INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Síntese de material de valor agregado a partir de coproduto da combustão
de carvão: caracterização e aplicação na remediação de efluente aquoso**

Lucas Caetano Grosche

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Síntese de material de valor agregado a partir de coproduto da combustão de carvão: caracterização e aplicação na remediação de efluente aquoso

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LUCAS CAETANO GROSCHÉ

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro
#
#

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

CAETANO GROSCHÉ, L. ***Síntese de material de valor agregado a partir de coproduto da combustão de carvão***: caracterização e aplicação na remediação de efluente aquoso. 2019. 95 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Caetano Grosche, Lucas

Síntese de material de valor agregado a partir de coproduto da combustão de carvão: caracterização e aplicação na remediação de efluente aquoso / Lucas Caetano Grosche; orientadora Denise Alves Fungaro. -- São Paulo, 2019. 95 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Produtos de dessulfuração de gases de combustão. 2. cinza de carvão. 3. tratamento hidrotérmico alcalino. 4. Adsorção. 5. Césio. I. Alves Fungaro, Denise , orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Denise Fungaro, pela oportunidade, orientação, apoio, e por toda confiança depositada em mim.

Aos professores do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pelo conhecimento transmitido, em especial: Dra. Nilce Ortiz, Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva, Dra Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini.

Aos técnicos do CQMA pelo suporte nas análises que foram muito importantes para a concretização desse trabalho em especial ao: Dr. Marcos Oliveira Damasceno

Aos colegas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela colaboração acadêmica e amizade, em particular ao: Caio Miranda, Juliana Izidoro, Tatiane Seixas, Joyce Marques Davi Castanho, Camila Tanzillo, Thamiris Stellato, Ramiro Bibiano, Suzi Rovani, Mainara Faustino e o Felipe Campello.

Aos meus pais pelo amor incondicional e constante apoio; À minha namorada Esmar Faben Souza pelo amor, carinho, apoio e paciência.

Um especial agradecimento para o meu amigo José Eduardo Alves Graciano pelo companheirismo, amizade e palavras de incentivo.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

O GUIA DIZ QUE HÁ TODA UMA ARTE PARA VOAR!

OU MELHOR, UM JEITNHO! O JEITINHO CONSISTE EM APRENDER COMO SE
JOGAR NO CHÃO E ERRAR!

DOUGLAS ADAMS

RESUMO

Grosche, Lucas C. **Síntese de material de valor agregado a partir de coproduto da combustão de carvão: caracterização e aplicação na remediação de efluente aquoso.** 2019. 95p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

O presente projeto se insere na sugestão encontrada no “Roadmap tecnológico para a produção e uso limpo do carvão mineral nacional: 2012 a 2035” quanto às ações necessárias para que seja estabelecido um ambiente favorável ao maior uso do carvão mineral no Brasil. Isso se dá no que tange ao desenvolvimento de tecnologia considerada prioritária para o setor da geração termelétrica, a saber: aproveitamento de coprodutos da combustão de carvão (PCC).

Neste contexto, o projeto envolveu o desenvolvimento de processos capazes de sintetizar material de valor agregado a partir de PCC, como fonte alternativa de silício e alumínio. O material escolhido, proveniente da queima do carvão foi o resíduo de dessulfurização de gases de exaustão, e os nanomateriais sintetizados são considerados produtos de alto valor agregado por possibilitar inúmeras aplicações.

O presente trabalho foi dividido em duas etapas; a primeira etapa tratou da síntese e caracterização dos nanomateriais obtidos a partir de diferentes condições da reação de ativação alcalina buscando aperfeiçoar o processo de síntese. Os resíduos de dessulfurização foram coletados de três localidades diferentes, que no início do projeto representavam todas as localidades onde a tecnologia de dessulfurização já estava sendo aplicada na geração de energia elétrica a partir do carvão.

Quanto a caracterização dos resíduos, embora existam diferenças envolvidas nos processos que originam as amostras gerando muitas vezes materiais com formas cristalinas diferentes, foram encontrados em todas as amostras os elementos cálcio, alumínio e silício. As amostras das três localidades de amostragem foram submetidas ao processo de ativação hidrotérmica alcalina formando principalmente materiais zeolíticos (Sodalitas), tobermoritas e outros compostos do tipo hidrotalcitas.

A segunda etapa do trabalho foi direcionada ao uso dos materiais no tratamento de água contaminada com césio, com este objetivo o resíduo de dessulfurização que indicou maior presença de tobermoritas e hidrotalcitas foi selecionado para otimização do processo de síntese hidrotérmica por duas etapas incluindo fusão previa do resíduo. E o material com os melhores resultados de acordo com os materiais cristalinos obtidos foi testado quanto a sua capacidade de remoção de íons de césio em solução, assim como sua seletividade em

relação ao sódio presente em certos meios como, por exemplo, na água do mar, em soluções salinas sintéticas e também em uma amostra de água marinha.

A capacidade de adsorção do Cs^+ sobre o material adsorvente foi de $1949 \mu\text{mol g}^{-1}$, indicando que o adsorvente sintetizado pertence ao grupo de materiais com alta capacidade de adsorção de cézio quando comparado com outros materiais estudados na literatura, além de apresentar seletividade para o íon de cézio em relação à água do mar.

Por fim entende-se que o material tem grande potencial para aplicações em remediações em acidentes como o de Fukushima, onde cézio radioativo foi liberado na água do mar. Especialmente devido ao material como o resíduo de dessulfurização ser produzido em larga escala e não possuir aplicação na indústria sendo destinado a aterros onde pode se tornar passivo ambiental.

Palavras chaves: Produtos de dessulfuração de gases de combustão; cinza de carvão; tratamento hidrotérmico alcalino, adsorção, cézio

ABSTRACT

Grosche, Lucas C. **Synthesis of value-added material from coal combustion co-product: characterization and application in aqueous effluent remediation.** 2019. 95p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

The present work is part of the suggestion found in the “Technology Roadmap for the Clean Production and Use of National Coal: 2012 to 2035” regarding the actions required to establish a favourable environment for the greater use of coal in Brazil. This concerns the development of technology considered a priority for the thermoelectric generation sector, namely: Use of Coal Combustion Co-products (CCP).

In this context, the project involved the development of processes capable of synthesising value-added material from CCP as an alternative source of silicon and aluminium. The material chosen from the burning of coal was the waste gas desulphurization residue, and the synthesised nanomaterials are considered high value-added products because they allow numerous applications.

The present work was divided into two stages; The first stage dealt with the synthesis and characterisation of nanomaterials obtained from different conditions of the alkaline activation reaction aiming to improve the synthesis process. Desulphurization residues were collected from three different locations, which at the beginning of the project represented all locations where desulphurization technology was already being applied to coal-fired power generation.

Regarding the characterisation of the residues, although there are differences involved in the processes that originate the samples, often generating materials with different crystalline forms, the elements calcium, aluminium and silicon were found in all samples. Samples from the three sampling sites were subjected to the alkaline hydrothermal activation process forming mainly zeolite (Sodalite), tobermorite and other hydrotalcite type materials.

The second stage of the work was directed to the use of materials in the treatment of cesium-contaminated water. For this purpose, the desulphurization residue that indicated a higher presence of tobermorites and hydrotalcites was selected for the optimisation of the hydrothermal synthesis process by two steps including previous fusion of the product residue. And the material with the best results according to the crystalline materials obtained was tested for its ability to remove cesium ions in solution, as well as its selectivity to sodium present in certain media, such as seawater, in synthetic saline solutions and also in a sample of marine water.

The adsorption capacity of Cs⁺ on the adsorbent material was 1949 $\mu\text{mol g}^{-1}$, indicating that the synthesised adsorbent belongs to the group of materials with high cesium adsorption capacity when compared to other materials studied in the literature, besides presenting cesium ion selectivity in relation to seawater and presented selectivity for the Cs ion over seawater.

In conclusion, we understand that the material has an interesting potential for accident remediation applications such as Fukushima, where radioactive cesium was released into seawater mainly as the material such as desulphurization residue is produced on a large scale and has no industrial application without landfill where an environmental liability can be traced.

Keywords: Flue gas desulfurization products; coal ash; alkaline hydrothermal treatment, adsorption, cesium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial, 2019.....	19
Figura 2. Usina Termelétrica de Porto Pecém, Pecém II.....	24
Figura 3. Usina Termelétrica de Itaqui	25
Figura 4. Usina Termelétrica Presidente Médice.....	26
Figura 5. Estrutura da zeólita do tetraédrico $[\text{SiO}_4]^{4-}$ com uma substituição Si / Al, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ produzindo uma carga negativa	30
Figura 6. Material após fusão à 750 °C: (A) amostras com NaOH; (B) amostras com $\text{Ca}(\text{OH})_2$	39
Figura 7. Amostras micronizadas e preparadas para tratamento hidrotérmico.....	40
Figura 8. Difratoograma de raios X do Resíduo FGD-I-1. A=quartzo, B=Portlandita, C=Óxido de cálcio e ferro, D=Óxido de sódio magnésio e titânio, E=Langbeinita.....	50
F=Hannebachite.	50
Figura 9. Difratoograma de raios X do Resíduo FGD-C-1. A= Quartzo; B= Calcita; C= Chabazita; D= Portlandita; E=Carbonato de Sódio; F= Brucita; G= Etringita; H= Hidróxido Óxido de Cálcio e Alumínio hidratado.	51
Figura 10. Difratoograma de raios X do Resíduo FGD-P-1. A=quartzo,B=Portlandita, C=Óxido de cálcio e ferro,D=Óxido de sódio magnésio e titânio, E=Langbeinita, F=Hannebachita ,	52
Figura 11. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FGD-I-01	53
Figura 12. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FGD-C-01	54
Figura 13. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FGD-P-01	54
Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-I-01	55
Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-P-01	56
Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-C-01	56
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-C-01 ampliada x15k	57
Figura 18. Difratoogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de Fusão a 750 °C na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	64
Figura 19. Difratoogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de Fusão a 750 °C na presença de NaOH	66
Figura 20. Difratoogramas de raios X dos produtos obtidos do processo de Fusão à 800 °C..	68
Figura 21. Difratoogramas de raios X dos produtos obtidos do processo de Fusão à 900 °C	

