colheita em 2-3 dias em 15, é um bom indicativo para um estudo neste sentido.

Existem no mundo muitas empresas que comercializam zeólitas naturais. Nas páginas da internet destas empresas podem ser encontrados muitos exemplos de aplicação de zeólitas naturais no tratamento de solos e crescimento de plantas, e que podem servir de base para um estudo com zeólitas a partir de cinzas volantes:

- ✓ Zeoponix - Esta é a empresa que trás mais informações. Emprega mistura de zeólita natural com apatita sintética. Enquanto a zeólita controla o fornecimento dos macronutrientes Ca^{+2} , K^+ , NH_4^+ e H^+ , a apatita controla o fornecimento de micronutrientes, entre outros do Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} ... São também encontrados estudos de aplicação ao solo de seus produtos, principalmente em cultura de tomates (2 a 15% de zeólitas), árvores frutíferas (10%), flores (10%). A NASA desenvolveu para a Zeoponix um meio de cultura (solo sintético) chamado Zeoponic constituído de zeólitas adicionadas de nutrientes, para uso inclusive como substrato hidropônico. Todos os produtos Zeoponix são constituídos de zeólita clinoptilolita (da família das Heulanditas) trocada para NH_4^+ e/ou K^+ .
- ✓ U.S. Geological Survey - mistura de zeólita natural com apatita para fornecimento controlado de P, bem como impregnação de zeólitas naturais com uréia para fornecimento controlado de N.
- ✓ GSA Resources Inc. - devido à seletividade para íons amônia as zeólitas adicionadas aos solos, promovem efeito tampão no solo, e assim previnem em parte a toxidade que leva a queima das raízes das plantas, e que de outra forma ocorreria quando excesso de amônia é aplicado. A qualidade inicial e de textura dos meios de cultura, a fertilização e a quantidade de zeólitas aplicadas determinam o grau desta melhoria;
- ✓ C₂C Zeolites Corporation - mostra dados em que a aplicação de 3 a 20% de suas zeólitas naturais na camada mais externa de até 15cm do solo onde foi plantada grama para raia de corrida de cavalos forneceu um acréscimo de 26 a 60% no crescimento e um aumento proporcional de massa de raízes, já a aplicação de 3 a 10% em locais afetados por condições salinas ou solos estéreis melhorou a germinação e o crescimento contínuo de grama e de grãos. Esta companhia também fala do uso de zeólitas como substrato para nutrientes em fertilizantes orgânicos, já que as zeólitas aceleram a degradação do material orgânico, bem como eliminam os odores.
- ✓ Supersorb Minerals NL – comercializa zeólitas ativadas que contém os macronutrientes

NPK necessários ao crescimento de plantas. A capacidade da zeólita ativada permanece por longos tempos, não sendo afetada por precipitações pluviométricas, aumentando inclusive, a retenção de umidade nos solos.

3 – CINZAS DE CARVÃO

3.1 – Metodologia

3.1.1 – Critérios de seleção das amostras de cinzas de carvão para síntese de zeólitas

As cinzas de carvão utilizadas nesta tese tiveram os critérios de escolha baseados também na escala evolutiva das centrais termoelétricas (Ferret, et al., 2001), levando-se assim em conta o que segue:

- ✓ teriam que ser usadas cinzas de carvão precursor Candiota, por ser o carvão responsável hoje por 50% da cinzas geradas no Rio Grande do Sul;
- ✓ teriam que ser usadas cinzas de queima pulverizada, por serem deste tipo a quase totalidade das unidades industriais com base carvão, principalmente as termoelétricas, em operação no Brasil;
- ✓ teriam que ser usadas cinzas de leito fluidizado, já que as termoelétricas a leito pulverizado estão no 1º estágio de evolução das térmicas e as de leito atmosférico ou pressurizados no 2º estágio, e é pretendido para breve a implantação de uma unidade de demonstração em leito fluidizado com tecnologia CIENTEC, junto a unidade industrial Termoelétrica Presidente Médici, Candiota, RS;
- ✓ teriam que ser usadas cinzas de processo de combustão com dessulfuração interna via calcário, já que a partir de 2000 as termoelétricas começaram a se adaptar a fim de cumprirem com o estabelecido pela legislação brasileira no que diz respeito as emissões sulfuradas (CONAMA, 1990), e o processo de dessulfuração interna via calcário ser um dos primeiros a ser considerado. Como cinzas provenientes de combustão pulverizada com dessulfuração interna (escala industrial) disponíveis na ocasião eram de carvão precursor Copelmi, estas também teriam que ser consideradas;
- ✓ e finalmente, com vista a estudos complementares e/ou de conhecimento básico, cinzas ideais ou manipuladas também teriam que ser consideradas.

3.1.2 – Amostras de cinzas de carvão selecionadas para síntese de zeólitas

Foram escolhidos para utilização neste trabalho dezessete tipos de cinzas de carvão, sendo quatorze delas provenientes de carvão da mina de Candiota da empresa Companhia Riograndense de Mineração (Candiota, RS) e três de carvão da mina Recreio da empresa Mineradora Copelmi (Butiá, RS):

i – Cinza P: Cinzas volantes de combustão de carvão Candiota geradas na Unidade Termelétrica Presidente Médici, Candiota, RS. A temperatura de combustão em leito pulverizado foi de até 1400°C. Na *figura 2* pode ser observada vista geral da unidade industrial. Principal cinza desta tese, com ela foram estudadas as influências da composição química, mineralógica e morfologia.



Figura 2 - Unidade Termelétrica Presidente Médici, Candiota, RS.

ii – Cinza CC: Cinzas volantes de combustão de carvão Copelmi geradas na Unidade Termelétrica Charqueadas, Charqueadas, RS. A temperatura de combustão em leito pulverizado foi de até 1100°C. Fotografia da unidade industrial pode ser vista na *figura 3* abaixo (CIENTEC, 2003). Para o estudo da influência da dessulfuração interna à combustão.



Figura 3 - Unidade Termoelétrica Charqueadas, Charqueadas, RS.

iii – Cinza DCC: Idem à cinza CC, porém com adição de material calcário classificado como dolomito calcítico (Pettijohn, 1957) e fornecido pela empresa Mônego, (Caçapava do Sul, RS), que foi alimentado concomitante ao carvão na caldeira a $\sim 1000^{\circ}\text{C}$, em relação molar $\text{Ca/S} = 2,2$ (CIENTEC, 2003). Para o estudo da influência da dessulfuração interna à combustão.

iv – Cinza DDCC: Idem a cinza CC, porém com adição de dolomito calcítico Mônego acima da câmara de combustão de carvão, em relação molar $\text{Ca/S} = 2,3$. A temperatura de combustão em leito pulverizado foi de até 1100°C (CIENTEC, 2003). Para o estudo da influência da dessulfuração interna à combustão.

v – Cinza F: Cinzas volantes de combustão de carvão Candiota produzidas na Unidade Piloto de Combustão da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul (Cachoeirinha, RS). A temperatura de combustão em leito fluidizado foi de até 850°C . Vista geral da unidade piloto pode ser observada na *figura 4*, a seguir. Para estudar a influência da composição mineralógica (comparação com a cinza P), bem como para estudar a influência da dessulfuração interna (comparação com a cinza D).



Figura 4 - Unidade piloto de combustão fluidizada da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, Cachoeirinha, RS.

vi – Cinza D: Idem à cinza F, porém com adição de dolomito calcítico Mônimo na fornalha a 850°C , em relação molar $\text{Ca/S} = 2$ (semelhante as cinzas denominada CIENTEC em *Martins, 2001*). Para o estudo da influência da dessulfuração interna à combustão.

vii – Cinza A: Cinzas de carvão Candiota obtidas em mufla a 750°C , a peso constante ($\sim 3\text{h}$), segundo a norma que trata da metodologia para geração de cinzas de carvão para posterior análise de composição química (ASTM D 3174, 2003).

viii – Cinza 10Ca: Idem à cinza A, porém com misturas de dolomito calcítico Mônimo e carvão Candiota, com relação em peso de 1:10.

ix – Cinza 15Ca: Idem à cinza A, porém com misturas de dolomito calcítico Mônimo e carvão Candiota, com relação em peso de 1,5:10.

x – Cinza 20Ca: Idem à cinza A, porém com misturas de dolomito calcítico Mônimo e carvão Candiota, com relação em peso de 1:5.

xi – Cinza 1Fe: Idem à cinza A, sendo que o carvão Candiota, no caso, era proveniente de furo de sondagem, e a amostra aqui utilizada foi escolhida em função de seu teor baixo de Fe_2O_3 .

xii – Cinza 2Fe: Idem à cinza A, sendo que o carvão Candiota, no caso, era proveniente de furo de sondagem, e a amostra aqui utilizada foi escolhida em função de seu teor médio de

Fe₂O₃.

xiii – Cinza 3Fe: Idem à cinza A, sendo que o carvão Candiota, no caso, era proveniente de furo de sondagem, e a amostra aqui utilizada foi escolhida em função de seu teor alto de Fe₂O₃.

xiv – Cinza 4Fe: Idem à cinza A, sendo que o carvão Candiota, no caso, era proveniente de furo de sondagem, e a amostra aqui utilizada foi escolhida em função de seu teor altíssimo de Fe₂O₃.

xv – Cinza 5Fe: Constituída de Cinza P tratada por 3h a 100°C, sob refluxo, com solução de HCl 8mol/L, em relação solução/cinzas de 4mL/g, para remoção parcial de ferro, e posteriormente calcinada a 750°C por 3h.

xvi – Cinza 6Fe: Constituída de Cinza 5Fe não calcinada, impregnada com solução de FeSO₄.7H₂O 80g/L, na razão cinzas/solução de 1,1, a fim de se ter um teor de ferro equivalente ao da cinza P original. Posteriormente calcinada a 750°C por 3h. As condições de calcinação foram escolhidas com vistas a total remoção do S do impregnante.

xvii – Cinza 7Fe: Constituída de Cinza 5Fe não calcinada, impregnada com solução de FeSO₄.7H₂O 160g/L, na razão cinzas/solução de 1,1, a fim de se ter um teor de ferro equivalente ao da cinza P original mais a diferença entre a cinza 6Fe e a cinza 5Fe. Posteriormente calcinada a 750°C por 3h. As condições de calcinação foram escolhidas com vistas a total remoção do S do impregnante.

As cinzas de *viii* a *xvii* foram utilizadas nos estudos de influência de elementos maiores Ca e Fe.

3.1.3 - Caracterização química

A composição química das cinzas de carvão foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), segundo método registrado (ASTM D 4326, 2003), sendo que para a padronização do equipamento foram utilizados padrões de cinzas volantes: SRM 2689, 2690 e 2691 (NIST, 1994). O equipamento utilizado foi o modelo RIX 3100 da Rigaku Dengi com fonte de radiação de Ródio. A *figura 5* mostra o equipamento da Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, Porto Alegre, RS, onde foram realizadas as análises por fluorescência de raios-X.



Figura 5 – Fluorescência de raios-X modelo RIX-3100 da Rigaku Dengi da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS .

As amostras de cinzas para a análise por FRX, já na granulometria $<0,074\text{mm}$ (200# Tyler), foram preparadas na forma de pastilhas fundidas a 1000°C com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em relação *amostra/fundente* de 1:5.

Como altos teores de enxofre interferem na determinação de silício por FRX (interferência espectral), foi utilizada para a determinação de enxofre e silício nas cinzas de carvão com alto enxofre a seguinte metodologia: primeiro foi determinado o teor de enxofre total pelo equipamento da LECO modelo SC 132, segundo metodologia registrada e que é basicamente constituída pela combustão da amostra e detecção por infravermelho (ASTM D 4239, 2003); a seguir foi feita a correção do valor obtido por FRX para o silício.

3.1.4 - Caracterização mineralógica

A identificação das fases cristalinas presentes nas cinzas de carvão foi realizadas em difratômetro de raios-X Rigaku Dengi modelo D-Max 2000 com radiação $\text{Cu K}\alpha$, gerada a 30kV e 15mA, e com o auxílio do programa de computador Jade Plus 5 (MDI, 2000) e do banco de dados de padrões de difração (JCPDS, 1999). A **figura 6** mostra o difratômetro da Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC, Porto Alegre, RS, onde foram realizadas as análises por difração de raios-X.

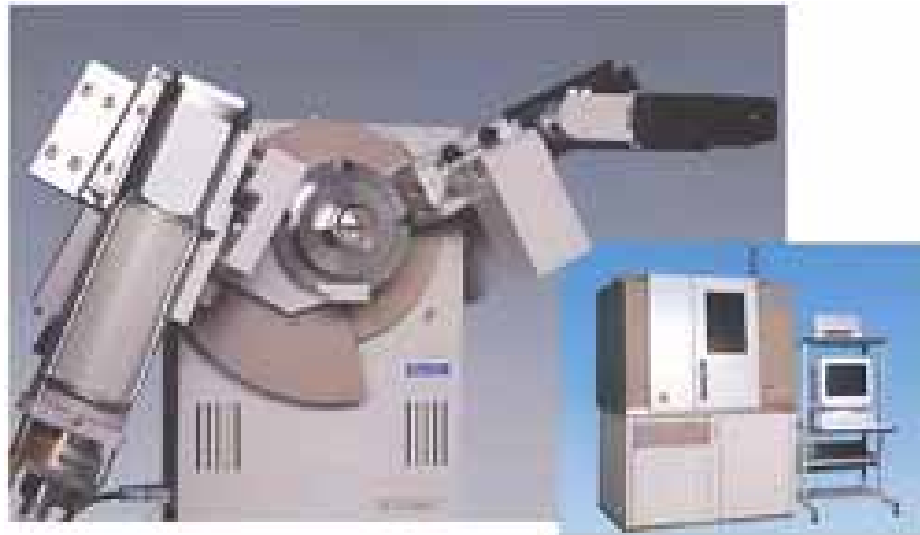


Figura 6 – Difratorômetro de raios-X modelo D-Max 2000 da Rigaku Dengi da Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

As amostras foram preparadas por moagem com álcool em gral de Ágata, na granulometria $<0,037\text{mm}$ (400# Tyler), e colocadas em porta amostra de vidro (Buhrke, 2001), e levadas ao DRX. A velocidade de varredura era de $2^\circ/\text{min}$ para uma varredura angular de 2 a $80^\circ 2\theta$.

Para análise quantitativa das fases cristalinas identificadas foi utilizada a metodologia da *intensidade relativa ao Coríndon* (RIR), quando a intensidade do maior pico de cada fase identificada é medida em relação à intensidade do maior pico do padrão Coríndon adicionado em quantidade pré-estabelecida. Como cinzas de carvão podem conter Al_2O_3 (Coríndon), e após criteriosa análise com respeito a superposição de picos (do possível padrão com os das fases a serem analisadas) e de acordo com o método normalizado para determinação da célula unitária de zeólita NaA e NaX entre outras (ASTM D 3942, 1998), foi escolhido como padrão o Si em pó, padrão de posição de picos de DRX – SRM 640c (NIST, 2000). Assim sendo, foi necessária a troca da base Coríndon para Si, pela RIR do Si, já que não foi possível a determinação da RIR em relação ao Si para todas as fases cristalinas envolvidas neste trabalho. A relação *Si/amostra* foi de 1:9 em todos os casos de quantificação.

Já a cristalinidade foi determinada pelo programa Jade Plus 5 (MDI, 2000), que calcula a *área% acima da linha de base* ($A\%_{\text{acimaLB}}$) dos difratogramas, inclusive permitindo que se façam ajustes na curva da linha de base. Para a padronização das áreas assim calculadas, foram utilizados quartzo cristalino para o 100% cristalino, e sílica amorfa para o 100% amorfo. Também foram calculadas as áreas de misturas outras destes dois materiais, para confirmação da linearidade da correção, sendo que o coeficiente de correlação R^2 ficou em

0,9918 para a seguinte expressão:

$$\text{cristalinidade\%} = (\text{A\%acimaLB} - 5,3277)/0,773.$$

Cabe ainda salientar que, devido às variações nos valores calculados na quantificação das fases cristalinas, só foram aceitos valores cujo somatório dos percentuais das fases cristalinas de uma amostra era semelhante ao valor de *cristalinidade%* da amostra. Para tanto foi necessário, para cada amostra adicionada de Si em pó, a coleta de 2 a 7 difratogramas, dependendo do caso.

3.1.5. – Caracterização morfológica

A observação das cinzas de carvão ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), permitiu a verificação da morfologia das amostras, na granulometria como produzidas. Assim, as amostras foram coladas diretamente com esmalte ou fita adesiva dupla face em suporte metálico e após foi feita pulverização de fina camada de Au sobre elas para torná-las condutoras. As condições de operação do microscópio JEOL 5800 do Centro de Microscopia da UFRGS, Porto Alegre, RS foram: aumentos de 1.000 a 5.500x, e 15kV.

3.2 – Resultados e discussão

3.2.1 – Caracterização química

A *tabela 4* apresenta a composição química determinada por fluorescência de raios-X de todas as cinzas de carvão utilizadas.

Tabela 4 - Composição química de cinzas de carvão. Unidade: %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
A ^a	70,0	18,6	4,6	2,1	0,84	0,2	1,8	0,6	0,05	1,1	1,8
CC ^b	64,0	28,0	3,2	1,7	0,40	0,1	1,1	1,0	0,06	0,50	1,4
F ^a	65,0	18,0	5,4	2,1	1,1	0,4	1,8	0,6	0,05	0,93	4,3
P ^b	68,0	21,3	6,5	1,2	0,70	0,2	1,9	0,7	0,05	0,34	0,44
D ^{a,d}	59,0	16,0	4,1	7,5	5,4	0,2	1,6	0,6	0,05	2,1 ^e	4,4
DCC ^{b,d}	55,1	24,9	2,8	7,8	4,8	0,1	0,9	0,9	0,05	1,2 ^e	3,9
DDCC ^{b,d}	54,0	24,0	3,0	7,9	5,0	0,1	1,0	1,0	0,05	1,8 ^e	3,5
10Ca ^{a,d}	66,3	17,3	4,3	5,3	3,1	0,2	1,6	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
15Ca ^{a,d}	64,3	16,7	4,1	7,0	4,3	0,2	1,6	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
20Ca ^{a,d}	62,7	15,9	4,0	8,8	5,6	0,2	1,5	0,5	n.d.	n.d.	n.d.
1Fe ^a	68,9	21,4	1,5	1,5	0,86	0,3	1,8	0,8	0,04	1,4	n.d.
2Fe ^a	63,2	19,0	4,7	1,8	0,89	0,3	1,7	0,8	0,04	5,1	n.d.
3Fe ^a	60,6	20,1	11,0	1,2	0,78	0,2	1,7	0,7	0,04	1,9	n.d.
4Fe ^a	56,2	17,7	17,5	1,1	0,70	0,2	1,5	0,7	0,03	2,0	n.d.
5Fe ^c	70,0	21,1	4,0	1,1	0,71	0,1	1,9	0,6	0,05	0,05 ^e	0,34
6Fe ^c	69,0	20,7	5,4	1,0	0,61	0,1	1,2	0,6	0,05	0,10 ^e	0,32
7Fe ^c	68,0	20,2	7,4	1,0	0,60	0,1	1,8	0,6	0,05	0,15 ^e	0,31

a) cinzas de baixa temperatura;

b) cinzas de alta temperatura, alteradas quimicamente;

c) cinzas de alta temperatura;

d) de processo de combustão com dessulfuração interna;

e) calculado a partir do S_t determinado pelo LECO SC132;

P. F.: perda ao fogo a 1000°C

n.d.: não determinado.

As cinzas de carvão sulriograndenses mostradas na **tabela 4** têm alto conteúdo de óxidos de Si, Al e Fe (>70%) podendo ser classificadas como classe F (ASTM C 618, 1998). O conteúdo de Si a Al (elementos estruturais das zeólitas) destas cinzas mostra valores elevados da ordem de 90%, o que é bastante promissor para a síntese de zeólitas, em especial da cinza de Candiota. As relações SiO₂/Al₂O₃ das cinzas de carvão precursor Candiota encontram-se no intervalo de 3 a 3,9, enquanto que das cinzas de carvão precursor Copelmi está em torno de 2,25.

3.2.2 – Caracterização mineralógica

A **tabela 5** apresenta a análise mineralógica por difração de raios-X, das dezessete cinzas de

carvão, em ordem decrescente da distância interplanar (d) da maior reflexão de cada fase. Como esperado estas cinzas de carvão apresentaram quartzo como forma cristalina principal, sendo que as cinzas de baixa temperatura (até 1000°C) não apresentaram mulita como as cinzas de alta temperatura (acima de 1400°C). Hematita e/ou magnetita também aparecem, em pequenas quantidades, em praticamente todas as cinzas, principalmente nas cinzas 3Fe, 4Fe e 7Fe, que como visto anteriormente (*tabela 4*) possuem altos teores de ferro. As cinzas provenientes de combustão com dessulfuração interna apresentam ainda calcita (CaCO₃), CaO e principalmente anidrita (CaSO₄). Cinzas de baixa temperatura podem também apresentar anidrita, já que o CaSO₄ só se decompõe a maiores temperaturas, sendo dependente da composição dos gases reinantes no combustor (Hansen, et al., 1993). Este é o caso das cinzas A e F.

Tabela 5 – Intensidade da maior reflexão de cada fase cristalina revelada nos difratogramas e *Cristalinidade* de cinzas de carvão. Unidade: cps.

	Anidrita d=3,49Å	Mulita d=3,4Å	Quartzo d=3,34Å	Calcita d=3,03Å	Hematita d=2,7Å	Magnetita d=2,52Å	CaO d=2,41Å	Cristali- nidade*
A	278	0	4473	0	98	0	0	41,0
CC	60	362	3366	0	b)	0	0	38,0
F	177	0	4862	0	165	0	0	38,5
P	0	189	1669	0	78 ^{a)}	0	0	24,2
D	299	0	3880	208	124	0	127	30,6
DCC	140	269	2407	63	b)	0	132	32,3
DDCC	90	263	2400	142	b)	0	146	44,6
10Ca	660	0	3712	47	254	146	0	38,6
15Ca	849	0	3241	65	188	0	42	41,7
20Ca	771	0	2984	154	175	200	0	37,7
1Fe	95	0	5447	0	35	0	0	43,8
2Fe	157	0	4796	0	164	0	0	39,0
3Fe	87	0	3633	0	422	0	0	37,7
4Fe	60	0	2823	0	730	0	0	41,2
5Fe	0	219	1842	0	100 ^{a)}	0	0	23,6
6Fe	0	144	1508	0	150 ^{a)}	0	0	23,8
7Fe	0	187	1481	0	222 ^{a)}	0	0	23,8

a) calculado levando em conta que, esta é a reflexão de 70% da mulita somada a de 100% da hematita.

b) não pode ser calculado como em a) por que as intensidades das reflexões da mulita não estavam de acordo com o padrão de difração usado, nestas cinzas.

*: expressa em %.

O conteúdo de quartzo variou nas cinzas de mesmo carvão precursor diminuindo com o aumento da temperatura de combustão (Falcone, et al., 1984), enquanto que houve a formação de mulita.

Como cinzas de baixa temperatura, muitas vezes, ainda apresentam alguns picos de fases cristalinas que poderiam ser da matéria mineral do carvão, e que não foram totalmente degradadas no processo de combustão, como muscovita e ortoclásio, análise mineralógica por DRX de carvão precursor Candiota foi realizada, e reveladas as seguintes fases cristalinas: quartzo, caulinita, muscovita, ortoclásio, pirita, carbono e calcita. Assim, durante o processo de combustão (entre 750 e 1400°C) houve a transformação total da caulinita em metacaulinita (fase amorfa) e/ou mulita, o quartzo foi parcialmente degradado, muscovita e ortoclásio só foram totalmente degradados a mais altas temperaturas, a pirita reagiu formando óxido de ferro (hematita e/ou magnetita) e evoluindo SO_x , e este SO_x reagiu em parte com o Ca presente nos sólidos (via calcinação da calcita principalmente) formando anidrita, e o carbono foi queimado.

Na *figura 7* podem ser vistos difratogramas de três tipos básicos de cinzas de carvão que foram aqui utilizadas: a) de alta temperatura: cinza P; b) de combustão com dessulfuração interna: cinza D; c) de alto ferro: cinza 4Fe.

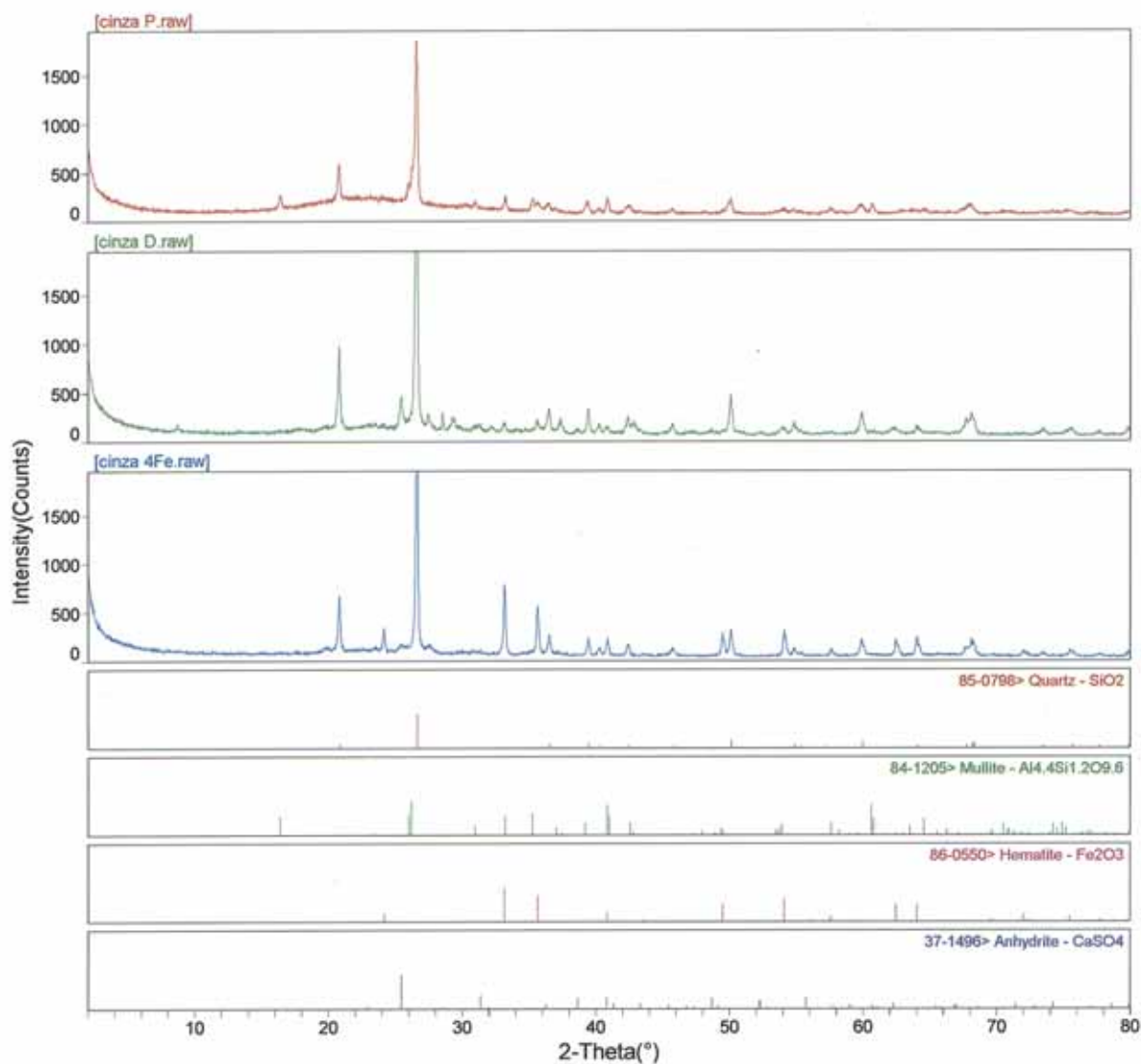


Figura 7 - Difratomogramas de cinzas de carvão: *abaixo*: cinza 4Fe, *meio*: cinza D; e *acima*: cinza P.

A **tabela 6** mostra os resultados obtidos na quantificação das formas cristalinas das cinzas A, P, e F. Para comparação com dados de bibliografia (Winburn, et al., 2000), foram também analisadas e quantificadas as formas cristalinas de outras duas cinzas volantes, ou seja, dos padrões composição química de cinzas de carvão do NIST – SRM 2689 e 2690.

Tabela 6 – Análise mineralógica de cinzas de carvão. Unidade: %.

	Quartzo	Mulita	Hematita	Magnetita	CaSO ₄	Amorfos
Cinza A	35,0	-	1,3	-	4,5 ^c	58,9
Cinza F	34,9	-	1,4	-	3,6	60,2
Cinza P	11,2	6,9	1,2	-	-	76,5
SRM 2689	6,4	12,2	1,4	3,7	-	76,1
SRM 2689^a	4,0	9,9	3,6	4,9	-	77,6
SRM 2689^b	5,3	10,1	2,5	4,2	-	77,8
SRM 2690	12,2	5,9	0,4	0,4	-	80,7
SRM 2690^a	11,4	11,2	-	1,2	-	76,2
SRM 2690^b	12,6	8,8	0,6	0,6	-	77,4

a) por RIR em Winburn, et al., 2000;

b) por Refinamento Rietveld em Winburn, et al., 2000;

c) CaSO₄ = 4,5% → S_t = 1,06%; pelo LECO S_t = 1,1%;

Os resultado deste trabalho comparados com os resultados da bibliografia, apresentados na **tabela 6**, puderam ser considerados bastante bons. Isto ficou mais evidente ainda quando foi levando em conta alguns resultados encontrados em outro trabalho (Fronzaglia, 1999), quais sejam: na análise quantitativa por RIR, quando foram analisadas amostras binárias quartzo/calcita e quartzo/hematita, e utilizada a intensidade da reflexão em $d=3,34\text{\AA}$ para o quartzo e em $d=3,85\text{\AA}$ para a calcita e em $d=1,69\text{\AA}$ para a hematita, foram encontrados desvios relativos de 20, 15 e 27% para o quartzo, calcita e hematita, respectivamente; e da mesma forma na análise quantitativa por refinamento Rietveld foram obtidos desvios relativos inferiores a 14% para o quartzo e 20% para a calcita (medidos de 10 a 70° 2 θ) isto em misturas ternárias quartzo/calcita/dolomita.

Na **tabela 6** também estão apresentados dados de % de amorfos, que foi calculado da seguinte forma: %amorfos = 100 – cristalinidade%.

A partir dos dados de FRX (**tabela 5**) e DRX (**tabela 6**) pode ser calculado o quanto de Al estava preso na mulita na cinza P. Constatou-se que apenas 14,6% do conteúdo de Al₂O₃ da cinza P estava sob a forma de mulita. Quanto menor a quantidade de Al preso a mulita maior disponibilização deste elemento estrutural de zeólitas deverá ocorrer no tratamento hidrotérmico, mesmo a baixa temperatura, favorecendo assim, a cristalização de zeólitas (Bellardi, et al, 1998).

3.2.4 – Caracterização morfológica

Na *figura 8* podem ser observadas microfotografias de dois tipos básicos de cinzas de carvão que foram aqui utilizadas (escolhido por temperatura de combustão): a) de alta temperatura que se apresenta na forma de pequenas esferas (holo e cenosferas) – cinza P; e b) de baixa temperatura que se apresenta na forma de massa disforme - cinza F.

