



“AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE PELETIZAÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO DE CINZAS DE CARVÃO”

BERTOLINI, T. C. R.^{a*}, GHILHEN, S. N.^a, FUNGARO D. A.^a

a. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000

** thacolachite@yahoo.com.br*

INTRODUÇÃO

- Crescimento da demanda de **energia** no mundo todo - em parte devido ao crescimento da população, mas também pelos avanços tecnológicos;
- A busca pela **energia limpa** é necessária para o desenvolvimento socioeconômico;
- Atualmente, os **combustíveis fósseis** são a principal fonte de geração de energia no mundo todo;
- Usinas **termelétricas a carvão mineral** 41% da produção global de eletricidade em 2013 (International Energy Agency); previsão de 44% em 2030.

SUBPRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL

CINZAS DE CARVÃO

(cerca de 4 milhões de toneladas/ano - Brasil)



- Acumulação irregular e disposição inadequada – prejudicam o meio ambiente e a saúde humana devido às substâncias tóxicas presentes;
- Cinzas leves - setor de construção (cerca de 30%);
- Crescentes exigências ambientais induziram a busca por soluções mais eficazes, de baixo custo e ecologicamente seguras.

RECICLAGEM – MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO DE BAIXO CUSTO

CINZAS DE CARVÃO – altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 .

CONVERSÃO EM **ZEÓLITA**.

- Aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K, Mg e Ca) estruturados em redes cristalinas tridimensionais (tetraedros do tipo TO_4 ; T= Si, Al);
- Estrutura constituída por poros, canais e cavidades; alta capacidade de troca catiônica

ZEÓLITAS

- O método mais comum é a conversão clássica alcalina com hidróxido de sódio;
- As zeólitas sintetizadas por métodos convencionais são em forma de pó - problemas operacionais tornando inadequadas para uso em coluna de leito fixo;
- Uma das possibilidades de potencializar a utilização das zeólitas é a transformação em peletes.



Fonte: imagens google

PELETIZAÇÃO

- É uma operação de moldagem, na qual partículas finamente divididas são aglomeradas em uma forma compacta chamada grânulo ou pelete;
- Os métodos para transformar os pós em corpos sólidos incluem a adição de aglutinantes que geralmente consistem em materiais argilosos.

OBJETIVO

O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de zeólita de cinzas de carvão peletizada com alta capacidade de troca catiônica e resistência física.

MATERIAIS E MÉTODOS

ÁREA DE AMOSTRAGEM

- As cinzas leves de carvão foram coletadas do silo de cinzas da unidade C da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina.
- Foram utilizadas como matéria prima para a síntese de zeólita.



Fonte: <http://minutologado.com.br/mapas/mapa-de-santa-catarina/#>



Fonte: Denise Alves Fungaro



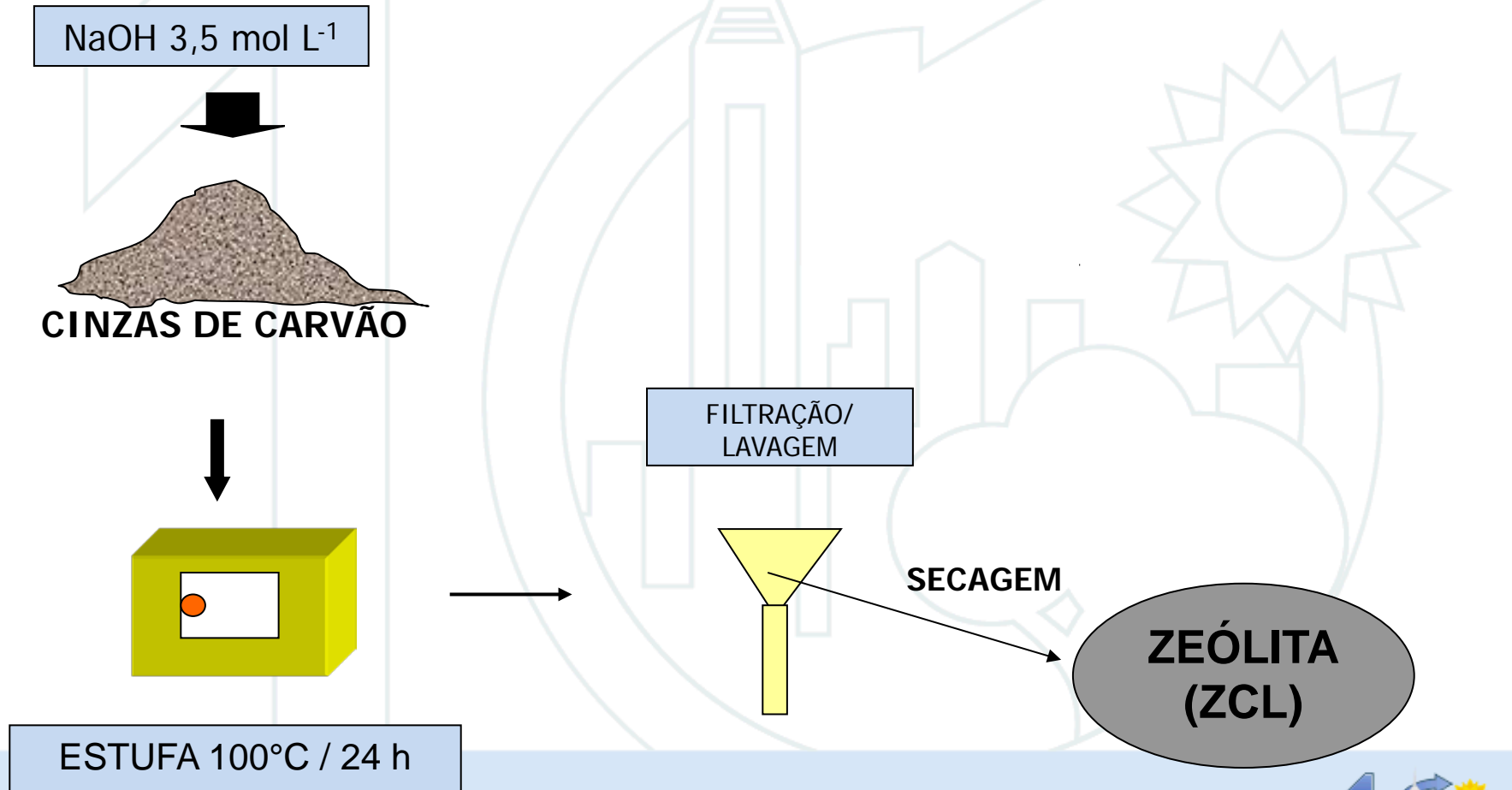
Fonte: Denise Alves Fungaro
Years 2007 - 2017