.....	69
Figura 22. Difratoformas de raios X dos produtos obtidos do processo de Fusão à 600 °C	70
.....	71
Figura 23. Difratoformas de raios-X do processo de Fusão à 600 °C com e sem adição de Ca	71
.....	73
Figura 24. Valores de potencial zeta dos produtos sintetizados por processo de duas etapas a partir do FGD de Candiota.....	73
Figura 25. Isotherma de adsorção do Cs ⁺ sobre FGD-C-01-F1h-Ca (T = 25 °C; t agitação = 24 h)	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Os dez principais produtores de carvão	20
Tabela 2. Matriz elétrica Brasileira por fonte de combustível no Brasil	22
Tabela 3. Lista das amostras de FGD	36
Tabela 4. Planejamento fatorial 2 ⁿ com três níveis.....	37
Tabela 5. Parâmetros de reação para ensaios com fusão a 750°C	38
Tabela 6. Tempo de estufa do tratamento hidrotérmico alcalino, volume de água de lavagem e massa dos materiais sintetizados.....	40
Tabela 7. Parâmetros dos ensaios com fusão a 800 °C e 900 °C	41
Tabela 8. Parâmetros para os ensaios - fusão 600 °C	41
Tabela 9. Composição Química dos resíduos de desulfurização das Usinas de Candiota, Pecém e Itaquí.....	48
Tabela 10. Composição Mineralógica do Resíduo FGD-I-01	50
Tabela 11. Composição Mineralógica do Resíduo FGD-C-01	51
Tabela 12. Composição Mineralógica do Resíduo FGD-P-01	52
Tabela 13. Distribuição de tamanho de partícula por tipo de resíduo	55
.....	56
Tabela 14. Propriedades físico-químicas dos resíduos FGD	57
Tabela 15. Concentração dos íons no extrato dos testes de lixiviação de amostras FGD ..	58
Tabela 16. Concentração dos íons no extrato dos testes de solubilização de amostras FGD	59
Tabela 17. Composição mineralógica de materiais obtidos a partir de FGD-I-01	60
Tabela 18. Composição mineralógica de materiais obtidos a partir de FGD-P-01	61
Tabela 19. Composição mineralógica de materiais obtidos a partir de FGD-C-01	62
Tabela 20. Capacidade de troca catiônica dos produtos sintetizados por processo de duas etapas a partir do FGD de Candiota.....	72
Tabela 21. Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção do Cs ⁺ sobre FGD-C-01-F1h-Ca	75
Tabela 22. Comparação da capacidade de adsorção máxima do Cs ⁺ em vários adsorventes (*).....	77
Tabela 23. Resultados de adsorção Cs ⁺ em meio salino.....	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	PRODUÇÃO DE ENERGIA	19
3.2.	USINAS TERMELÉTRICAS BRASILEIRAS.....	21
3.2.1.	USINA TERMELÉTRICA DE PORTO PECÉM.....	23
3.2.2.	USINA TERMELÉTRICA DE ITAQUI.....	24
3.2.3.	USINA TERMELÉTRICA PRESIDENTE MÉDICE.....	25
3.3.	CINZAS DE CARVÃO	26
3.3.1.	DEFINIÇÃO	26
3.3.2.	TIPOS DE CINZAS	27
3.3.3.	DISPOSIÇÃO E APLICAÇÕES	28
3.4.	ZEÓLITAS	29
3.4.1.	SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO	30
3.4.2.	APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO	32
3.5.	CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS DE CARVÃO E ZEÓLITAS.....	33
3.6.	RESÍDUO DE FGD OU CINZAS SULFATADAS	33
3.6.1.	COMPOSTOS CONSTITUÍDOS DE CÁLCIO, SILÍCIO E/OU ALUMÍNIO.....	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1.	MATERIAIS.....	36
4.2.	MÉTODOS.....	36
4.2.1.	SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA.....	36
4.2.2.	FUSÃO E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO ALCALINO COM NaOH e Ca(OH) ₂	37
4.2.3.	PROCESSO DE DUAS ETAPAS COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE FUSÃO	40
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE DESSULFURIZAÇÃO E DOS PRODUTOS DE SÍNTESE	42
4.3.1.	pH E CONDUTIVIDADE	42
4.3.2.	UMIDADE E PERDA POR CALCINAÇÃO.....	43
4.3.3.	MASSA ESPECÍFICA.....	43
4.3.4.	MORFOLOGIA	43
4.3.5.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	43
4.3.6.	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	44

4.3.7. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA	44
4.4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CÉSIO.....	45
4.4.1. PREPARO DA SOLUÇÃO DE TRAÇADOR DE Cs 137.....	45
4.4.2. ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	45
4.4.3. ESTUDO DE ADSORÇÃO EM MEIO SALINO.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE FGD.....	47
5.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	47
5.1.2. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	49
5.1.3. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	53
5.1.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	55
5.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE FGD	57
5.3. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	58
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS POR TRATAMENTO	
HIDROTÉRMICO ALCALINO	59
5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE DUAS ETAPAS	
COM TEMPERATURA DE FUSÃO DE 750 °C	63
5.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE DUAS ETAPAS COM	
VARIAÇÃO NA TEMPERATURA DE FUSÃO	67
5.7. SELEÇÃO DE PRODUTOS SINTETIZADOS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CÉSIO	
EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	71
5.7.1. ESTUDO CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA E POTENCIAL ZETA	72
5.7.2. ESTUDO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO	74
5.7.3. ESTUDO DE ADSORÇÃO DO Cs ⁺ EM MEIO SALINO	78
6 CONCLUSÕES	80
7 TRABALHOS FUTUROS.....	83
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

Durante a queima do carvão, em termoelétrica, são gerados vários tipos de resíduos ou subprodutos/produtos (produtos da combustão do carvão ou PCCs). Esses materiais incluem as cinzas leves ou volantes, as cinzas pesadas ou de fundo, a escória de caldeira e o subproduto de dessulfurização de gases de exaustão chamado na literatura de FGD Material ou apenas de FGD (do inglês *Flue Gas Desulfurization*).

O FGD é um produto proveniente de um processo utilizado para reduzir a presença de enxofre nos gases de exaustão da queima de carvão. Este produto pode ser subdividido em três grupos principais de acordo com o tipo de processo/tecnologia de dessulfurização de qual é originado: cinzas de combustão em leito fluidizado, produtos de adsorção de spray semi-seco (SDA do inglês *Spray Dryers Adsorbers*), e gesso de dessulfurização do fluxo de gás como principal produto da rota úmida de dessulfurização (ECOBA, 2016). A natureza física desses materiais varia de lodo úmido a material seco em pó, dependendo do processo utilizado.

No presente projeto, o PCC estudado será gerado no processo de dessulfurização pelas rotas de dessulfurização semi-seco e úmida, e será doravante referido como FGD.

O FGD semi-seco é um material de partículas finas resultante da dessulfurização de gases de combustão em que uma suspensão de cal virgem (CaO) ou cal hidratada (Ca(OH)_2) é usada como reagente. O processo consiste em misturar os gases quentes de combustão em um recipiente chamado *spray dryer* com uma névoa finamente atomizada de cal e cinza, onde ocorrem simultaneamente a reação de adsorção dos SO_x e a evaporação de água da suspensão. O material seco que é capturado em um precipitador eletrostático ou filtro de mangas consiste principalmente de cinzas leves de carvão, CaSO_3 , Ca(OH)_2 (não reagido) e algumas impurezas como CaSO_4 , CaCO_3 e CaCl_2 . A eficiência de remoção de SO_x é de até 92% e o material não possui valor comercial. Embora existam grandes diferenças entre os processos de dessulfurização, a principal diferença entre o produto proveniente da rota semi-seca e o da rota úmida é que esse tem uma concentração muito maior de sulfato de cálcio em relação ao sulfito de cálcio (BROGREN, BENGTSSON e RADER, 1999).

As dificuldades na utilização desse produto foram identificadas pelas usinas como um dos desafios mais importantes para o aumento do uso de PCC (EPRI, 2007). A utilização desses produtos é em grande parte restrita devido às características especiais de altos teores de enxofre e carbono, além de não apresentarem os padrões requeridos para uso em cimento e concreto, padrões encontrados nas cinzas leves de carvão Classe I, tornando-os impróprios

para a substituição desses materiais. A falta de alternativas para a utilização do FGD como um PCC faz com que este seja tratado como um resíduo a ser destinado a aterros, onde pode se tornar um passivo ambiental.

Uma das sugestões para a reciclagem do FGD é a transformação em material de valor agregado, como o material zeolítico, por exemplo. A utilização de zeólita sintetizada a partir de resíduos (ou subprodutos) como adsorvente de baixo custo tem chamado a atenção dos pesquisadores da área ambiental.

As zeólitas 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 ($T = \text{Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti, etc}$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (BEKKUM, 2001; BRECK, 1975; DYER, 1989).

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 à zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada a sua superfície externa. É caracterizada por apresentar propriedades de adsorção, propriedades catalíticas e alta capacidade de troca catiônica possibilitando pelo menos 20 aplicações em vários ramos de atividade. Entre elas o tratamento de efluentes (FUNGARO e BORRELY, 2012; IZIDORO, 2013; KHAJAVI, 2010).

O método mais comum de síntese de zeólita é a conversão clássica alcalina com hidróxido de sódio (AMRHEIN *et al.*, 1996a; HENMI, 1987; INADA *et al.*, 2005; MONDRAGON *et al.*, 1990; QUEROL, PLANA, *et al.*, 1997; SINGER e BERKGAUT, 1995a). A cristalização em um estágio resulta, geralmente, em um material zeolítico que contém 20 – 75% de zeólita, dependendo das condições da reação de ativação, e matéria prima não convertida.

Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente sua utilização torna-se onerosa.

Assim, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo derivados de resíduos que possam ser utilizados como adsorventes em substituição ao carvão ativado conforme é discutido em artigos de revisão (AHMARUZZAMAN, 2011; BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010; GUPTA e SUHAS, 2009).

No caso do cenário brasileiro no qual este trabalho se enquadra, é importante salientar

que o próprio uso de sistemas de dessulfurização é algo novo, sendo que muitas das principais plantas termoelétricas a carvão ainda estão adquirindo a tecnologia, ou ainda estão nos primeiros anos de uso da mesma, assim o passivo ambiental que o FGD, quando tratado como resíduo representa um problema /oportunidade pouco explorados pela indústria brasileira.

Também é importante reforçar que a síntese de um material a partir do FGD para a troca catiônica já é um tema pouco recorrente, devido à grande quantidade de Ca no material o que não beneficia a formação de zeólitas. Mas é indicado para formação de materiais baseados em Silicatos de cálcio hidratados.