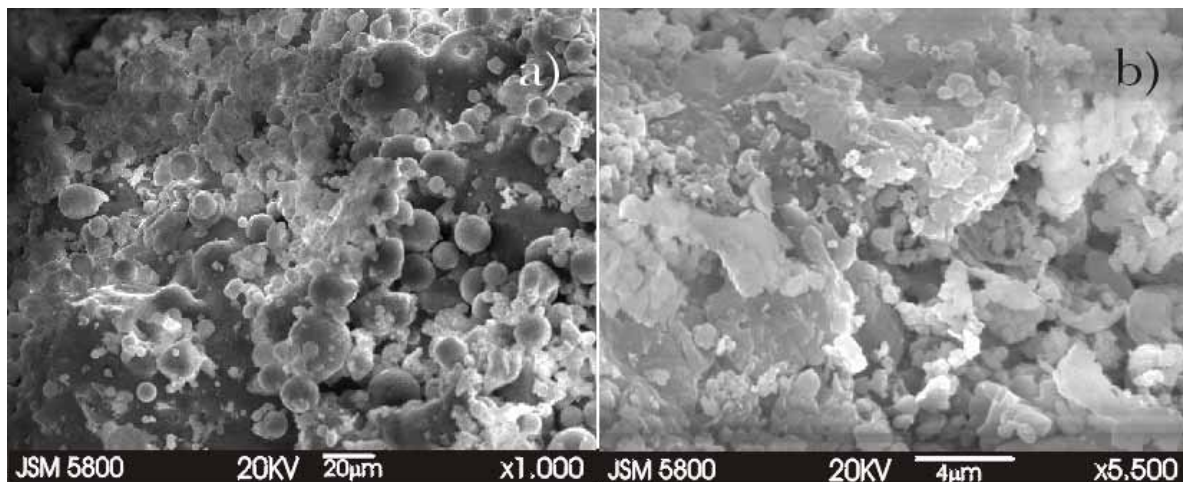


Figura 8 – Microfotografia de cinzas de carvão por microscopia eletrônica de varredura: a) cinza P; e b) cinza F.

Aqui também foi observado que, quanto maior a temperatura de combustão maior tendência à formação de partículas esféricas nas cinzas volantes (Umaña, 2002).

3.3 – Conclusões

Os resultados até aqui obtidos evidenciaram que as amostras de cinzas de carvão selecionadas são adequadas à realização do plano experimental, ou seja, possuem as características químicas, mineralógicas e morfológicas necessárias ao bom cumprimento do que foi proposto.

4 – SÍNTESE DE ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO

4.1 – Metodologia

4.1.1 – Síntese hidrotérmica

Com o objetivo de se ter um conhecimento inicial do comportamento das cinzas P e F, testes de zeolitização foram realizados usando tanto NaOH como KOH como meio reacional. As variáveis de processo estudadas foram:

- i) Temperatura: $T = 60, 100, 150$ e 200°C , sendo que 60°C somente para NaOH e 200°C somente com KOH. Somente a 100°C houve variação da concentração da base ([base]), para as outras três temperaturas a concentração da base foi mantida em $3,5\text{mol/L}$. Para a cinza F não houve variação da temperatura, sendo que todos os testes foram realizados a 100°C .
- ii) Tempo: $t = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 10 dias de reação;
- iii) Concentração da base: $[\text{base}] = 2, 3,5$ e 5mol/L , para ambas as bases (NaOH e KOH).
- iv) Relação solução/cinzas: $s/\text{CZ} = 6, 8, 12$ e 20mL/g , somente para KOH $3,5\text{mol/L}$, e 8mL/g para todas as outras concentrações.

Cabe ressaltar que 100°C , $[\text{base}] = 3,5\text{mol/L}$, $s/\text{CZ} = 8\text{mL/g}$, foram as condições básicas para variação do tempo.

O procedimento adotado para zeolitização das cinzas foi o seguinte: amostras de 5g da cinza requerida eram pesadas, colocadas em reatores plásticos ou de aço inoxidável com interno de Teflon, de 100mL de capacidade, e posteriormente adicionava-se a solução da base (NaOH ou KOH), na concentração requerida ($2, 3,5$ ou 5mol/L). As *figuras 9 e 10* mostram os dois tipos de reatores aqui empregados. A quantidade de solução da base variava de acordo com a relação solução/cinzas (s/CZ) requerida ($30, 40, 60$ ou 100mL). Após os frascos eram fechados e levados à estufa na temperatura do teste ($60, 100, 150$ ou 200°C), e lá permaneciam pelo tempo necessário ($1, 2, 3, 4, 5, 6$ ou 10 dias). Depois de esfriados, os sólidos eram centrifugados para a remoção da solução alcalina, lavados quatro vezes com H_2O Milli-Q. Depois de cada lavagem, eram centrifugados, e após as quatro lavagens, eram colocados a secar por 24h a 105°C . Então, as amostras tratadas eram sub-divididas em número

adequado às análises físico-químicas a que seriam submetidas.



Figura 9 – Reatores plásticos para testes hidrotérmicos em temperaturas de até 100°C.



Figura 10 – Reatores metálicos com interno de Teflon para testes hidrotérmicos em temperaturas maiores que 100°C.

Para a análise de composição química das amostras zeolitizadas, foi usada a mesma metodologia utilizada para análise de composição química de cinzas de carvão, e que esta descrita no item 3.1.2, e que também esta de acordo com *Robson, 2001*. A padronização do equipamento de FRX para alto teores de K e Na, foi feita pelo método da diluição, sendo então necessário a confecção de padrões. Os padrões foram feitos com amostras de zeólitas produzidas de cinzas de carvão e especialmente preparadas, como a seguir descrito:

- i) foram escolhidas dentre todas as zeólitas produzidas neste trabalho, uma sódica e uma potássica, que na análise prévia por FRX (análise semiquantitativa) mostraram os maiores teores de Na₂O e K₂O, respectivamente;
- ii) as amostras de zeólitas escolhidas foram calcinadas a peso constante a 750°C, então moídas abaixo de 0,074mm (200# Tyler), calcinadas novamente por 3h a 1000°C, constituindo assim os padrões K₂O e Na₂O;
- iii) os padrões K₂O e Na₂O foram diluídos a razão aproximada de 1:9 nos padrões de cinzas volantes de menor teor de K (SRM 2691) e Na (SRM 2690), respectivamente, de modo a não extrapolar a curva feita com os 3 padrões de cinzas volantes, e a seguir foi realizada a determinação por FRX quantitativamente nas misturas;
- iv) o teor de K e Na dos padrões K₂O e Na₂O foram calculados pela fórmula:

$$A = (C - (B \times b)) / a;$$

onde: **A** = %Me₂O do padrão de Me. Onde: Me= K ou Na;

C = %Me₂O medido na mistura;

B = %Me₂O do padrão usado sendo o SRM 2690 para o K e o SRM 2691 para o Na;

b = % de SRM na mistura / 100;

a = % do padrão de Me na mistura / 100.

Com os padrões de *altos teores de K e Na*, as curvas de calibração do FRX foram aumentadas de modo que as zeólitas analisadas puderam ser quantitativamente determinadas.

A identificação das zeólitas obtidas foi realizada pela mesma metodologia descrita em **3.1.3** e que foi utilizada para análise mineralógica de cinzas de carvão.

Devido a grande semelhança de padrões de difração apresentada pelas zeólitas potássicas obtidas, foi necessário a confirmação da identificação por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim, a análise das cinzas de carvão tratadas por MEV, permitiu a verificação da quantidade, do hábito e do tamanho dos cristais das zeólitas formadas, principalmente das zeólitas potássicas. (Robson, 2001). Quando foi incorporado espectrômetro de energia dispersiva (EDS) ao MEV, tornou-se possível a determinação da relação molar Si/Al de cristais escolhidos nas amostras, o que também foi usado para confirmação ou não de fases zeolíticas identificadas por DRX.

Para observação no MEV as amostras das cinzas de carvão tratadas foram preparadas da forma prevista de preparação de amostras de cinzas de carvão (item 3.1.2), porém, as condições de operação do MEV, por se tratar de espécimes menores, foram: aumentos de 6.500 a 20.000x, e quando foi acoplado espectrômetro de energia dispersiva para a determinação da relação molar Si/Al de cristais especialmente escolhidos nas amostras, foi utilizado 20kV.

4.1.2 – Otimização da síntese hidrotérmica

A otimização da síntese hidrotérmica com vistas a produção de zeólitas potássicas a partir de cinza P, constou de três tipos de testes a 100°C e 3 dias de reação (tempo mínimo na menor temperatura, para melhor desempenho econômico, haja vista o uso previsto não necessitar de zeólitas potássicas com grande conversão (Nippon Steel, 1997)):

- ✓ **Dissolução prévia sob agitação:** idem ao item 4.1.1, porém, antes de irem à estufa os potes eram levemente agitados, em agitador do tipo orbital, pelo tempo requerido (1, 2 ou 3 dias), e na temperatura ambiente;
- ✓ **Outras concentrações de KOH:** idem ao item 4.1.1, porém com concentrações de KOH de 4 e 6 mol/L;
- ✓ **Relações s/CZ menores:** idem ao item 4.1.1, porém com relações s/CZ de 1, 2, 4 e 6.

A partir dos testes acima, foram escolhidos os dois produtos zeólitos para teste de aplicação como fonte de nutrientes para o cultivo de plantas (*capítulo 5*). Para a produção dos dois produtos zeolíticos foram utilizados reatores de 1-2L de capacidade em ambos os casos, porém foram processadas quantidades diferentes de cinzas, já que as zeólitas foram produzidas com relação s/CZ diferentes, e a quantidade de solução colocada em cada reator era sempre 600mL independente da concentração. A centrifugação em ambos os casos foi realizada em material somatório de diversas bateladas, em uma centrifuga de cesta com capacidade de 50L/h. O meio filtrante era de material não tecido com porosidade de 1 μ . Após, as zeólitas produzidas, foram secas em estufa de lâmpadas a temperatura de 60°C por 24h, e então foram moídas em moinho centrífugo, para tamanho de partícula menor que 0,25mm (60# Tyler). Foram produzidos cerca de 5kg de cada um dos dois produtos zeolíticos escolhidos.

Foram realizadas análises de identificação nas cinzas de carvão tratadas nas três etapas de otimização, bem como nos produtos obtidos, por metodologia semelhante aquela descrita em **3.1.3**.

Nos dois produtos zeolíticos obtidos foram ainda realizadas análises de composição química por FRX quantitativo, como descrito em **4.1.1**, bem como análise por MEV/EDS, também de acordo com **4.1.1**.

Ainda foram realizadas medidas de pH e determinações de capacidade de troca catônica para o cálcio nos dois produtos zeolíticos, bem como de cinza P e outras zeólitas.

Para a medida de pH foram tomadas amostras de 10g de cinzas tratadas ou não ou de zeólitas, colocadas em 20ml de água Milli-Q e agitadas por 15 minutos. Depois deixadas em repouso por um certo tempo a fim de decantar, foi medido o pH do líquido em equilíbrio, com o auxílio de medidor de pH e íons Mettler Toledo modelo MA 235 e eletrodo de pH, de acordo com metodologia registrada (ASTM D 4980, 1998).

De acordo com metodologia registrada (ASTM D 1782, 1998), também em *Rayalu, et al., 2000*, foram medidas as capacidades de troca catiônica (CTC) mais especificamente as capacidades de troca catiônica para o cálcio (CBC). O método da CBC está baseado na troca do cátion de compensação da zeólita pelo cálcio de um padrão de água dura de concentração conhecida. Uma amostra de 0,5g da zeólita foi colocada em contato com 500ml da solução padrão de cálcio e agitada por 15min, depois deixada, por 30min, em repouso, quando foi tomada uma alíquota de 20ml para análise. O cálcio remanescente foi então determinado por titulação complexométrica com EDTA. O resultado foi expresso em termos de $m_{eq}Ca^{+2}/100g$ de zeólita.

4.1.3 - Acompanhamento da reação de síntese hidrotérmica

Como com KOH a cristalização de zeólitas ocorrem em tempos até 3 vezes maiores que com NaOH, em mesmas condições experimentais, o acompanhamento da reação de síntese hidrotérmica foi realizado unicamente em meio reacional NaOH. Como, por trabalhos prévios (Fernandes, et al, 1999), eram esperadas diferenças significativas para cinzas com e sem mulita, foram utilizadas nesta etapa cinzas de mesmo carvão precursor, ou seja cinzas P e F. Para melhor ser entendido o processo de síntese hidrotérmica foram realizados testes de

acompanhamento da reação por um período determinado, ou seja, foram realizados testes semelhantes aos descritos no item **4.1.1**, porém com tempos menores de retirada das amostras da estufa, ou seja, de 60 em 60 minutos até 24h. Para cada tempo foram separados os sólidos dos líquidos por centrifugação. Na solução alcalina reagente (solução mãe) foram analisados o Si e Al dissolvido durante o processo, e nos sólidos foi procedida a identificação das fases cristalinas por DRX, para determinar o início da cristalização de zeólitas, bem como o tipo e a quantidade de fases zeolíticas envolvidas. As análises qualitativas por DRX foram realizadas pela mesma metodologia descrita em **4.1.1**.

Desde que durante o tratamento hidrotérmico ocorre uma dissolução parcial das cinzas, foi possível a determinação do Si e do Al na solução mãe, por adaptação da metodologia descrita na norma registrada (também em *Piekos & Paslawska, 1998*), que trata da determinação da composição química de cinzas de carvão, por dissolução completa por fusão em NaOH, seguida da complexação e posterior determinação do Si e do Al em solução, por colorimetria (ASTM D 2795, 1998).

4.1.4 – Síntese hidrotérmica com fusão prévia

Aqui também foram utilizadas as cinzas P e F. Para a síntese hidrotérmica com fusão prévia das cinzas, foi escolhida para o tratamento hidrotérmico uma condição básica, qual seja: 3 dias de reação a 100°C, e a quantidade de H₂O para uma relação s/CZ equivalente a 8mL/g.

Neste tipo de teste as 5g de cinzas eram misturadas em gral de Ágata com 7g de NaOH. Vale lembrar que a quantidade de NaOH na mistura levada à fusão, foi calculada para uma concentração equivalente, após a adição de água, a NaOH 3,5mol/L.

A mistura da cinza com o NaOH era levada a mufla fria, a qual era aquecida em 1h até 550°C, e aí permanecia por mais 1h. Depois, a amostra fundida era resfriada em dessecador, e moída abaixo de 40µm e adicionada de 40ml de H₂O. Daí era realizado o tratamento hidrotérmico a 100°C, bem como todas as etapas posteriores descritas no item **4.1.1**. Quando requerido, antes da fusão a 550°C, era adicionada fonte de alumínio na quantidade de 3g de Al(OH)₃ ou 12g de Al₂(SO₄)₃·(14-18)H₂O. Podia também ser realizada uma etapa de dissolução, a temperatura ambiente, prévia ao tratamento hidrotérmico, como descrito em **4.1.1**.

Os testes desta etapa foram realizados unicamente com NaOH pelo simples motivo de que misturas de cinzas de carvão com KOH explodem quando levadas a temperaturas de 550°C.

A identificação das fases cristalinas envolvidas nesta etapa (DRX qualitativo) também foi realizada de acordo com o item **4.1.1**. A avaliação dos resultados foi feita principalmente pela relação de intensidades da maior reflexão das zeólitas obtidas pela maior reflexão do quartzo.

4.2.5 - Influência de elementos maiores

Foram escolhidas as condições básicas para tratamento com NaOH, como sendo: concentração 3,5mol/L, relação s/CZ= 8mL/g, temperatura de 100°C e 2 dias de reação, enquanto que para o KOH só mudava a concentração para 5mol/L e o tempo de reação para 3 dias. Assim, esperava-se compensar a menor reatividade do meio KOH. Para observar o efeito do tempo de reação, também foram realizados testes com 2 e 4 dias de reação com KOH no tratamento de cinzas com adição de material calcário.

A avaliação de resultados foi feita exclusivamente por DRX qualitativo, de acordo com o item **4.1.1**.

A seguir são descritas as particularidades dos testes realizados para cada elemento estudado.

✓ Ferro

Foram utilizadas quatro cinzas de laboratório com teores distintos de Fe₂O₃, variando de 1,5 a 17,5% (cinzas 1Fe, 2Fe, 3Fe e 4Fe), bem como três cinzas alteradas quimicamente a partir da cinza P, para se ter três níveis de Fe₂O₃, variando dois pontos percentuais em torno do valor original da cinza P (cinzas 5Fe, 6Fe e 7Fe)..

✓ Cálcio

Na realidade o que se queria a princípio, não era estudar a influência do teor de óxido de cálcio das cinzas de carvão frente ao tratamento hidrotérmico para a geração de zeólitas, mas sim a influência da dessulfuração “in situ” a combustão (adição ao combustor de material calcítico para a captura de enxofre). Assim, foram utilizadas cinzas de combustão/dessulfuração de carvão Candiota (baixa temperatura), de carvão Copelmi (alta temperatura) e de misturas de carvão Candiota e dolomito calcítico Mônimo (baixa temperatura) e de carvão Copelmi com dolomito calcítico Mônimo (alta temperatura). A

análise composicional do material calcítico forneceu o seguinte resultado: CaO=30,0%; MgO=21,0%; SiO₂=9,0%; Al₂O₃=0,3, Fe₂O₃=0,3 e Perda ao Fogo (1000°C)=39,2%. Cabe salientar, que aqui só foram utilizadas cinzas de carvão Copelmi, por serem as únicas cinzas de combustão de carvão sulriograndense com e sem dessulfuração interna, de alta temperatura e, portanto de equipamento industrial disponíveis. Assim, no total foram testados nove distintos tipos de cinzas de carvão: A D, F, 10Ca, 15Ca, 20Ca, CC, DCC, DDCC. As cinzas de combustão foram denominadas de cinzas silicoaluminosas, enquanto que as de combustão/dessulfuração via dolomito calcítico foram denominadas de cinzas sulfodolomíticas (Santana, 2002).

✓ Um caso especial: zeólita A

Como sabido, uma das zeólitas mais interessantes em termos comerciais, é a zeólita A (LTA), que é usada mundialmente como seqüestrante de dureza em detergentes (Basaldela, et al., 1998). A zeólita A também pode ser obtida a partir de cinzas de carvão (Catalfamo, et al., 1994; Rayalu, et al, 2001; Chang, et al, 2000; entre outros). Assim foram testadas diversas cinzas com vistas à obtenção desta zeólita: 1Fe, 2Fe, 3Fe, 4Fe, F, D, P, 10Ca, 15Ca e 20Ca.

Baseado em estudo prévio (Ferret, et al., 2000), as condições experimentais empregadas nos testes realizados com as dez cinzas de carvão acima especificadas, a semelhança daqueles do item 4.1.1, foram: NaOH 3,5mol/L, 1dia de reação, 80°C, e s/CZ de 8mL/g. Cabe ressaltar que não foi corrigida a deficiência de Al das cinzas empregadas.

4.2 – Resultados e discussão

A *tabela 7* mostra as zeólitas que foram produzidas a partir das cinzas de carvão desta tese. Ali estão apresentados os nomes comuns, os códigos de três letras correspondentes a topologia da estrutura cristalina, os padrões de difração utilizado na identificação, bem como a distância interplanar (d) da maior reflexão de cada zeólita.

Tabela 7 – Zeólitas produzidas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão sulriograndenses: nome, código de topologia de rede cristalina (Baerlocher, et al, 2001), padrões para identificação por DRX (JCPDS, 1999), e outras características (relação molar Si/Al, diâmetro do poro e distancia interplanar da maior reflexão).

Sódicas					
Zeólita	Topologia	Padrão de difração	Si/Al	abertura do poro, Å	d da maior reflexão, Å
A	LTA	38 0241 e 39 0222	1	3-4,5	12,3
Cancrinita	CAN	78 2494	1	6-9	3,23
P	GIS	44 0052	1	3-4,5	3,18
X	FAU	38 0237	2,31	6-9	14,5
Sodalita	SOD	31 1271 e 42 0216	1	2-3	3,67
Noselita	NOS	842070	1	2-3	3,7
Chabazita	CHA	39 0191 e 43 0577	2	3-4,5	9,45
Potássicas					
Zeólita	Topologia	Padrão de difração	Si/Al	abertura do poro, Å	d da maior reflexão, Å
F	EDI	38 0216	1,5	3-4,5	2,96
L	LTL	80 1580	3	6-9	15,9
W	MER	86 1110	2,55	3-4,5	3,26
Chabazita	CHA	12 0194	2	3-4,5	2,96

Comparando-se a *tabela 7* com as *tabelas 2 e 3* no *capítulo 2*, vê-se que as zeólita obtidas nesta tese não diferem significativamente daquelas que já foram obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas de outros carvões. A única exceção foi a noselita, que como será visto no decorrer do item referente a fusão prévia, só ocorreu num caso específico em que a inclusão de íons SO_4^{2-} favoreceu a substituição da sodalita pela noselita.

4.2.1 – Síntese hidrotérmica

✓ Cinza P

Nos resultados que serão a seguir apresentados, poder-se-á ver que a cinza P gerou **cinco** tipos de zeólitas sódicas e **quatro** tipos de zeólitas potássicas, quais sejam:

- i) sódicas: Sodalita (SOD), Zeólita P (GIS), Zeólita X (FAU), Zeólita A (LTA) e Chabazita (CHA);
- ii) potássicas: Zeólita F (EDI), Zeólita W (MER), Chabazita (CHA) e Zeólita L (LTL).

Nas *tabelas 8 e 9* são, respectivamente, apresentados os dados de difração de raios-X referentes a influência da concentração de NaOH e KOH com o tempo de reação, para os tratamentos hidrotérmicos. Também estão incluídas as fases cristalinas já existentes na cinza P: quartzo (Q) e mulita (Mu), e que foram apenas parcialmente degradadas no processo hidrotérmico. A letra *t* subscrita após o código de 3 letras correspondente a uma dada zeólita indica que esta zeólita está presente na amostra como traços. A ordem de apresentação das fases cristalinas é decrescente da intensidade da maior reflexão de cada fase, não só aqui como em todas as tabelas que apresentam dados de análise por DRX.

Tabela 8 - Tratamento hidrotérmico de cinza P: três níveis de concentração de NaOH, seis tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.

Tempo (dias)	2mol/L	3,5mol/L	5mol/L
1	Q, GIS, Mu	Q, FAU, Mu, GIS	Q, SOD, Mu, FAU, LTA, GIS
2	GIS, Q, Mu	Q, GIS, FAU, Mu, CHA	SOD, Q, Mu, FAU, GIS, SSH
3	GIS, Q, Mu	GIS, Q, Mu, SOD, FAU _t	SOD, Q, Mu, GIS, FAU _t
4	GIS, Q, Mu	GIS, Q, FAU, Mu, CHA	SOD, Q, GIS, Mu, FAU
5	GIS, Q, Mu	GIS, Q, Mu, CHA	SOD, Q, GIS, Mu
6	GIS, Q, Mu	GIS, SOD, Q, Mu, FAU	SOD, GIS, Q, Mu

SSH = silicato de sódio hidratado.

o subíndice t nos códigos de fases cristalinas foi utilizado quando a forma cristalina estava como *traços*.

Tabela 9 - Tratamento hidrotérmico de cinza P: três níveis de concentração de KOH, cinco tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.

Tempo (dias)	2mol/L	3,5mol/L	5mol/L
1	Q, Mu	Q, Mu	Q, Mu
2	Q, Mu	Q, Mu	Q, Mu
3	Q, Mu	Q, Mu, MER, CHA	Q, Mu, EDI
6	Q, MER, CHA, Mu	Q, MER, CHA, Mu	Q, MER, EDI, CHA, Mu
10	MER, Q, Mu, CHA	MER, Q, Mu, CHA	EDI, CHA, Q, Mu

Daí vê-se que, para NaOH com 1 dia de reação e nas três concentrações estudadas, zeólitas

foram geradas. Já para KOH, o tempo mínimo para que a análise por DRX revele a presença de zeólitas foi de 3 dias, sendo que para a menor concentração estudada foi necessário um tempo de 6 dias para a ocorrência de zeólitas ser visualizada pelo DRX.

A forma zeolítica preferencialmente gerada no tratamento da cinza P com NaOH foi a zeólita P (GIS). Todas as amostras de cinza P tratadas geraram esta zeólita. Na concentração 2mol/L houve a geração de somente uma fase zeolítica (zeólita P), enquanto que na concentração 3,5mol/L houve a geração de misturas de 2 ou 3 fases zeolíticas: zeólita P + zeólita X e/ou chabazita e/ou sodalita. Já na concentração 5mol/L, houve a formação de misturas de 2 a 4 fases zeolíticas: sodalita e zeólita P + nenhuma ou + zeólita X ou + zeólita X + zeólita A.

No tratamento da cinza P com KOH a 100°C, na concentração 2mol/L, e 6 e 10 dias de reação foi gerada mistura zeólita W + chabazita, o mesmo ocorreu na concentração 3,5mol/L e 3, 6 e 10 dias de reação. Já na concentração 5mol/L e 3 dias de reação foi gerada zeólita F com exclusividade, enquanto que uma mistura de zeólita W + zeólita F + chabazita e zeólita F + chabazita é que foram produzidas com 6 e 10 dias de reação, respectivamente. A fase zeolítica preferencialmente formada na maior concentração estudada foi a zeólita F.

Um fato curioso observado na amostra tratada por 3 dias com KOH 2mol/L, é que ao microscópio eletrônico de varredura puderam ser observados três tipos diferentes de esferas (bolas) com características de formas iniciais de MER, CHA e EDI, apesar da análise por difração de raios-X não ter revelado zeólitas, apenas ter havido o deslocamento do halo amorfo dos 20-25 para 30-40° 2θ. Estas esferas (estruturas tipo sodalita, principalmente) são os precursores amorfos das zeólitas cristalinas (ver *figura 11*).

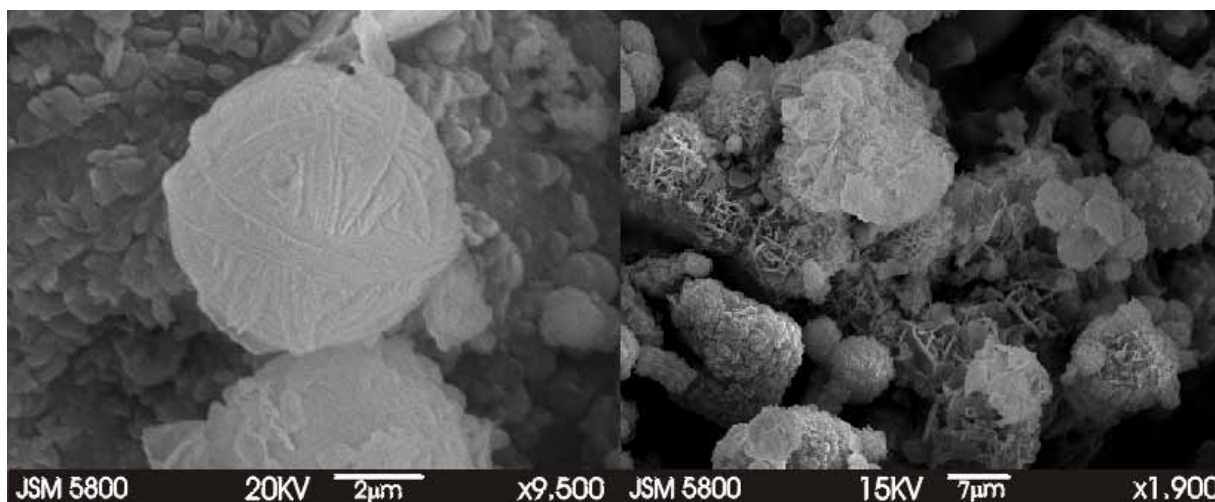


Figura 11 – Microfotografia de precursores amorfos de zeólitas potássicas obtidas por hidrotratamento a 100°C e 3 dias com KOH 2mol/L em razão s/CZ de 8mL/g.

Num conjunto de reflexões características de um material, suas intensidades relativas (relação das intensidades) são função da orientação, tamanho dos cristais, bem como do grau de cristalização em que se encontra o material (Cullity, 1967). Como no caso de cinzas volantes tem-se material perfeitamente cristalino (quartzo original do carvão) ou não (mulita formada na combustão) que estão sendo degradados no processo hidrotérmico e materiais que estão sendo formados neste processo (caso das zeólitas), a composição das fases cristalinas nem sempre corresponderá efetivamente ao conteúdo real dos materiais componentes, sendo mais crítico para os que estão sendo formados – zeólitas. Como os padrões das zeólitas potássicas de interesse para este trabalho, apresentam reflexões pouco intensas, o fato da maior reflexão nas amostras tratadas em até 6 dias de reação ainda ser a do Q, não surpreende, também porque o meio KOH é bem menos reativo que o meio NaOH.

A evolução das estruturas zeolíticas formadas mostra uma diminuição da razão Si/Al com o tempo, ou seja, o desaparecimento de estruturas com alto Si/Al e o aumento e até mesmo o surgimento de estruturas com menor Si/Al, em última análise, de estruturas mais estáveis.

Semelhantemente as *tabelas 8 e 9*, nas *tabelas 10 e 11* encontram-se os dados de difração de raios-X referentes à influência da temperatura com o tempo de reação, para NaOH (60, 100 e 150°C) e KOH (100, 150 e 200°C), respectivamente. Neste caso a concentração da base foi de 3,5mol/L e a relação s/CZ de 8mL/g.

Tabela 10 - Tratamento hidrotérmico de cinza P com NaOH 3,5mol/L e s/CZ=8mL/g. Influência da temperatura com o tempo de reação sobre as fases cristalinas reveladas nos difratogramas.

Tempo (dias)	60°C	100°C	150°C
1	Q, Mu, FAU	Q, FAU, Mu, GIS	GIS, SOD, Mu _t
2	Q, Mu, FAU	Q, GIS, FAU, Mu, CHA	GIS, SOD, Mu _t
3	Q, Mu, FAU	GIS, Q, Mu, SOD, FAU _t	GIS, SOD, Mu _t
4	-	GIS, Q, FAU, Mu, CHA	-
5	-	GIS, Q, Mu, CHA	-
6	Q, Mu, FAU	GIS, SOD, Q, Mu, FAU	GIS, SOD, FAU _t
10	Q, Mu, FAU	-	-

o subíndice t nos códigos de fases cristalinas foi utilizado quando a forma cristalina estava como *traços*.

Tabela 11 - Tratamento hidrotérmico de cinza P com KOH 3,5mol/L e s/CZ=8mL/g. Influência temperatura com o tempo de reação sobre as fases cristalinas reveladas nos difratogramas.

Tempo (dias)	100°C	150°C	200°C
1	Q, Mu	MER, LTL	LTL, MER
2	Q, Mu	MER, LTL	LTL, MER
3	Q, Mu, MER, CHA	MER, LTL	LTL, MER
6	Q, MER, CHA , Mu	MER, LTL	Kal, LTL
10	MER, Q, Mu, CHA	-	-

Kal = mineral calsilita.

Como esperado, em maior temperaturas, houve a total degradação da estrutura cristalina do quartzo. O mesmo ocorreu com a mulita, com exceção nas amostras tratadas com NaOH a 150°C e 1, 2 e 3 dias de reação, quando a dissolução foi parcial, ou nos tratamentos na temperatura de 100°C, quando não houve qualquer dissolução da mulita.

Tratamento da cinza P a 60°C com NaOH gerou exclusivamente zeólita X em qualquer dos tempos estudados, Já com o aumento da temperatura foram geradas misturas de 2 ou 3 fases zeolíticas, sendo que a zeólita P apareceu em todas as amostras tratadas, e a sodalita na maioria delas. Já as zeólitas X e chabazita só apareceram nos testes a 100°C e nunca juntas.

O aumento da temperatura favoreceu grandemente o tratamento da cinza P no meio KOH, haja vista que o tempo de reação foi diminuído sensivelmente de 3 para 1 dia de reação quando a temperatura passou de 100 para 150°C. Enquanto que na temperatura de 100°C eram geradas misturas de zeólita W e chabazita, a 150 e a 200°C eram produzidas misturas de zeólita W e zeólita L. Uma única exceção foi para 6 dias de reação a 200°C, em que a zeólita W não foi gerada e no seu lugar foi produzido o mineral potássico – calsilita (KAlSiO₄).