MATERIAIS

Para a formação e composição dos **peletes** foram utilizados os **aglutinantes**:

- dextrin
- hidróxido de cálcio
- bentonita
- caulinita

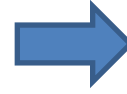
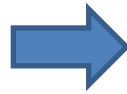
SÍNTESE DE ZEÓLITA PELO MÉTODO CONVENCIONAL



CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES DE CARVÃO E DO PRODUTO DE SÍNTESE NA FORMA DE PÓ

- Capacidade de troca catiônica (CTC)
- Composição química (FR-X)
- Composição mineralógica (DR-X)

PELETIZAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO



**HOMOGENEIZAÇÃO DA MISTURA
(ZEÓLITA EM PÓ + AGLUTINANTE EM PÓ)
e ÁGUA**

**MOLDAGEM
(“melon baller”)**

**PELETE
(esférico)**

- O material foi seco a temperatura ambiente e/ou em estufa e calcinado em mufla a 500 °C por 2h.
- As amostras de peletes obtidas foram caracterizadas por meio da resistência física (teste de queda) e CTC.

COMPOSIÇÃO DE AGLUTINANTE DOS MÉTODOS DE PELETIZAÇÃO

| IDENTIFICAÇÃO DO MÉTODO | TIPO DE AGLUTINANTE | CONTEÚDO DE AGLUTINANTE (% em massa) |
|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Dextrin | 10 |
| 2 | Hidróxido de cálcio | 10 |
| 3 | Caulinita | 10 |
| 4 | Bentonita | 10 |
| 5 | Bentonita Hidróxido de Cálcio | 5 5 |
| 6 | Dextrin Hidróxido de cálcio | 5 5 |
| 7 | Bentonita Caulinita | 5 5 |
| 8 | Bentonita Caulinita | 2 8 |

- O conteúdo de zeólita foi fixado em 90% em massa, em todos os métodos, visando o uso da maior quantidade possível de cinzas de carvão que servem de matéria prima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

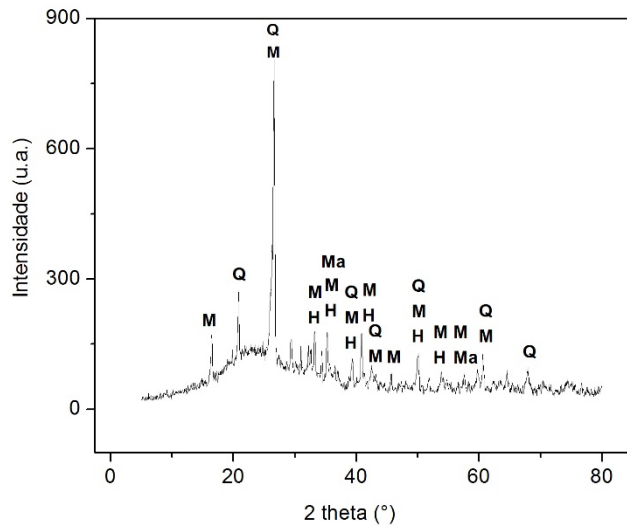
CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS LEVES DE CARVÃO E DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS NA FORMA DE PÓ