Estes materiais têm como características principais capacidade de troca catiônica, e seletividade para alguns íons específicos. De acordo com as áreas de interesse do IPEN o contaminante selecionado para o processo de adsorção seletivo foi o Cs^+ .

O Césio radioativo 137 é um elemento gerado como produto de fissão do Urânio e é tratado como um problema ambiental, desde o começo do desenvolvimento da tecnologia nuclear. Este elemento de meia vida longa tem origem em eventos relativamente bem conhecidos, como testes de ogivas nucleares ocorridos antes e durante a guerra fria, e acidentes como o de Chernobyl. Mais recentemente voltou as notícias do mundo todo na ocasião do acidente em Fukushima, quando uma quantidade assombrosa de césio 137 foi lançada na água do mar, cerca de 1,1 milhão de vezes acima do limite de segurança estipulado pela agência atômica internacional.

2 OBJETIVO

O objetivo deste projeto de pesquisa foi o desenvolvimento da síntese de materiais adsorventes a partir de subprodutos gerados no processo de dessulfurização da combustão do carvão. A utilização de material sintetizado na remoção de cério de solução aquosa também foi avaliada.

Objetivos específicos:

- Sintetizar zeólitas e compostos constituídos de cálcio, silício e/ou alumínio a partir de subprodutos gerados no processo de dessulfurização da combustão do carvão;
- Caracterizar os produtos e as matérias-primas;
- Estudar os parâmetros que influenciam a síntese;
- Selecionar as condições otimizadas para síntese de material de interesse;
- Avaliar o uso do material sintetizado na remediação de efluente aquoso contaminado com Cs^+ .

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DO ESTUDO

A dessulfurização de gases é considerada uma “*tecnologia de queima limpa de carvão*”, sendo sua utilização recente no Brasil. Nas Usinas **Termelétrica Presidente Médici**, **Termelétrica Porto do Pecém II** e **Termelétrica de Itaquí** estão representadas as duas tecnologias de dessulfurização responsáveis pela geração do resíduo FGD no Brasil.

- As amostras foram coletadas nestas localidades com o intuito de ampliar o conhecimento sobre o FGD, e minimizar os possíveis impactos ambientais que o resíduo possa causar se não for manejado corretamente.
- Buscou-se o desenvolvimento de matérias de valor agregado a partir do subproduto FGD, com a finalidade de tratamento de efluentes aquosos, tema ainda pouco explorado devido sua alta concentração de cálcio.

Outra contribuição inédita identificada neste projeto de doutorado foi a utilização do subproduto FGD no desenvolvimento de materiais para aplicação na adsorção seletiva para Cs^+ , permitindo sua aplicação em ambientes adversos como a água do mar.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Produção de energia

Imaginar a vida moderna sem eletricidade é algo quase impossível, eletricidade nos fornece iluminação em casas, prédios, ruas, permite que regulemos temperaturas de ambientes domésticos e industriais, e alimenta a maioria dos equipamentos usados em residências, escritórios e na indústria.

O carvão desempenha um papel vital na geração de eletricidade em todo o mundo. Atualmente, as usinas movidas a carvão alimentam 38% da eletricidade global e, em alguns países, o carvão alimenta uma porcentagem maior de eletricidade (“COAL & ELECTRICITY | WORLD COAL ASSOCIATION”, 2019). Na Figura 1 é apresentada a composição da matriz energética mundial.

Figura 1. Matriz energética mundial, 2019

O carvão continua sendo a principal fonte de energia para produzir eletricidade. Em todo o mundo, o consumo de carvão para geração de eletricidade está quase crescendo na mesma proporção do seu consumo (2,8% ao ano versus 3% ao ano entre 2000 e 2017). Como resultado, a participação de carvão no mix de energia praticamente se manteve estável nos últimos 20 anos, em torno de 40%. Mesmo que tenha diminuído desde 2010, o carvão ainda é a fonte de energia mais amplamente utilizada para geração de eletricidade no mundo.

Mais de 7269 milhões de toneladas (Mt) de carvão são atualmente produzidas em todo o mundo. O carvão é extraído por dois métodos: mineração de superfície ou 'a céu aberto' e mineração subterrânea.

Os maiores países produtores de carvão são China, EUA, Índia, Austrália e Indonésia, a lista dos dez maiores produtores de carvão do mundo está na Tabela 1. Grande parte da produção global de carvão é usada no país em que é produzida; apenas cerca de 15% da produção de carvão duro é destinada ao mercado internacional (“COAL MINING | WORLD COAL ASSOCIATION”, 2019).

China e os EUA correspondem a pouco mais que 59% do consumo mundial de carvão, que se destacam também entre os maiores consumidores mundiais (BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2019).

Tabela 1. Os dez principais produtores de carvão

China	3243 Mt	Rússia	366 Mt
Índia	708 Mt	África do Sul	257 Mt
USA	672 Mt	Alemanha	176 Mt
Austrália	503 Mt	Polônia	131 Mt
Indonésia	461 Mt	Cazaquistão	98 Mt

Mt milhões de toneladas (“Coal mining | World Coal Association”, 2019)

Ao avaliar o cenário mundial de geração de energia elétrica, é possível observar tendências opostas nas maiores economias do mundo: os esforços e anúncios da maioria dos países que estão eliminando progressivamente o uso de carvão, para produzir eletricidade, estão sendo prejudicados por alguns que estão aumentando a participação de carvão em seus nas suas matrizes energéticas, como maneira de ter uma matriz energética mais balanceada.

Como é o caso de países produtores de carvão como Indonésia que tem atualmente 58% da eletricidade produzida a partir do carvão, representando um aumento de 18% de 2010 a 2017), Turquia aumentou participação de carvão para 33%

Enquanto a Índia aumentou a participação do carvão em sua matriz energética para 75%. O país é o segundo maior produtor de carvão do mundo, depois da China, com reservas

significativas de carvão. O desenvolvimento de energias renováveis e o comissionamento de usinas a carvão mais eficientes na Índia não são suficientes para absorver o crescimento da demanda de eletricidade, que cresce em média 7% ao ano desde 2005.

Outros países como Malásia, Chile, Coreia do Sul e Japão aumentaram a participação de carvão na produção de energia nos últimos anos como uma forma de diversificar seu mix de energia. Esses países escolhem o carvão por ser uma fonte mais barata de eletricidade, o carvão limita a dependência dos países produtores de petróleo e gás e, por sua vez, limita o efeito da volatilidade dos preços dos hidrocarbonetos em suas economias. O Japão é um dos maiores países importadores de petróleo, gás natural e carvão. Entre 2011 e 2015, a participação do carvão na produção japonesa de eletricidade aumentou significativamente para lidar com o fechamento de usinas nucleares após o desastre de Fukushima (SEBI, 2019)

3.2. Usinas termelétricas brasileiras

A geração de energia termoelétrica pode usar diferentes combustíveis: gás natural, biomassa, carvão, energia nuclear, óleo combustível e outros. A definição de combustível para geração, especialmente para usinas de grande porte, está relacionada ao atendimento de critérios técnicos, econômicos, logísticos, ambientais e, em alguns casos, de política energética. Na Tabela 2 consta a distribuição de geração de energia por fonte em todo o território nacional.

Dependendo do tipo de combustível e da tecnologia de geração de eletricidade, estas podem desempenhar diferentes funções, desde a geração de carga básica até a geração de *backup* para energias renováveis ou atendendo a demanda de pico.

A presença de usinas termelétricas no portfólio de geração de eletricidade é estratégica para o setor elétrico brasileiro. Considerando a relevância da energia hidrelétrica no Brasil, as usinas termelétricas têm operado significativamente durante períodos de condições hidrológicas críticas. Além disso, com a crescente importância das usinas eólicas e solares no sistema de energia, é mais provável que as usinas termelétricas ajam para compensar a variabilidade de geração dessas fontes no curto prazo.

De acordo com o banco de informações da ANEEL, agência nacional de energia elétrica, considerando as unidades termoelétricas (UTES) atualmente em construção no país, a capacidade instalada de geração para este modal deve aumentar em cerca de 50%. Sendo que podem ser somados a mais 29% considerando as UTES que estão em fase de projeto

(“BIG - Banco de Informações de Geração”, 2019)

Tabela 2. Matriz elétrica Brasileira por fonte de combustível no Brasil

Fonte	Capacidade instalada (MW)	Total (%)
Hidrotérmica	104.195	63,8%
Eólica	14.400	8,8%
Solar	2.296	1,4%
Térmica	40.560	24,8%
• Bioenergia	14.790	9,0%
• Fóssil	24.184	14,8%
○ Carvão	2.852	1,7%
• Outras	1.586	1,0%
Nuclear	1.990	1,2%
Capacidade instalada total	163.441	100%

(SIE BRASIL, 2019)

Entre as unidades termoeletricas estão as unidades de geração de energia que utilizam carvão como combustível. No presente trabalho três unidades termoeletricas a carvão foram selecionadas para fazer parte do estudo, devido a presença de sistemas de dessulfurização para gases de escape instalados e operando antes do começo deste trabalho de doutorado em 2015.

3.2.1. Usina Termelétrica de Porto Pecém

A Usina Termelétrica de Porto Pecém está instalada no Complexo Industrial e Portuário de Pecém e possui capacidade total de 720 megawatts, o que equivale a metade do parque de geração de energia do estado do Ceará.

O objetivo da usina termelétrica Pecém Energia é atender à demanda de eletricidade do Estado, da região Nordeste e do Sistema Interligado Nacional ("EDP PECÉM", 2012).

A empresa brasileira de energia Eneva (antiga MPX Energia SA) e a holding EDP Energias no Brasil detêm 50% da estação Pecém I de 720 MW, originalmente licenciada em 2006. Pecém I ganhou um contrato no Brasil em outubro de 2007 -5 leilão de energia para produzir uma média anual de 615MW de energia por um período de 15 anos, e em janeiro de 2012 recebeu permissão da ANEEL para começar a testar a primeira unidade de carvão. Em dezembro de 2012, a ANEEL, reguladora de energia do Brasil, autorizou a primeira unidade de Pecém I a iniciar operações comerciais e, em maio de 2013, a segunda unidade de Pecém I também recebeu luz verde da ANEEL para começar a operar comercialmente. Uma adição mais recente, a usina de 365 MW Pecém II, pertencente a 50% da Eneva e 50% da E.ON, concluiu sua fase de testes em junho de 2013 e recebeu a autorização da ANEEL para iniciar as operações comerciais em outubro de 2013 ("SOURCEWATCH", 2019).