Nas amostras tratadas em maiores temperaturas com KOH, devido a existência de apenas duas fases cristalinas por amostra, foi possível estimar-se a concentração das zeólitas formadas, admitindo-se que todos os amorfos originais da cinza P tenham sido dissolvidos no tratamento hidrotérmico, já que a mulita, que é o componente de menor reatividade, foi parcial ou totalmente eliminada. Assim, usando-se as RIR de cada fase presente, tem-se aproximadamente a 150°C 92% de MER e 8% de LTL, independentemente do tempo de reação, e a 200°C tem-se aproximadamente 80% de MER e 20% de LTL, para tempos de reação de 1 a 3 dias. Já para o tratamento a 200°C e 6 dias de reação não houve a geração de

MER, e sim do mineral calsilita, quando então não foram estimadas as concentrações. Na amostra tratada com NaOH, 3 dias de reação a 150°C foi estimada a concentração da zeólita P em 70%, da sodalita em 20%, e da mulita em 10%, também pela RIR das 3 fases cristalinas reveladas pelo DRX.

Os resultados aqui obtidos com a cinza P são concordantes com a bibliografia (Lin & Hsi, 1995; Singer & Berkgaut, 1995 e Querol, et al., 1997b), quanto a influência das variáveis concentração da base, temperatura e tempo de reação sobre o tipo das zeólitas geradas.

Com o aumento da temperatura observou-se a formação de estruturas de maior razão Si/Al, concordante com o fato de que a temperatura favorece uma maior disponibilização dos elementos formadores das estruturas zeolíticas, já que há uma maior dissolução das cinzas. O aparecimento do mineral calsilita com maior temperatura e maior tempo mostra claramente a evolução das estruturas geradas.

Análise por MEV, nas amostras tratadas tanto com NaOH como com KOH e em temperaturas mais elevadas, revelaram a presença de material amorfo em abundância nas amostras tratadas a maiores temperaturas, devido a ser uma característica dos materiais zeolíticos assim formados, ou talvez ao fato de terem sido moídos antes da análise por MEV, haja vista serem extremamente friáveis estes materiais zeolíticos neoformados.

A **tabela 12** mostra os dados de DRX quando foi variada a concentração inicial de sólidos (que é o inverso da relação s/CZ), ou seja, variada a relação *ml* KOH 3,5mol/L por g cinza P.

Tabela 12 - Tratamento hidrotérmico de cinza P com KOH 3,5mol/L e temperatura de 100°C. Influência da s/CZ com o tempo de reação sobre as fases cristalinas geradas e reveladas nos difratogramas, bem como na forma e Si/Al dos cristais observados ao MEV determinados por EDS.

Tempo (dias)	S/CZ=6mL/g	S/CZ=8mL/g	S/CZ=12mL/g	S/CZ=20mL/g
3	MER, CHA feixes, amanditas 2,21 -	MER feixe fechado - esfera 1,58	MER feixe fechado - esfera 2,42	MER feixe fechado - esfera 1,58
6	MER, CHA feixes, amanditas 2,41 2,39	MER, CHA feixes, amanditas - -	CHA, MER amanditas, feixes 1,90 1,95	MER feixe fechado - esfera 1,98
10	MER, CHA feixes, amanditas 2,42 2,61	MER, CHA feixes, amanditas 2,36 2,27	CHA, MER amanditas, feixes 2,21 2,21	MER, CHA, EDI esfera, amanditas, barras - - 1,66

Foi observada diminuição de intensidades das reflexões das zeólitas em relação as intensidade da maior reflexão do quartzo quando a relação s/CZ foi aumentada, o que infere a uma diminuição da conversão de cinzas em zeólitas. Isto pode ser confirmado na observação ao microscópio eletrônico de varredura. No caso da cinza P tratada a s/CZ de 20mL/g chegou-se quase a supressão da MER para 3dias de reação, sendo que com 6 e 10dias os cristais observados estavam em pequeno número. Como a transformação de cinzas em zeólitas é um processo que envolve inicialmente a dissolução das cinzas, e em segundo lugar a cristalização de zeólitas, é necessário que se tenha uma certa concentração em solução dos elementos formadores da estrutura zeolítica, principalmente de Si, de Al, e também de Fe, para que ocorra a nucleação e crescimento dos cristais das zeólitas. Normalmente os cátions Al^{3+} e Fe^{3+} são responsáveis pela nucleação no sistema, logo a presença destes em solução é fundamental para que a formação de estruturas zeolíticas ocorram no meio reacional. Assim, quando se tem menor quantidade de solução a supersaturação da solução ocorre mais rapidamente, daí que se geram zeólitas mais facilmente em baixas relações do que em altas relações de s/CZ. Este fato é importante quando se quer, por exemplo, obter zeólitas puras em processo de dois estágio (Hollman, et al, 1999 Umaña, 2002 e Moreno, 2002), quando é necessário uma maior extração de Si para a solução mãe no primeiro estágio.

Deve-se também levar em conta que relações muito baixas da s/CZ aliadas a concentrações altas de base poderão estar muito próximas ou até mesmo já em condições mais propicias para a obtenção de material geopolimérico do que para geração de zeólitas (Palomo, et al., 1999 e Deventer, et al., 2000). Geopolímero nada mais é do que o precursor amorfo de zeólitas (estrutura tipo sodalita), e que tem como característica principal a alta resistência mecânica a compressão, ou seja é um material duro e pode ser usado como substituto de cimentos.

Na **tabela 12** estão também apresentados os dados obtidos nas análises por microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva. Os hábitos cristalinos apresentados pelas três zeólitas ali apresentadas concordam com os hábitos cristalinos descritos na bibliografia consultada, quais sejam:

- i) **MER**: na forma de feixe radial de barras de secção transversal normalmente quadrada (Barrer & Baynham, 1956), as vezes fechando-se em esferas (ou cristalizada sobre as esferas originais das cinzas). Na **figura 12**, podem ser vistos cristais típicos de MER obtidos nesta tese.

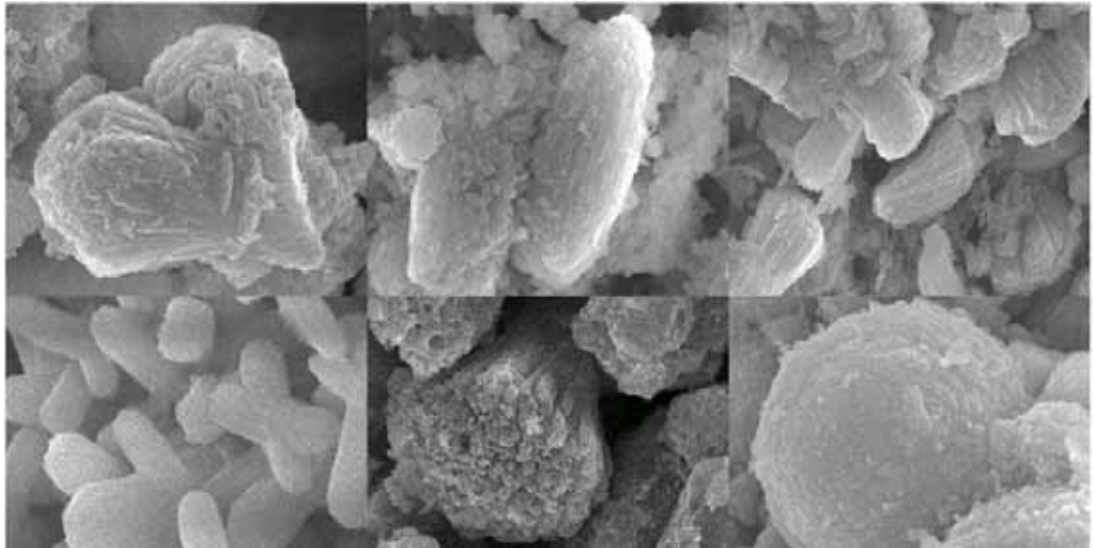


Figura 12 – Cristais típicos de MER obtidos por hidrotratamento de cinza P.

- ii) **CHA**: na forma lenticular, de bordas imperfeitas (Höller & Wirsching, 1985), e aqui chamada amanditas (*figura 13*):

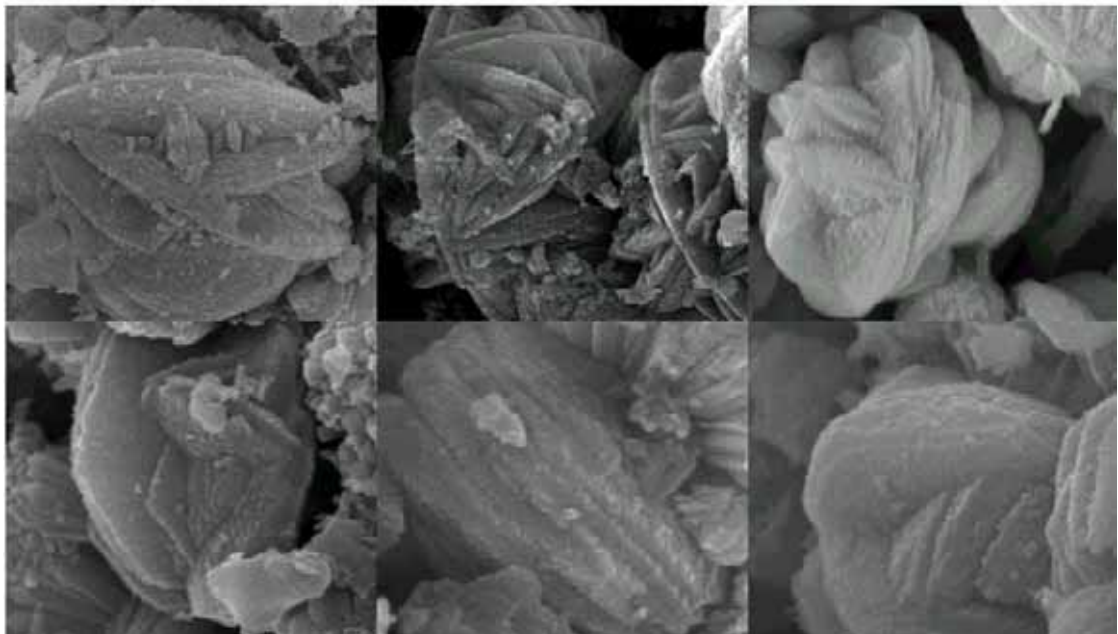


Figura 13 – Cristais típicos de CHA obtidos por hidrotratamento de cinza P.

- iii) **EDI**: na forma de pequenas barras de secção quadrada, muitas vezes com intercrescimento de 3 ou 4 barras (Barret, et al., 1998) (*figura 14*)



Figura 14 – Cristais típicos de EDI obtidos por hidrotratamento de cinza P.

Aqui estão apresentados uma parte dos dados obtidos nas análises morfológicas realizadas nas amostras de cinzas tratadas com KOH desta tese (só de cinza P), outros serão apresentados no decorrer desta tese. Já no *anexo A*, os dados das análises por MEV/EDS estão todos apresentados em conjunto. Assim, os resultados das análises para a relação molar Si/Al forneceram os seguintes valores médios para cada zeólita identificada no conjunto total de amostras tratadas com KOH: 1,7 para EDI; 2,3 para CHA; 2,4 para MER e 3,0 para LTL. Estes valores são compatíveis com a bibliografia estudada (JCPDS 1999; Barrer & Baynham 1956; Barret, et al, 1998 e Wan, et al., 2001). As médias das relações molares Si/Al foram feitas com 18 pontos para a MER, 10 pontos para CHA, 9 pontos para a EDI e 5 pontos para a LTL, sendo que em cada ponto foram realizadas de 1 a 5 medidas, mais usualmente 2.

Na *tabela 12* não apareceu a zeólita LTL, já que somente em outras condições é que esta zeólita foi formada. Nos casos observados ao microscópio eletrônico de varredura a LTL apresentou-se na forma de fibras e/ou cactos nas amostras tratadas a 150°C e na condição KOH 5mol/L, 3dias de reação, 100°C e s/CZ=6mL/g. Já nas amostras tratadas a 200°C e na condição KOH 5mol/L, 3dias de reação, 100°C e s/CZ=1mL/g, a LTL apresentou-se como descrita na bibliografia na forma de pequenos cilindros (de 0,5µ de comprimento) (Wan, et al., 2001) (*figura 15*):

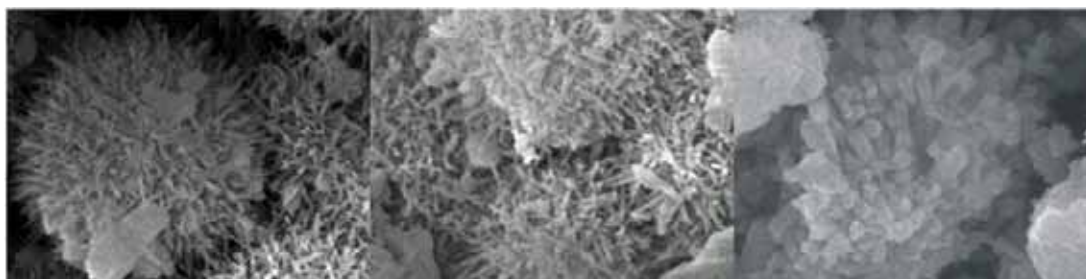


Figura 15 – Cristais típicos de LTL obtidos por hidrotreamento de cinza P.

A *tabela 13* apresenta análise de composição química por FRX de algumas das zeólitas de cinza P aqui obtidas em meio NaOH, quando pode ser visto que o aumento de concentração da base favoreceu o aparecimento de estruturas de menor razão Si/Al. Aqui também pode ser observado, que a nucleação se dá a partir do Al que permanece nos sólidos, enquanto que o Si vai para a solução.

Tabela 13 - Composição química de algumas zeólitas obtidas de Cinza P por hidrotratamento em NaOH a 100°C. Unidade: %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
3dias, 2mol/L	40,2	22,7	6,98	2,5	0,82	8,9	0,85	0,88	0,05	0,3	15,6
3dias, 5mol/L	33,1	23,2	7,19	2,67	0,86	15,0	0,3	1,02	0,05	0,5	15,8
6dias, 2mol/L	39,9	22,3	6,64	2,41	0,78	9,1	1,01	0,86	0,05	0,3	16,8
6dias, 5mol/L	33,1	22,5	7,03	2,55	0,83	15,9	0,2	1,0	0,05	0,4	16,2

P.F.: perda ao fogo a 1000°C

Já a *tabela 14* apresenta análise de composição química por FRX de algumas das zeólitas de cinza P obtidas em meio KOH, quando pode ser visto que o aumento da relação s/CZ e conseqüentemente da relação K₂O/SiO₂ desfavoreceu a incorporação do Si, ou seja, houve o aparecimento de estruturas de menor relação Si/Al. Aqui com KOH observou-se o mesmo que com NaOH, quando a concentração da base aumenta, diminui a relação Si/Al das estruturas formadas, havendo maior concentração de Si em solução.

Tabela 14 - Composição química de algumas zeólitas obtidas de Cinza P por hidrotratamento em KOH a 100°C. Unidade: %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O*	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
3dias, s/CZ=6, 3,5mol/L	42,5	21,8	6,6	2,1	0,81	0,2	12	0,84	0,05	0,3	13,3
3dias, s/CZ=8, 3,5mol/L	39,7	22,2	6,46	2,08	0,8	0,1	14	0,7	0,05	0,2	14,5
3dias, s/CZ=12, 3,5mol/L	41,2	23,0	7,11	2,3	0,87	0,1	12	0,84	0,05	0,3	12,5
3dias, s/CZ=20, 3,5mol/L	41,2	23,4	7,3	2,4	0,93	0,2	12	0,95	0,05	0,3	12,0
6dias, s/CZ=6, 3,5mol/L	39,6	20,8	6,1	2,0	0,8	0,1	15	0,7	0,05	0,3	15,6
6dias, s/CZ=8, 3,5mol/L	39,4	22,1	6,3	2,06	0,8	0,1	14	0,7	0,05	0,2	15,1
6dias, s/CZ=12, 3,5mol/L	37,7	23,2	6,66	2,17	0,82	0,1	14	0,8	0,05	0,2	14,9
6dias, s/CZ=20, 3,5mol/L	37,2	23,1	6,8	2,2	0,85	0,2	14	0,91	0,05	0,3	15,2
10dias, s/CZ=6, 3,5mol/L	39,7	20,7	6,1	1,9	0,7	0,6	15	0,8	0,05	0,3	15,3
10dias, s/CZ=12, 3,5mol/L	37,5	22,7	6,44	2,1	0,8	0,1	14	0,8	0,05	0,2	16,0
10dias, s/CZ=20, 3,5mol/L	37,2	23,5	6,9	2,2	0,86	0,2	14	0,92	0,05	0,3	15,4
6dias, s/CZ=8, 2mol/L	43,3	21,3	6,02	2,0	0,7	0,1	13	0,7	0,05	0,2	13,4
6dias, s/CZ=8, 5mol/L	37,8	22,8	7,04	2,2	0,82	0,1	15	0,81	0,05	0,2	13,4
10dias, s/CZ=8, 2mol/L	41,0	20,0	5,73	2,0	0,7	0,1	16	0,6	0,05	0,2	15,2
10dias, s/CZ=8, 5mol/L	37,5	21,2	6,18	2,0	0,7	0,1	19	0,7	0,05	0,2	12,9

P.F.: perda ao fogo a 1000°C

* : valores semi-quantitativos.

Como esperado e visto nas *tabelas 13 e 14*, de maneira geral, o aumento da concentração, da temperatura e/ou do tempo levaram a uma maior conversão da cinza P em zeólitas, ou seja, houve o aumento de teor do cátion de compensação (Na ou K), o aumento da perda ao fogo por incorporação de H₂O, o aumento de teor de Al e a diminuição de teor de Si, característicos da formação de estruturas zeolíticas.

✓ Cinza F

Baseado nos resultados dos testes de tratamento hidrotérmico com a cinza P, e sabendo-se que a cinza F contém maior quantidade de quartzo e não contém mulita, e seria, possivelmente menos reativa (Ferret, et al, 1999). É sabido que as zeólitas são mais facilmente formadas a partir das esferas das cinzas, ou seja, quando as cinzas são formadas por esferas, os cristais das zeólitas tendem a crescer a partir delas. Assim, os testes com a cinza F foram realizados somente a temperatura de 100°C, relação s/CZ=8mL/g e tempo de reação de 1 a 6 dias para NaOH e de 3, 6 e 10 dias para KOH.

Nos resultados que serão apresentados a seguir, poder-se-á ver que a cinza F formou **quatro** tipos de zeólitas sódicas e **três** tipos de zeólitas potássicas, quando tratada hidrotérmicamente a 100°C:

- i) sódicas: Sodalita (SOD), Zeólita P (GIS), Zeólita X (FAU) e Zeólita A (LTA);
- ii) potássicas: Zeólita F (EDI), Zeólita W (MER) e Chabazita (CHA).

Nas *tabelas 15 e 16* estão sendo mostrados os resultados das análises por difração de raios-X, para o tratamento com NaOH e KOH, respectivamente, na temperatura de 100°C e relação s/cz de 8, da cinza F. Nestas tabelas é possível ver a influência da concentração da base, com o tempo de reação, sobre as fases cristalinas. Nas cinzas F tratadas aparecem ainda minerais oriundos das cinzas F: hematita (He), anidrita - CaSO₄ (An), calcita - CaCO₃ (Cc), ortoclásio (Or) e muscovita (Mc).

Tabela 15 - Tratamento hidrotérmico de cinza F: três níveis de concentração de NaOH, seis tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.

Tempo (dias)	2mol/L	3,5mol/L	5mol/L
1	Q, GIS, He	Q, SOD, He, Or, GIS, Cc, An, Mc	Q, SOD, Mc, Or, GIS, An, Cc
2	Q, GIS, He, FAU, Cc, An	Q, SOD, He, Or, GIS, Cc	Q, SOD, He, GIS, Or, Cc
3	Q, GIS, He, An, Cc, LTA _t	Q, SOD, GIS, He, Or, Cc, FAU, An	Q, SOD, GIS, He, Or, Mc
4	GIS, Q, He, Cc, An, FAU	Q, SOD, GIS, He, Or, Cc, An	Q, SOD, He, Cc, Mc
5	GIS, Q, He, Cc, An, FAU _t	SOD, Q, GIS, He, Or, Cc	SOD, Q, He, Or, Cc
6	GIS, Q, He, Cc, An, SOD _t	SOD, Q, GIS, He, Or, Cc	SOD, Q, He, Or, Mc, Cc

Tabela 16 – Tratamento hidrotérmico de cinza F: três níveis de concentração de KOH, três tempos de reação, T=100°C e s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas reveladas nos difratogramas.

Tempo (dias)	2mol/L	3,5mol/L	5mol/L
3	Q, He, Or, Cc	Q, MER, He, CHA	Q, EDI, MER, He
6	Q, CHA, MER, He	Q, CHA, MER, He	Q, EDI, MER, He
10	Q, CHA, MER, He	Q, CHA, MER, He	Q, EDI, MER, He

Na concentração mais baixa de NaOH a cinza F gerou preferencialmente a zeólita P, enquanto que nas outras duas concentrações gerou preferencialmente a sodalita, chegando nos maiores tempos e na maior concentração a gerar exclusivamente a sodalita.

No tratamento com KOH a cinza F gerou misturas de chabazita com zeólita W em 6 e 10 dias na concentração mais baixa e em 3, 6 e 10 dias na concentração intermediária. No tratamento com KOH em sua maior concentração, a cinza F produziu misturas de zeólitas F e W, sendo que a zeólita W foi em muito baixa concentração nos três casos ensaiados.

Como a principal reflexão da ortoclásio ($d=3,24\text{\AA}$) é muito próxima da principal reflexão da MER ($d=3,258\text{\AA}$), é possível que nas amostras de cinza F tratadas e que geraram zeólita W a ortoclásio também estivesse presente. O mesmo vale para a dupla calcita/chabazita, já que a maior reflexão da calcita ($d=3,038$ a $3,06\text{\AA}$) está entre duas reflexões importantes da chabazita ($d=2,93\text{\AA}$ e $d=3,18\text{\AA}$), o que pode ocasionar superposição de picos nos difratogramas.

Comparando a cinza P com a cinza F vê-se praticamente uma igualdade em termos de tempo para aparecimento de zeólitas e tipo de zeólitas geradas, sendo visto também uma inversão no

tipo formado, ou seja, de GIS para SOD e de MER para CHA, para mesmas condições experimentais, e para NaOH e KOH, respectivamente. Quanto a dissolução do quartzo, as duas cinzas não mostram o mesmo comportamento, haja vista que o quartzo presente na cinza F sem tratamento ser bem maior que o da cinza P sem tratamento (a *tabela 6* mostrou 11,2% de quartzo na cinza P e 35,9% de quartzo na cinza F).

A *tabela 17* apresenta análise de composição química por FRX de algumas das zeólitas de cinza F aqui obtidas.

Tabela 17– Composição química de algumas zeólitas de Cinza F, obtidas com NaOH em relação s/CZ de 8mL/g e 100°C. Unidade: %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O*	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
3dias, 2mol/L	42,8	17,5	9,04	2,1	1,43	9	0,98	0,7	0,05	0,4	16,4
3dias, 3,5mol/L	38,6	20,1	7,23	2,45	1,2	13	1,01	0,84	0,05	1,2	14,7
3dias, 5mol/L	37,8	20,7	6,1	2,59	1,22	14	0,75	0,86	0,05	1,5	14,3
6dias, 2mol/L	43,6	18,4	6,76	2,22	1,0	9	1,36	0,7	0,05	0,4	16,8
6dias, 3,5mol/L	36,4	20,6	7,42	2,55	1,23	14	0,84	0,88	0,05	1,4	14,8
6dias, 5mol/L	33,8	21,2	7,66	2,66	1,25	16	0,65	0,95	0,05	1,6	14,2

P.F.: perda ao fogo a 1000°C

* : valores semi-quantitativos.

Da mesma forma ocorrida com a cinza P a cinza F também sofreu de maneira semelhante a ação das variáveis de processo hidrotérmico, quais sejam: o aumento da concentração, da temperatura e/ou do tempo levaram a uma maior conversão da cinza F em zeólitas, ou seja, houve um aumento do teor do cátion de compensação (K), um aumento da perda ao fogo (incorporação de H₂O), um aumento do teor de Al e uma diminuição do teor de Si. (ver *tabela 17*).

Apesar da ordem das fases cristalinas (que é por decréscimo de intensidade da maior reflexão de cada fase) mostrar muitas vezes uma igualdade entre as cinzas P e F tratadas em mesmas condições experimentais, isto nem sempre é verdadeiro. Por exemplo, apesar da intensidade da maior reflexão da EDI da amostra de cinza F tratadas por 3 dias a 100°C em KOH 5mol/L ter sido 2,5 vezes maior que a da cinza P tratada em mesmo as condições experimentais, ela ainda foi menor que a do Q, aparecendo tanto na cinza P como na F após o quartzo. Desde que a intensidade das reflexões de uma fase cristalina são proporcionais ao seu teor na

mistura, espantosamente viu-se que a cinza F produziu mais zeólita EDI que a cinza P, quando ambas foram tratada em mesmas condições experimentais.

A influência da composição mineralógica associada a morfologia das cinzas sob tratamento hidrotérmico aqui observada não encontra paralelo com a bibliografia, já que estudos com cinzas de baixa temperatura (de leito fluidizado e de laboratório) não foram encontrados na bibliografia estudada.

4.2.2 Otimização da síntese hidrotérmica

Inicialmente estavam previstos testes com dissolução prévia ao tratamento hidrotérmico, a temperatura ambiente, e testes com concentrações intermediárias de KOH, para a otimização da síntese de zeólitas de cinza P, com vistas a produção de duas zeólitas para serem testadas em tratamento de solos. Como será visto mais adiante, também foram realizados na etapa de otimização, testes com baixas relações s/CZ.

✓ Dissolução prévia ao tratamento hidrotérmico, sob agitação

Para dar início a otimização da síntese foram realizados testes com dissolução prévia da cinza P, a temperatura ambiente, e sob agitação branda, em agitador orbital, com KOH em duas concentrações: 3,5 e 4mol/L. Como pode ser visto na *figura 16*, onde estão apresentados os resultados das análises de difração de raios-X das amostras que sofreram dissolução prévia por 2 dias, e que não sofreram tratamento hidrotérmico, bem como de amostra da cinza P (para comparação), não houve qualquer alteração em termos de fases cristalinas, durante a dissolução. Assim, chega-se a conclusão de que, na realidade **não houve dissolução** da cinza P, com este pré-tratamento.

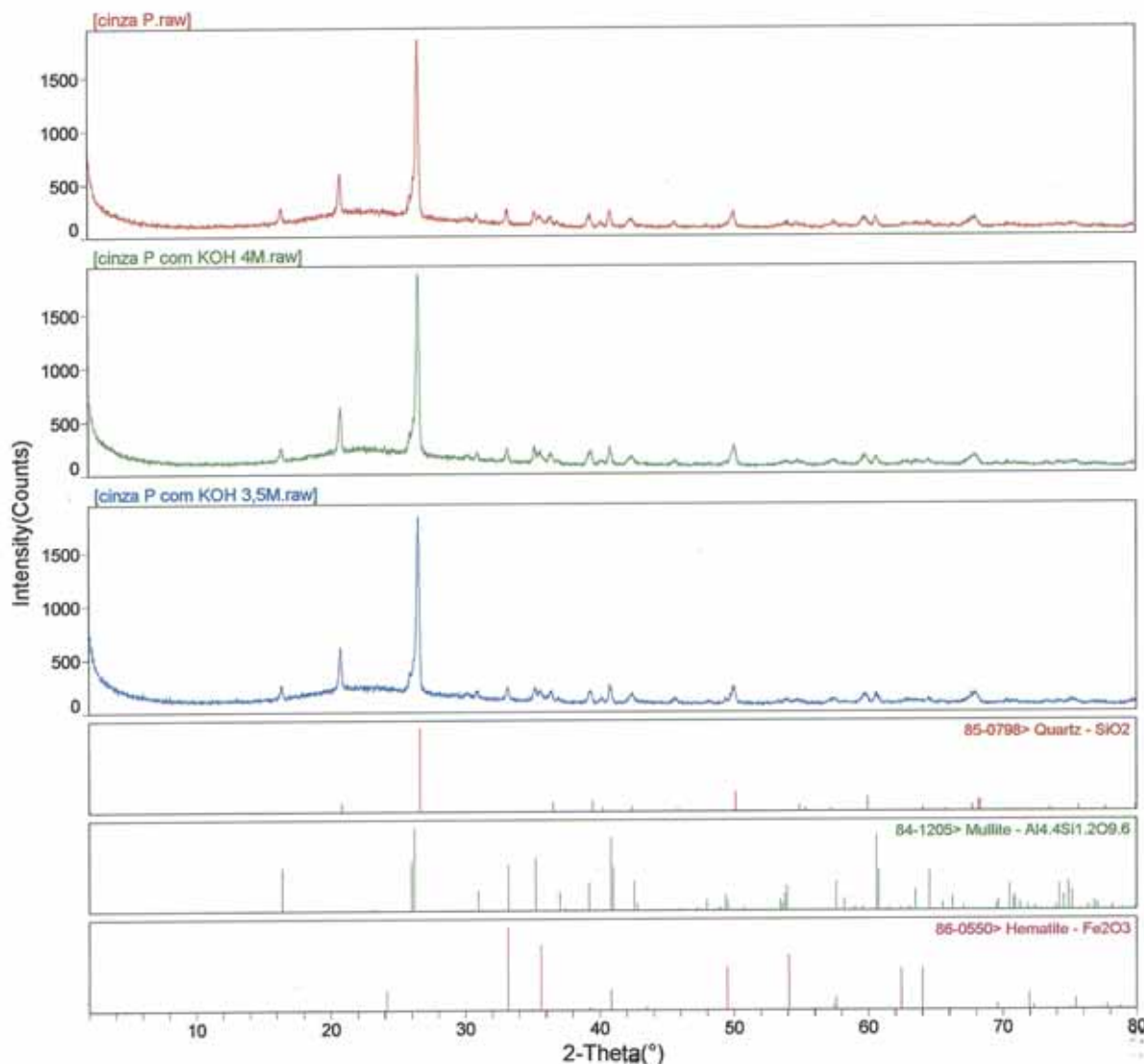


Figura 16 - Difratomogramas das amostras de cinza P dissolvidas, sob agitação, a temperatura ambiente de baixo para cima: a) KOH 3,5mol/L; b) KOH 4mol/L; e para comparação em c) cinza P.

A não dissolução da cinza P ficou ainda mais evidente quando foram comparados os resultados obtidos por fluorescência de raios-X (ver *tabela 18*). Já pelas baixas perdas ao fogo à 1000°C apresentadas pelas cinzas pré-tratadas ou não a temperaturas ambiente, foi possível ver que não houve incorporação de K⁺ nem de H₂O, ou seja, não houve geração de zeólitas, nem mesmo dos precursores amorfos destas.

Tabela 18 – Composição química de cinza P dissolvida ou não, sob agitação, por 2 dias em KOH 3,5 e 4mol/L, a temperatura ambiente e s/Cz=8mL/g. Unidade: %.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
Cinza P	67,1	21,1	6,59	2,15	0,69	0,18	1,86	0,68	0,06	0,41	0,6
Cinza P +KOH 3,5mol/L	67,2	21,0	6,51	2,22	0,72	0,10	1,93	0,68	0,05	0,32	0,8
Cinza P +KOH 4mol/L	66,7	20,8	6,70	2,16	0,70	0,10	1,86	0,70	0,06	0,32	0,65

P.F.: perda ao fogo a 1000°C

A análise química da amostra **cinza P** não é necessariamente igual a da amostra de cinzas denominada **P** (apresentada na *tabela 4*), por se tratar aqui de uma alíquota que foi tomada de uma porção da amostra de cinzas denominada **P** para a realização dos testes de dissolução prévia.