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em massa)

| COMPONENTES | CLC | ZCL |
|--|-------|-------|
| → SiO ₂ | 52,6 | 34,7 |
| → Al ₂ O ₃ | 23,5 | 23,3 |
| → CaO | 7,55 | 10,1 |
| → Fe ₂ O ₃ | 5,44 | 7,80 |
| K ₂ O | 2,84 | 0,510 |
| MgO | 1,31 | 1,00 |
| SO ₃ | 1,12 | 0,557 |
| TiO ₂ | 1,08 | 1,76 |
| → Na ₂ O | 0,483 | 7,56 |
| P ₂ O ₅ | 0,120 | 0,052 |
| MnO | 0,036 | 0,052 |
| ZnO | 0,033 | 0,056 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 2,24 | 1,49 |

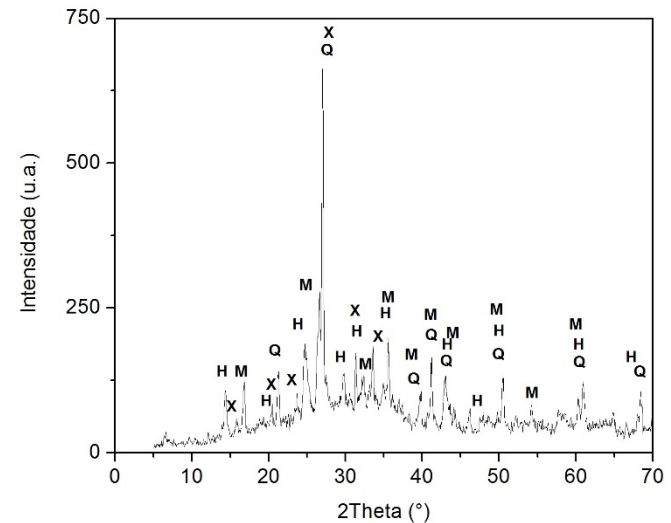
COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

CINZAS LEVES DE CARVÃO (CLC)



Quartzo (Q), mulita (M),
Hematita (H) e magnetita (Ma)

ZEÓLITA DE CINZAS LEVES (ZCL)



zeólita hidroxisodalita (H)
e zeólita NaX (X)

CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DOS MATERIAIS EM PÓ

| AMOSTRA | CTC (meq g ⁻¹) |
|---------|----------------------------|
| CLC | 0,083 |
| ZCL | 1,84 |

O valor da CTC da zeólita sintetizada neste estudo foi aproximadamente 20 vezes maior do que o valor encontrado para as cinzas leves, evidenciando a importância da conversão em zeólita, já que o material é adsorvente.

PELETES DE MATERIAL ZEOLÍTICO

| IDENTIFICAÇÃO DO MÉTODO | TIPO DE AGLUTINANTE | CONTEÚDO DE AGLUTINANTE (% em massa) | IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA |
|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 1 | Dextrin | 10 | ZCLP1 |
| 2 | Hidróxido de cálcio | 10 | ZCLP2 |
| 3 | Caulinita | 10 | ZCLP3 |
| 4 | Bentonita | 10 | ZCLP4 |
| 5 | Bentonita Hidróxido de Cálcio | 5 5 | ZCLP5 |
| 6 | Dextrin Hidróxido de cálcio | 5 5 | ZCLP6 |
| 7 | Bentonita Caulinita | 5 5 | ZCLP7 |
| 8 | Bentonita Caulinita | 2 8 | ZCLP8 |

- O tamanho dos peletes obtidos variou entre 4 mm e 7 mm.

PELETES DE MATERIAL ZEOLÍTICO



ZCLP1



ZCLP2



ZCLP3



ZCLP4



ZCLP5



ZCLP6



ZCLP7



ZCLP8

TESTE DE QUEDA

| NOME DA AMOSTRA | NÚMERO DE QUEDAS | |
|-----------------|------------------|-----------|
| | NÃO CALCINADO | CALCINADO |
| ZCLP1 | 1 | 1 |
| ZCLP2 | 1 | 2 |
| ZCLP3 | 1 | 4 |
| ZCLP4 | 1 | 71 |
| ZCLP5 | 1 | 1 |
| ZCLP6 | 1 | 1 |
| ZCLP7 | 1 | 70 |
| ZCLP8 | 1 | 9 |