A energia gerada pela usina é transferida para o sistema elétrico brasileiro por uma linha de transmissão, que se conecta à Rede Básica através de uma subestação da Companhia Hidrelétrica de São Francisco, a três quilômetros de distância. A operação da usina termelétrica permitiu ao estado do Ceará aumentar sua produção de energia em 90%, passando de importador para exportador de energia.

Figura 2. Usina Termelétrica de Porto Pecém, Pecém II

(“POWER GENERATION – ENEVA”, 2019)

A UTE Porto Pecém é abastecida com carvão proveniente da Colômbia, que gera entre 8 a 10 % de seu peso em cinzas durante a queima. Em regime de operação plena, o Complexo Termelétrico de Pecém produz 1300 t/dia de resíduos, sendo composto de 190 t/dia de cinza de fundo, 900 t/dia de cinzas volantes e 210 t/dia de FGD resíduos de dessulfuração.

O Complexo Termelétrico de Pecém possui um aterro em seu 3º pátio interno com capacidade de estocagem de 235-245 mil m³, após obras de melhoria foi ampliando para o volume de 570 mil m³. Está sendo construído outro aterro com capacidade de 250 mil m³ (GERALDO *et al.*, 2016).

3.2.2. Usina termelétrica de Itaqui

A Usina ITAQUI, apresentada na figura 3, está localizada no nordeste do Brasil, região do Maranhão, a aproximadamente 15 km da capital do estado, São Luís.

A UTE ITAQUI, subsidiária da MPX Energia (agora ENEVA), assinou com o Tecnimont e o Consórcio Efacec, aquisição e construção para a construção da Usina a Vapor de 360 MW a carvão pulverizado no final de 2008 (“MPX ITAQUI | TECNIMONT”, 2019).

O projeto é uma planta de combustão de carvão pulverizado com um sistema de dessulfuração de cal semi-seca, filtro de tecido para retenção de partículas e queimadores de baixo NO_x.

Figura 3. Usina Termelétrica de Itaquí

(“Power Generation – Eneva”, 2019)

3.2.3. Usina Termelétrica Presidente Médice

A Usina Termelétrica Presidente Médice (UTPM) está localizada no Município de Candiota (RS) e pertence à Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica – CGTEE, a unidade termoelétrica de Presidente Médice esta apresentada na figura 4.

A UTPM foi construída em três fases, A, B e C. A fase A é composta por duas unidades de 63 MW. A fase B com duas unidades de 160 MW cada. A fase C, mais moderna e em operação desde 2011, é composta por uma única unidade de 350 MW. As temperaturas de queima que variam de 1200 a 1250 °C (IZIDORO, 2013).

Em 2017, a agência nacional de energia ANEEL do Brasil ordenou o desligamento indefinido da fase B, aguardando conformidade com os regulamentos ambientais brasileiros. Em fevereiro de 2018, foi relatado que a ANEEL também havia encerrado a fase A até o final de 2017 e que as Unidades pertencentes as fases A e B estavam agora descomicionadas devido a problemas com sua confiabilidade e a e o fato de não ter conseguido atender as normas para manutenção de sua licença ambiental.

Figura 4. Usina Termelétrica Presidente Médice

(“REVISTA AMANHÃ: IBAMA EMBARGA USINA A CARVÃO NO SUL”, 2016)

3.3. Cinzas de carvão

3.3.1. Definição

Cinzas de carvão são resíduos sólidos provenientes da queima do carvão mineral nas usinas termelétricas. A cinza, junto com outros resíduos da queima do carvão em termoelétricas, pode ser tratada como um material remanescente da queima, resíduo, ou como é classificada pela Associação mundial do carvão, *World Coal Association*, as cinzas são um coproduto da queima do carvão.(BUTALIA, WOLFE e AMAYA, 2017; GROPPPO, 2017; ROBL, OBERLINK e JONES, 2017)

A composição das cinzas está diretamente relacionada com as características do carvão precursor, estando fortemente ligada aos elementos inorgânicos. Na cinza estes elementos são concentrados uma vez que os materiais orgânicos são queimados, e ocorre a desidratação e oxidação de outros elementos presentes no carvão mineral (ROHDE, CHIES e SILVA, 2006).

Como a composição do carvão pode se alterar, dependendo do lote e da região que é proveniente, as cinzas de carvão também apresentam características variáveis que decorrem de vários fatores como as condições de queima do carvão, o tipo de tecnologia da termoelétrica, a admissão do material combustível nos queimadores, temperatura de queima, dentre outras, estão igualmente relacionadas a composição das cinzas geradas. Por esses motivos, as cinzas são consideradas materiais extremamente versáteis (IZIDORO, 2013;

RÍOS, WILLIAMS e FULLEN, 2009).

Cinzas de carvão são geralmente constituídas de um pó formado de partículas de diâmetro médio diminuto, apresentam características pozolânicas, e minerais aluminosilicatos, são compostas principalmente por partículas vítreas e esféricas contendo uma mistura de fases amorfas e cristalinas (QUEROL *et al.*, 2002).

Minerais normalmente encontrados em cinzas de carvão são quartzo, hematita, magnetita, mulita, anidrita, entre outros (ÁLVAREZ-AYUSO, QUEROL e TOMÁS, 2006; IYER e SCOTT, 2001; IZIDORO, 2013; MURAYAMA, YAMAMOTO e SHIBATA, 2002; NASCIMENTO, SOARES e SOUZA, 2009; OJHA, PRADHAN e SAMANTA, 2004; QUEROL *et al.*, 2002; RYU *et al.*, 2006; SARBAK, STAŃCZYK e KRAMER-WACHOWIAK, 2004)

3.3.2. Tipos de cinzas

As cinzas são formadas duramente a queima do carvão, porém a caldeira apresenta zonas de temperaturas diferentes o que faz com que as partículas de carvão pulverizado apresentem, depois da queima, características físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais distintas. A diferença mais fácil de avaliar entre as cinzas é o tamanho médio de partículas, e elas são classificadas principalmente de acordo com seu tamanho, cinzas leves são provenientes de partículas que seguiram o gás de combustão em direção a chaminé, enquanto partículas mais pesadas são arrastadas pela gravidade se acumulando no fundo da caldeira:

- Cinzas volantes: um material de sílica fina e em pó criado quando a fração mais fina do carvão é queimada. Estas cinzas são carregadas junto com os gases provenientes da queima e são separadas por sistemas de tratamento de gases.
- Cinza de fundo: partícula de cinza de maior granulometria que se forma no fundo de um forno de carvão, pois é muito grande para ser puxada pelas chaminés.
- Escória de Caldeira: cinza de fundo derretida que se transforma em pellets quando resfriada com água.
- Material de dessulfuração de gases de combustão, FGD, ou cinzas sulfatadas: um material restante da remoção de dióxido de enxofre que pode ser um lodo

úmido ou um material em pó misturado com sulfatos variados

Não há no Brasil um sistema de classificação formal específico para as cinzas (ROHDE, et al., 2006). As cinzas volantes produzidas no país e em outras usinas termelétricas no mundo correspondem a cerca de 70% do total de resíduos da combustão do carvão gerados, enquanto as cinzas pesadas somam cerca de 30%. Por esse motivo, o estudo das propriedades e aplicações das cinzas volantes é mais amplo se comparado aos outros resíduos mencionados (IZIDORO, 2013).

Cinzas leves costumam ser separadas dos gases de combustão em precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas ou filtros ciclones. Após coletadas as cinzas seguem ou para algum tipo de aplicação como acontece da indústria do cimento ao integrar clínquer, ou as cinzas são destinados a aterros (IZIDORO, 2013; ROHDE, CHIES e SILVA, 2006).

3.3.3. Disposição e aplicações

O tipo de descarte dado às cinzas de carvão no Brasil sempre foi determinado pelo custo da operação. As alternativas mais comuns já foram desde descarte a céu aberto e minas abandonadas até outras práticas ainda comuns hoje como disposição em aterros e em bacias de decantação (IZIDORO, 2013).

Tais práticas podem resultar em diversos problemas ambientais como a contaminação do solo, vegetação e corpos da água no entorno, podendo gerar um passivo ambiental para a operadora da usina termelétrica, e para sociedade próxima (ROHDE, CHIES e SILVA, 2006; SCOTT *et al.*, 2002). Assim utilizar as cinzas de carvão como matéria prima para síntese de outro composto que apresente algum valor econômico, se apresenta como uma solução ambientalmente mais assertiva.

As principais aplicações das cinzas de carvão ao redor do mundo costumam ser com as cinzas volantes e aplicadas à indústria de materiais de construção tanto para pavimentação de estradas quanto constituição de concreto (AHMARUZZAMAN, 2010; EPRI, 2007; GOLLAKOTA, VOLLI e SHU, 2019; IYER e SCOTT, 2001). Sendo que à indústria da construção não tem capacidade para absorver 100% das cinzas geradas.

No Brasil, a principal aplicação industrial para as cinzas leves é na produção de concreto e cimento Portland (ROHDE, et al., 2006).

Converter cinzas de carvão em material zeolítico desperta o interesse de grande parte

da comunidade científica e indústria, por ser tratado como alternativa viável para destinar estes resíduos (AMRHEIN *et al.*, 1996b; HENMI, 1987; IYER e SCOTT, 2001; IZIDORO *et al.*, 2012; KIKUCHI, 1999; QUEROL, ALASTUEY, *et al.*, 1997; QUEROL, PLANA, *et al.*, 1997; SHIGEMOTO *et al.*, 1992; SHIN, LEE e KOOK, 1995)

3.4. Zeólitas

A palavra zeólita vem de duas palavras gregas “pedras ferventes”. O nome foi dado em 1756 por um mineralogista sueco Axel von Cronstedt, a um mineral que liberava água visivelmente quando aquecido (a propriedade da intumescência). O mineral depois adquiriu o nome estilete. Desde essa data, muitos minerais semelhantes foram descobertos e a palavra zeólita agora descreve uma família de minerais. Eles são geralmente formados como resultado de atividade vulcânica, seja pela ação da água nos arredores de um vulcão, ou pela alteração de poeiras vulcânicas sopradas pelo vento depositadas em lagos salinos. O último modo de formação criou enormes depósitos na superfície da terra. Alguns desses depósitos são extraídos comercialmente como pedra de construção e, para outros usos, como agentes de remediação do solo, águas residuais tratamento e suplementos alimentares para animais.