As amostras que foram dissolvidas, a temperatura ambiente, e depois sofreram tratamento hidrotérmico, por 3 dias a 100°C, apresentam análise por difração de raios-X semelhantes as que não sofreram o pré-tratamento (ver *figura 17*). Nem sequer houve o deslocamento do halo amorfo que ocorre antes mesmo de aparecerem picos característicos de zeólitas potássicas, como, por exemplo, o ocorrido com a cinza P tratada com KOH 2mol/L, 3dias, 100°C e s/CZ de 8mL/g (discussão no item *4.2.1*). Assim, fica ainda mais evidente que o objetivo do tratamento prévio ao tratamento hidrotérmico não foi alcançado, para a cinza P e com a base KOH, nas concentrações estudadas.

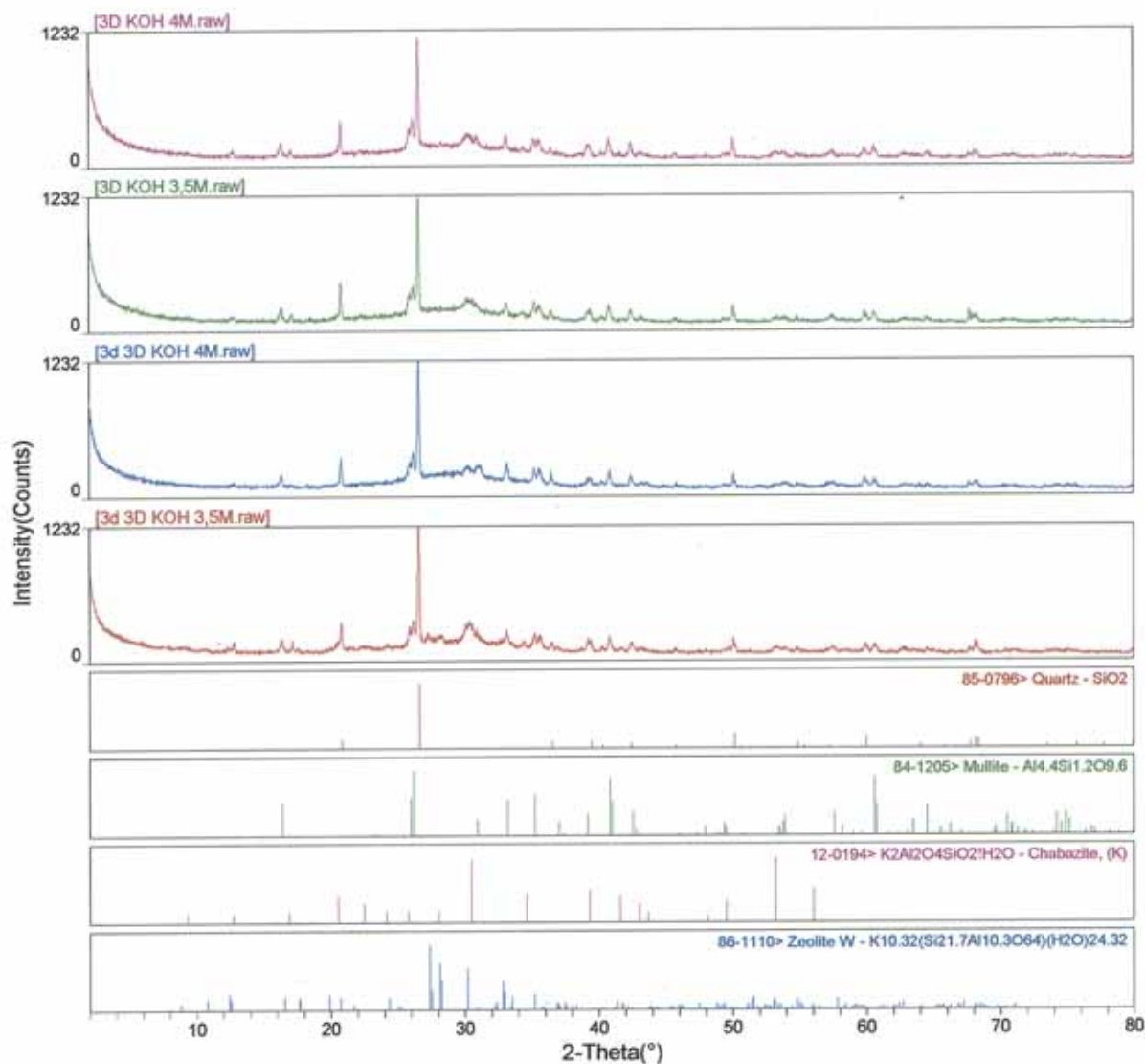


Figura 17 - Tratamento hidrotérmico de cinza P com KOH a 100°C, 3dias de reação e s/CZ=8mL/g, de cima para baixo: a) 4mol/L; b) 3,5mol/L; c)4mol/L e 2dias dissolução prévia a T ambiente; d) 3,5 mol/L e 2dias dissolução prévia a T ambiente.

✓ Outras concentrações de KOH

Dando continuidade a etapa de otimização da síntese hidrotérmica, foram realizados testes com outras concentrações de KOH, quais sejam: 4 e 6 mol/L. Como visto anteriormente, com KOH 3,5 e 5mol/L, a cinza P tinha gerado MER e EDI, respectivamente. O teste com KOH 4mol/L resultou em MER, já com 6mol/L gerou EDI. Isto, então, não resultou em uma melhoria, já que quando se passa de 3,5 para 4mol/L tem-se a mesma zeólita e em concentrações muito próximas, ou seja praticamente iguais, o mesmo ocorrendo quando se passa de 5 para 6mol/L. Juntando-se a isto, o fato já discutido anteriormente no item 4.2.1, de que relações s/CZ elevadas (12 e 20) diminuem, e até chegam próximos da supressão de

geração de zeólitas, vislumbrou-se a possibilidade de testarem-se relações s/CZ menores, de 4, 2 e até 1mL/g. Os resultados dos testes assim realizados, serão discutidos no próximo item.

✓ **Relações s/CZ menores**

Nesta linha de otimização foram realizados testes com KOH 3,5mol/L e com KOH 5mol/L. A temperatura mais uma vez foi mantida em 100°C, bem como o tempo de reação em 3dias, sendo que as relações s/CZ foram de 1, 2, 4 e também 6mL/g.

Os resultados obtidos nas análises por difração de raios-X estão sendo apresentados na **tabela 19**, a seguir:

Tabela 19 - Otimização da síntese hidrotérmica com KOH para Cinza P, na T=100°C e 3dias de reação. Fases cristalinas geradas e reveladas por DRX, bem como na forma e Si/Al dos cristais observados ao MEV determinados por EDS.

	S/CZ=1mL/g	S/CZ=2mL/g	S/CZ=4mL/g	S/CZ=6mL/g
3,5mol/L	nenhuma	MER barras formando ovas 3,26	MER, CHA feixes, amanditas - -	CHA, MER amanditas, feixes 2,24 -
5mol/L	LTL cilindros 1,44	MER feixes - inicio esferas 2,54	MER, CHA feixes, amanditas 2,37 2,33	EDI, LTL barras, fibras (cactus) 1,89 2,06 (2,85)

Menores relações s/CZ (de 1 e 2) favoreceram a geração de uma só fase zeolítica, enquanto que relações maiores (de 4 e 6) favoreceram a produção de misturas de duas zeólitas. Em nenhum dos casos estudados a maior reflexão deixou de ser a do Q, já que o tratamento hidrotérmico foi sempre realizado a temperatura de 100°C e com tempo de reação de 3 dias.

Daí foram escolhidas as condições para a produção das duas zeólitas potássicas para os testes de uso em solos, ambas a partir de cinza P:

- i) zeólita **50K2** – cinza P, 3dias de reação, 100°C, KOH 5mol/L, s/CZ de 2mL/g;
- ii) zeólita **35K6** – cinza P, 3dias de reação, 100°C, KOH 3,5mol/L, s/CZ de 6mL/g.

Cabe salientar que as duas zeólitas foram escolhida da seguinte forma: uma seria constituída da zeólita MER e a outra seria constituída pela CHA que foram a primeira e a segunda mais geradas nos testes do item **4.2.1**, ou seja, as de maior ocorrência.

As duas zeólitas para uso em testes em solos foram caracterizadas por fluorescência de raios-

X, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva, capacidade de troca catiônica.

As composições química e mineralógica, das duas zeólitas escolhidas para serem produzidas e usadas nos testes em solos, estão apresentadas na **tabela 20**.

Tabela 20 – Caracterização das zeólitas 35K2 e 35K6 produzidas a partir de cinza P para teste de uso em solos.

Composição Química. Unidade: %.											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
50K2	42,2	21,2	6,20	1,1	0,67	0,10	13,0	0,74	0,01	0,47	14,2
35K6	44,6	20,5	5,97	1,0	0,64	0,10	12,2	0,64	0,01	0,40	14,0
P.F.: perda ao fogo a 1000°C											
Composição Mineralógica. Unidade: cps											
	Quartzo d=3.34Å		Mulita d=3.39Å		Merlinoíta d=3.26Å		Chabazita d=2.96Å		Amorfos*		
50K2	585		152		329		0		58,6		
35K6	682		164		291		285		67,8		
*: expresso em %.											

Com a cristalinidade% (inverso do % de amorfos que está expresso na **tabela 17**), e usando as RIR das fases envolvidas, foram calculadas as concentrações do Q, Mu, He, MER e CHA nas duas zeólitas:

50K2: Q = 5,8%, Mu = 7,4%, He = 2,2% e MER = 23,8%.

35K6: Q = 5,2%, Mu = 7,7%, He = 2,4%, MER = 5,3% e CHA = 10,7%.

Assim, pode se ver que a conversão das cinzas em zeólitas foi baixa nos dois casos, porém, como o uso previsto é em solos, é esperada uma boa performance assim mesmo (Nippon Steel, 1997).

Usando a formula química de MER (PDF 86.1110) e admitindo-se que todo teor de K₂O obtido na análise por FRX tenha sido incorporado na zeólita, a concentração da MER na 50K2 (fase amorfa + fase cristalina) foi estimada como sendo igual a 72,3%. Levando-se em conta que a MER constituinte da 50K2 não deva estar perfeitamente cristalizada devido ao tempo de reação de apenas três dias (mínimo para aparecimento de picos de DRX nos produtos de reação hidrotérmica de cinzas P com KOH – vide item **4.2.1** e **figura 11**) e que todo o K constituinte da 50K2 não estar somente fazendo parte da rede cristalina da MER,

mas também poder estar extra rede cristalina, muito provavelmente ocluso (Park & Komarnemi, 1997), na realidade, o valor do percentual MER no produto 50K2 estaria então, entre os 23,8% obtido por DRX e os 72,3% obtidos por FRX. A análise por MEV (observação visual) mostrou que o valor de MER estaria muito mais próximo dos 72,3 do que dos 23,8%. Cabe aqui salientar que as análises por MEV foram sempre realizadas nas amostras como obtidas, enquanto que as análises por DRX e por FRX foram sempre realizadas nas amostras preparadas para tamanho de partícula de 0,037 e 0,074mm respectivamente, e quando foi tentado a visualização no MEV das amostras como preparadas para análise por DRX, não foram observadas formações características de zeólitas em amostras que tiveram zeólitas identificadas por DRX, mesmo em aumentos da ordem de 20.000x.

Caso fossem aplicados os mesmos critérios acima para o produto 35K6 e ainda admitindo-se que o relação %CHA/%MER é igual 2, ou seja, a obtida na análise por DRX, os valores de % para a MER e % para a CHA obtidos seriam de 14,4 e 29,2%, respectivamente, e portanto uma conversão em zeólitas de 43,6%. Cabe salientar que por DRX o valor obtido de conversão havia sido de 16%. Visualmente pelo MEV pode-se ver que no caso da 35K6 os valores obtidos por FRX estão mais próximos da realidade, podendo inclusive serem considerados abaixo do real.

Na *figura 18* podem ser vistas microfotografias das zeólitas 50K2 e 35K6. A relação molar Si/Al de cristais de merlinoíta e chabazita escolhidos nas amostras, na média, forneceu os seguintes resultados: MER na 50K2=2,53; MER na 35K6= 2,5; e CHA na 35K6= 2,49. Cabe observar que no caso da zeólita 35K6, em que as intensidades da maior reflexão da MER e da CHA (ver *tabela 20*) estão na mesma ordem de grandeza, os valores das relações Si/Al foram praticamente iguais. Isto foi observado em todas as amostras analisadas por EDS no MEV e que eram constituídas de misturas de MER e CHA (ver *anexo A*).

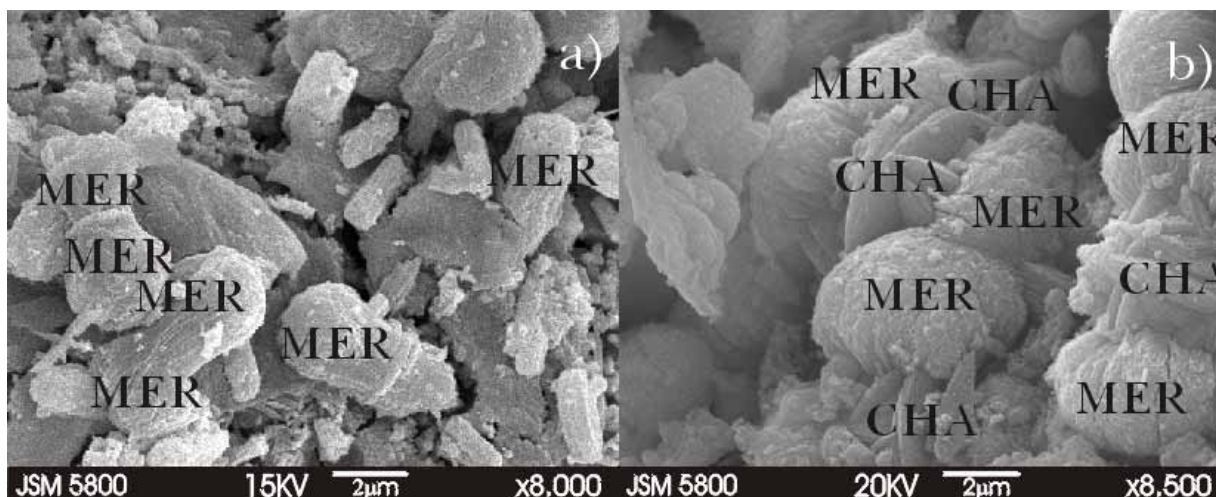


Figura 18 – Análise por MEV/EDS de zeólitas de cinza P: a) 50K2; e b) 35K6.

As análises de CBC e pH realizadas nos dois produtos zeolíticos desta etapa estão apresentadas na **tabela 21**, onde também podem ser observados valores típicos de outros materiais zeolíticos bem como da cinza P precursora, para comparação.

Tabela 21 – Capacidade de troca catiônica para o Ca (CBC) e pH de cinzas de carvão e de zeólitas.

	CBC, meq Ca⁺²/100g	pH
Cinza P	2	8,5
Zeólita 50K2	55	10
Zeólita 35K6	60	11
Doucil A24[®] (Ineos Silica, 2002)	135	10,7
Minera Formas[®] (Englert, 2004)	5	6,8

Como pode ser observada na tabela acima, a capacidade de troca catiônica das duas zeólitas, aqui produzidas, foi cerca da metade da zeólita comercial Doucil A24[®] (constituída de zeólita P contaminada com zeólita A e com cristalinidade em torno de 50%), porém foi bastante acima da Minera Formas[®] - zeólita natural Chilena, constituída de 48% heulandita e 13% mordenita, e com cristalinidade em torno de 100%.

Como será visto mais adiante, foi necessário a neutralização das duas zeólitas para aplicação no solo, quando foi incorporado nitrogênio na forma de nitrato, ficando a concentração elementar de N em torno de 1%. As análises mineralógicas por DRX dos materiais assim tratados (acidificados) não revelaram mudanças perceptíveis em relação aos materiais como

obtidos (sem acidificação).

Com vistas ao uso da solução mãe remanescente do tratamento hidrotérmico, foi realizado ainda, teste de síntese hidrotérmica a 80°C e 6h de reação, utilizando-se como matéria-prima 50ml da solução mãe remanescente da síntese da zeólita 50K2 adicionada de 50ml de uma solução de aluminato de sódio confeccionada com 20g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em 1L de solução NaOH 3mol/L. Foi gerada unicamente a philipsita neste teste, e com uma cristalinidade ainda baixa, qual seja em torno de 25-30%. Este parece ser um bom caminho para o uso das soluções mãe remanescentes, ou seja, a obtenção de zeólitas puras via a extração prévia do Si (Hollman, et al, 1999; Umaña, 2002 e Moreno, 2002).

4.2.3 - Acompanhamento da reação de síntese hidrotérmica

Como a reação com KOH (mínimo 3dias) é mais lenta que com NaOH (1dia), na condição de 100°C e s/CZ de 8mL/g, para o acompanhamento da reação nas 24 primeiras horas, foi escolhida a base NaOH.

Nas *tabelas 22 e 23* são mostrados os resultados do acompanhamento da reação de zeolitização por 24h para a cinza P e cinza F, respectivamente. O aumento da razão Si/Al em solução observado mostra a incorporação preferencial do Al no sólido formado, e demonstra que este elemento é o responsável pela nucleação neste tipo de sistema.

Tabela 22 – Acompanhamento da reação de zeolitização da cinza P por 24 h a 100°C, e NaOH 3,5mol/L em relação s/CZ de 8mL/g. Unidade: cps.

Tempo (h)	Fases Cristalinas reveladas	Cristalinidade*	Si/Al solução	I _Q d=3,34Å	I _{Mu} d=3,4Å	I _{GIS} d=3,18Å
0	Q, Mu	26,2	-	1669	-	-
1	Q, Mu, Ma, Cc _{traços}	25,3	5,3	1608	216	-
2	Q, Mu, Ma	27,8	8,4	1684	214	-
3	Q, Mu, Ma, He, Cc _{traços}	29,7	11,5	2033	307	-
4	Q, GIS, Mu, Ma	42,5	25,2	2137	335	686
5	Q, GIS, Mu, Ma	35,2	23,7	2037	324	502
6	Q, GIS, Mu, Ma	43,9	57,3	1891	306	831
7	Q, GIS, Mu, FAU, CHA, Ma	42,3	92,5	2387	280	815
8	Q, GIS, Mu, Ma	42,0	72,4	1407	313	951
10	Q, SOD, GIS, Mu, Ma, CHA _{traços}	40,5	69,2	855	205	578
14	Q, Mu, CHA, GIS, Ma	30,2	39,1	1578	291	137
18	GIS, Q, Mu, Ma	42,9	76,5	976	289	1254
24	Q, GIS, Mu, Ma, FAU _{traços}	38,4	93,7	1128	273	1120

*: expressa em %.

Tabela 23 – Acompanhamento da reação de zeolitização da cinza F por 24 h a 100°C, e NaOH 3,5mol/L em relação s/CZ de 8mL/g. Unidade: cps.

Tempo (h)	Fases Cristalinas reveladas	Cristalinidade*	Si/Al solução	I _Q d=3,34Å	I _{SOD} d=3,67Å	I _{GIS} d=3,18Å	I _{FAU} d=14,5Å	I _{LTA} d=3,67Å
0	Q, He	34,5	-	4862	-	-	-	-
1	Q, He, Or, Cc	45,8	3,6	4429	-	-	-	-
2	Q, He, Cc, Or	47,1	7,1	4455	-	-	-	-
3	Q, He, Or, Cc	47,2	8,5	4424	-	-	-	-
4	Q, SOD, FAU, GIS, He, Ma	40,5	188,0	3329	406	88	75	-
5	Q, SOD, FAU, LTA, He	42,3	107,6	3622	374	-	146	90
6	Q, SOD, FAU, LTA, Or, He	38,6	347,0	3000	489	-	163	133
7	Q, SOD, FAU, LTA, He	41,6	141,3	2897	482	-	99	67
8	Q, SOD, Or, Cc, He	36,9	84,2	2205	782	-	-	-
10	Q, SOD, FAU, GIS, He	37,2	77,0	2870	335	85	200	-
14	Q, SOD, FAU, GIS, Or, He	37,0	58,9	2749	388	59	172	-
18	Q, SOD, GIS, FAU, He, Or	36,6	83,0	2287	783	116	95	-
24	Q, SOD, GIS, FAU, He, Or, Cc	35,8	139,0	1938	605	137	123	-

*: expressa em %.

As diferenças observadas na intensidade da reflexão principal do quartzo, em $d=3,34\text{\AA}$ foram inicialmente devido a dissolução dos amorfos (a intensidade aumentou) e posteriormente pela dissolução do próprio quartzo e formação das zeólitas, a sua intensidade diminuiu, com a conseqüente diminuição do teor de quartzo na mistura de cristalinos. Como a mulita da cinza P não foi dissolvida durante o processo a 100°C , a variação da intensidade de sua principal reflexão em $d= 3,4 \text{ \AA}$, foi inicialmente devido a dissolução dos amorfos (a intensidade aumentou). e num segundo momento foi pela diminuição de seu percentual na mistura de cristalinos devido a formação de zeólitas.

O aumento observado na relação Si/Al, em ambos os casos, mostra que houve a incorporação preferencial do Al no sólido formado, sendo que este elemento é o responsável pela nucleação neste tipo de sistema.

Quanto as zeólitas formadas num e noutro caso, estão em concordância com o que já tinha sido registrado anteriormente (item **4.2.2**), que enquanto a cinza P forma preferencialmente zeólita P a cinza F forma preferencialmente sodalita, para as condições experimentais em que foram ensaiadas. Um fato novo foi o aparecimento da zeólita A na cinza F para 5-7 horas de tratamento, o que também não é de se estranhar, já que zeólita A pode ser obtida a 100°C e pouco tempo de reação para cinzas que não tendo mulita podem disponibilizar mais Al para a solução.

Na **figura 19** é visto que a quantidade de Si extraído, ou seja, que foi para a solução, foi 405g SiO_2 /Kg de cinza P e de 510g SiO_2 /Kg de cinza F, ambos no tempo de 7h de reação.

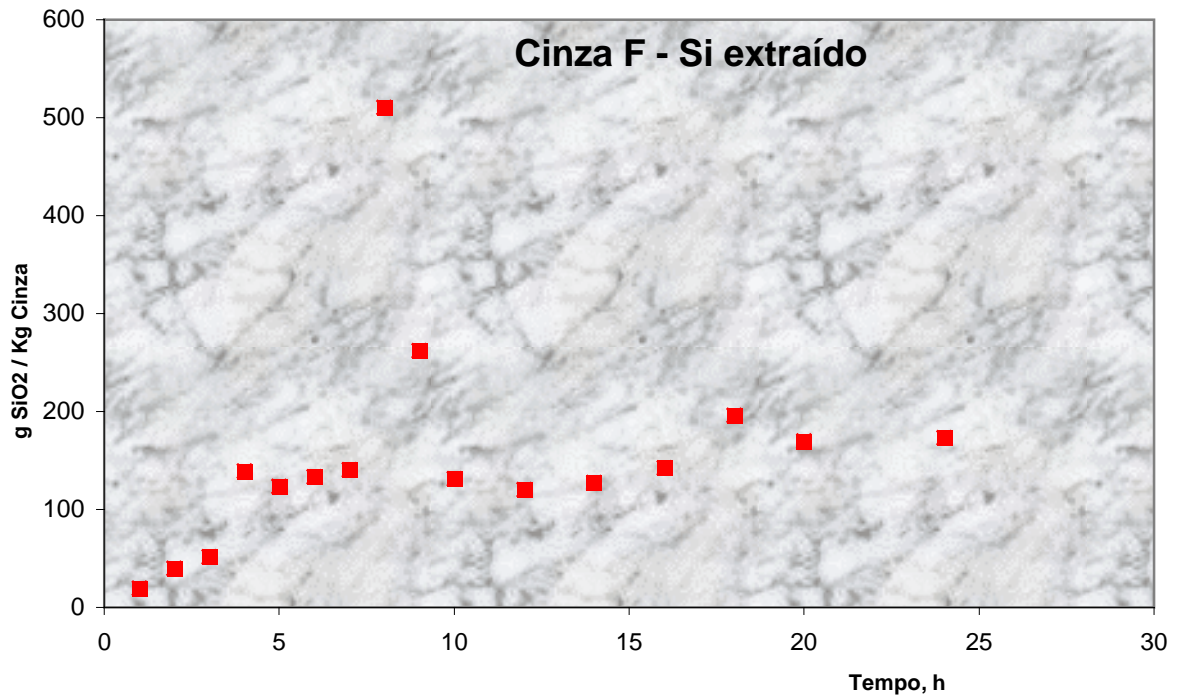
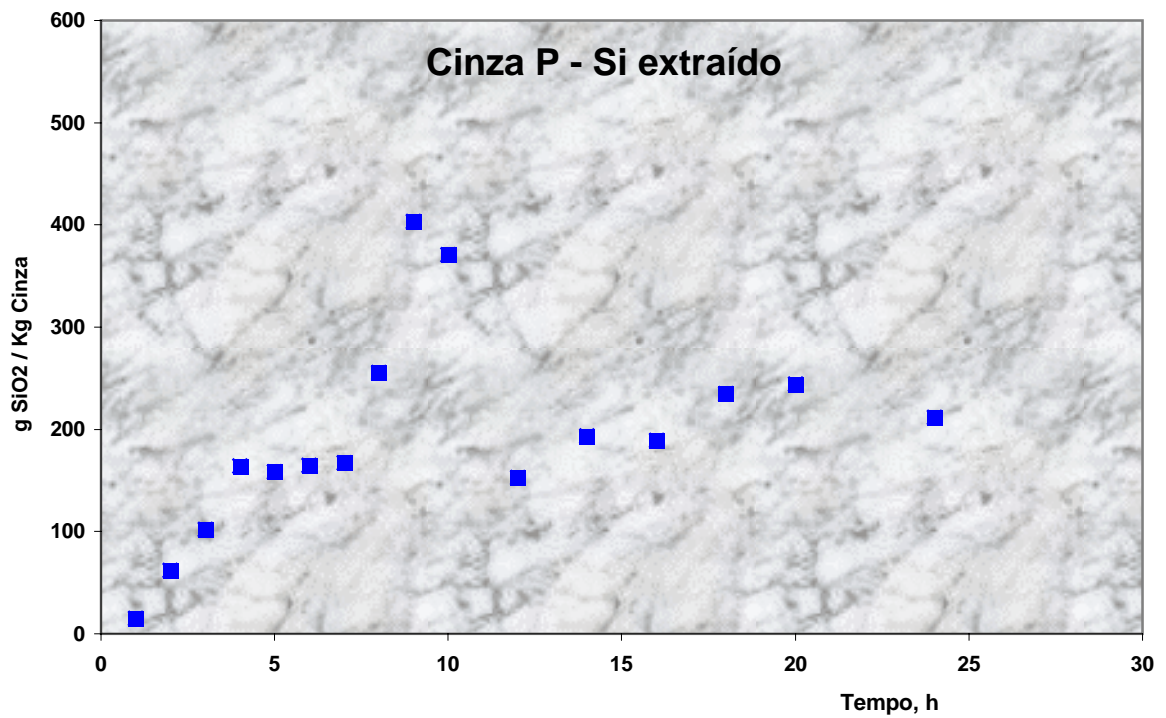


Figura 19 – Si extraível em função do tempo de reação para $T=100^{\circ}\text{C}$, e $\text{NaOH } 3,5\text{mol/L}$ em relação s/CZ de 8mL/g : acima Cinza P e abaixo cinza F.

Dá que, caso seja desejado uma grande quantidade de Si em solução para a realização da síntese em dois estágios, tanto os extratos de 7h da cinza F como da cinza P poderiam ser

utilizados para este fim, já que os rendimentos em extração de Si foram muito bons.

4.2.4 – Síntese hidrotérmica com fusão prévia

Nesta modalidade de síntese também foram realizados experimentos com dissolução a temperatura ambiente, prévia ao tratamento hidrotérmico, bem como com adição ou não de fonte de alumínio.

Como visto no item 4.2.1, na condição escolhida (3dias de reação a 100°C, e s/CZ equivalente a 8mL de NaOH 3,5mol/L/g de cinza), e sem fusão prévia, a análise de difração de raios-X da amostra de cinza P assim tratada forneceu:

GIS, Q, Mu, SOD e FAU_{traços}; cristalinidade% = 37,0.

Sendo que a intensidade (em cps) do maior pico de cada uma das quatro maiores fases cristalinas presentes, foi de:

GIS	-	1150
Q	-	550
Mu	-	292
SOD	-	117

Já a difração de raios-X para amostra de cinza P que sofreu tratamento hidrotérmico após fusão a 550°C revelou:

SOD, FAU, Q, GIS; cristalinidade% = 23,5.

Na *tabela 24* estão apresentadas as intensidades da maior reflexão da sodalita e do quartzo, em função do tempo de dissolução a temperatura ambiente posterior a fusão e prévia ao tratamento hidrotérmico.

Tabela 24 – Tratamento hidrotérmico de cinza P a 100°C, e com fusão prévia a 550°C. Influência da dissolução a temperatura ambiente, posterior a fusão, sobre as formas cristalinas principais: SOD, Q e Fau. Unidade: cps.

	0	1dia	2dias	3dias
SOD (d=3,63Å)	476	497	450	368
Q (d=3,34Å)	206	182	272	262
FAU (d=14,5Å)	192	161	269	250

Para comparação foi também analisado por difração de raios-X, o produto da fusão da cinza P com NaOH que ficou dissolvendo em H₂O, a temperatura ambiente por 2dias, mas que não sofreu tratamento hidrotérmico. Neste caso a intensidade da maior reflexão do quartzo (Q) (d=3.34Å) foi de 199cps.

Daí, vê-se que o tempo em que foi deixada a mostra de cinza P fundida em contato com a água a temperatura ambiente (tempo de dissolução prévia) não aumentou a solubilização do quartzo. Esta dissolução prévia, também não favoreceu a formação da SOD, tampouco da FAU.

Já quando foi adicionada fonte de alumínio (Al(OH)₃ ou Al₂(SO₄)₃), as fases cristalinas geradas foram alteradas:

i) com Al(OH)₃:

SOD, Q, LTA e GIS;

ii) com Al₂(SO₄)₃:

NOS, SOD, Q, GIS e Al₂(SO₄)₃ traços.

NOS é a zeólita noselita, de padrão de difração muito semelhante ao da sodalita (SOD). Possui intensidade relativa ao coríndon próxima a da sodalita: enquanto que a RIR_{noselita} é 2,27, a RIR_{sodalita} é 2,13.

A troca da sodalita pela noselita, quando foi utilizado como fonte de Al o Al₂(SO₄)₃, deve-se justamente ao fato de se ter, neste caso, em solução íons SO₄⁻², que é um dos componentes da noselita.

Como o uso de adição de fonte de Al é no intuito de promover e/ou maximizar a geração da LTA, isto só foi possível quando se usou como fonte de Al o Al(OH)₃, e mesmo assim a LTA só apareceu como forma zeolítica secundária.

Nas *tabelas 25 e 26* podem ser vistas as intensidades da maior reflexão do quartzo e da principal zeólita gerada em cada caso, em função do tempo de dissolução (a temperatura ambiente) posterior a fusão e prévia ao tratamento hidrotérmico de cinzas P.

Tabela 25 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com adição de $Al(OH)_3$, e com fusão prévia a $550^\circ C$, 3dias de reação a $100^\circ C$. Influência da dissolução, a temperatura ambiente, prévia ao tratamento hidrotérmico, sobre as fases cristalinas principais: SOD e Q. Unidade: cps.

	0	2dias
SOD (d=3,63Å)	1397	1994
Q (d=3,34Å)	181	237

Tabela 26 – Tratamento hidrotérmico de cinza P com adição de $Al_2(SO_4)_3$, e com fusão prévia a $550^\circ C$, 3dias de reação a $100^\circ C$. Influência da dissolução, a temperatura ambiente, prévia ao tratamento hidrotérmico, sobre as fases cristalinas principais: SOD e Q. Unidade: cps.

	0	2dias
NOS (d=3,7Å)	1235	1330
Q (d=3,34Å)	119	187

Portanto, para a SOD o tempo de 2 dias de dissolução prévia beneficiou a sua formação, enquanto que para a NOS não. Levando-se em conta que a NOS e a SOD tem RIR semelhantes (a da NOS é 2,27 e a da SOD é 2,13), a dissolução prévia a temperatura ambiente prejudicou mais a formação da zeólita NOS do que beneficiou a geração da zeólita SOD.