- RESULTADOS NÃO SATISFATÓRIOS ANTES DA CALCINAÇÃO
- MELHORES RESULTADOS APÓS A CALCINAÇÃO – ZCLP4, ZCLP7 E ZCLP8

“rank” para a avaliação do melhor método de peletização

Valores de **notas arbitrários** variando de 0 a 5 para as diferentes características dos peletes

- métodos 1, 5 e 6 desconsiderados
- as amostras ZCLP3 e ZCLP4 não resistiram ao ensaio de CTC com duas etapas de 24 h
- as amostras obtidas pelos métodos 2, 7 e 8 apresentaram valores de CTC semelhantes; resistência física diferente

| MÉTODO | TRABALHABILIDADE | RESISTÊNCIA FÍSICA | ESTABILIDADE EM ÁGUA | CTC (meq g ⁻¹) (30 min agitação) | CTC (meq g ⁻¹) (24 h agitação) |
|--------|------------------|--------------------|----------------------|--|--|
| → 1 | 1 | 0 | 0 | ----- | ----- |
| 2 | 4 | 2 | 4 | 0,95 | → 1,86 |
| 3 | 3 | 2 | 2 | → 0,50 | ----- |
| 4 | 4 | 5 | 1 | → 0,44 | ----- |
| → 5 | 4 | 0 | 0 | ----- | ----- |
| → 6 | 2 | 0 | 0 | ----- | ----- |
| 7 | 4 | 5 | 5 | 0,62 | → 1,75 |
| 8 | 4 | 2 | 5 | 0,87 | → 1,82 |

Método 7 “CAULINITA E BENTONITA I” - melhor resultado da avaliação

CONCLUSÕES

- ✓ O método no qual as argilas caulinita e bentonita foram usadas como agente aglutinante, na proporção de 5% em massa cada, foi considerado o melhor método de peletização de material zeolítico;
- ✓ O produto obtido apresentou boa trabalhabilidade, alta capacidade de troca catiônica ($1,75 \text{ meq g}^{-1}$), alta resistência física e estabilidade em água.
- ✓ A amostra produzida pelo método 7 foi selecionada para ser utilizada futuramente como material adsorvente em processos de tratamento de efluente em coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, Y.M.Z.; MOHAMED, F.M. Variation in physic-chemical properties of iron oxide pellets using bentonite with calcium hydroxide as binder. *La Metallurgia Italiana*, vol. 11-12, p. 31-37, 2005.

ALAICA, A.L. *On-site total phosphorus removal from wastewater*. [Dissertação]. Toronto, Ontario, Canada : Ryerson University, 2012.

BUKHARI, S.S., BEHIN, J., KAZEMIAN, H., ROHANI, S., 2015. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, v. 140, p. 250-266.

DELKASH, M., BAKHSHAYESH, B.E, KAZEMIAN, H. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 214, p. 224-241, 2015.

GARCIA-MARTINEZ, J., CAZORLA-AMOROS, D., LINARES-SOLANO, A. Selective synthesis of zeolite briquettes from conformed ashes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 287-291, 2002.

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

JAYARANJAN, M.L.D., HULLEBUSCH, E.D.V., ANNACHHATRE, A.P. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, v. 13(4), p. 467- 486, 2014.

JUAN, R., HERNANDEZ, S., ANDRES, J.M., RUIZ, C. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*, v. 86, p. 1811-1821, 2007.

- LEE, K.; JO, Y. synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂, *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, v. 12, p.212-219, 2010.
- LEE, K.K. *The use of low cost zeolites for the removal of selected contaminants and combination with biological process for wastewater treatment*. Masters thesis, University Teknologi Malaysia, Faculty of Science, 2008.
- NOOR-UL-AMIN. A multi-directional utilization of different ashes. *RSC Adv.*, v. 4(107), p. 62769-62788, 2014.
- PATHAK, C.Y.; ROY, D.; DAS, S. Utilization of fly ash byproduct in synthetic zeolites. *World J. Civil Eng. and Constr. Technol.*, v. 1(1), p. 2-11, 2014.
- SHAILA, K., NISHA, D., PRALHAD, P., DEEPA, P., 2015. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature. *Int. Res. J. Environ. Sci.*, v. 4 (3), p. 93-99, 2015.
- WIDIASTUTI, N.; MARTAK, F.; FANSURI, H.; RATNASARI, M. [Adsorption of Cu \(II\) Ion on Zeolite A Synthesized from Coal Bottom Ash in Fixed Bed Column System](#) - Conference: 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 2012.
- YAO, Z.T.; JI, X.S.; SARKER, P.K.; TANG, J.H.; GE, L.Q.; XIA, M.S.; XI, Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci. Rev.*, v. 141, p. 105-121, 2015.

AGRADECIMENTOS

- Dra. Denise Alves Fungaro
- IPEN
- CNPq
- TRACTEBEL ENERGIA (Usina Jorge Lacerda)