Historicamente, as zeólitas foram definidas como aluminossilicatos possuindo estruturas tridimensionais de tetraedro de silício $[\text{SiO}_4]$ alumínio $[\text{AlO}_4]$ oxigênio. Estes cristais são estruturas de tetraedros ligados, cada um constituído por quatro átomos de oxigênio ao redor de um cátion que pode ser Al, Si, P, Be, Zn, Mg, Co, B, etc.

As estruturas contêm canais e cavidades nas quais são encontradas moléculas de água e cátions. A água pode ser perdida reversivelmente e os cátions geralmente podem sofrer trocas iônicas fáceis. Os canais estão em uma região microporosa e são grandes o suficiente para acomodar moléculas e cátions (SADEGHBEIGI e SADEGHBEIGI, 2012), (BRAGA e MORGON, 2007; GIANNETTO PACE, 1989; SIMATE *et al.*, 2016; SUBOTI e BRONIC, 2003).

Os tetraedros de Si e Al são considerados unidades primárias de construção, a união destas unidades produz diferentes conjuntos tetraédricos que formam as diferentes estruturas cristalinas das zeólitas (GIANNETTO PACE, 1989). A Figura 5 mostra como as unidades formadoras das zeólitas ficam ligadas umas às outras, e na estrutura idealizada de zeólita pode-se observar o tetraedro formado por Al com carga negativa resultante.

Figura 5. Estrutura da zeólita do tetraédrico $[\text{SiO}_4]^{4-}$ com uma substituição Si / Al, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ produzindo uma carga negativa

Fonte: (SIMATE *et al.*, 2016)

Resumindo, zeólitas são alumossilicatos hidratados microporosos de elementos metálicos da família dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, com a seguinte fórmula empírica geral:

$$\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$$

Equação 1

sendo M é o cátion de valência n, m o número de moléculas de água e $x+y$ é o número de tetraedros por cela unitária (KEŠELJ *et al.*, 2015; TOUNSI, MSEDDE e DJEMEL, 2008; VERMA, KHANNA e KAPILA, 2010)

3.4.1. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão

Zeólitas e materiais zeolíticos podem ser sintetizados a partir de cinzas de carvão, uma vez que estas costumam apresentar como compostos principais sílica e alumina, compostos estes que formam a base da estrutura cristalina das zeólitas.

A síntese de zeólita a partir das cinzas de carvão é uma prática viável uma vez que cerca de 40% de toda energia elétrica produzida no mundo vem da queima do carvão, e também pode ser considerada prática sustentável uma vez que a quantidade de cinzas geradas ao redor do mundo é muito superior as opções que existem para o uso deste material, e o resíduo não utilizado costuma ser destinado para aterros onde pode se tornar um passivo ambiental.

De modo geral, a síntese de materiais zeolíticos começa na dissolução da Si e do Al provenientes das cinzas em uma solução alcalina, depois da dissolução os elementos precursores das zeólitas passam por cristalização e o material precipita, em material zeolítico, que é separado da solução remanescente (KEŠELJ *et al.*, 2015; QUEROL *et al.*, 2002).

Um dos métodos mais simples para conversão de cinzas de carvão em zeólitas é o tratamento hidrotérmico em uma única etapa ou tratamento hidrotérmico clássico, no qual obtém-se somente cerca de 50% de conversão de cinza em zeólita, resultando em um produto que contém basicamente zeólita e fases não reativas das cinzas (IZIDORO, 2013).

No tratamento hidrotérmico clássico o resíduo é misturado em uma solução alcalina e submetido a um tratamento térmico. Durante o tempo do tratamento em estufa, Murayama descreve que o mecanismo de reação hidrotérmica pode ser dividido em etapas de dissolução, formação de gel e cristalização (MURAYAMA, YAMAMOTO e SHIBATA, 2002).

Os parâmetros mais importantes nos processos de zeolitização por tratamento hidrotérmico são: a composição química da cinza, a concentração e o tipo do agente de ativação, a relação líquido/sólido, a temperatura, o tempo de reação e a intensidade de agitação (CUNDY e COX, 2005; QUEROL *et al.*, 2002).

O tratamento hidrotérmico clássico é um processo lento principalmente comparado com métodos de síntese mais modernos, como por técnicas assistidas por micro-ondas, o tratamento hidrotérmico clássico também resulta em produto final impuro com misturas de diferentes zeólitas e grandes quantidades de cinzas. Porém é um processo muito simples.

Outro método de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão o processo de duas etapas, na primeira etapa a cinza passa por processo de fusão em meio alcalino. Na segunda etapa ocorre o método de tratamento hidrotérmico clássico, apenas é necessário solubilizar o produto de fusão em água. O método de duas etapas permite que a conversão de cinzas de carvão em zeólitas seja mais elevada do que quando comparado ao método convencional de

uma etapa (IZIDORO, 2013; IZIDORO *et al.*, 2013; SHIGEMOTO, HAYASHI e MIYAURA, 1993).

O processo de duas etapas a partir de cinzas de carvão pode ser representado pelas equações a seguir (IZIDORO, 2013; OJHA, PRADHAN e SAMANTA, 2004):

A grande vantagem do método de duas etapas é que esse consegue converter estruturas cristalinas presentes nas cinzas de carvão em componentes solúveis que são precursores das zeólitas, desta forma atingindo um grau de pureza de materiais zeolíticos superior a encontrada no tratamento hidrotérmico convencional.

3.4.2. Aplicações de zeólitas de cinzas de carvão

Na literatura é possível verificar uma grande quantidade de trabalhos voltados para tratamento de efluentes contendo íons metálicos. (FERNÁNDEZ-PEREIRA *et al.*, 2002; Kikuchi, 1999; QUEROL *et al.*, 2002; CÉSAR TROIS ENDRES *et al.*, 2001; EL-NAGGAR *et al.*, 2008; FUNGARO e IZIDORO, 2006; IZIDORO e FUNGARO, 2007; QUEROL *et al.*, 2001; SINGER e BERKGAUT, 1995b; SRINIVASAN e GRUTZECK, 1999).

Outras aplicações para as zeólitas de cinzas de carvão foram testadas para o tratamento de solos e melhoria no crescimento de plantas (BAYUSENO, 2006; CÉSAR TROIS ENDRES *et al.*, 2001); na imobilização de íons metálicos tóxicos ou radioativos de

solos e água (FUNGARO, FLUES e CELEBRONI, 2004; LUO *et al.*, 2013; LUO, ZHANG e YANG, 2016; MORENO, QUEROL, AYORA, PEREIRA, *et al.*, 2001; UMAÑA PEÑA, 2002); entre outras diversas aplicações (FERNÁNDEZ-PEREIRA *et al.*, 2002; FUNGARO *et al.*, 2006; FUNGARO, BRUNO e GROSCHE, 2009; FUNGARO e GROSCHE, 2006; FUNGARO, IZIDORO e ALMEIDA, 2005; FUNGARO, IZIDORO e BRUNO, 2009; FUNGARO e IZIDORO, 2006; MIRETZKY E CIRELLI, 2010; MORENO, QUEROL, AYORA, ALASTUEY, *et al.*, 2001; MORENO, QUEROL, AYORA, PEREIRA, *et al.*, 2001; PARK *et al.*, 2014; QUEROL *et al.*, 2001; WIDIASTUTI HIDAYAH, M.Z.N., PRASEYTOKO, D., FANSURI, H., 2014); no descoramento de óleo vegetal (FUNGARO E IZIDORO, 2006c).

Zeólitas com elevada pureza, sintetizadas por processos de duas etapas, podem ainda possuir aplicações mais nobres, similares às aplicações das zeólitas sintetizadas a partir de soluções saturadas de silicatos e aluminatos, como por exemplo, remover íons Ca_{2+} e Mg_{2+} de águas industriais, servir de catalisadores ou suporte para catalisadores em indústrias petroquímicas (CUSHING *et al.*, 2005; QUEIROZ *et al.*, 2009), purificar gases (como por exemplo SO_x , NO_x , CO_2 , entre outros), remover íons metálicos tóxicos em geral e íons amônio para tratamento de efluentes.

3.5. Caracterização de cinzas de carvão e zeólitas

Quando desenvolvemos um material para qualquer que seja sua aplicação esperamos que ele tenha características especiais, que farão deste material adequado para o que for proposto. Conhecer as características físico-químicas dos materiais que usamos como matéria prima assim como as dos produtos obtidos, é o primeiro passo para a aplicação e desenvolvimento de novo produtos. No presente estudo foram utilizadas as técnicas de caracterização de materiais assim como detalhado em (Izidoro, 2013).

3.6. Resíduo de FGD ou Cinzas sulfatadas

3.6.1. Compostos constituídos de cálcio, silício e/ou alumínio

Compostos sintetizados a partir de cinzas sulfatadas são constituídos por Hidróxidos Duplo Laminar (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, possuem

uma fórmula geral que é representada por:

Equação 6

em que M^{2+} e M^{3+} são íons metálicos bi e trivalentes, respectivamente, A^{m-} é um ânion intercalado, x é a fração molar do cátion M^{3+} ($x = M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$) e n é o número de moléculas de água.

Os HDLs apresentam características estruturais nas quais cátions metálicos, geralmente, bi e trivalentes, ocupam o interior de octaedros e estão ligados com íons hidroxila nos seus vértices, organizados em uma estrutura semelhante à da brucita $Mg(OH)_2$. Quando cátions divalentes são isomorficamente substituídos por trivalentes gera um excesso de cargas positivas nas lamelas que é compensado por ânions interlamelares e moléculas de água. Os HDLs do tipo hidrocalumita são os baseadas em Ca-Al-Cl.

Estes compostos vêm recebendo uma crescente atenção por possuírem uma ampla variedade de aplicações, no campo ambiental, medicinal e na indústria de catálise apresentando capacidade de troca aniônica; facilidade de acomodação de cátions metálicos na lamela e, elevada basicidade das lamelas superficiais (REBELO et al, 2012).

A Katoita é um hidrogrossular que pertence ao grupo mineral garnet e é uma das fases identificadas no cimento solidificado (no Portland e cimentos com alto conteúdo de alumina). Ela é o produto principal da hidratação do aluminato de cálcio no cimento (FUJITA *et al.*, 2001).

A fórmula química geral do hidrogrossular é:

Equação 7

Em que x está entre 0 a 3. Para a Katoita, $x=1,5-3$

Esse composto apresenta capacidade de troca catiônica (WAJIMA et al, 2011) e fixação do gás HCl em alta temperatura (FUJITA et al, 2001).