Da mesma forma vista anteriormente para a cinza P, na condição escolhida para o tratamento hidrotérmico após fusão a $550^\circ C$, na análise por difração de raios-X, a cinza F sem o pré-tratamento térmico (fusão a $550^\circ C$), forneceu:

Q, SOD, GIS, FAU e CHA; cristalinidade% = 35,2.

Sendo que as intensidades das maiores reflexões (em cps) de cada uma das cinco fases cristalinas foram de:

Q - 1782
SOD - 1013
GIS - 272
FAU - 72
CHA - 39

Já a análise de difração de raios-X para tratamento hidrotérmico por 3dias a 100°C, e após fusão a 550°C de cinza F, revelou:

- i) sem dissolução: **SOD, Q, GIS e FAU**;
- ii) para 1 e 2 dias de dissolução: **SOD, Q, FAU e GIS**;
- iii) para 3dias de dissolução: **Q, SOD, FAU e GIS**.

Na **tabela 27** estão apresentadas as intensidades do maior pico da sodalita (fase zeolítica principal em todos os casos acima), da zeólita X e do quartzo, em função do tempo de dissolução, a temperatura ambiente, posterior a fusão a 550°C e prévia ao tratamento hidrotérmico.

Tabela 27 – Tratamento hidrotérmico de cinza F a 100°C, e com fusão prévia a 550°C. Influência da dissolução a temperatura ambiente, posterior a fusão, sobre as formas cristalinas principais: SOD, Q e FAU. Unidades: cps.

	0	1dia	2dias	3dias
SOD (d=3,63Å)	622	509	693	42
Q (d=3,34Å)	387	431	507	489
FAU (d=14,5Å)	241	165	185	326

Neste caso também foi observado que a dissolução a temperatura ambiente só é favorável até 2 dias, sendo que para a formação de SOD maior tempo é extremamente ruim, porém para a formação de FAU 3 dias foi o melhor tempo.

Analisando-se a totalidade de testes deste item, vê-se que:

- i) não houve a dissolução completa do quartzo, nem mesmo na cinza P que tem menor conteúdo;
- ii) o Al da mulita da cinza P foi totalmente disponibilizado para a cristalização de zeólitas;
- iii) houve a priorização de formação de estruturas do tipo SOD, inclusive no caso da cinza P que condições semelhantes de tratamento hidrotérmico e sem a fusão gerava preferencialmente a zeólita P (GIS);
- iv) a fusão prévia a 550°C se mostrou mais promissora para a cinza F do que para a cinza P, isto do ponto de vista da disponibilização de Si em solução e conseqüentemente para a cristalização de zeólitas;
- v) no caso da cinza P a mudança de produto (de GIS para SOD) é o resultado mais significativo;

vi) O uso de fonte de Al, principalmente de Al(OH)₃, foi extremamente benéfico para a formação da SOD e para a geração da LTA.

4.2.5 - Influência de elementos maiores

✓ Ferro

Na **tabela 28** são mostrados os dados de difração de raios-X para sete cinzas com diferentes teores de Fe₂O₃, bem como para comparação das cinzas F e P, todas tratadas hidrotermicamente em mesmas condições experimentais.

Tabela 28 – Tratamento hidrotérmico a 100°C, 3 dias de reação e s/CZ de 8mL/g, de cinzas de carvão Candiota com diferentes % de Fe₂O₃, com NaOH 3,5mol/L e KOH 5mol/L. Fases cristalinas reveladas por DRX.

	NaOH	KOH
F	Q, SOD, GIS, FAU	Q, EDI
1Fe	Q, SOD, GIS,	Q, EDI
2Fe	Q, SOD, GIS,	Q, EDI
3Fe	Q, SOD, GIS,	Q, EDI
4Fe	Q, SOD, GIS,	Q, EDI
P	GIS, Q, Mu, SOD	Q, Mu, EDI
5Fe	GIS, Q, Mu	Q, Mu, EDI
6Fe	GIS, Q, Mu	Q, Mu, EDI
7Fe	Q, GIS, Mu, CHA, SOD	Q, Mu, EDI

Na **tabela 28** não foram colocados os outros componentes cristalinos das cinzas, tais como a hematita que apareceu em todas as amostras das cinzas F e P tratadas, bem como a anidrita das cinzas sem mulita tratadas com KOH.

Foi observado nos difratogramas que as intensidades das reflexões em d=2,7Å foram bastante aumentadas no caso do tratamento com NaOH 3,5mol/L, isto devido ao fato de coincidir uma das reflexões da zeólita P com a principal reflexão da hematita.

Para melhor analisar o comportamento das cinzas deste item, as mesmas foram separadas em cinzas de alta temperatura e cinzas de baixa temperatura:

✓✓ cinzas com mulita – de alta temperatura: P, 5Fe, 6Fe e 7Fe

Com NaOH 3,5 mol/L a cinza P gerou a zeólita P como forma zeolítica principal seguida da sodalita. Já as cinzas 5Fe e 6Fe tratadas apresentaram somente a zeólita P, porém com reflexões na mesma ordem de grandeza da cinza P tratada. Por outro lado, a cinza 7Fe tratada apresentou, além da zeólita P e sodalita, também a chabazita e com intensidade da principal reflexão de cada fase na seguinte ordem: zeólita P>chabazita>sodalita, sendo que a maior reflexão da zeólita P foi aproximadamente a metade e a da sodalita o dobro em relação as da cinza P tratada.

Por ocasião dos testes com KOH 5mol/L não foi realizado novo teste com a cinza P, assim a análise ficou um pouco prejudicada, já que nas 3 amostras de cinzas tratadas (5Fe, 6Fe e 7Fe) a intensidade da maior reflexão da zeólita F ficou sempre abaixo de 100cps, enquanto que na cinza P tratada era de 135cps.

✓✓ cinzas sem mulita – de baixa temperatura: F, 1Fe, 2Fe, 3Fe e 4 Fe

Com o meio NaOH 3,5mol/L não foi uniforme a variação das intensidades das maiores reflexões de cada uma das fases envolvidas: Q, sodalita, zeólita P e chabazita. Entretanto a ordem das intensidades de cada fase foi sempre a mesma para as 5 cinzas estudadas, qual seja: Q > sodalita > zeólita P > chabazita.

Enquanto a ordem de intensidade da maior reflexão do Q variou na série de cinzas sem mulita de F>1Fe>2Fe>3Fe>4Fe, e a ordem da He variava ao contrario, a ordem da zeólita P e da sodalita variou de 2Fe>1Fe>3Fe>F>4Fe.

No tratamento com KOH 5mol/L todas as 4 cinzas da série de cinzas sem mulita tratadas geraram exclusivamente a fase zeólita F, e o aumento do % de ferro diminuiu a sua formação. Comparando-se a cinza F tratada com as quatro cinzas ASTM (1Fe, 2Fe, 3Fe e 4Fe) tratadas em mesmas condições observou-se que as cinzas ASTM geraram mais zeólita F do que a cinza F.

✓ Cálcio

Na *tabela 29* estão apresentadas as análises por difração de raios-X para as cinzas silicoaluminosas e sulfodolomíticas ensaiadas nesta etapa.

Tabela 29 – Tratamento hidrotérmico a 100°C e s/CZ de 8mL/g, de cinza de carvão Candiota e Copelmi, com e sem adição de dolomito calcítico Mônego, com NaOH 3,5mol/L e KOH 5mol/L. Fases cristalinas geradas e/ou reveladas por DRX.

Combustão de carvão Candiota com e sem dessulfuração interna				
	NaOH, 2dias	NaOH, 3dias	NaOH, 4dias	KOH, 3dias
F	Q, SOD, GIS _t	Q, SOD, GIS, FAU _t	SOD, Q, GIS	Q, EDI
D	Q, SOD, CHA, CAN	Q, SOD, CHA CAN _t	SOD, Q, CHA, CAN	Q, EDI
A	Q, SOD, GIS, FAU, CHA _t	Q, SOD, GIS, CHA	SOD, Q, GIS, FAU, CHA _t	Q, EDI
10Ca	Q, SOD, CAN, GIS _t , CHA _t	Q, CAN, SOD, CHA _t	SOD, Q, CAN, CHA _t	Q, EDI
15Ca	Q, SOD, CAN, CHA _t	Q, CAN, SOD, CHA _t	CAN, Q, SOD, CHA	Q, EDI
20Ca	Q, CAN, SOD, CHA _t	Q, CAN, SOD, CHA _t	CAN, Q, SOD, CHA	Q, EDI
Combustão de carvão Copelmi com e sem dessulfuração interna				
	NaOH, 2dias	NaOH, 3dias	NaOH, 4dias	KOH, 3dias
CC	Q, SOD, GIS, FAU, Mu	SOD, Q, GIS, CHA, FAU, Mu _t	SOD, GIS, Q, Mu _t , CHA _t	Q, EDI, Mu
DCC	Q, SOD, GIS, Mu, FAU _t	SOD, Q, GIS, FAU, Mu _t	SOD, GIS, Q, CHA _t , Mu _t	Q, EDI, Mu
DDCC	SOD, Q, GIS, Mu	SOD, Q, FAU, GIS _t , Mu _t , CHA _t	SOD, Q, CHA, Mu _t	Q, EDI, Mu

o subíndice t nos códigos de fases cristalinas foi utilizado quando a forma cristalina estava como *traços*.

Não foram colocadas na *tabela 29* as formas cristalinas que não participam ou não foram alteradas no processo de geração de zeólitas, quais sejam: anidrita, calcita e hematita.

CAN é a zeólita cancrinita. A cancrinita tem duas principais reflexões em distâncias interplanares semelhantes a duas principais reflexões da sodalita. Em $d=3,66\text{Å}$ a estrutura SOD tem uma reflexão de intensidade relativa de 85% e a CAN tem uma reflexão de intensidade relativa de 48% nesta mesma distância interplanar. Já em $d=6,35\text{Å}$ a estrutura SOD tem uma reflexão de intensidade relativa de 25% e em $d=6,33\text{Å}$ a estrutura CAN tem uma reflexão de intensidade relativa de 50%. Como muitas das estruturas CAN tem o Ca e o CO_3^{2-} como componentes de suas fórmulas químicas, isso pode justificar a troca da SOD pela CAN aqui observadas nas cinzas que tinham estes componentes (Ca e carbonato) aumentados pela adição de material calcário ao combustor.

Para melhor analisar o comportamento das cinzas deste item, as mesmas foram separadas em

cinzas de alta temperatura e cinzas de baixa temperatura:

✓✓ **cinzas de alta temperatura: CC, DCC e DDCC.**

Para a condição experimental KOH 5mol/L, 3dias de reação, 100°C e s/CZ de 8mL/g, houve nos três casos estudados (cinzas CC, DCC e DDCC) a geração de uma única zeólita, com estrutura EDI. Com a adição de dolomito calcítico foi observado pela análise de difração de raios-X, o aumento de intensidade do pico mais intenso da estrutura EDI em relação ao pico mais intenso do quartzo. Já na análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar o aumento da quantidade de cristais de estrutura EDI (no caso barras), com nas amostras que tinham dolomito calcítico, porém, no caso das cinzas DCC e DDCC tratadas os cristais estavam soltos, enquanto que na cinza CC tratada os cristais estavam agrupados.

Aqui, como em praticamente todas as amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura, há uma homogeneidade muito grande na apresentação dos diferentes cristais por toda a amostra, ou seja, visualmente as amostras se apresentam homogêneas. Só não apresentam esta homogeneidade as amostras com poucas formações cristalinas.

Já na condição experimental NaOH 3,5mol/L e 3 dias de reação, observou-se que:

- i) as três cinzas geraram as zeólitas SOD, GIS, FAU e a exceção da cinza DCC, a zeólita CHA;
- ii) a zeólita SOD não foi afetada pela adição de dolomito calcítico, enquanto que as outras zeólitas foram sendo suprimidas na seguinte ordem: CHA>FAU>GIS, sendo que como dito anteriormente, para a cinza DCC não houve a formação de CHA.

No microscópio eletrônico de varredura foi possível visualizar melhor o que ocorreu com 3dias de reação:

- i) houve um aumento significativo de cristais (indicando uma maior conversão em zeólitas) na seguinte ordem: CC<DDCC<DCC;
- ii) na cinza DCC tratada não foram observados cristais típicos de CHA, o que concorda com a análise por difração de raios-X;
- iii) as cinzas DCC e DDCC tratadas apresentaram poucas formações de GIS e FAU;
- iv) quanto a SOD, foi observado um aumento de formações na seguinte ordem: CC<DCC=DDCC.

Assim, ficou claro, pela microscopia eletrônica de varredura, que houve aumento da SOD, diminuição da GIS e FAU, e diminuição e até mesmo a supressão da CHA.

Em relação aos outros dois tempos de reação estudados (2 e 4 dias), que só foram analisados por difração de raios-X, foi possível observar o que segue:

- i) com dois dias de reação pode-se ver uma melhor performance da cinza DDCC, ou seja, uma maior conversão em SOD;
- ii) com quatro dias de reação também foi a cinza DDCC que apresentou os melhores rendimentos em zeólitas, sendo que neste caso, a cinza DDCC gerou praticamente SOD sendo que o quartzo foi quase totalmente eliminado e a mulita também.

Para maiores detalhes sobre a influência na zeolitização de cinzas volantes de combustão de carvão com adição de material calcário, pode ser obtido no **Anexo B**.

✓✓ **cinzas de baixa temperatura: F, D, A, 10Ca, 15Ca e 20Ca.**

Para a condição experimental KOH 5mol/L, 3 dias de reação, 100°C e s/CZ de 8mL/g, as cinco cinzas estudadas (cinzas F, D, 10Ca, 15 Ca e 20Ca) semelhantemente as cinzas de alta temperatura apresentadas anteriormente, mostraram a geração de uma única fase zeolítica: a Zeólita F (EDI). Pela análise de difração de raios-X (relação de intensidade do pico mais intenso da EDI pela intensidade do pico mais intenso do quartzo), pode ser visto que a adição de dolomito calcítico resultou em aumento da fase zeolítica EDI.

Na condição experimental NaOH 3,5mol/L, 100°C, s/CZ de 8mL/g, para 2, 3 e 4 dias de reação, a análise por difração de raios-X revelou:

- i) as cinzas A e F foram as únicas que não produziram a zeólita CAN, sendo que são as únicas sem adição de calcário;
- ii) comparando-se as cinzas de leito fluidizado (F e D) e as quatro cinzas ASTM (A, 10Ca, 15Ca e 20Ca) pode-se ver que houve a troca da zeólita GIS pela CAN com o aumento da adição de material calcário, e com o aumento do tempo, já que a além das duas cinzas sem adição de calcário (F e D), só a cinza 10Ca tratada por dois dias mostra a GIS, e assim mesmo em baixa concentração (traços);
- iii) somente com quatro dias de reação a intensidade da maior reflexão do quartzo é menor que a da maior reflexão da principal zeólita formada em todas as cinzas com adição de material calcário a exceção da cinza 10Ca, isto infere que o aumento do conteúdo de material calcário favoreceu a formação de zeólitas.

Uma observação adicional que pode ser feita, diz respeito as formas cristalinas calcíticas

originais presentes em todas as cinzas com adição de dolomito calcítico aqui estudadas: com KOH elas permanecem nos difratogramas, enquanto que com NaOH foram suprimidas. Também houve a dissolução total da mulita e quase total do quartzo com o aumento do tempo de reação com NaOH 3,5mol/L, fato ocorrido anteriormente a 100°C somente em um caso (10 dias, s/CZ=8, e KOH 5mol/L) ou com aumento da temperatura quando então foi mais intenso com o KOH, e total do quartzo e total ou quase para a mulita (ver *tabelas 11 e 12*).

✓ **Um caso especial: zeólita A**

A *tabela 30* mostra os resultados obtidos na análise por difração de raios-X, para as dez cinzas tratadas hidrotérmicamente na condição para obtenção de zeólita A, bem como para comparação, a cinza P tratada na condição.

Tabela 30 – Tratamento hidrotérmico cinzas de carvão com NaOH 3,5mol/L, a 100°C, 1dia de reação, s/CZ=8mL/g. Fases cristalinas geradas e reveladas por DRX.

	Zeólitas Geradas	($I_{\text{maior reflexão LTA}} / I_{\text{maior reflexão Q}}$) x 100%
F	FAU, LTA e SOD_t	1,3
D	FAU, SOD e LTA_t	<1
1Fe	LTA, SOD, GIS e FAU_t	13,7
2Fe	SOD, LTA, GIS e FAU	5,5
3Fe	LTA, SOD, GIS e FAU_t	10,5
4Fe	SOD, LTA, GIS e FAU_t	7,3
10Ca	SOD e LTA	5,6
15Ca	SOD, FAU e LTA_t	<1
20Ca	SOD e FAU	-
P	1 único pico de LTA ou FAU	<<1

o subíndice t nos códigos de fases cristalinas foi utilizado quando a forma cristalina estava como *traços*.

As cinzas ASTM (1Fe, 2Fe, 3Fe, 4Fe, 10Ca, 15Ca e 20Ca) ou de leito fluidizado (F e D) que não possuem mulita revelaram maior formação de LTA do que a cinza P que é de leito pulverizado e contém mulita.

Como previsto (Catalfamo, et al., 1994), o Ca foi prejudicial a formação de LTA, como bem demonstraram as amostras com adição de dolomito calcítico tratadas hidrotérmicamente (10Ca, 15Ca e 20Ca).

Não foi aqui possível confirmar a afirmativa vista na bibliografia de que o Fe seria também prejudicial a formação de LTA (Catalfamo, et al., 1994 e Basaldela, et al, 1998), já que a cinza 4Fe com maior conteúdo teve comportamento similar a cinza 2Fe que tem % Fe_2O_3 de apenas 1/3 do % Fe_2O_3 da 4Fe. Cabe lembrar que existem outros parâmetros inerentes as cinzas que podem ter influência contrária na formação de LTA, tipo relação Si/Al, teor de outro óxido (Ca principalmente), já que as cinzas 1Fe, 2Fe, 3Fe e 4Fe eram provenientes de furos de sondagem especialmente escolhidos por seus teores de Fe_2O_3 e que não necessariamente mantiveram, para outros óxidos maiores, as mesmas correlações.

4.3 – Conclusões

Ficou evidenciado pelos resultados obtidos que as cinzas volantes de Candiota, bem como de carvão Copelmi comportaram-se frente ao processo de síntese hidrotérmica em meio alcalino, como as cinzas volantes dos carvões estrangeiros encontrados na bibliografia. Geraram zeólitas com poucas horas de tratamento, quando o meio reacional foi o NaOH e necessitaram de tempos medidos em dias quando o meio utilizado foi o KOH. Por exemplo, para a condição experimental de 100°C, s/CZ de 8mL/g, [base] de 3,5mol/L a troca de meio reacional de NaOH para KOH aumentou o tempo de reação de 6-8 horas para 3dias.

Apesar de não se ter disponível dados de bibliografia para outros tipos de cinzas de carvão que não as de leito pulverizado, os resultados obtidos com cinzas de leito fluidizado e cinzas de laboratório podem ser considerados bastante bons e dentro e até mesmo além do esperado, já que por ter um conteúdo de cristalinos (quartzo e mulita) menor, a cinza P deveria ser mais reativa que a cinza F.

A variável mais importante quanto ao tipo de zeólita a ser obtida bem como o tempo de reação para o aparecimento de reflexões correspondentes a zeólitas na análise por DRX, mostrou ser a relação quantidade de solução inicial por quantidade de cinzas a ser processada (relação s/CZ), quando o NaOH foi o meio reacional utilizado.

Como esperado houve uma estreita relação entre aumento de temperatura e diminuição do tempo de reação para ambos os meios reacionais estudados. Também entre o aumento de concentração do meio reacional e a diminuição do tempo de reação, tanto para o NaOH como para o KOH.

O uso do meio reacional NaOH, que se mostrou mais reativo (menor tempo para aparecimento de reflexões características de zeólitas na análise por DRX), permitiu em muitos casos um melhor entendimento do processo de zeolitização das cinzas de carvão. O caso mais importante estudado foi a dissolução a temperatura ambiente prévia ao tratamento hidrotérmico, a qual foi eficiente no caso da fusão com NaOH prévia ao tratamento hidrotérmico, e não surtiu efeito algum nos testes de otimização a 100°C, 3 dias de reação, s/CZ de 8mL/g e KOH 3,5 e 4mol/L.

A cinza F foi mais reativa que as cinza P, melhor dizendo, geraram zeólitas cujas intensidades das reflexões foram mais intensas, e como isto esta relacionada com a concentração, produziu maior quantidade de zeólitas. Isto ocorreu sempre que ambas as cinzas foram testadas nas mesmas condições experimentais.

O acompanhamento da reação de zeolitização mostrou que tanto a cinza P como a F podem ser alvo de processo em dois estágios (Holman; Moreno, 2002), desde que ambas disponibilizam boa quantidade de Si para a solução (até 500g Si/kg de cinza) em curtos espaços de tempo (6-8h).

A partir de cinza P foi possível, como requerido, produzirem-se zeólitas potássicas a 100°C em três dias de reação com KOH 3,5 e 5mol/L pela diminuição da relação s/CZ para 6 e 2mL/g, respectivamente.

Foi possível o uso da solução mãe remanescente do processo de obtenção da 50K2 para a síntese de philipsita pura, isto quando foi adicionada solução de aluminato de sódio e feito tratamento hidrotérmico da mistura.

O processo de fusão com NaOH prévia ao tratamento hidrotérmico pode até trocar as zeólitas geradas, mas o ponto forte deste expediente é sem dúvida a maior disponibilização do Si e do Al para a cristalização de zeólitas, e também melhorar a incorporação de fonte de Al adicional, quando esta é colocada antes da fusão.

O processo de dessulfuração interna a combustão do carvão melhorou a performance das cinzas volantes de carvão Copelmi frente ao processo de zeolitização nos casos estudados: zeólita potássica EDI e sódica SOD.

A influência do teor de óxido de ferro não foi totalmente esclarecida devido a influência de outros componentes inerentes as cinzas e que não puderam ser eliminados sob ônus de

descaracterização das cinzas.

5 – USO DE ZEÓLITAS POTÁSSICAS DE CINZAS VOLANTES CANDIOTA

5.1 – Metodologia

O teste de utilização de zeólitas potássicas de cinzas volantes de carvão Candiota como fonte de nutrientes para o cultivo de plantas foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Solos na Faculdade de Agronomia da UFRGS, Porto Alegre, RS, BR, nos meses de setembro a novembro de 2003.

5.1.1 - Solo

Foi utilizado o Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico arênico – PVAd (Embrapa, 1999), coletado no município de Viamão-RS (Embrapa, 1999), da camada de zero a 20cm de profundidade. As características químicas do solo PVAd são apresentados abaixo:

- ✓ Argila: 14%;
- ✓ pH em água de 5,2;
- ✓ Índice SMP de 7,0;
- ✓ Matéria Orgânica: 0,8%;
- ✓ P disponível: 3,7mg/Kg;
- ✓ K disponível: 22mg/Kg;
- ✓ Al trocável: 0cmolc/l;
- ✓ CTC de 2,2cmol_c/Kg.

5.1.2 - Zeólitas e tratamentos

Os dois produtos zeolíticos utilizados, e que foram escolhidos após os testes de otimização descritos no item 4.3, foram o 50K2 e o 35K6. Ambos produtos foram previamente acidificados com HNO₃ 0,5mol/L, na razão *ácido/zeólita* de 1,5mL/g, pois apresentavam reação alcalina no solo, elevando o seu pH da mistura até aproximadamente 9,0, o que seria prejudicial ao cultivo de plantas. A metodologia empregada para acidificação consistiu de uma impregnação seguida de secagem a 60°C em estufa de lâmpadas por 24h, semelhante a metodologia empregada para aumentar a força ácida de catalisadores com base zeólita, que é feita por impregnação com sais (Zhu, et al, 1997). Para diferenciar o produto gerado na forma

básica do produto acidificado, foi acrescentada a letra “a” ao nome dos produtos zeolíticos, que ficaram assim denominados: 50K2a e 35K6a. Os teores de N elementar foram determinados como sendo 0,98 e 0,89% para os produtos 50K2a e 35K6a, respectivamente. Para a determinação de nitrogênio total nos produtos zeolíticos acidificados, foi utilizado o equipamento da LECO CHN 600. A metodologia utilizada foi baseada em metodologia registrada (ASTM D 5373, 2003), que é basicamente constituída pela queima completa da amostra e a detecção seletiva por infravermelho do NO_x gerado.

Os tratamentos aplicados ao solo foram definidos tendo por base as características físico-químicas dos materiais zeolíticos a serem adicionados. Assim, foram determinados: o pH, e os teores de K, Ca, Mg e NO₃⁻ de uma solução de 1g/L de ambos produtos já acidificadas, conforme consta na *tabela 31*, para então se determinar as quantidades a aplicar nos tratamentos.

Tabela 31 – PH e teores de macronutrientes solúveis em água das zeólitas 50K2a e 35K6a.

Parâmetro	Zeólita 50K2a	Zeólita 35K6a
pH	5,2	5,2
Potássio (g/kg)	24,0	30,1
Nitrato (g/kg)	6,8	7,0
Cálcio (mg/kg)	144	147
Magnésio (mg/kg)	4,4	6,1

Note-se ainda, na *tabela 31*, que o K e o N disponibilizados inicialmente pelas zeólitas é muito menor que o conteúdo total deste dois elementos nas zeólitas, especialmente quando se trata do K que é um dos elementos constituintes das zeólitas (*tabela 20*) e do N, que apesar de não fazer parte da estrutura zeolítica, encontra-se ocupando os vazios da estrutura (Park, et al., 2003), já que foi impregnado nas zeólitas.

Como os dois materiais que foram utilizados apresentaram altos teores de potássio, foi utilizado o critério de que os tratamentos seriam aplicados ao solo objetivando o suprimento deste elemento, na dose de 200 kg de K solúvel em água / ha. Foram, portanto estabelecidos os seguintes tratamentos: **1-** Testemunha; **2-** NPK + Calcário; **3-** Zeólita 1 - Nível ½x a quantidade recomendada para o K; **4-** Zeólita 1- Nível 1x a quantidade recomendada para o K; **5-** Zeólita 1- Nível 2x a quantidade recomendada para o K; **6-** Zeólita 2 - Nível ½x a quantidade recomendada para o K; **7-** Zeólita 2 - Nível 1x a quantidade recomendada para o

K; **8-** Zeólita 2 - Nível 2x a quantidade recomendada para o K. No tratamento 2 foi aplicado calcário na quantidade necessária para elevar o pH do solo a 6,0 (CFS, 1995). Nos tratamentos 3, 4 e 5 foi aplicada a zeólita 50K2a em quantidades adequadas para adicionar 100, 200, e 400kg/ha de K, ou seja, a metade da dose recomendada, a dose recomendada e o dobro desta dose, respectivamente. Nos tratamentos 6, 7 e 8 foi aplicada zeólita 35K6a e as quantidades também foram aplicadas com base nos mesmos critérios utilizados para a zeólita 50K2a, ou seja, a metade da dose, a dose recomendada e o dobro da dose, respectivamente.

Foi adicionado N em todos os tratamentos, exceto na testemunha, de modo a uniformizar as quantidades deste nutriente em todos os tratamentos, em quantidade igual ao tratamento 5, no qual foi aplicada a dose de 114kg de N / ha (maior dose), na forma de nitrato, ou adicionado pelas zeólitas.

A exceção da testemunha, em todos os tratamentos foi adicionada a quantidade de 100 kg de P / ha, na forma de superfosfato triplo (SFT).

Foi também adicionado Mg aos tratamentos que receberam adição de zeólitas, para manter constante a proporção Ca:Mg em 20:1 (semelhante a relação Ca/Mg do calcário utilizado no tratamento com NPK + Calcário), pois as duas zeólitas utilizadas são ricas em Ca e deficiente em Mg.

5.1.3 - Experimento

O teste constou de um experimento conduzido em microparcelsas, constituídas de vasos cilíndricos (em PVC) de 100mm de diâmetro e 350mm de altura, capacidade de 4,5 kg de solo seco, com 4 repetições por tratamento.

Na **tabela 32** estão mostradas as quantidades dos materiais aplicadas nos tratamentos.

Tabela 32 - Quantidades dos materiais aplicados no solo PVAd.

Tratamento	Calcário	Zeólita		Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	SFT*	KCl	MgSO ₄
	Dolomítico	50K2a	35K6a				
-----g/vaso-----							
Testemunha	-	-	-	-	-	-	-
NPK + C	2,025	-	-	0,714	0,55	0,75	-
50K2a, ½ x K	-	9,37	-	0,533	0,55	-	0,26
50K2a, 1 x K	-	18,8	-	0,333	0,55	-	0,53
50K2a, 2 x K	-	37,6	-	-	0,55	-	1,05
35K6a, ½ x K	-	-	7,47	0,567	0,55	-	0,089
35K6a, 1 x K	-	-	15,0	0,422	0,55	-	0,18
35K6a, 2 x K	-	-	30,0	0,131	0,55	-	0,36

*: superfosfato triplo

Em termos percentuais no solo, as adições de zeólitas representaram 0,21, 0,42 e 0,83% de 50K2a (tratamentos 3, 4 e 5 respectivamente) e 0,17, 0,33 e 0,66 de 35K6a (tratamentos 6, 7 e 8, respectivamente).

A amostra do solo PVAd foi homogeneizada, seca ao ar, e preparadas na granulometria < 4 mm, sendo recolhidas subamostras para a incorporação das doses de zeólitas, e/ou de nutrientes e do calcário.

Após a adição das zeólitas e/ou nutrientes, as misturas foram colocadas nos vasos e mantidas durante o decorrer do experimento com umidade necessária ao crescimento de plantas, ou seja, quando não havia precipitação pluviométrica, as microparcels foram irrigadas. Os vasos foram distribuídos conforme um delineamento inteiramente ao acaso.

Entre as plantas de ciclo curto que poderiam ser cultivadas (trigo, aveia ou tremoço) foi escolhida a aveia (*Avena sativa*), cultivar URS 20. Assim, foram semeadas 7 sementes de aveia por microparcela, desbastando-se para 4 plantas após as mesmas atingirem uma altura de aproximadamente 5cm.

As plantas foram cultivadas a céu aberto durante 60 dias e após foi feita a colheita da parte aérea, cortando-as rente ao solo. Depois de colhidas, as plantas foram secas em estufa de ventilação forçada a 65° C, por 72 horas (ou a peso constante), sendo então feita a pesagem do material para quantificação da matéria seca da parte aérea. A seguir foram moídas em moinho do tipo Wiley (em aço inoxidável), e guardadas para análises posteriores: foi medida a

produção de matéria seca da parte aérea das plantas, bem como determinados os nutrientes absorvidos (macronutrientes): N, P, K, Ca e Mg por digestão com $H_2O_2 + H_2SO_4$ + mistura de digestão. O teor de N foi determinado por destilação em Micro-Kjeldahl, o teor de P por colorimetria, o teor de K por fotometria de chama e os teores de Ca e de Mg por espectrometria de absorção atômica (Tedesco, et al., 1995).

Após a colheita das plantas, o solo foi amostrado com um trado calador, secando-se as amostras em estufa a $45^\circ C$. A seguir foram preparadas na granulometria $< 2mm$, para análises posteriores: foram medidos os valores de pH em uma suspensão em água (1:1) por medidas diretas; e determinados o N por destilação em Micro-Kjeldahl, o P e o K extraídos por ácido diluído (teores disponíveis), e o Ca e o Mg trocáveis por solução de KCl 1mol/L, conforme metodologia descrita por *Tedesco, et al., 1995*.

Durante o cultivo foi coletada a água de percolação decorrente das precipitações pluviométricas ocorridas no período, e/ou adicionadas propositalmente quando não ocorreram precipitações pluviométricas. Foram feitas cinco coletas de água de percolação; sendo que a primeira foi armazenada em separado e uma alíquota de 20% das quatro percolações subsequentes foi armazenada em um mesmo recipiente compondo uma amostra média. O volume das águas de percolação foi medido, sendo depois armazenadas sob refrigeração a $4^\circ C$, para as análises posteriores: foram medidos o pH e a condutividade elétrica (medidas diretas); o N na forma de NH_4^+ e de NO_3^- , foi determinado por destilação em Micro-Kjeldahl; o P foi determinado por colorimetria e o K por fotometria de chama; o Ca e o Mg foram determinados por espectrometria de absorção atômica (Tedesco, et al., 1995).

Os resultados obtidos foram estudados pela análise de variância; e a comparação entre as médias foi feita pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Esta análise estatística foi realizada utilizando-se o programa de computador Sanest (Zonta, et al., 1984).

5.2 – Resultados e discussão

5.2.1 – Rendimento em matéria seca das plantas e macronutrientes absorvidos

A utilização de zeólitas no solo, com a devida complementação de nutrientes e equilíbrio entre os mesmos, apresentou os mesmos rendimentos de aveia do que a utilização isolada de adubação mineral. Devido à baixa fertilidade natural, o solo PVAd utilizado apresentou

grande resposta à adubação. Na testemunha houve um pequeno crescimento as plantas e uma baixa absorção de nutrientes, enquanto que com adubação (tratamentos de 2 a 8) houve um crescimento 25 vezes maior das plantas com o conseqüente aumento de absorção de nutrientes (*Tabela 33*).

Tabela 33 - Produção de matéria seca e teores de macronutrientes no tecido vegetal da aveia cultivada em vasos em solo PVAd, influenciado pela aplicação de doses de zeólitas, e sem e com adubação. Média de quatro repetições*.

Tratamento	Mat.Seca	N	P	K	Ca	Mg
	-- g/vaso --	-----mg/vaso-----				
Testemunha	0,42b	7,5c	0,22b	8,1e	1,5c	0,79b
NPK + Calcário	8,50a	67,5ab	15,5a	163d	57,6a	18,2a
50K2a, ½ x K	9,26a	83,5ab	14,2a	219bcd	44,2ab	14,1a
50K2a, 1 x K	9,44a	96,4ab	12,8a	263ab	36,5b	14,9a
50K2a, 2 x K	9,54a	121a	13,0a	294a	31,4b	18,1a
35K6a, ½ x K	8,58a	61,2bc	14,0a	202cd	41,5b	13,5a
35K6a, 1 x K	9,99a	60,6bc	14,8a	250abc	39,0b	13,6a
35K6a, 2 x K	10,1a	101ab	14,2a	272ab	30,2b	13,5a

*Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as duas zeólitas nas três doses utilizadas.

As quantidades de K absorvidos pelas plantas de aveia foram maiores nos tratamentos com adição de zeólitas do que com a aplicação de adubo mineral (KCl), aumentando com a dose de zeólita adicionada (*Tabela 33*). Este fato deve ser devido à liberação gradativa do K durante o crescimento da planta, sendo que a zeólita 50K2a apresentou maior tendência de liberação de K do que a zeólita 35K6a.

Não foram observadas diferenças significativas nas quantidades de Ca, Mg, e P absorvidas pelas plantas de aveia entre os tratamentos com adição de zeólitas e o tratamento com adubação mineral. As zeólitas podem também ser boas fontes de Ca para as plantas, sendo entretanto, necessário a suplementação de magnésio para evitar uma possível deficiência deste nutriente para as plantas (*Tabela 33*).

Nas *figuras 20 a 24* podem ser vistas as fotografias das plantas cultivadas nos diversos tratamentos comparativamente.



Figura 20 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 1) Testemunha; 2) NPK+ C (conforme a recomendação); equivalente a $\frac{1}{2}$ x a quantidade recomendada para o K; 3) zeólita 50K2a; e 6) zeólita 35K6a.



Figura 21 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 1) Testemunha; 2) NPK+ C (conforme a recomendação); equivalente a 1 x a quantidade recomendada para o K; 4) zeólita 50K2a; e 7) zeólita 35K6a.



Figura 22 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 1) Testemunha; 2) NPK+ C (conforme a recomendação); equivalente a 2 x a quantidade recomendada para o K; 5) zeólita 50K2a; e 8) zeólita 35K6a.



Figura 23 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 2) NPK + C (conforme a recomendação), e zeólita 50K2a equivalente à quantidade recomendada para o K; 3) $\frac{1}{2}x$; 4) $1x$; e 5) $2x$.



Figura 24 – Efeito dos tratamentos sobre o crescimento de plantas de aveia. 2) NPK + C (conforme a recomendação), e zeólita 35K6a equivalente à quantidade recomendada para o K: 6) $\frac{1}{2}x$; 7) $1x$; e 8) $2x$.

5.2.2 – Efeito da adição de zeólitas nas propriedades físico-químicas do solo

As zeólitas apresentaram pequeno efeito corretivo da acidez do solo, aumentando o valor do pH do solo PVAd em água de 4,8 na testemunha para 5,8 no tratamento com aplicação de $2x$ a quantidade recomendada para o K via zeólita 35K6a (**Tabela 34**). Já o pH em água do solo PVAd no tratamento com aplicação de adubo mineral mais calcário foi, como esperado, de 6,1.

Tabela 34 - Teores de macronutrientes e pH do solo PVAd, influenciado pela aplicação de doses de zeólitas, e sem e com adubação, e após o cultivo de aveia. Média de quatro repetições*.

Tratamento	pH	N	P	K	Ca	Mg
		----%----	-----mg/L-----		-----cmol _c /L-----	
Testemunha	4,8e	0,04a	3,12c	13,2d	0,475e	0,30bc
NPK + Calcário	6,1a	0,04a	16,5ab	21,6d	1,78a	0,40ab
50K2a, ½ x K	5,2d	0,04a	16,1ab	132c	1,05bc	0,35bc
50K2a, 1 x K	5,3cd	0,04a	14,1b	339c	1,05bc	0,23c
50K2a, 2 x K	5,4c	0,04a	14,3b	800a	1,03cd	0,28bc
35K6a, ½ x K	5,3cd	0,04a	18,1ab	106d	0,800d	0,53a
35K6a, 1 x K	5,4c	0,03a	18,5ab	234c	0,925cd	0,33bc
35K6a, 2 x K	5,8b	0,03a	19,4a	577b	1,13b	0,23c

*Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Os teores de K residual no solo aumentaram com a aplicação de zeólitas, em relação aos tratamentos testemunha e adubação mineral (KCl), principalmente com a adição da zeólita 50K2a (*Tabela 34*). Os teores elevados de K remanescentes no solo nos tratamentos com zeólitas no nível de 1x o recomendado para o K, indicam uma possível maior disponibilização de K pelas zeólitas, maior que a determinada pela extração em água. A solução ácida utilizada na determinação do potássio disponível no solo após o cultivo (H_2SO_4 0,025mol/L + HCl 0,05mol/L) pode também ter influenciado a quantidade extraída, já que as zeólitas poderiam liberar os cátions de compensação (no caso o K) sob a influência de ácidos fortes pela troca catônica com os próton (H^+) do ácido.

Os teores de Ca no solo aumentaram nos tratamentos com adição de NPK + Calcário ou de zeólitas, em relação à testemunha. O adubo nitrogenado utilizado ($Ca(NO_3)_2$) também contribuiu para o maior aporte de Ca ao sistema. Os teores de Mg do solo apresentaram pequena variação entre os tratamentos, inclusive com a testemunha (*Tabela 34*).

Quando da realização de balanço mássico global por elemento (*Tabela 35*) ficou evidenciado que nos tratamento com zeólitas foi adicionado de 2 a 11 vezes mais K nos tratamentos com zeólitas que no tratamento com adubação mineral mais calagem e ainda que restou nos solos após o cultivo de aveia nos solos tratados com zeólitas pelo menos de 1 a 10 vezes mais K do que tinha inicialmente no solo tratado com adubação mineral mais calagem. Saliente-se que o

K do solo inicial é o somatório do K existente no solo PVAd (0,1g/vaso) e do K adicionado pela adubação mineral mais calagem ou pela zeólita.

Tabela 35 – Balanço mássico de K no solo PVAd no cultivo de aveia.

Tratamento	K do solo antes cultivo	K do solo após cultivo	K que ficou no solo
	-----g/vaso-----		-----%-----
NPK + Calcário	0,46	0,10	27,5
50K2a, ½ x K	1,11	0,59	53,2
50K2a, 1 x K	2,12	1,53	72,2
50K2a, 2 x K	4,14	3,60	87,0
35K6a, ½ x K	0,86	0,48	55,8
35K6a, 1 x K	1,62	1,05	64,8
35K6a, 2 x K	3,14	2,60	82,8

Também pela *tabela 35* fica evidente que no tratamento com NPK + calcário só restou o K equivalente ao do solo PVAd, como esperado, entretanto nos tratamentos com adição de zeólita restou muito mais K do que foi adicionado no tratamento com NPK + calcário, por exemplo, o que poderia levantar a possibilidade de ser utilizado, este K, no crescimento de outras plantas no solo após colheita da aveia (Supersorb, 2004).

5.2.3 – Efeito da adição de zeólitas nas propriedades físico-químicas da água de percolação

Não foram observadas diferenças significativas nos valores de pH das águas coletadas na primeira percolação nos tratamentos (*Tabela 36*). A primeira percolação foi provocada com a finalidade de saturar os poros do solo e uniformizar o teor de umidade entre os tratamentos. Na médias das percolações subsequentes, devido ao excesso de precipitações, os valores do pH das águas lixiviadas foram semelhantes entre os tratamentos, a exceção da testemunha que apresentou menor valor.

Tabela 36 - Condutividade elétrica e pH na água de percolação no solo PVAd, influenciado pela aplicação de doses de zeólitas, e sem e com adubação, e coletada durante o cultivo de aveia. Médias de 4 repetições*.

Tratamento	pH/percolação		CE /percolação (mS/cm)	
	1 ^a	2 ^a +3 ^a + 4 ^a +5 ^a	1 ^a	2 ^a +3 ^a +4 ^a +5 ^a
Testemunha	5,2a	5,8b	0,27c	0,19d
NPK + Calcário	5,2a	6,7a	2,6a	0,66abc
50K2a, ½ x K	5,2a	6,5a	1,7b	0,52bc
50K2a, 1 x K	5,1a	6,7a	1,8b	0,59bc
50K2a, 2 x K	5,4a	6,7a	1,8b	0,84a
35K6a, ½ x K	5,0a	6,6a	1,7b	0,46c
35K6a, 1 x K	5,4a	6,9a	1,7b	0,58bc
35K6a, 2 x K	5,2a	6,9a	1,8b	0,71ab

*Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

A condutividade elétrica (CE) dos lixiviados da primeira percolação aumentou entre 6 e 10 vezes com a aplicação dos tratamentos, em relação a testemunha. Este aumento foi devido à lixiviação de sais solúveis adicionados pelos materiais utilizados (adubo mineral ou zeólita), devido às cargas negativas do solo, que apresenta muito baixo valor de capacidade de troca catiônica. O maior valor da condutividade elétrica foi apresentado pelo tratamento com adubação mineral e calagem, pela adição de materiais solúveis, inclusive a adubação nitrogenada. Na prática agrônômica, a adubação nitrogenada geralmente é feita por cobertura quando as plantas já apresentam sistema radicular desenvolvido. Na média das percolações subseqüentes, a condutividade elétrica dos lixiviados diminuiu, devido a menor concentração de íons na solução do solo (*Tabela 36*).

Dentre os íons determinados, o NO_3^{-1} e K^+ apresentaram as maiores quantidades lixiviadas (*Tabelas 37 e 38*). Estes íons foram adicionados no sistema pela adubação e pela zeólita, sendo o nitrato o principal íon acompanhante.

Tabela 37 - Quantidades de macronutrientes na água da 1ª percolação. Médias de 4 repetições*.

Tratamento	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	P	K	Ca	Mg
	-----mg/vaso-----					
Testemunha	0,24d	6,25b	0,03c	2,91e	0,26e	0,54c
NPK + Calcário	6,9a	17,1ab	0,16ab	73,6d	5,7a	6,7a
50K2a, ½ x K	2,1bc	18,1ab	0,22a	66,6d	2,7bc	3,5b
50K2a, 1 x K	1,4bcd	26,0a	0,13abc	101bcd	2,2bcd	3,7b
50K2a, 2 x K	1,0cd	30,3a	0,12abc	148ab	1,4cde	3,2b
35K6a, ½ x K	2,6b	21,6ab	0,17ab	87,1cd	2,9b	3,2b
35K6a, 1 x K	2,0bc	14,3ab	0,11bc	128abc	2,1bcd	3,1b
35K6a, 2 x K	1,3bcd	22,1ab	0,19ab	165a	1,1de	2,1bc

*Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Tabela 38 - Quantidades de macronutrientes na água somatório das 2ª, 3ª, 4ª e 5ª percolações. Médias de 4 repetições*.

Tratamento	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	P	K	Ca	Mg
	-----mg/vaso-----					
Testemunha	0,73ab	23,6c	0,03d	4,7d	0,40c	0,78c
NPK + Calcário	0,27c	56,7bc	0,07cd	23,7d	2,6a	2,5ab
50K2a, ½ x K	1,1a	61,4bc	0,23ab	36,6cd	1,2b	1,6bc
50K2a, 1 x K	0,97ab	87,5ab	0,13bcd	69,1bc	1,1bc	1,9abc
50K2a, 2 x K	0,88ab	110a	0,20ab	125a	1,1bc	2,9a
35K6a, ½ x K	0,94ab	27,6c	0,17bc	36,2cd	1,0bc	1,3c
35K6a, 1 x K	0,91ab	21,7c	0,18ab	71,8b	0,94bc	1,6bc
35K6a, 2 x K	0,65b	30,8c	0,28a	122a	0,66bc	1,4bc

*Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Na primeira percolação as quantidades de K lixiviadas aumentaram com as doses de zeólitas aplicadas, principalmente com a adição da zeólita 35K6a (*Tabela 37*). Os teores de K no solo ao final do experimento (*Tabela 34*) confirmam esta observação. Na média das outras percolações, as quantidades de K lixiviadas foram semelhantes entre as duas zeólitas, aumentando, entretanto com as doses aplicadas (*Tabela 38*). Os altos teores de K determinados no solo e na água de percolação nos tratamentos com a adição de zeólitas indicam que as doses utilizadas podem ter sido excessivas neste solo, facilitando a lixiviação de NO₃⁻¹, que é fracamente retido no solo, percolando com mais facilidade no perfil, principalmente em solos arenosos e com baixos teores de argila (Meurer, et al., 2000) como o PVAd utilizado neste experimento.

Pequenas quantidades de NH_4^+ foram lixiviadas, mesmo na primeira percolação (*Tabelas 37 e 38*). O NH_4^+ é proveniente da mineralização da matéria orgânica do solo, sendo nitrificada rapidamente por bactérias nitrificadoras.

As quantidades de P lixiviadas foram baixas em todos os tratamentos, nos dois lixiviados (*Tabelas 37 e 38*). O íon fosfato é fortemente adsorvido pela argila no solo (Meurer, et al., 2000).

No tratamento com adubação mineral e calagem foram lixiviadas as maiores quantidades de Ca e de Mg, nas duas águas de percolação, devido a adição de carbonatos destes elementos (*Tabelas 37 e 38*).

5.3 – Conclusões

De maneira geral as conclusões obtidas quando da aplicação de diversos tratamentos no solo PVAd para o cultivo de aveia, podem ser resumidas como segue:

a) no que se refere ao tecido da aveia:

- ✓ Matéria seca: $50\text{K}2\text{a} = 35\text{K}6\text{a} = \text{NPK} \gg \text{testemunha}$;
- ✓ N absorvido: $50\text{K}2\text{a} = \text{NPK} > 35\text{K}6\text{a} \gg \text{testemunha}$;
- ✓ P absorvido: $\text{NPK} = 50\text{K}2\text{a} = 35\text{K}6\text{a} \gg \text{testemunha}$;
- ✓ K absorvido: $50\text{K}2\text{a} > 35\text{K}6\text{a} > \text{NPK} \gg \text{testemunha}$;
- ✓ Ca absorvido: $\text{NPK} > 50\text{K}2\text{a} + 35\text{K}6\text{a} \gg \text{testemunha}$;
- ✓ Mg absorvido: $\text{NPK} = 35\text{K}6\text{a} = 50\text{K}2\text{a} \gg \text{testemunha}$.

b) no que se refere ao solo:

- ✓ pH: $\text{NPK} > 50\text{K}2\text{a} > 35\text{K}6\text{a} > \text{testemunha}$;
- ✓ Teor de N: $\text{testemunha} = \text{NPK} = 35\text{K}6\text{a} = 50\text{K}2\text{a}$;
- ✓ Teor de P: $35\text{K}6\text{a} = \text{NPK} > 50\text{K}2\text{a} > \text{testemunha}$;
- ✓ Teor de K: $50\text{K}2\text{a} > 35\text{K}6\text{a} > \text{NPK} > \text{testemunha}$;
- ✓ Teor de Ca: $\text{NPK} > 50\text{K}2\text{a} > 35\text{K}6\text{a} > \text{testemunha}$;
- ✓ Teor de Mg: $50\text{K}2\text{a} = \text{NPK} > \text{testemunha} = 35\text{K}6\text{a}$.

c) quanto à lixiviação:

- ✓ A zeólita 50K2a libera mais o NO_3^- , sendo mais acentuada a liberação num segundo momento. Isto é um fator de preocupação, já que o uso desta zeólita poderia

provocar uma maior contaminação por nitrato do lençol freático.

- ✓ A zeólita 35K6a libera mais o K. A lixiviação do K no tratamento com NPK + Calcário é maior no primeiro momento, enquanto que nas zeólitas é equivalente.
- ✓ A lixiviação dos outros três elementos estudados não foram significativamente afetadas.

Como com a utilização de $\frac{1}{2}$ x a quantidade recomendada para o K os resultados foram semelhantes. Assim, comparando-se somente os tratamentos com NPK + Calcário, e com zeólitas no nível $\frac{1}{2}$ x a quantidade recomendada para o K, conclui-se que:

a) no que se refere ao tecido da aveia:

- ✓ Matéria seca; 50K2a = 35K6a = NPK;
- ✓ N absorvido: 50K2a = NPK > 35K6a;
- ✓ P absorvido: 35K6a = 50K2a = NPK;
- ✓ K absorvido: 50K2a > 35K6a > NPK;
- ✓ Ca absorvido: NPK = 50K2a = 35K6a;
- ✓ Mg absorvido: NPK > 50K2a > 35K6a;

b) no que se refere ao solo:

- ✓ pH: NPK > 35K6a = 50K2a;
- ✓ Teor de N: NPK = 50K2a = 35K6a;
- ✓ Teor de P: 35K6a = NPK = 50K2a;
- ✓ Teor de K: 50K2a > 35K6a = NPK;
- ✓ Teor de Ca: NPK > 50K2a > 35K6a;
- ✓ Teor de Mg: 35K6a > NPK > 50K2a.

c) quanto à lixiviação dos macronutrientes:

- ✓ A zeólita 50K2a apresentou a maior lixiviação de NO_3^- . Já com a zeólita 35K6, a quantidade de NO_3^- lixiviado foi inferior ao do tratamento com NPK + Calcário.
- ✓ O K foi levemente maior nas águas de percolação dos tratamentos com zeólitas, o que era um fato esperado, já que para o cálculo das quantidades a serem aplicadas foi levado em conta apenas o K solúvel em água (bem menor que o total de cada zeólita).
- ✓ Para os outros macronutrientes não foram registradas variações significativas.

Para finalizar, é ainda necessário enfatizar que foi possível o uso de zeólitas potássicas de cinzas volantes da Unidade Termelétrica Presidente Médice de carvão precursor Candiota, produzidas nesta tese, como fonte de nutrientes para o cultivo de plantas de aveia.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cinzas de carvão sulriograndenses, mais especificamente de carvões Candiota e Copelmi mostraram-se adequadas para a obtenção de zeólitas tanto sódicas quanto potássicas. O fato de terem sido obtidas zeólitas potássicas a 100°C e 3 dias de reação com KOH 3,5 e 5 mol/L, demonstrou serem as cinzas de carvões Candiota e Copelmi melhores fontes de Si e Al do que a maioria das cinzas de carvões vistas na bibliografia (especialmente em Querol, et al., 1997a, b e Bellardi, et al., 1998).

A variável de processo que se mostrou mais importante e que não tinha sido até então bem explorada na bibliografia, foi a relação solução/cinzas. Esta variável permitiu principalmente, uma excelente manipulação das zeólitas geradas. O que é também é muito interessante sob o ponto de vista da economicidade do processo (não abordada no escopo desta tese, por não fazer parte da proposta), pela diminuição da geração de resíduos.

A aplicação de zeólitas com base cinza como as aqui obtidas, como fonte de nutrientes para o cultivo de plantas (aveia no presente caso) foi realizada com sucesso. Esta aplicação merece consideração sob o ponto de vista da conversão de cinzas em zeólitas em relação ao desempenho do produto zeolítico. Não é esperado um desempenho melhor ou até mesmo igual ao obtido como fonte de nutrientes, em outras aplicações dos produtos pouco convertidos como os desta tese.

Outra variável que foi bastante explorada nesta tese (diferentemente da bibliografia estudada) foi tipo e composição das cinzas, ou seja, cinzas de mesmo carvão precursor e, portanto com composição química semelhante, porém com composição mineralógica bastante diferente. Assim, cinzas obtidas em combustão em temperaturas menores que 1000°C mostraram-se mais reativas que as de combustão a 1200-1500°C, apesar de serem mais cristalinas e demorarem mais para disponibilizarem os principais elementos de formação das zeólitas que são o Si e o Al. Ainda no item composição das cinzas, foram estudadas cinzas de mesmo carvão precursor com composição química diferentes, qual sejam as cinzas sulfatadas, obtidas em combustor com adição de material calcário para a captura do enxofre, o que levou a constatação de que nem sempre o aumento dos elementos não formadores de estrutura zeólitas como Ca, Mg, e S é prejudicial a formação de zeólitas como foi visto na bibliografia

(Catalfamo, et al., 1993 e Basaldella, et al., 1998). Assim foi o caso da formação da zeólita sodalita que foi aumentada nas cinzas sulfatadas.

O desenvolvimento do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas de cinzas de carvão, bem como os estudos específicos de influência de pré-tratamentos e de constituintes maiores das cinzas de carvão serão de grande valia para um estudo de viabilidade econômica deste processo. A escolha de um processo em dois estágios, com a obtenção de zeólitas com base cinza (para uso em solos) e zeólitas puras (para uso em detergente, por exemplo), desponta como uma excelente possibilidade, já que poderá tornar as zeólitas assim produzidas mais competitivas em termos econômicos, já que em termos técnicos sua viabilidade já foi aqui demonstrada.

7 – SUGESTÕES

Ao término desta tese, foi necessário que se fizesse um balanço do que era pretendido e do que foi realizado, para que se tivesse claro o que deve ser investigado no futuro para que se tenha o processo todo de transformação do resíduo sólido número um em geração no estado do Rio Grande do Sul, em um produto de muito maior valor agregado e de uso amplo ou de grande massa de aplicação, quer seja como nutriente para crescimento de plantas, bem como componente de detergentes na remoção de dureza de águas de lavação.

Para facilitar o entendimento, as sugestões quanto à síntese e quanto ao uso aqui apresentadas estão colocadas em separado.

✓ Quanto à síntese

De todos os itens estudados e previstos na proposta de tese, o único que não foi totalmente esclarecido devido à influência dos outros componentes inerentes as cinzas e que não puderam ser eliminados sob ônus de descaracterização das cinzas foi à influência do teor de óxido de ferro. Assim, cabe ainda estudar esta influência utilizando-se cinzas volantes que tiveram a hematita removida por separação magnética e não por remoção com ácidos como a aqui utilizada, por exemplo.

Para que o processo fique completo é ainda necessário que se dê um destino nobre para a solução remanescente da síntese com KOH, que é sabidamente uma rica fonte de Si. Nesta tese foi realizado um único teste de aproveitamento da solução mãe remanescente da produção da zeólita 50K2, a qual foi utilizada com sucesso na síntese de zeólita P, por reação hidrotérmica com solução de aluminato de sódio (segundo estágio do processo em 2 estágios). Esta segunda zeólita obtida, sendo mais pura e com menor conteúdo de cor, poderia ser utilizada na composição de detergentes em substituição aos fosfatos como seqüestrantes de dureza (Ineos Silica, 2002). Os fosfatos hoje utilizados são sabidamente poluidores do ambiente, devido a sua ação eutrofica (Leaf, 1999).

Quando foi usado processo em dois estágios, foi possível gerar a partir de cada kg de cinzas volantes em torno de 1 kg de zeólitas no primeiro estágio e de 1 a 1,5kg de zeólitas no segundo estágio (Moreno, 2002). Com este tipo de procedimento (processo em dois estágios) a economicidade do processo ficaria grandemente aumentada. Assim, cabe ressaltar, que o

estudo econômico da síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de Candiota só será possível depois da definição do uso da solução mãe remanescentes da síntese de produtos zeolíticos para uso em nutrição de plantas. Fica então, a sugestão da realização do estudo de obtenção de uma segunda zeólita a partir da solução mãe remanescente da produção da primeira zeólita, bem como do estudo econômico do processo em dois estágios.

Como outros usos para as zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes (por exemplo, a remoção de metais de águas) já foram por este autor estudadas, não aqui, mas em outros trabalhos (Ferret, et al., 2002), e não foram consideradas tão promissoras como o uso em solo, principalmente do ponto de vista técnico, mas também econômico, isto não será apresentado como sugestão.

✓ **Quanto ao uso**

Como não houve tempo para um teste longo inicial, de vários meses, de lixiviação de nutrientes do solo depois da aplicação das zeólitas, sem o cultivo de plantas, para se ter uma idéia melhor a respeito do comportamento deste tipo de material, a primeira sugestão é de que isto seja realizado. O tempo poderia ser fixado para ocorrer a exaustão dos nutrientes do solo com adição de zeólitas.

Depois, seria interessante o cultivo de dois tipos de plantas em seqüência (dois cultivos), já que em termos de potássio, houve uma sobra significativa deste nutriente no solo após a colheita da aveia, ficando ainda no solo aproximadamente 2 a 10 vezes a quantidade recomendada. Cabe salientar que estes valores são de potássio total e não de potássio disponível, também por isso, seria interessante o estudo recomendado no parágrafo acima, ou seja, o estudo da disponibilização dos nutrientes no solo tratado com zeólitas ao longo do tempo.

Outro estudo também considerado necessário seria a respeito da impregnação dos produtos zeolíticos com outros ácidos (para neutralizar a basicidade), e a impregnação com fertilizantes (macro e/ou micronutrientes). A impregnação nestes casos pode ser entendida inclusive como oclusão (Park, et al., 2003).

Referências

ACHENBACK, K. **Verfahren zur Aufbereitung Siliziumdioxid Absfallflugstauben zu kristallinem zeolithischen Molekularsieb vom Typ Y mit Faujasit Struktur.** DE 26 51 446 AI, 11 de nov. de 1976.

ADRIANO, D.C. et al. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **Journal of Environmental Quality.** v.9, n.3, p.333-344, 1980.

AMRHEIN, C., et al. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environmental Science & Technology,** v.30, n.3, p.735-742, 1996.

ANTONIC, T., et al. Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. Part 1. kinetics of the dissolution. **Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions,** v.89, n.11, p.1817-1822, 1993.

ANTONIC, T., CIZMEK, A., SUBOTIC, B. Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. Part 2. mecanism of the dissolution. **Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions,** v.89, n.11, p.1823-1828, 1993.

ANTONIC, T., CIZMEK, A., SUBOTIC, B. Dissolution of amorphous aluminosilicate zeolite precursors in alkaline solutions. Part 3. influence of temperature on the dissolution process. **Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions,** v.90, n.13, p.1973-1977, 1994.

ARNOLD, A., HUNGER, M., WEITKAMP, J. Dry-gel synthesis of zeolites [Al] EU-1 and [Ga] EU-1. **Microporous and Microporous Materials,** v.67, p.205-213, 2004.

ASTM. C 618-96. Standard Specification for fly ash and raw or calcined Natural Pozolans for use as mineral admixture in Portland Cement Concrete. In __: **1998 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 1998. v.04.02, p.298-300.

ASTM. D 1782-95 : standard test methods for operating performance of particulate cation-exchange materials. In: __. **1998 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 1998. v.11.02, p.48-53.

ASTM. D 3174-02 : standard test method for ash in analysis samples of coal and coke from coal. In: __. **2003 annual book**

of ASTM standards. West Conshohocken, PA, 2003. v.05.06, p.314-318.

ASTM. D 3942-97 : standard test methods for determination of the unit cell dimensions of a faujasite-type zeolite. In: __. **1998 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 1998. v.14.02, p.1492-1494.

ASTM. D 4239-03 : standard test method for sulfur in the analysis samples of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods. In: __. **2003 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 2003. v.05.6, p.395-404.

ASTM. D 4326-03 : standard test method for major and minor elements in coal and coke by X-ray fluorescence. In: __. **2003 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 2003. v.05.6, p.405-407.

ASTM. D 4980-89 : standard test methods for screening of pH in waste. In: __. **1998 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 1998. v.11.01, p.94-96.

ASTM. D 5373-02 : standard test method for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in laboratory samples of coal and coke. In: __. **2003 annual book of ASTM standards.** West Conshohocken, PA, 2003. v.05.06, p.502-505.

BASALDELLA, E. I., KIKOT, A., TARA, J. C. Effect of pellet pore size and synthesis conditions in the in situ synthesis of low-silica X zeolite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n.34, p.2990-2992, 1995.

BASALDELLA, E. I., TORRES SÁNCHEZ, R. M., TARA, J. C. Iron influence in the aluminosilicate zeolites synthesis. **Clay and Clays Minerals**, v.46, n.5, p.481-486, 1998.

BARRER, R. M. & BAYNHAM, J. W. The hydrothermal chemistry of the silicalites. Part VII. synthetic potassium aluminosilicates. **Journal of Chemical Society**, p.2882-2891, 1956.

BARRER, R. M. & DENNY, P. J. The hydrothermal chemistry of the silicalites. Part IX. nitrogenous aluminosilicates. **Journal of Chemical Society**, p.971-982, 1961.

BARRER, R. M. **Hydrothermal chemistry of zeolites.** London : Academic Press, 1982. 360p.

BARRET, P. A., VALENCIA, S., CAMBLOR, M. A. Synthesis of a merlinoite-type zeolite with an enhanced Si/Al ratio via pore filling with tetraethylammonium cations. **Journal of Materials Chemistry**, v.8, p.2263-2368, 1998.

BARTH-WIRSCHING, U. & HÖLLER, H. Experimental studies on zeolite formation conditions. **European Journal of Mineralogy**, n.1, p.489-506, 1989.

BELLARDI, G., MASSIMILLA, S., PIGA, L. Crystallization of K-L and K-W zeolites from fly-ash. **Resources, Conservation and Recycling**, v.24, p. 167-181, 1998.

BERGK, Karl-Heinz; PORSCH, Martin; WOLF, Friedrich. Zur Umwandlung fester Primär- und Sekundärrohstoffe in zeolithhaltige Produkte. Teil I: Herstellung zeolith-A-haltiger Produkte aus Kraftwerksfilteraschen. **Chem. Techn.**, v.37, n.6, p.253-256, Juni 1985.

BERGK, K.-H., et al. Zur Umwandlung fester Primär- und Sekundärrohstoffe in zeolithhaltige Produkte. Teil III: Zum Einfluß mechanischer Kräfte auf die Umwandlung metakaolinhaltiger Rohstoffe in zeolith-A - haltiger Produkte **Chem. Techn.**, v.38, p.388-391, 1986.