A produção dos HDLs como também da katoita pode ser alcançada em laboratório

via ativação alcalina química de compostos de alumino-silicatos ricos em cálcio por rotas simples e de baixo custo, o que permite a obtenção de sólidos com elevada pureza de fase e com alto grau de ordem.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Água utilizada para os experimentos ultrapura deionizada, proveniente de sistema milli Q. Os resíduos gerados no processo da dessulfurização do fluxo de gás de combustão do carvão (FGD) foram provenientes das seguintes usinas termelétricas: Usina Termelétrica Presidente Médici (Fase B, em Candiota, Rio Grande do Sul); Usina Termelétrica Porto do Pecém II (São Gonçalo do Amarante, Ceará) e Usina Termelétrica de Itaqui (Maranhão). Nanosílica obtida a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar conforme artigo (ROVANI *et al.*, 2018). Estufa FANEN ORION 515 da Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda e mufla QUIMIS – mod. Q318M24 foram utilizadas.

As amostras de resíduos do processo de dessulfurização para efeito dos estudos foram codificadas a partir do recebimento de acordo com: FGD sigla de “*Flue gas dessulfurization*” do inglês; letra inicial do local de origem; número de lote do recebimento da amostra foi sequencial a partir do primeiro recebimento (Tabela 3).

Tabela 3. Lista das amostras de FGD

Código da amostra	Nome da Usina Termelétrica
FGD-C-01	Termelétrica Presidente Médici, Candiota
FGD-I-01	Termelétrica de Itaqui
FGD-P-01	Termelétrica Porto do Pecém II

4.2. Métodos

4.2.1. Síntese hidrotérmica alcalina

A amostra de 2 g de FGD foi colocada com solução aquosa de NaOH e aquecida à diferentes temperaturas em estufa por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH ~ 10 e seco em estufa a 60 °C. Os seguintes parâmetros da síntese foram variados para avaliação usando-se Planejamento fatorial 2n: concentração da solução aquosa de NaOH; temperatura; relação massa do resíduo/volume de NaOH. O número de variáveis n= 3 resultou em 8 ensaios que foram realizados acrescentando-se 3 pontos centrais para avaliação da reprodutibilidade e assim,

totalizando 11 ensaios (Tabela 4).

Tabela 4. Planejamento fatorial 2ⁿ com três níveis

Variável	Nível inferior	Nível central	Nível Superior
	(-1)	(0)	(+1)
[NaOH] (mol L ⁻¹)	3,5	3,75	4
M/V ¹ (g mL ⁻¹)	0,125	0,19	0,25
T (°C)	90	95	100

(1) Relação Massa do resíduo/Volume de NaOH

As amostras submetidas ao tratamento hidrotérmico foram nomeadas da seguinte forma:

XXX-Y-ZZ-ee

sendo que XXX representa o resíduo FGD utilizado; Y= Letra inicial do local de origem da amostra; ZZ = lote da amostra recebida de resíduo; ee , número do ensaio de 1 a 11. Por exemplo: FGD-I-01-09 é a amostra de **FGD**, proveniente de **Itaquí**, do primeiro lote e ensaio número 9.

4.2.2. Fusão e tratamento Hidrotérmico alcalino com NaOH e Ca(OH)₂

A amostra FGD-C-01 foi submetida ao método de tratamento conhecido como método de duas etapas (IZIDORO, 2013), a primeira etapa consiste em um processo de fusão e a segunda etapa do tratamento hidrotérmico clássico em estufa.

O processo de fusão alcalina foi realizado utilizando NaOH e Ca(OH)₂ como fundentes.

Para todos os ensaios 12 g do material foram usados como fundente (Na ou Ca), primeiro solubilizados em 10 mL de água e a solução foi misturada com 10 g do resíduo FGD-C-01. Ensaios com adição de Si e Ca foram realizados para ajuste das razões molares e um grupo de ensaios sem esse ajuste também foi realizado.

Nos ensaios com ajuste das razões molares entre os elementos presentes na reação de síntese foram utilizadas as equações de razão molar (Equação 8 e Equação 9). No primeiro grupo de amostras foram acrescentados 0,7 g de sílica e 1,4 g de Ca(OH)₂ e este grupo teve o hidróxido de sódio como fundente. Já nas amostras que tiveram hidróxido de cálcio como fundente apenas foi adicionado 0,7 g de sílica por amostra (DIAMOND, WHITE e DOLCH,

1966; KALOUSEK, 1957; MITSUDA, 1970).

As equações utilizadas para ajuste de frações molares seguem abaixo:

Equação 8

$$0,80 < \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} < 0,85$$

Equação 9

$$0 < \frac{Al}{Si + Al} < 0,17$$

As misturas foram homogeneizadas manualmente até obter uma aparência semi-plástica. O material foi transferido para cadinhos e seco a 100 °C por 2 h antes de ser submetido à fusão em mufla por 3 h a 750 °C (Figura 6) e (Tabela 6). A sigla **PF** foi colocada em duas amostras para indicar que a análise por difração de raios-X desses materiais foi realizada após a fusão, ou seja, na massa fundida e as mesmas não foram submetidas ao tratamento hidrotérmico alcalino.

Tabela 5. Parâmetros de reação para ensaios com fusão a 750°C

Código da amostra	Fundente	Tempo de reação hidrotérmica	Código da amostra	Fundente	Tempo de reação hidrotérmica
FGD-C-01-PF Ca 750	Ca(OH) ₂	0	FGD-C-01-PF Na 750	NaOH	0
FGD-C-01-F750Ca-1	Ca(OH) ₂	24 h	FGD-C-01-F750Na-1	NaOH	24 h
FGD-C-01-F750Ca-2	Ca(OH) ₂	48 h	FGD-C-01-F750Na-2	NaOH	48 h
FGD-C-01-F750Ca-3	Ca(OH) ₂	72 h	FGD-C-01-F750Na-3	NaOH	72 h

Figura 6. Material após fusão à 750 °C: (A) amostras com NaOH; (B) amostras com Ca(OH)_2

Após a fusão, o material foi retirado dos cadinhos e foi moído manualmente com o uso de pistilo de ágata e pesado para avaliar o rendimento da etapa do processo (Figura 7- à esquerda). Uma pequena amostra dos produtos de fusão foi retirada e guardada para ser caracterizada por técnica de DRX. Quando essas amostras foram rotuladas foi acrescentado a sigla PF indicado produto de fusão.

Figura 7. Amostras micronizadas e preparadas para tratamento hidrotérmico

Os produtos obtidos da fusão foram então misturados com 100 mL de água, e submetidos à agitação em mesa agitadora por 18 h a 200 rpm (Figura 7- à direita). As 6 amostras foram então colocadas em uma estufa a 100 °C para tratamento hidrotérmico alcalino. O tempo de tratamento variou de acordo com o informado na Tabela 6. Depois de retirada da estufa, as amostras foram levados a pH 10, filtradas e secas em estufa por 24 h. As amostras secas e moídas foram preparadas para serem submetidas a análise por difração de raios X.

Tabela 6. Tempo de estufa do tratamento hidrotérmico alcalino, volume de água de lavagem e massa dos materiais sintetizados

Tempo (h)	Amostra FGD-C-01	Volume de água de lavagem (mL)	Massa final (g)	Amostra FGD-C-01	Volume de água de lavagem (mL)	Massa final (g)
24	F750hNa-01	900	9,068	F750hCa-01	2800	15,24
48	F750hNa-02	900	8,164	F750hCa-02	2800	16,69
72	F750hNa-03	950	9,353	F750hCa-03	2800	16,25

4.2.3. Processo de duas etapas com diferentes temperaturas de fusão

Nessa etapa do estudo foram avaliadas as temperaturas de fusão de 800 °C, 900 °C e 600 °C. Enquanto diferentes temperaturas de fusão e sua relação com o fundente foram avaliadas. Na etapa do tratamento hidrotérmico foi mantido o tempo de 24 h e a temperatura de 100°C.

Nas amostras submetidas à fusão sob temperaturas de 800 °C e 900 °C, as quantidades de Si, Al e Ca foram ajustadas para uma a melhor obtenção da Tobermorita substituída por Al, de acordo com a literatura (DIAMOND, WHITE E DOLCH, 1966; KALOUSEK, 1957; MITSUDA, 1970).

Os ensaios foram realizados sem a adição de hidróxido de sódio como fundente para

testar se nessas temperaturas o mesmo seria necessário (800°C e 900°C). Na etapa do tratamento hidrotérmico foi mantido o tempo de 24 h e a temperatura de 100°C. O processo de fusão foi realizado com as amostras em duplicada para cada uma das condições avaliadas (Tabela 7). Assim, depois da fusão uma das amostras foi submetida para tratamento hidrotérmico alcalino, enquanto a outra amostra foi armazenada para ser caracterizada por técnica DRX (amostra com a sigla **PF**).

Tabela 7. Parâmetros dos ensaios com fusão a 800 °C e 900 °C

Código da amostra	Tempo de reação hidrotérmica
FGD-C-01-PF800	0
FGD-C-01-F800-1	24 h
FGD-C-01-PF900	0
FGD-C-01-F900-1	24 h

Três ensaios com temperatura de fusão a 600 °C foram realizados usando o hidróxido de sódio como fundente. No primeiro foi misturado 10 g de FGD-C-1 com 12 g de NaOH e submetido a fusão por uma hora. No segundo ensaio, os parâmetros do primeiro foram mantidos, porém a etapa de fusão durou 3 h. No terceiro ensaio, a fusão foi de uma hora e foram adicionados Si e Ca na mistura de cinzas com NaOH. Na etapa do tratamento hidrotérmico foi mantido o tempo de 24 h e a temperatura de 100°C. As amostras foram rotuladas de acordo com seus parâmetros como mostrado na Tabela 8. Cabe ressaltar que como o ensaio com adição de Si e Ca foi feito em um dia diferente, uma duplicata do primeiro ensaio foi realizada para comparação com parâmetros idênticos de síntese.

Tabela 8. Parâmetros para os ensaios - fusão 600 °C

Código da amostra	Fundente	Tempo de fusão	Tempo de reação hidrotérmica
FGD-C-01-F1H	NaOH	1 h	24 h
FGD-C-01-F1H_2	NaOH	1 h	24 h
FGD-C-01-F3H	NaOH	3 h	24 h
FGD-C-01-F1HCa-1	NaOH	1 h	24 h

4.3. Caracterização dos resíduos de dessulfurização e dos produtos de síntese

Na determinação da composição química das amostras foi utilizada a Fluorescência de Raio X (FRX) no equipamento Rigaku RIX-3000.