BERGK, K.-H., PORSCH, M., DREWS, J. Zur Umwandlung fester Primär- und Sekundärrohstoffe in zeolithhaltige Produkte. Teil VI: Zur kontinuierlichen Herstellung zeolith-A - haltiger Produkte. **Chem. Techn.**, 39, 308-310, 1987.

BERKGAUT, V. & SINGER, A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. **Applied Clay Science**, v.10, p.369-378, 1995.

BIRAPPA, K. ; YOSHIMURA, M. (Eds). **Handbook of Hydrothermal Technology**. Willian Andrew, 2001. 875p.

BOSCH, Pedro; SCHIFTER, Isaac. **La zeolita una piedra que hierve**. Disponível em:
<<http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm>> Acesso em: 15 mar. 2004.

BUHRKE, Victor E. et al. (Eds.) **A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-Ray diffraction analysis**. New York : Wiley-VCH, 1998. xxiv,333p., il.

BURRIESCI, N, et al. Application in detergency of low-grade zeolite-A derived from lipari pumice. **Journal of Chemical**

Technology and Biotechnology, v.33A, p.421-427, 1983.

BURRIESCI, N., et al. Utilization of zeolites in spinach growing. **Zeolites**, v.4, p.5-8, 1984.

BURRIESCI, N., et al. Studies on zeolite in agriculture. Effect on crop growth of *Prunus persica* and *Vitis vinifera*. **Zeolites**, v.4, p.373-376, 1984.

C₂C MINING CORP. Disponível em: <<http://www.c2cminingcorp.com>>
Acesso em: 02 ago. 2001.

CALARGE, L. M., et al. Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada. I- caracterização da cinza pesada. In: FRANKENBERG, C. L. C., RAYA-RODRIGUES, M. T., CANTELLI, M. (Eds). **Gerenciamento de resíduos e certificação ambiental**. Porto Alegre, 2000. p.130-139.

CATALFAMO, P., et al. Study of the pre-crystallization stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase. **Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions**, v.89, n.1, p.171-175, 1993.

CATALFAMO, P., et al. The presence of calcium in the hydrothermal conversion of amorphous aluminosilicates into zeolite: Interference and removal. **Materials Engineering**, v.5, n.2, p.159-173, 1994.

CFS/RS-SC. **Recomendações de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 3.ed. Passo Fundo : SBCS - Núcleo Regional Sul, 1995. 224p.

CHANG, Hsiao-Lan. **Conversion of coal wastes into waste-cleaning materials** : quarterly progress report (8/1/94-12/31/94) of contract n. DE-FG22-94PC94215. Pittsburgh : U.S. Department of Energy, 1994. 11p., il. (DOE/PC/94/215)

CHANG, H.-L.; SHIH, W.-H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n.37, p. 71-78, 1998.

CHANG, H.-L.; SHIH, W.-H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, n.39, p.4185-4191, 2000.

CHEN, J., GABELMAN, W. H. A sand-zeolite culture system for

simulating plant acquisition of potassium from soils. **Plant and Soil**, v.126, p.169-176, 1990.

CHEN, J., GABELMAN, W. H. Isolation of tomato strains varying in potassium acquisition using a sand-zeolite culture system. **Plant and Soil**, v.176, p.65-70, 1995.

CHEN, J., GABELMAN, W. H. Morphological and physiological characteristics of tomato roots associated with potassium-acquisition efficiency. **Scientia Horticulturae**, v.83, p.213-225, 2000.

CHIES, F., SILVA, N. I. W., ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão - CIPECAL. In: ROCHA, J. C., JONH, U. M. (EDs). **Utilização de resíduos na construção habitacional**. Porto Alegre, 2003. p.218-239. (Coleção HABITARE, v.4)

CIENTEC. **Projeto dessulfuração direta** : estudo e avaliação da dessulfuração direta com calcário em caldeira termoelétrica com carvão pulverizado - G10/2000. Coordenador do projeto: David Turik Chazan. Contratante: Tractebel Energia S.A. Porto Alegre, 2003.

CISMEK, A., et al. Kinetics of zeolite dissolution. Part 1. dissolution of zeolite A in hot sodium hydroxide. **Zeolites**, v.11, p. 258-264, 1991.

CISMEK, A., et al. Kinetics of zeolite dissolution. Part 2. dissolution of zeolite X in hot sodium hydroxide solutions. **Zeolites**, v.11, p. 810-815, 1991.

CISMEK, A., et al. Kinetics of zeolite dissolution. Part 3. dissolution of synthetic mordenite in hot sodium hydroxide solutions. **Zeolites**, v.12, p. 190-196, 1992.

CONAMA. Resolução - CONAMA - n.008 de 06 de dezembro de 1990 : publicada no D.O.U. de 28 de dezembro de 1990, p.25539. In:__. **Resoluções CONAMA** : 1984 a 1991. 4ªed. Brasília, DF, 1992. p.214-217.

COOMBS, D. S., et al. Recommended nomenclature for zeolites mineral: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **European Journal of Mineralogy**, v.10, p.1037-1081, 1998.

COSTA, E., et al. Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents. **Industrial and Engineering**

Chemistry Research, n.27, p.1291-1296, 1988.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3^a ed., London : Addison Wesley Publishing, 1967. 514p.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas - uma introdução**. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1966. 264p.

DUTTA, P.K.; BRONIC, J. Mechanism of zeolite formation: seed-gel interation. **Zeolites**, v.14, p.250-255, 1994.

EL-MOGAZI, D.; LISK, D.J.; WEINSTEIN, L.H. A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. **The Science of the Total Environment**, v.74, p.1-37, 1988.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412p.

ENDRES, J.C.T. et al. The removal of Fe, Zn, Cu and Pb from wastewaters using chabazite zeolites produced from southern brazilian coal ashes. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 2001. p.478-484.

ENGLERT, Alexandre H. Porto Alegre, 2004. xii, 100f. Dissertação (Mestre em Engenharia - Área de concentração: Tecnologia Mineral e Ambiental) - PPGEM/UFRGS.

FERNANDES, I. D., et al. Crystalline microstructure modification of brazilian coal ash with alkaline solution. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 1999. p.239-246. Tema do evento: materials for the next millenium.

FERRET, Lizete Senandes et al. Gaseificação e tratamento de efluentes. In: TEIXEIRA, Elba Calessio (Coord.). **Meio ambiente e carvão** : impactos da exploração e utilização. Porto Alegre : FEPAM, 2002. p.117-147. (Cadernos de planejamento e gestão ambiental, 2)

FERRET, Lizete Senandes et al. Projeto ZEOTEC: exemplo de cooperação internacional entre centros de pesquisa. In: WAITRO CONGRESS, 2002, Porto Alegre. **Resumos = Abstracts**. Porto Alegre : CIENTEC, 2002. p.53. (Completo em CD).

FERRET, Lizete Senandes et al. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 1999. p.247-252. Tema do evento: materials for the next millenium.

FILCHEVA, Ekaterina; CHAKALOV, K. Soil fertility management with zeolite amendments. I. Effect of zeolite on carbon sequestration: a review. In: KIMBLE, J.M. et al. **Agricultural practices and policies for carbon sequestration in soil.** Boca Raton : Lewis, 2002. Cap.20, p.223-228.

FROZAGLIA, G. C. **Análises quantitativas por difração de raios-x em engenharia mineral - Aplicação dos métodos de Rietveld e do Padrão Interno.** São Paulo, 1999. Dissertação (Mestre em Engenharia) - EP/Usp. 152p.

GARCIA-SANCHEZ, A., ALASTUEY, A., QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. **The Science of the Total Environment**, v.242, p.179-188, 1999.

GIANNETO, G. **Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales.** Caracas : Edit Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170p.

GOBBI, Sidinei A.; ENGLERT, Alexandre H.; RUBIO, Jorge. **Avaliação do uso de zeólita sintética para remoção de nitrogênio amoniacal de águas e efluentes.** Porto Alegre : LTM/UFRGS, 2004.

GOTTARDI, G. The Genesis of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, v.1, p.479-489, 1989.

GRUENER, J. E., et al. Common ion effects in zeoponic substrates: wheat plant growth experiment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.61, p.223-230, 2003.

GUTIÉRREZ, B., et al. Recovery of Gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process. **Waste Management & Research**, v.15, p.371-381, 1997.

GSA RESOURCES. Disponível em: <<http://www.gsaresouces.com>> Acesso em: 02 ago. 2001.

HALL, M.; LIVINGSTON, W. R. Fly ash quality, past, present and future, and the effect of ash on the development of novel products. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**,

v.77, p.234-239, 2002.

HAMLEY, P., et al. The removal of carbon from fly ash using supercritical water oxidation. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 2001. p.192-199.

HANSEN, P. F. B., et al. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - V. The effect of periodically changing oxidizing and reducing conditions. **Chemical Engeneering Science**, v.48, n.7, p.1325-1341, 1993.

HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite ("zeolite") from waste coal ash. **Soil Science Plant Nutrition**, v.33, n.3, p.517-521, 1987.

HENMI, T. Increase de cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. **Clay Science**, v.6, p.277-282, 1987.

HÖLLER, H. & WIRSCHING, G. U. Zeolite formation from fly ash. **Fortschr. Miner.**, v.63, n.1, p.21-43, 1985.

HOLLMAN, G. G., STEENBRUGGEN, G., JANSEN-JURKOVICOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolite from coal fly ash. **Fuel**, n.78, p.1225-1230, 1999.

HÜLLER, R.; HANTSCHHEL, P. **Verfahren zur Herstellung von kubischen Na P_c-Zeolith aus Abfallstoffen von Verbrennungsanlagen.** DE 39 23 462 AI, 25 de jul. de 1989.

HÜLLER, R.; HANTSCHHEL, P. **Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zeolith W aus Abfallstoffen von Verbrennungsanlagen.** DE 39 24 564 AI, 25 de jul. de 1989.

HÜLLER, R.; HANTSCHHEL, P. **Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zeolith F aus Abfallstoffen von Verbrennungsanlagen.** DE 39 24 565 AI, 25 de jul. de 1989.

INEOS SILICAS. **Doucil A24** : o novo zeólito para aplicação em detergentes. São Paulo, 2002. 12p.

INOUE, Kozo; TSUNEMATSU, Shuji; YAMADA, Hideo. Synthesis of A type zeolite from fly ash pretreated with solid sodium hydroxide. **Inorganic Materials**, v.2, n.255, p.108-114, 1995. Texto em japonês.

JANSEN, J. C. The preparation of Molecular Sieves. A-

Synthesis of Zeolites. In H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, (Eds.) : **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam : Elsevier, 1991. Cap. 4, p. 77-136. (Studies in Surface Science and Catalysis, 58)

JCPDS. **Powder Diffraction Files** : Release 1999. Pennsylvania, USA : International Centre for Diffraction Data, 1999. Data Set 1-49 plus 70-86 PDFs. Em CD ROM.

KARATEPE, N., et al. Preparation of active SO₂ sorbents from fly ash. In: International Congress on Coal Science, 1997. **Proceedings...**, Alemanha : A. Ziegler et al (Eds.), 1997. p.1723-1726.

KATO, Chuzo. Ion exchange and adsorption properties of zeolite. **Chem. Chem. Ind.**, v.21, p.79-89, 1968. Texto em japonês.

KOLOUSEK, D., et al. Ecological utilization of power plant fly ashes by their alteration to phillipsite: hydrothermal alteration, application. **Acta Universitatis Carolinae Geologica**, v.39, p.167-178, 1993.

KOVANDA, F., et al. Utilization of synthetic phillipsite as a means for decreasing the concentration of ammonium ions in waste waters. **Ceramic-Silicaty**, v.38, p.75-79, 1994.

KRALOVA, M., et al. A. Synthetic zeolites improving the physical-chemical properties of the soil system. **Acta Universitatis Carolinae Geologica**, v.39, p.187-191, 1993.

LAKSHMANAN, Vaikuntam I. et. al. **Process for treatment of flyash**. US 4,798,709, 8 jun. 1987, 17 jan. 1989.

LAKSHMANAN, Vaikuntam I. et. al. **Process for treatment of flyash**. US 4,966,761, 14 jul. 1988, 30 oct. 1990.

La ROSA, J. L., KWAN, S., GRUTZEK, M. W. Zeolite formation in class F fly ash blended cement pastes. **Journal of American Ceramic Society**, v.75, n.6, p.1574-1580, 1992.

LEAF, S.S; CHATTERJEE, R. Developing a strategy on eutrophication. **Water Science & Technology**, v.39, n.2, p.307-314, 1999.

LIN, F., et al. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v.60, p.217-226, 1998.

LUCAS, Antonio de; et al. Use of spanish natural clays as additional silica sources to synthesize 13X zeolite from kaolin. **Industrial and Engeneering Chemistry Research**, n.32, p.1645-1650, 1993.

LUZ, Adão Benvindo da. **Zeólitas** : propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro : CETEM; CNPq, 1994. 37p., il. (Tecnologia mineral, 68)

MARTINS, Jorge Luiz. **Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura**. Porto Alegre, 2001. xiii, 98f. Tese (Doutor em Engenharia - Área de concentração: Metalurgia Extrativa) - PPGEM/UFRGS.

MDI. **JADE 5** : XRD patterns processing. Materials Data, 2000. xii, 283p.

MATTIGOD, S.V. et al. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: I. Review of the major elements. **Journal of Environmental Quality**, v.19, p.188-201, 1990.

MEURER, E. J., et al. Poluentes do solo e do ambiente. In:__. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre, 2000. 174p.

MONDRAGON, F., et al. New perspectives for coal ahs utilization: synthesis of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, n.2, p.263-266, 1990.

MUMPTON, Frederick A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v.96, p.3463-3470, mar. 1999.

NIPPON STEEL. **Zeólitas artificiais** : multipoderes das pequenas partículas. Tonkai, Aichi, 1997. 4p. Texto em japonês.

NIST. **Certificate of Analysis Standard Reference Materials 2689, 2690 and 2691** - Coal fly ashes. Gaithersburg, USA : National Institute of Standard & Tecnology, 1993. 6f.

NIST. - National Institute of Standards and Technology. **Certificate Standard Reference Material 640c** - Silicon Powder line position and line shape standard for powder diffraction. Gaithersburg, USA : National Institute of Standard & Tecnology, 2000. 4f.

OKADA, Y. Synthesis of zeolite using fly ash on closed system. **Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.62, p.1-6, 1991. Texto em japonês.

OZDEMIR, O.; ERSOY, B.; CELIK, M.S. Separation of pozzolonic materials from lignitic fly ash of Tuncbilek Power Station. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 2001. p.288-295.

PAGE, A.L.; ELSEEWI, A.A.; STRAUGHAN, I.R. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. **Residue Review**, v.71, p 83-120, 1979.

PALOMO, A., et al. Alkali-actived fly ashes a cement for the future. **Cement and Concret Research**, v.29, p.1323-1329, 1999.

PARK, M. & CHOI, J. Synthesis of phillipsite from fly ash. **Clay Science**, v.9, p.219-229, 1995.

PARK, M., et al. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials. I. zeolite formation in alkaline molten-salt system. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.37, p.81-89, 2000.

PARK, M., et al. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials. II. characterization of zeolitic materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.37, p.91-898, 2000.

PARK, M., et al. Occlusion potential of zeolites for mixed and non-nitrate salts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.62, p.1-7, 2003.

PIEKOS, R.; PASLAWSKA, S. Leaching of assimilable silicon species from fly ash. **Fuel Processing Technology**, v.56, p.201-213, 1998.

QUERALT, I., et al. Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large spanish power station. **Fuel**, v.76, p.787-791, 1997.

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. 793-799, 1997.

QUEROL, X., et al. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. **Environmental Science & Technology**, v.31, p.2527-2533, 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, 1999. p. 214-221. Tema do evento: materials for the next millenium.

QUEROL, X., et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v.80, n. 857-865, 2001.

QUEROL, X., et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: na overview. **International Journal of Coal Geology**, v.50, p.413-423, 2002.

RAIZMAN, V. L.; et al. Technology for chemical-mettalurgical coal ash utilization. **Energy and Fuels**, v.11, p.761-773, 1997.

RAYALU, S. S., et al. Highly crystalline zeolite A from fly ash of betuminous and lignite coal combustion. **Journal of Hazardous Materials**, v.88, p.107-121, 2001.

RETHMAN, N. F. G., et al. Crop Responses to SLASH (mixtures of sewage sludge, lime and fly ash) as influenced by soil texture, acidity and fertility. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 1999. p. 387-387. Tema do evento: materials for the next millenium.

REYNOLDS, R. et al. The manufacture and evaluation of na artificial soil (SLASH) prepered from fly ash and sewagew sludge. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 3., 1999, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 1999. p.378-385. Tema do evento: materials for the next millenium.

ROBSON, Harry (Ed.). **Verified syntheses of zeolitic materials**. 2.ed. Amsterdam : Elsevier, 2001. 75p.

RODRIGUES, S., SOUZA SANTOS, P. Zeólitas e seus usos. **Revista Politécnic**a, v.83, p34-37, 1986.

SANTANA, E.R.R. **Caracterização e reconstrução de carvão, caulim, calcários e cinzas sulfatadas geradas e temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira.** Porto Alegre, 2002. xiii, 200f. Tese (Doutor em Engenharia - Área de concentração: Metalurgia Extrativa) - PPGEM/UFRGS.

SHCHERBAN, S. Ash utilization with silica and metals recovery. **Preprints**, v.41, n.4, p.1138-1142, 1996.

SHIGEMOTO, N. Preparação e caracterização de zeólitas de cinzas de carvão. **Nippon Kagaku Kaishi**, v.5, p.484-492, 1992. Texto em japonês.

SHIGEMOTO, N., HAYASHI, H., MIYUAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, n.28, p. 4781-4786, 1993.

SHIGEMOTO, N., et al. Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. **Journal of Materials Science**, n.30, p.5777-5783, 1995.

SHIH, Wei-Heng; CHANG, Hsiao-Lan; SHEN, Zhijian. Conversion of class-F fly ash to zeolites. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v.371, p.39-44, 1995.

SILVA, N. I. W., et al. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v.45, p.184-187, 1999.

SINGER, A. & BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environmental Science & Technology**, v.29, p.1748-1753, 1996.

SUPERSORB MINERALS NL. Disponível em:
<<http://www.supersorb.com.au>> Acesso em: 15 mar. 2004.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2.ed. Porto Alegre : Faculdade de Agronomia da UFRGS, 1995. 174p. (Boletim técnico, 5)

TISHMACK, J. K., et al. Use of coal combustion by-products to reduce soil erosion. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 2001. p.428-438.

TSUCHIAI, H., et al. High active absorbent for SO₂ removal prepared from coal ash. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.34, p.1404-1411, 1995.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Disponível em: <<http://usgs.gov>> Acesso em: 08 mar. 1999.

VALENTE, S., et al. Utilization of zeolites as soil conditioner in tomato-growing. **Zeolites**, v.2, p.271-274, 1982.

VASSILEV, S. V., et al. Multicomponent utilization of fly ash: dream or reality. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 4., 2001, Lexington, Kentucky, USA. **Proceedings...** Lexington : University of Kentucky, 2001. p.216-234.

VILCHES, L. F., et al. Development of new fire-proof products made from coal fly ash: the CEFYR project. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.77, p.361-366, 2002.

WAN, Y., et al. Zeolite L synthesis using different molar gel composition for the purpose of minimizing reagent waste. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.47, p.79-84, 2001.

WINBURN, R. S., et al. Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials. **Powder Diffraction**, v.15, n.3, p.163-172, 2000.

ZEOPONIX, INC. Disponível em: <<http://zeoponix.com>> Acesso em: 21 mar. 2001.

ZHU, J.H. et al. New unusually strong basic materials derived from KL zeolite impregnated with KNO₃. **Materials Letters**, v.33, p.207-210, 1997.

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A.; SILVEIRA Jr., P. **Sistema de análise estatística - SANEST**. Pelotas, 1982. Registro SEI n°066060.

Caracterização por DRX e MEV/EDS de zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão em meio alcalino KOH.

FERRET, L. S.

Keywords: fly ash zeolite, K-zeolites, RXD analysis, SEM-EDS analysis.

Resumo

Foram realizados testes de síntese de zeólitas de cinzas de carvão sul riograndenses, por tratamento hidrotérmico em meio alcalino KOH. As condições experimentais foram: temperatura de 100 a 200°C, tempo de reação de 1 a 10 dias, concentração de KOH de 2, 3,5 e 5 mol dm⁻³, relação inicial solução/cinzas de 2 a 20. Zeólitas potássicas de topologia CHA, EDI, LTL e MER foram reveladas por XRD, e após confirmadas por SEM/EDS, de modo a se ter uma perfeita identificação das zeólitas geradas em cada amostra de cinza volante tratada.

Introdução

O Estado do Rio Grande do Sul possui as maiores reservas de carvão do Brasil, sendo responsável por 50% da geração termelétrica do país, o que faz com que gere aproximadamente 1,0 milhão de toneladas por ano de cinzas de carvão. Este estado brasileiro tem sua base econômica fortemente dependente da agropecuária.

Zeólitas Naturais (principalmente calcicas,) são amplamente utilizadas a nível mundial no condicionamento de solos. No Brasil, e em especial no Rio Grande do Sul, zeólitas naturais são tão somente curiosidades geológicas (belos espécimes de museu), já que as ocorrências são do tipo geodos e vesículas em basalto.

Zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas volantes de combustão de carvão, via tratamento hidrotérmico, em meio alcalino, principalmente NaOH, também KOH, em processo bem conhecido e análogo a formação de zeólitas na natureza. Muitos estudos tem sido realizados usando NaOH, contudo, poucos estudos tem sido feitos com KOH como agente ativador. Assim foram realizados testes de síntese de zeólitas de cinzas de carvão Candiota, usando-se KOH, em variadas condições experimentais.

Em trabalhos prévios, análises por difração de raios-X foram utilizadas para a identificação de zeólitas sódicas de cinzas volantes. Quando esta técnica analítica foi empregada nas amostras de cinzas tratadas hidrotermicamente deste trabalho, a identificação dos materiais zeolíticos revelados nos difratogramas não foi considerada satisfatória. Assim, foi necessário o uso de análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva acoplada para a perfeita identificação das zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão em meio KOH.

Experimental

Matérias-primas

As cinzas volantes usadas neste estudo são provenientes da Unidade Industrial de Geração Elétrica - Termelétrica Presidente Médice, Candiota, RS, Brasil. A composição química média destas cinzas de carvão Candiota determinada por X-ray fluorescence spectrometry (XRF) é: **SiO₂**: 67,8%; **Al₂O₃**: 21,5%; **Fe₂O₃**: 4,72%; **CaO**: 0,40%; **MgO**: 0,30%; **Na₂O**: 0,10%; **K₂O**: 1,21%; **TiO₂**: 0,72%; e perda ao fogo 1000°C de 0,44%.

Condições da síntese

Todos os testes foram realizados em escala de laboratório em potes plásticos de 80ml de capacidade. Em cada teste, foram utilizados 5g de cinzas e a quantidade de solução 2, 3.5 ou 5mol/l de KOH variava conforme a relação solução/cinzas requerida (10, 20, 30 40 ou 60ml). A temperatura foi variada de 100 a 200°C e o tempo de reação foi variado de 1 a 10 dias de reação.

Instrumental

Os produtos de reação foram analisados por X-ray diffraction (XRD), em equipamento Rigaku DenKi modelo DMAX 2000, com radiação Cu K_α, gerada a 30kV e 15mA. Foi utilizado programa de computador Jade Plus 5 e banco de dados ICDD PDF 1999 para a identificação das formas cristalinas deste trabalho.

Scanning electron microscopy (SEM) Jeol 4800 equipado com energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) foi utilizado para verificação de hábito cristalino dos materiais formados, determinação da relação molar Si/Al de cristais escolhidos nas amostras, bem como confirmar a identificação das fases cristalinas obtidas.

Resultados e Discussão

Foram realizados cerca de 45 testes de tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão Candiota. Na **tabela 1** encontra-se a relação dos testes realizados. Análise por

difração de raios-X inicialmente revelaram a geração de cinco tipos diferentes de zeólitas potássicas de topologia: CHA (Chabazita – PDF 12.0192), EDI (Zeólita F - PDF 38.0216), LTL (Zeólita L - PDF 80.1580), MER (Zeólita W - PDF 86.1110) e NAT (Natrolita – PDF 38.0337), sendo que esta última não foi posteriormente confirmada, como será visto. Foram observadas de 0 a 3 fases zeolíticas por amostra, e cerca de 80% das amostras tratadas revelaram a presença de zeólitas, ou seja, em 36 amostras tratadas foram identificadas zeólitas. Apenas as amostras que continham uma única fase zeolítica puderam ser perfeitamente identificadas pela análise de difração de raios-X, haja vista que a escolha de um conjunto de padrões de difração, ou de outro, fechava bem com o difratograma apresentado por muitas das amostras de cinzas tratadas e que continham mais de uma fase zeolítica. Assim, para melhor serem identificadas as zeólitas das amostras de cinzas tratadas, usou-se microscópio eletrônico de varredura equipado com espectrômetro de energia dispersiva (MEV/EDS).

No MEV pode ser observado a quantidade de fases cristalinas em cada amostra (inclusive quartzo e mullita originais), bem como os hábitos cristalinos de cada fase. Com o auxílio do EDS acoplado ao SEM pode ser determinada a relação molar Si/Al das zeólitas produzidas, mais especificamente de cristais (das zeólitas produzidas) especialmente escolhidos nas amostras sob análise. Os amorfos também puderam ser observados.

Assim, pós a primeira rodada de DRX, todas as amostras de cinzas tratadas foram analisadas por SEM/EDS. As **figuras de 1 a 4** mostram o resultado das análises por MEV/EDS de amostras com uma única fase zeolítica formada, qual seja: EDI, MER, CHA E LTL, respectivamente, quando então os hábitos cristalinos das quatro zeólitas foram individualmente identificados.

Observações feitas no MEV nas 36 amostras que apresentaram zeólitas mostraram que:

- ❖ A zeólita MER apareceu na maioria das amostras tratadas (30 delas) e observou-se o que segue:
 - i) quando correu sozinha, estava na forma de feixes de barras com intercrescimento (intergrowth) ou de esferas (feixes completos ou crescimento sobre esferas de cinzas);
 - ii) quando ocorreu acompanhada de CHA apresentava-se na forma de feixes crescendo a partir da CHA;

- iii) quando apareceu acompanhada de CHA e EDI estava na forma de esferas;
- iv) quando veio acompanhada de LTL apresentava-se na forma de barras soltas ou esferas;
- v) normalmente quando estava na forma de esferas tinha relação molar Si/Al menor do que quando na forma em feixes;
- vi) na forma em feixes, as obtidas com KOH 3,5mol/dm⁻³ tiveram relação molar Si/Al um pouco menor do que as obtidas com KOH 5 mol/dm⁻³;
- vii) na forma de barras soltas (provenientes de feixes desmantelados) só apareceu em cinzas tratadas em maior temperatura. A relação molar Si/Al no tratamento a 100°C foi de 2,35 e a 150-200°C de 2,7.

Barrer usando soluções supersaturadas (obtenção de zeólitas sintéticas por hidrotratamento) obteve MER e descreveu os cristais obtidos como constituídos de barras em feixes radiais.

❖ A zeólita de topologia CHA foi a segunda zeólita mais gerada (15 amostras tratadas revelaram a presença de CHA), e pode ser visto no SEM que a sua morfologia era sempre igual e semelhante a observada por Höller & Wirsching quando a obtiveram por hidrotratamento de cinzas volantes em meio KOH.

E a análise de EDS revelou que a relação molar Si/Al tinha valor próximo da MER que normalmente a acompanhava e com o seguinte comportamento:

- i) quando havia mais cristais de MER do que de CHA: Si/Al CHA > Si/Al MER;
- ii) quando havia mais cristais de CHA do que de MER Si/Al CHA < Si/Al MER.

Em uma única ocorrência veio acompanhada de outra zeólita, no caso da EDI.

❖ A formação da zeólita de topologia EDI ocorreu em apenas 1/6 das amostras tratadas que apresentaram zeólitas, sendo que se apresentava na forma de pequenas barras, muitas vezes com intercrescimento de 3 ou 4 cristais, e muito próxima da forma da MER quando os feixes estavam desmantelados (soltos) e/ou havia o crescimento dos cristais (envelhecimento por maior tempo de reação).

Barrer já havia obtido a EDI em seus trabalhos usando soluções supersaturadas (obtenção de zeólitas sintéticas por hidrotratamento) e descrito os cristais obtidos como sendo pequenas barras de secção quadrada.

❖ A zeólita LTL foi a que ocorreu em menor número de vezes, apenas 1/3 das amostras tratadas apresentaram esta zeólita, Ocorreu em apenas duas amostras tratadas a 100°C e na maior concentração de KOH (5 mol dm⁻³) e em todas as amostras tratadas a 150 e 200°C:

- i) na forma de cilindros apareceu nas amostras tratadas a 200°C e no tratamento a 100°C, KOH 5 mol dm⁻³ e mais baixa relação solução/cinzas, ou seja = 2;
- ii) na forma de fibras e/ou cactus pode ser vista nas amostras tratadas a 150°C e no tratamento a 100°C, KOH 5 mol dm⁻³ e relação solução/cinzas de 6.

Wan trabalhando em síntese de zeólitas em tratamento hidrotérmico de géis, obteve LTL e descreveu o hábito cristalino desta zeólita como sendo constituído de finos cilindros de até 0,5μ de comprimento.

Os hábitos cristalinos da MER e da CHA sofrem modificações sutis com as condições experimentais de acordo com a composição percentual destas formas zeolíticas. Na **figura 5** podem ser observadas estas variações para seis tratamentos realizados em condições experimentais bastante diferentes.

De tudo o que foi dito fica claro que de maneira geral, os resultados obtidos nas análises por MEV são concordantes com os encontrados na bibliografia.

Também foram analisadas duas amostras de cinzas tratadas e cujos DRX não revelaram a presença de formas cristalinas zeolíticas. Formações esféricas características de zeólitas foram vistas em ambas amostras de cinzas tratadas, muito provavelmente sejam de precursores amorfos das formas cristalinas zeolíticas. Na **figura 6** pode ser visto estas formas esféricas em cinzas tratadas em KOH 2 mol dm⁻³, por 3 dias a 100°C e relação solução/cinzas=8.

A **tabela 2** resume as análises de EDS realizadas e mostra a compatibilidade dos resultados aqui obtidos com os da bibliografia.

Para compatibilizar as análises por XRD com as realizadas por SEM/EDS, ainda se tinha dúvida em 12 amostras tratadas. Então foi realizada uma nova rodada de análises por XRD, após o que ficou confirmado que as zeólitas potássicas deste trabalho eram quatro: CHA (Chabazita), EDI (Zeólita F), LTL (Zeólita L) e MER (Zeólita W).

Conclusões

Zeólitas de cinzas volantes Candiota obtidas em meio KOH para serem perfeitamente identificadas necessitaram não só serem analisadas por XRD, mas também por MEV/EDS, devido principalmente aos fatores:

- i) a escolha de um conjunto de padrões de difração, ou de outro, fechar bem com o difratograma apresentado por muitas das amostras de cinzas tratadas que continham duas ou mais formas zeolíticas;
- ii) as zeólitas em questão terem hábitos cristalinos bem definidos e usualmente encontrados na bibliografia;
- iii) as zeólitas em questão apresentarem relações molares Si/Al dentro de valores esperados e compatíveis com os de bibliografia.

Tabela 1 - Relação de testes hidrotérmicos em meio KOH com cinzas de carvão Candiota.

100°C						
Concentração	s/CZ	1 dia	2dias	3dias	6dias	10dias
2	8	sim	sim	sim	sim	sim
3,5	1			sim		
3,5	2			sim	sim	
3,5	4			sim	sim	
3,5	6			sim	sim	sim
3,5	8	sim	sim	sim	sim	sim
3,5	12			sim	sim	sim
3,5	20			sim	sim	sim
5	1			sim		
5	2			sim	sim	
5	4			sim	sim	
5	6			sim	sim	
5	8	sim	sim	sim	sim	sim
150°C						
Concentração	s/CZ	1 dia	2dias	3dias	6dias	10dias
3,5	8	sim	sim	sim	sim	
200°C						
Concentração	s/CZ	1 dia	2dias	3dias	6dias	10dias
3,5	8	sim	sim	sim	sim	

Tabela 2 – Relação molar Si/Al para as zeólitas sintéticas.

zeólita	PDF	Si/Al pelo PDF	Si/Al pela bibliografia	deste trabalho
EDI	38.0216	1,0	1,0 1,5	1,7
CHA	12.0194	2,0	2,0	2,3
MER	86.1110	2,11	1,6 2,4	2,4
LTL	80.1580	2,4	2,6 a 3,5	3,0

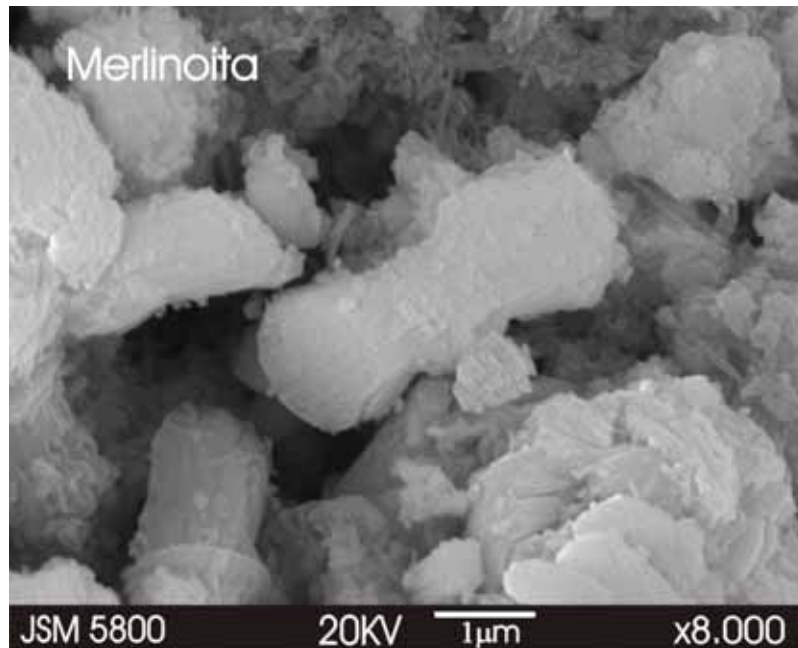


Figura 1 – Microfotografia em MEV de merlinoíta de cinzas de carvão tratadas hidrotermicamente com KOH.

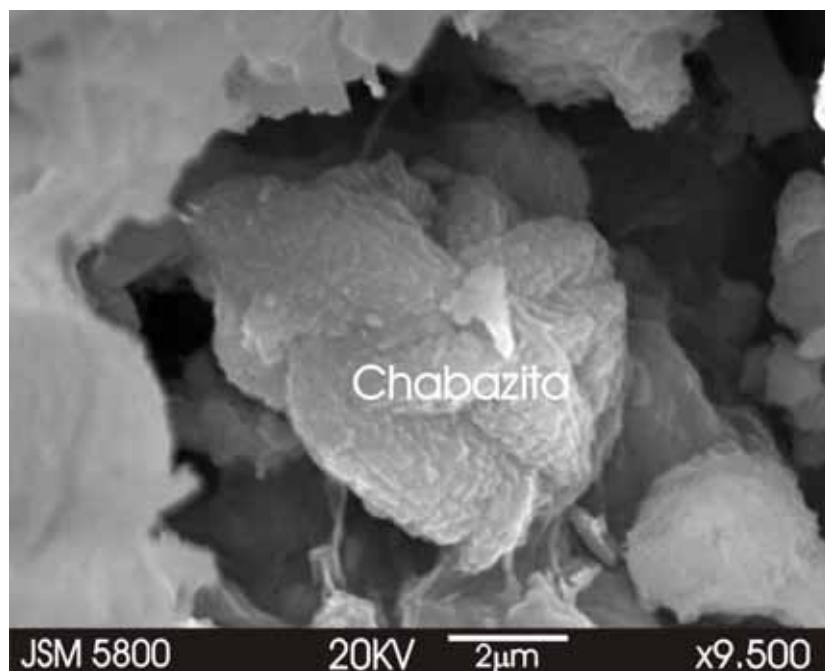


Figura 2 – Microfotografia em MEV de chabazita de cinzas de carvão tratadas hidrotermicamente com KOH.

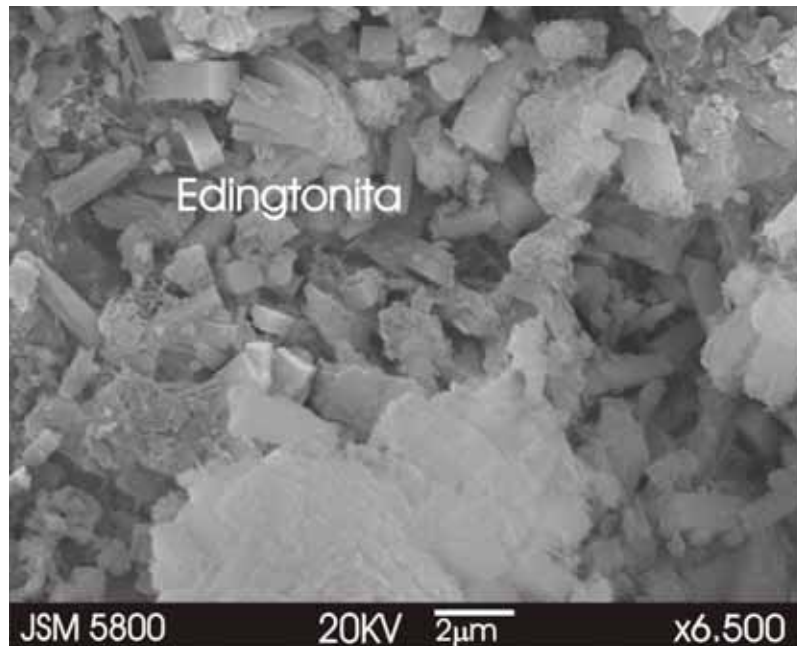


Figura 3 – Microfotografia em MEV de edingtonita de cinzas de carvão tratadas hidrotermicamente com KOH.

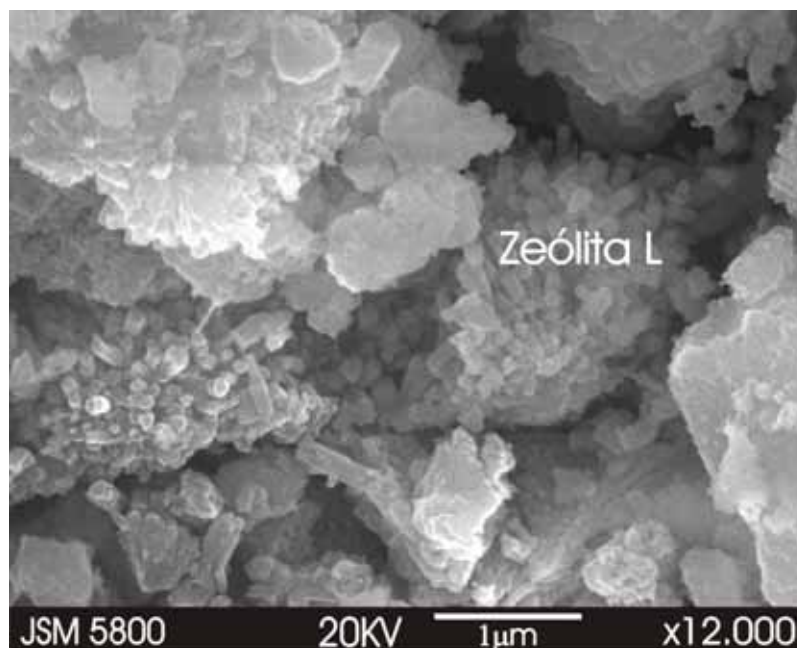


Figura 4 – Microfotografia em MEV de LTL (zeólita L) de cinzas de carvão tratadas hidrotermicamente com KOH.

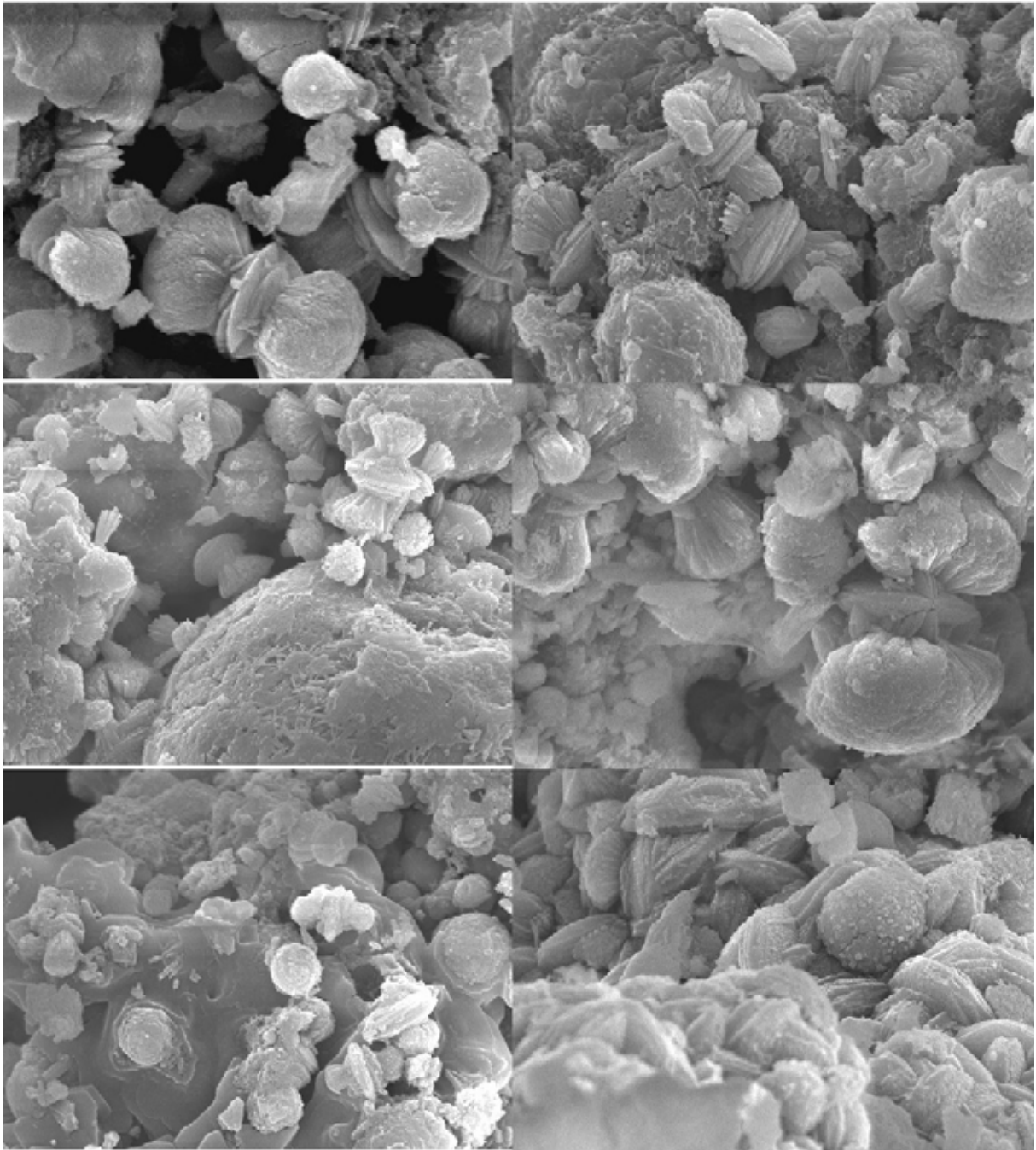


Figura 5 – Microfotografia em MEV de produtos de alteração hidrotérmica em KOH de cinzas de carvão Candiota contendo MER e CHA.

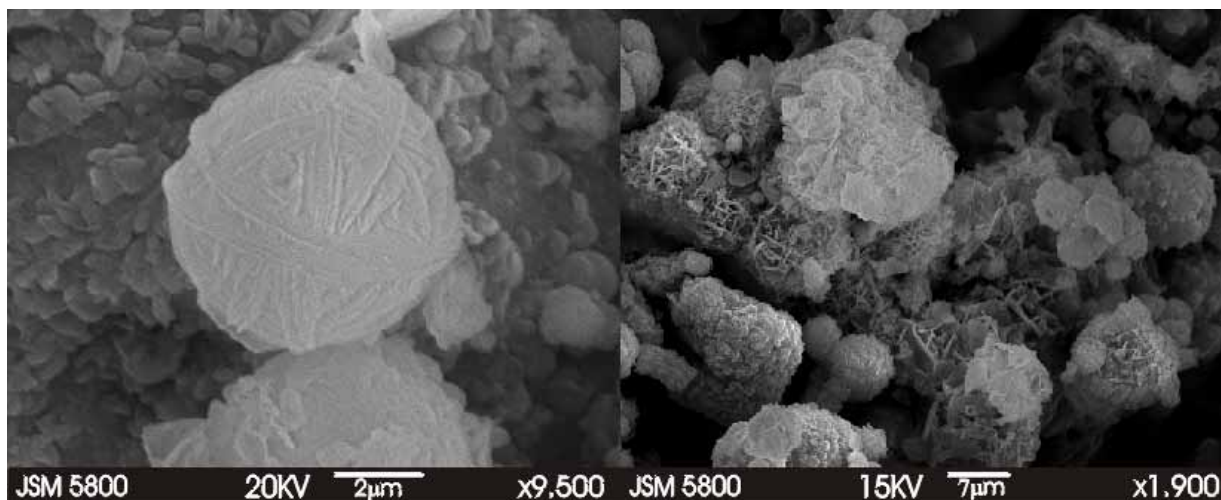


Figura 6 – Microfotografia em MEV de produtos de alteração hidrotérmica de cinzas de carvão Candiota, em KOH 2 mol dm^{-3} , s/CZ= 8 ml g^{-1} , 100°C , 3 dias de reação, e cuja análise por XRD não revelou a presença de zeólitas.

Zeólitas de cinzas volantes de combustão de carvão com dessulfuração interna via dolomito.

FERRET, L. S.

Keywords: fly ash zeolite, RXD analysis, SEM-EDS analysis.

Resumo

Foram realizados testes de zeolitização de cinzas volantes de carvão provenientes de unidade industrial operando com e sem dessulfuração interna via dolomito calcítico, com NaOH 3,5 mol dm⁻³, por 2, 3 e 4 dias e KOH 5 mol dm⁻³ por 3 dias. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura de 100°C e com relação solução/cinzas de 8 ml g⁻¹. Quando NaOH foi utilizado como agente mineralizador, foram geradas de 2 a 4 formas zeolíticas por amostra tratada: SOD, GIS, FAU e CHA. Já com KOH, foi gerada uma única forma zeolítica por amostra tratada: EDI. Análises por RXF, RXD e SEM/EDS permitiram estabelecer a influência do processo de dessulfuração interna sobre o comportamento das cinzas no processo de zeolitização.

Introdução

As cinzas volantes da Unidade Industrial da empresa energética Tractbel – Termelétrica Charqueadas, RS, Brasil, são na sua totalidade utilizadas por indústria cimenteira na fabricação de Cimento Portland.

Em 2002 foi realizado um trabalho de pesquisa de processo de dessulfuração interna à combustão, com o objetivo de adequar a Termelétrica Charqueadas aos padrões de emissão de SO_x da legislação brasileira. Já no início do trabalho ficou evidenciado que, caso este processo de dessulfuração fosse adotado e usado como dessulfurante um dolomito, não seria mais possível o uso das cinzas geradas por esta unidade industrial na produção de cimento Portland, devido a fato das cinzas volantes terem neste caso um teor de MgO acima do permissível para este uso.

Na busca por alternativas de uso para estas cinzas sulfatadas, vislumbrou-se a

possibilidade da alteração hidrotérmica destas cinzas volantes, e conseqüente formação de zeólitas. Zeolitização de cinzas volantes por tratamento hidrotérmico é um processo bastante estudado, porém usando cinzas sulfatadas, e portanto com maior conteúdo de Ca, Mg e S, ainda não o é.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi o de investigar o comportamento de cinzas volantes sulfatadas frente ao processo de zeolitização, principalmente por comparação com cinzas volantes produzidas de mesmo carvão precursor, em processo de combustão idêntico, e sem adição de dolomito calcítico.

Experimental

Cinzas volantes de combustão de carvão Copelmi, com e sem adição de dolomito calcítico Mônico, provenientes da Unidade Industrial Termelétrica Charqueadas, RS, BR, foram usadas como matérias-primas em testes de zeolitização. Soluções de NaOH e KOH (grau analítico) foram usados em concentrações de 3,5 e 5 mol dm⁻³, respectivamente, e sempre em relação *solução/cinzas* de 8 ml g⁻¹. Foram utilizados reatores com tampa rosqueada de polipropileno resistentes a temperatura, que neste caso foi de 100°C. A capacidade dos reatores era tal que após a colocação da solução e das cinzas restava um volume vazio de 25 a 30 %. O tempo de reação foi fixado em 3 dias para a base KOH, enquanto que variou de 2, 3 ou 4 dias para o NaOH. Após este tempo o produto sólido era separado da solução básica por centrifugação e lavados com alíquotas de 40 ml de água milli-Q (resistividade de 18 Ω cm⁻¹) por quantas vezes fosse necessário para que o pH do produto ficasse em torno de 10-11. O valor do pH do produto foi medido diretamente com o auxílio de pHmeter Mettler Toledo model MA 235.

A composição química das cinzas cruas ou tratadas (raw or treated ashes) foi determinada por espectrômetro de fluorescência de raios-X (RXF) pela norma ASTM D 2795, em pastilha fundida a 1000°C com Li₂B₄O₇ em relação *amostra/fundente* de 1:5. O equipamento foi padronizado com materiais de referência do NIST: SRM 2689, 2690 e 2691. Para a determinação dos K e Na altos das cinzas tratadas foi usada metodologia de diluição 1:9 (*cinza tratada /padrão NIST*), sendo que o padrão tomado foi o SRM para cinzas tratadas com NaOH e o SRM 2691 para o caso das amostras tratadas com KOH.

A análise mineralógica das cinzas foi realizada em difratômetro Rigaku Dengi model D-Max 2000, com radiação Cu K_α, gerada a 30kV e 15mA. As amostras foram preparadas por moagem com álcool em gral de Ágata e colocadas em porta amostra

de vidro. Em todos os casos a varredura angular foi de 2 a 80° com velocidade de 2°/min. Com o auxílio do programa de computador *Jade Plus 5* da MDI e banco de dados de padrões de difração *JCPDS-ICCD* foram realizadas as identificações das fases cristalinas, bem como a determinação da *crystalinidade %*.

A observação das amostras de cinzas tratadas, ao microscópio eletrônico de varredura (SEM), permitiu a verificação da morfologia das amostras, ou seja: a quantidade, o hábito e o tamanho dos cristais, principalmente das zeólitas geradas. Quando foi incorporado espectrômetro de energia dispersiva (EDS) ao SEM, tornou-se possível a determinação da relação molar Si/Al de cristais especialmente escolhidos nas amostras. As amostras foram coladas diretamente com esmalte ou fita adesiva dupla face em suporte metálico e após foi feita pulverização de fina camada de Au sobre elas para torná-las condutoras. As condições de operação do microscópio model Jeol 5800 foram: aumentos em torno de 6.500x, 15kV só para observação e microfotografias e 20kV para análise por EDS.

Resultados e Discussão

Três cinzas foram utilizadas nos testes de zeolitização: uma de combustão pulverizada - cinza **CC**, e duas de combustão/dessulfuração pulverizada, com relação Ca/S de 2,2 e 2,3 – cinzas **DCC** e **DDCC** respectivamente. Como pode ser visto na **tabela 1**, que apresenta a análise de composição química das três cinzas, as cinzas DCC e DDCC diferem pouco em termos de CaO e mais em SO₃, isto devido ao ponto de alimentação do dolomito calcítico na fornalha. Alimentação concomitante ao carvão, no caso da cinza DCC e acima da câmara de combustão no caso da cinza DDCC. Por ocasião da coleta das amostras das três cinzas o combustor estava operando em temperaturas em torno de 1100°C. A análise por RXD destas cinzas revelou como esperado para as três cinzas como forma cristalina principal o quartzo (Q). Por serem cinzas obtidas a temperatura não tão elevadas apresentam picos característicos de mullita (Mu) pouco intensos, indicando baixa cristalinidade ou baixas concentrações desta forma cristalina. Todas as cinzas apresentaram ainda CaSO₄ (Anhy), sendo que a cinza CC foi a que apresentou picos menores desta fase cristalina. As cinzas de combustão com dessulfuração interna apresentaram ainda hematita (He) e outras formas calcíticas, quais sejam: CaCO₃ e CaO na cinza DCC e CaCO₃, CaO e α CaSO₃ na cinza DDCC. A cinza CC apresentou uma cristalinidade de 42% enquanto que nas cinzas DCC e DDCC a cristalinidade ficou em torno de 37%.

Na **tabela 2** pode ser visto que as fases cristalinas observadas nos difratogramas das cinzas tratadas foram, além do Q, Mu e Anhy existentes nas cinzas, as formas zeolíticas de topologia EDI (zeólita F, PDF 38.0216), no tratamento com KOH, e as de topologia SOD (sodalita, PDF 42.0216), GIS (zeólita Na-P, PDF 44.0052), FAU (zeólita X, PDF 38.0237) e CHA (chabazita, PDF 12.0192) para o caso do tratamento com NaOH.

Um fato interessante ocorrido aqui foi a diminuição de intensidade e até o desaparecimento de picos característicos da mulita nas amostras tratadas, o que indicaria possivelmente a dissolução deste material em temperaturas abaixo do esperado, já que isto ocorre normalmente acima de 100°C. Deve ser levado em conta que a Mu deste trabalho foi formada em temperatura significativamente menor do que a formada na maioria dos combustores de leite pulverizado, ou seja, 1100°C ao invés de 1400°C.

Para o tratamento em meio NaOH foi observado o que segue:

- a) as três cinzas geraram as zeólitas SOD, GIS, FAU e a exceção da cinza DCC, a zeólita CHA;
- b) a zeólita SOD não foi afetada pela adição de dolomito calcítico, enquanto que as outras zeólitas foram sendo suprimidas na seguinte ordem: CHA>FAU>GIS, sendo que como dito anteriormente, para a cinza DCC não houve a formação de CHA.

No microscópio eletrônico de varredura foi possível visualizar melhor o que ocorreu com 3 dias de reação a 100°C para o tratamento com NaOH 3,5 mol dm⁻³ (**figura 1**):

- a) houve um aumento significativo de cristais (indicando uma maior conversão em zeólitas) na seguinte ordem: CC<DDCC<DCC;
- b) na cinza DCC tratada não foram observados cristais típicos de CHA, o que concorda com a análise por RXD;
- c) as cinzas DCC e DDCC tratadas apresentaram poucas formações de GIS e FAU;
- d) quanto a SOD, foi observado um aumento de formações na seguinte ordem: CC<DCC=DDCC.

Para a condição experimental KOH 5 mol dm⁻³, 3dias de reação, 100°C e solução/cinzas de 8 ml g⁻¹, houve nos três casos estudados (cinzas CC, DCC e DDCC) a geração de uma única zeólita, qual seja: EDI. Com a adição de dolomito

calcítico foi observado pela análise de difração de raios-X, o aumento de intensidade do pico mais intenso da EDI em relação ao pico mais intenso do quartzo. Já na análise de microscopia eletrônica de varredura (**figura 2**) foi possível observar o aumento da quantidade de cristais de EDI (no caso barras) nas amostras que tinham dolomito calcítico, porém, no caso das cinzas DCC e DDCC tratadas os cristais estavam soltos, enquanto que na cinza CC tratada os cristais estavam agrupados (intergrowth).

Em todas as amostras de cinzas tratadas analisadas por microscopia eletrônica de varredura, há uma homogeneidade muito grande na apresentação dos diferentes cristais por toda a amostra, ou seja, visualmente as amostras se apresentam homogêneas. Só não apresentam esta homogeneidade as amostras com poucas formações cristalinas (caso da cinza CC tratada com KOH).

Análise por fluorescência de raios-X realizadas nas amostras de cinzas tratadas à 100°C por 3 dias com KOH 5 mol dm⁻³ e 2 dias com NaOH mol dm⁻³, e em relação solução/cinzas de 8 ml g⁻¹ são encontradas na *tabela 3*, ficando ali evidente a incorporação ao produto de cátions de compensação e de H₂O, bem como da diminuição da relação Si/Al, ou seja, da conversão dos aluminossilicatos presentes nas cinzas em zeólitas.

Conclusão

A análise de RXD sozinha não foi suficiente para a determinação da influência do maior conteúdo de Ca, Mg e S das cinzas de combustão com dessulfuração interna no processo de zeolitização. Foi necessário análise por SEM para se ter maior certeza.

Assim, o processo de dessulfuração interna à combustão pulverizada de carvão Copelmi via adição de dolomito calcítico Mônego, foi benéfica para a produção de zeólita potássica de topologia EDI (zeólita F), bem como para a zeólita sódica de topologia SOD (sodalita) obtidas a partir das cinzas volantes da Unidade Termelétrica Charqueadas, por tratamento hidrotérmico. O mesmo não ocorreu para as formas zeolíticas sódicas: zeólita X, zeólita Na-P e chabazita, que tiveram suas formações diminuídas e até extintas.

Um fato a destacar é que como os testes aqui apresentados fazem parte de um trabalho maior, e a escolha das condições experimentais poderem não ser as mais adequadas ao estudo deste trabalho. Assim, seria interessante que fossem testadas condições que forneçam uma única forma zeolítica para melhor serem observados

os efeitos no processo de zeolitização, de cinzas sulfatadas, do Ca, Mg e S nelas presentes. Contudo para o caso de as zeólitas de interesse serem as zeólitas F e sodalita, as cinzas volantes provenientes de combustores com dessulfuração interna por adição de calcário seriam muitíssimo interessantes como matéria-prima.

Cabe salientar, que a zeólita F pode ser utilizada na captura de metais de efluentes industriais e a sodalita é um absorvente seletivo para a remoção de baixas concentrações de HCl de correntes gasosas.

Tabela 1 – Composição química de cinzas de carvão.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
CC	64,0	28,0	3,2	1,7	0,40	0,1	1,1	1,0	0,06	0,50	1,4
DCC	55,1	24,9	2,8	7,8	4,8	0,1	0,9	0,9	0,05	1,2	3,9
DDCC	54,0	24,0	3,0	7,9	5,0	0,1	1,0	1,0	0,05	1,8	3,5

P. F.: perda ao fogo a 1000°C

Tabela 2 – Tratamento hidrotérmico de cinzas de carvão a 100°C, 3 dias de reação e relação soluça/cinzas de 8 mL g⁻¹. Formas cristalinas revelada nos difratogramas.

Cinzas	NaOH, 2dias	NaOH, 3dias	NaOH, 4dias	KOH, 3dias
CC	Q, SOD, GIS, FAU, Mu	SOD, Q, GIS, CHA, FAU, Mu _t	SOD, GIS, Q, Mu _t , CHA _t	Q, EDI, Mu
DCC	Q, SOD, GIS, Mu, FAU _t	SOD, Q, GIS, FAU, Mu _t	SOD, GIS, Q, CHA _t , Mu _t	Q, EDI, Mu
DDCC	SOD, Q, GIS, Mu	SOD, Q, FAU, GIS _t , Mu _t , CHA _t	SOD, Q, CHA, Mu _t	Q, EDI, Mu

o subíndice t nos códigos de fases cristalinas foi utilizado quando a forma cristalina estava como *traços*.

Tabela 3 – Composição química de zeólitas de cinzas de carvão, obtidas por hidrotreatamento em meio alcalino a 100°C e relação solução/cinzas de 8 mL g⁻¹.

NaOH 3,5 mol dm ⁻³ e 2 dias de reação											
Cinza	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
CC	39,3	26,6	3,0	1,1	0,3	13,1	0,3	1,2	0,05	0,40	15,0
DCC	38,0	19,9	2,0	5,42	3,14	13,0	0,2	0,88	0,05	0,86	16,5
DDCC	37,2	20,2	2,0	6,89	4,08	12,2	0,2	0,90	0,05	1,25	15,2

P. F.: perda ao fogo a 1000°C

KOH 5 mol dm ⁻³ e 3 dias de reação											
Cinza	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
CC	40,8	25,5	3,2	1,0	0,2	0,2	10,9	1,3	0,05	0,4	15,1
DCC	39,4	21,2	2,3	5,2	3,0	0,1	12,9	0,9	0,05	0,9	15,8
DDCC	38,4	22,3	2,4	6,8	4,0	0,1	11,8	0,8	0,05	1,3	15,6

P. F.: perda ao fogo a 1000°C

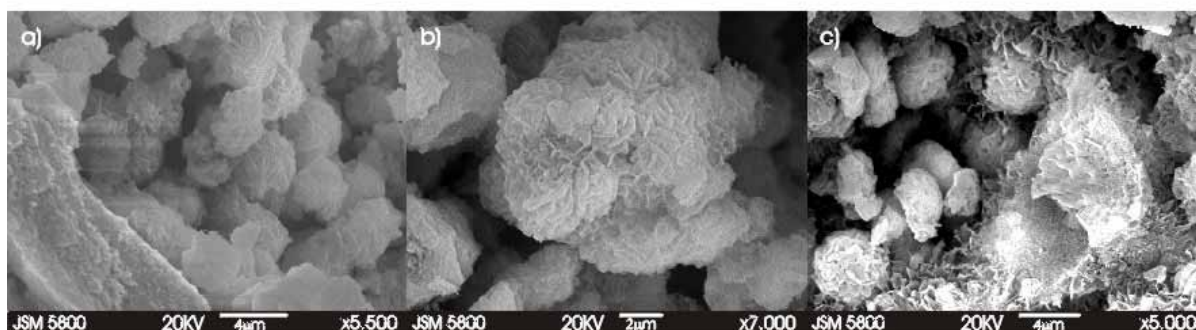


Figura 1 – Microfotografia em MEV de cinzas de carvão tratadas hidrotermicamente a 100°C por 3 dias com NaOH 3,5 mol dm⁻³ em relação solução/cinzas de 8 ml g⁻¹: a) cinza CC; b) cinza DCC e c) cinza DDCC.

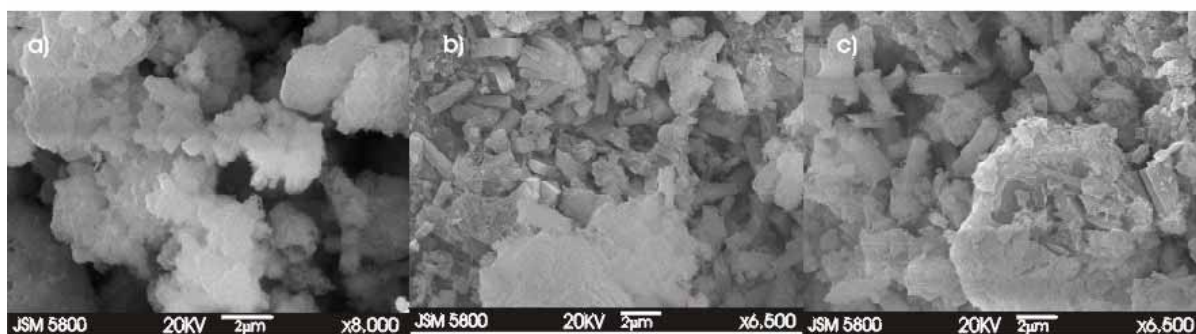


Figura 2 – Microfotografia em MEV de cinzas de carvão tratadas hidrotermicamente a 100°C por 3 dias com KOH 5 mol dm⁻³ em relação solução/cinzas de 8 ml g⁻¹: a) cinza CC; b) cinza DCC e c) cinza DDCC.