Para a composição morfológica foi utilizado o Microscópio eletrônico de varredura (Philips XL 30).

A composição mineralógica foi obtida por difração de raios X no equipamento Rigaku, modelo Multiflex, gerada a 40 kV e 20 mA usando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54060$ Å).

Para a análise de distribuição de tamanho de partículas foi utilizado o equipamento da Malvern, Mastersizer 2000, que utiliza difração de laser para obter informações de distribuição de tamanho de partículas.

Para os ensaios para determinação de pH foram utilizados mesa agitadora, Ética-Mod. 430/Orbital Shaker Incubator-Mod. SF-670, e medidor de pH, MS TecnoPON – Mod. MPA 210 / TPS – Mod. WP-81.

A massa específica foi determinada em um picnômetro de He da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Accupyc 1330

Potencial Zeta para a realização das mudanças de pH foram utilizadas 3 soluções titulantes, duas ácidas e uma básica: HNO₃ (0.025 e 0.25 M), NaOH (0.25 M). As soluções foram preparadas com água MilliQ. As amostras também foram diluídas em água MilliQ.

Temperatura dos ensaios: 25°C. Intervalo de pH: 2-12 (variando de 1 em 1).

Equipamento: Zetasizer Nano ZS-90 com um titulador MPT2 multiusos (Multipurpose Titrator) (Malvern Instruments)

4.3.1. pH e condutividade

Para os ensaios de pH e condutividade, 0,25 g das amostras de cinza ou zeólita sintetizadas por tratamento convencional foram colocadas 25 mL de água (milli-Q plus, Millipore). A mistura foi agitada por 24 h em agitador mecânico (Ética – Mod. 430 / Orbital Shaker Incubator – Mod. SF-670) a 120 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas e o pH (MS TecnoPON – Mod. MPA 210 / TPS – Mod. WP-81) e a condutividade (BEL Engineering – Mod. W12D) foram determinadas (UMANÃ, 2002; WANG e ZHU, 2006).

4.3.2. Umidade e perda por calcinação

Os conteúdos de umidade e perda por calcinação das cinzas de carvão em estudo foram calculados de acordo com a perda de massa das amostras submetidas ao aquecimento de 105°C durante 24 h em estufa e de 1050°C durante 4 h em mufla para cada um dos ensaios, respectivamente, e expressos em porcentagem. A massa utilizada foi de 0,5 g (UMAÑA, 2002).

4.3.3. Massa específica

O picnômetro de He do Laboratório de Metrologia do Centro do Combustível Nuclear (CCN) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Accupyc 1330 foi utilizado para a determinação de massa específica de cinzas e zeólitas sintetizadas pelo tratamento hidrotérmico convencional. Foi utilizado cilindro de gás He 4.5 (99,995% de pureza).

A massa das amostras foi determinada em balança analítica e funcionou como dado de entrada nas condições de medida do equipamento. Após a determinação de massa, as amostras foram inseridas em porta amostra e foram determinadas as condições de medida padrão do picnômetro utilizado a seguir: número de purgas: 30; pressão de purga: 19,5 psig; número de repetições (corridas): 30; pressão de preenchimento: 19,5 psig; taxa de equilíbrio: 0,005 psig/min; porcentagem de variação: 0,05%; temperatura de ensaio: 23,0 °C. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

4.3.4. Morfologia

Para verificação da morfologia das cinzas de carvão, as amostras foram colocadas em suporte metálico de alumínio e recobertas com uma fina camada de Au para torná-las condutoras e gerar imagens de melhores resoluções. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30, marca Philips, com aumentos de 500, 900 e 1500x a 5, 10 e 15 kV. Esse ensaio foi realizado no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.3.5. Composição química

A composição química das cinzas foi determinada pelo método espectrometria de

fluorescência de raios X modelo RIX 3000, da marca Rigaku Company com sistema de dispersão de comprimento de onda (WDXRF) do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O método utilizado para determinação semi-quantitativa foi de parâmetros fundamentais (FP) (LANCHANCE E CLAISSE, 1995; BUHRKE, et al, 1998; SCAPIN, 2003).

A técnica utilizada foi a de pó solto, na qual a amostra é colocada diretamente em porta amostra metálico em quantidade suficiente para preenchê-lo, e acomodada manualmente. Um filme de polietileno foi o utilizado para recobrir a amostra para que durante a análise não houvesse perda de material.

4.3.6. Composição mineralógica

As amostras de cinzas de carvão e os materiais sintetizadas por tratamento hidrotérmico convencional e pelo método de duas etapas foram colocadas em porta amostra de vidro e analisadas em difratômetro de raios X Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 30 kV e 15mA. A velocidade de varredura era de 0,02°/s e com 2 θ variando entre 5 e 80 graus.

4.3.7. Capacidade de troca catiônica

Os estudos de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de cinzas e materiais sintetizadas foram feitos pela saturação de 1,0 g de amostra com 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONa.3H₂O). A suspensão foi agitada à temperatura ambiente por 24 h à 120 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas e o retido no filtro, lavado com 1,0 L de água deionizada e seco em estufa a 80°C. As amostras secas foram pesadas e agitadas à temperatura ambiente por 24 h à 120 rpm com 100 mL de solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONH₄).

A suspensão foi filtrada e o íon Na⁺ deslocado pelo íon NH₄⁺ foi determinado. Para as cinzas de carvão e os materiais adsorventes da primeira fase, a concentração do íon Na⁺ foi determinada pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A quantidade do íon sódio, expressa em mg L⁻¹ foi convertida em unidades usuais de CTC, miliequivalentes-grama (meq g⁻¹).

4.4. Estudos de adsorção de Césio

Os estudos de adsorção do Césio pelo material sintetizado foram realizados utilizando o método de processo descontínuo de batelada, em que uma massa 0,05 g de material adsorvente foi mantida em suspensão em soluções contendo quantidades conhecidas de cloreto de césio e um traçador de ^{137}Cs .

4.4.1. Preparo da solução de traçador de Cs 137

Uma solução estoque de traçador de Cs 137 foi preparada a partir de uma solução padrão de $\text{Cs}^+ 137$, 1 mCi.mL⁻¹. Sendo que foram pipetados 20 µL de solução padrão e levados a 1 mL. Para cada amostra foi pipetado 10 µL da solução estoque.

4.4.2. Estudo das Isotermas de adsorção

Para a determinação da capacidade de adsorção, estudos em batelada de adsorção foram realizados contendo soluções de CsCl (reagente de pureza analítica da Sigma Aldrich) com concentrações variando entre 100-6000 µmol. L⁻³, contendo como traçador ^{137}Cs . O material adsorvente (FGD-C-01-F1h-Ca) foi então mantido em suspensão em um agitador de mesa (120 rpm) por 24 h e a 25 °C. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e uma alíquota de 2 mL do sobrenadante foi separada em um floconete de vidro com tampa e volume padrão. A concentração de Cs nas amostras foi então determinada com o auxílio de um espectrômetro gama, considerando que a energia dos fótons - γ ^{137}Cs de 661.64 keV. Os ensaios foram feitos em duplicada para cada concentração de Cs.

4.4.3. Estudo de adsorção em meio salino

Estudos de adsorção foram realizados utilizando meio salino contendo Cs, a partir de duas matrizes salinas diferentes, uma contendo uma concentração de NaCl pré-definida e a outra uma amostra de água marinha real coletada na bacia de Santos-SP.

As soluções contendo 0,02 mol. L⁻¹ Na foram preparadas com água deionizada e reagente de pureza analítica. A amostra de água marinha passou por filtragem para eliminar

qualquer particulado em suspensão. Em ambos os testes foi utilizado concentração de 0,0002 mol. L⁻¹ Cs, junto com 10 µL de solução do traçador de ¹³⁷Cs. Assim como foi realizado para o estudo da isoterma de adsorção, foi adicionado 0,05 g de material adsorvente (FGD-C-01-F1h-Ca) e mantido em suspensão por 24 h, em mesa agitadora a 120 rpm, em temperatura ambiente (25 °C). No final as amostras foram centrifugadas e 2 mL do sobrenadante foi retirado e armazenado em floconete de vidro de geometria padrão para determinação da concentração de Cs remanescente por técnica de espectrometria gama. Os ensaios contendo solução salina foram feitos em triplicada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos resíduos de FGD

5.1.1. Composição química

Na Tabela 9 são apresentadas as composições químicas dos resíduos de desulfurização, FGD-I-01, FGD-C-01 e FGD-P-01, obtidas por fluorescência de raios-X. Os principais constituintes dos materiais são sílica, alumina e compostos de cálcio, ferro e enxofre.

No caso do resíduo FGD-C-01, chamou a atenção o alto teor de magnésio, o qual não foi encontrado nas outras duas amostras.

As amostras FGD-I-01 e FGD-P-01 foram geradas por um processo conhecido como processo de dessulfurização semi-seco. Enquanto, o processo empregado na amostra FGD-C-01 é conhecido como processo úmido, o qual utiliza Mg^{2+} para melhorar a eficiência do processo de oxidação do PCC formado aumentando a quantidade de sulfato de cálcio produzida (EPRI, 2007).

Tabela 9. Composição Química dos resíduos de desulfurização das Usinas de Candiota, Pecém e Itaquí

Amostra	FGD-C-01	FGD-P-01	FGD-I-01
	(% em massa)		
CaO	26,3	22,1	22,8
SiO₂	22,2	31,4	30,8
MgO	13,4	1,5	1,61
SO₃	11,2	11,9	10,7
Al₂O₃	6,76	12,4	13,5
Fe₂O₃	2,39	6,22	5,71
K₂O	0,873	1,6	1,48
TiO₂	0,328	0,772	0,65
MnO	0,026	0,043	0,06
CoO	0,024	<0,001	-
WO₃	0,023	<0,001	-
SrO₂	0,022	0,063	0,02
V₂O₅	0,014	<0,001	0,06
ZrO	0,014	0,018	0,01
ZnO	0,009	0,022	0,02
Na₂O	<0,001	0,937	0,56
P₂O₅	<0,001	0,134	0,11
Cl	<0,001	0,16	0,13
Cr₂O₃	<0,001	0,018	0,01
NiO	<0,001	0,011	0,01
BaO	<0,001	0,12	-
Rb₂O	-	-	0,01
CuO	-	-	0,01
PbO	-	-	0,01
PF	16,3	10,6	11,8

O conteúdo dos principais compostos formadores de estruturas de zeólitas, SiO₂ e Al₂O₃, correspondeu à 29% para a amostra de FGD-C-01 e 44% para as amostras de FGD-P-01 e FGD-I-01. O valor da relação Si/Al (entre 2,3 a 3,3) indicou que a partir destes materiais seria possível a síntese de zeólitas com teores intermediários de silício (relação Si/Al = 1,5 – 3,8), as quais são de interesse em diversas aplicações tais como tratamento de

drenagem ácidas de mina (AUERBACH, CARRADO e DUTTA, 2003).

Os subprodutos FGD são descritos como uma combinação de partículas vítreas esféricas de cinzas leves cobertas por uma mistura de cristais formados de cálcio e enxofre da reação de dessulfurização. O processo de dessulfurização pode ser descrito quimicamente conforme as seguintes equações: (EPRI, 2007).

Equação 10

Equação 11

Desta maneira, os elementos Ca e S são decorrentes do processo de dessulfurização e concentrações significativas são esperadas neste resíduo.

Conforme observado na Tabela 9, o conteúdo de cálcio dos FGDs foi relativamente alto (22-26%). O cálcio influi negativamente na síntese de zeólitas devido a possível formação de fases de silicato de cálcio hidratado durante o tratamento hidrotérmico ao invés da formação de fases zeolíticas propriamente ditas (CATALFAMO *et al.*, 1997)

O conteúdo de ferro ficou entre 2 a 6%. O ferro, assim como o cálcio, é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional, uma vez que este ocupa preferencialmente a superfície das partículas da matéria-prima, dificultando processo difusivo entre estas e o meio. (UMAÑA PEÑA, 2002).

A composição química dos elementos determinada para todos os resíduos FGD está dentro da faixa reportada em literatura para diversas amostras de resíduo FGD (EPRI, 2007).

5.1.2. Composição mineralógica

As FIGURAS 8, 9 e 10 apresentam os difratogramas de raios X das amostras FGD-I-1, FGD-C-01 e FGD-P-01, respectivamente. As respectivas fases cristalinas encontram-se identificadas nas TABELAS 10 a 12.

Figura 8. Difratoograma de raios X do Resíduo FGD-I-1. A=quartzo, B=Portlandita, C=Óxido de cálcio e ferro, D=Óxido de sódio magnésio e titânio, E=Langbeinita F=Hannebachite.

Tabela 10. Composição Mineralógica do Resíduo FGD-I-01

Composto	
Quartzo	SiO_2
Hannebachita	$\text{CaSO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$
Portilandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Oxido de sódio magnésio e titânio	$\text{Na}_{0,68}\text{Mg}_{0,34}\text{Ti}_{0,66} \text{ O}_2$
Oxido de cálcio e ferro	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$
Langbeinita	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$

Figura 9. Difratoograma de raios X do Resíduo FGD-C-1. A= Quartzo; B= Calcita; C= Chabazita; D= Portilandita; E=Carbonato de Sódio; F= Brucita; G= Etringita; H= Hidróxido Oxido de Calcio e Alumínio hidratado.

Tabela 11. Composição Mineralógica do Resíduo FGD-C-01

Composto	
Quartzo	SiO ₂
Calcita	CaCO ₃
Chabazita	Ca _{1,979} Al _{3,8} Si _{8,2} O ₂₄
Portilandita	Ca(OH) ₂
Carbonato de Sódio	Na ₂ (CO ₃)
Brucita	Mg(OH) ₂
Etringita	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ *26H ₂ O
Hidróxido Oxido de Calcio e Alumínio hidratado	Ca ₆ Al ₂ O ₆ (O H) ₆ !3 ₂ H ₂ O

Figura 10. Difratoograma de raios X do Resíduo FGD-P-1. A=quartzo,B=Portlandita, C=Óxido de cálcio e ferro,D=Óxido de sódio magnésio e titânio, E=Langbeinita, F=Hannebachita

Tabela 12. Composição Mineralógica do Resíduo FGD-P-01

Composto	
Quartzo	SiO ₂
Hannebachita	CaSO ₃ 0,5 H ₂ O
Portlandita	Ca(OH) ₂
Óxido de sódio magnésio e titânio	Na _{0,68} Mg _{0,34} Ti _{0,66} O ₂
Óxido de cálcio e ferro	Ca ₂ Fe ₁₅ O ₂₅
Langbeinita	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃

No processo de dessulfurização do fluxo de gás, as cinzas leve de carvão são misturadas com Ca(OH)₂. Os íons de alumínio e os silicatos dissolvidos das cinzas de carvão reagem com hidróxido de cálcio segundo as seguintes reações (LI et al, 1999):

Equação 12

Equação 13

Equação 14

Equação 15

A presença de SiO_2 , o principal componente das cinzas de carvão no resíduo FGD, sugere que as reações com sílica não foram completas. Além disso, não houve a formação de compostos de alumínio cristalino ou se formaram em pequena quantidade ($< 5\%$).

Apenas as amostras FGD-I-01 e FGD-P-01 mostraram a presença de Hannebachita, indicando a formação de sulfito de cálcio, o qual é um produto esperado do processo de dessulfurização pela rota semi-seca (EPRI, 2007).

A amostra FGD-C-01 apresentou a Etringita que contém cálcio e sulfato na sua estrutura e Brucita, os quais são comumente encontrados no processo de dessulfurização por via húmida.

5.1.3. Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição discreta do diâmetro das partículas e a distribuição acumulada das amostras FGD-I-01, FGD-C-01 e FGD-P-01 estão apresentadas nas Figura 11, Figura 12 e Figura 13, respectivamente.

Figura 11. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FGD-I-01

Figura 12. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FGD-C-01

Figura 13. Distribuição de tamanho de partículas do resíduo de FGD-P-01

Os dados obtidos no ensaio de distribuição de tamanho de partículas podem ser encontrados na Tabela 13. As distribuições mostraram que 90% das partículas dos resíduos do processo de dessulfurização semi-seco, FGD-I-01 e FGD-P-01, são menores do que 90 μm , enquanto para o resíduo FGD-C-01, 90% das partículas são menores do que 193,812 μm .

A amostra FGD-P-01 apresentou curva de distribuição de partícula bimodal.

A grande diferença de tamanho entre as partículas das duas amostras é decorrente do processo pela qual são originadas. Embora ambas sejam resíduos de dessulfurização e suas análises químicas apresentem praticamente os mesmos elementos, a diferença de processo, no caso é a quantidade de água envolvida, faz com que o diâmetro médio das partículas seja bem maior no amostra FGD-C-01. Como já foi discutido anteriormente, FGD-P-01 e FGD-I-01 foram produzidos por rota semi-seca, enquanto o FGD -C-01 por uma rota úmida.

Tabela 13. Distribuição de tamanho de partícula por tipo de resíduo

	Diâmetro de partícula μm		
	FGD-I-01	FGD-P-01	FGD-C-01
D(0,1)	5,340	2,877	6,273
D(0,5)	23,747	21,138	36,734
D(0,9)	78,206	89,955	191,812
D(3,2)	8,922	6,726	11,527
D(4,3)	35,259	35,918	73,527

5.1.4. Caracterização Morfológica

A microfotografia do FGD-I-01 apresenta partículas heterogêneas com diferentes diâmetros e formas (Figura 14). As esferas de superfície lisa são normalmente de composição silicoaluminosa. Os formatos irregulares são características de carvão incombusto, de partículas amorfas que sofreram difusão em intercontato com outras partículas ou rápido resfriamento, partículas magnéticas de óxido de ferro e minerais. O mesmo pode ser observado para amostra de FGD-P-01 (Figura 15.)

Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-I-01

Figura 15. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-P-01

Figura 16. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-C-01

Nas imagens da amostra FGD-C-01, nas Figura 16 e Figura 17, podem ser observadas, além das estruturas já mencionadas, a grande presença de cristais de Chabazita, Brucita e cristais romboédricos (“MINERALIENATLAS”, 2016).

Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do FGD-C-01 ampliada x15k

5.2. Propriedades físico-químicas das amostras de FGD

Algumas propriedades físico-químicas dos materiais utilizados nesta investigação são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Propriedades físico-químicas dos resíduos FGD

	FGD-I-01	FGD-C-01	FGD-P-01
CTC^(*) (meq/g)	0,018	0,022	0,029
pH	9,7	11,7	12,1
Massa específica (g/cm³)	2,43	2,34	2,24

(*) capacidade de troca catiônica

Os valores encontrados de massa específica estão concordantes com a literatura que estabelece que materiais com a presença de fases cristalinas como mulita e quartzo

apresentam massa específica na faixa de 2,0 a 2,5 g cm⁻³ (HEMMINGS e BERRY, 1985). No caso os dois materiais são ricos em quartzo.

Kost et al, 2005 sugeriram que o pH de resíduos FGD depende primeiramente do adsorvente usado (usualmente calcita, dolomita ou hidróxido de cálcio) e depois da tecnologia da dessulfurização. Os autores concluíram que o valor alto do pH para a maioria dos resíduos é devido à presença de óxidos e hidróxidos de Ca e Mg. Quando os produtos são expostos à água e CO₂ são convertidos em carbonatos por reações de carbonatação e como consequência, o valor do pH da solução aquosa aumenta. Geralmente, os resíduos apresentam faixa de pH de 9 a 14. Além disso, o resíduo pode conter também um excesso de adsorvente alcalino que não reagiu com o SO₂ (KOST *et al.*, 2005).

Os valores obtidos de CTC dos três resíduos foram similares indicando que essa propriedade não foi influenciada pelas diferenças entre as amostras. Amostras de cinzas de carvão silício-aluminosas de diferentes usinas termelétricas brasileiras apresentaram valores de CTC muito próximos aos encontrados para os resíduos de FGD (IZIDORO, 2013).

5.3. Ensaio de Lixiviação e Solubilização

Os materiais foram submetidos a ensaios de lixiviação e de solubilização, conforme NBR-10005:2004, Lixiviação de resíduos – procedimentos e, de solubilização conforme a norma NBR-10006:2004, Solubilização de resíduos – procedimentos (ABNT 2004) para verificação de seu comportamento sob o ponto de vista ambiental. Os materiais foram analisados e classificados de acordo com a norma, NBR-10004:2004, Resíduos sólidos – classificação (ABNT, 2004).

Tabela 15. Concentração dos íons no extrato dos testes de lixiviação de amostras FGD

Elemento	FGD-I-01 [C]mg L ⁻¹	FGD-P-01 [C]mg L ⁻¹	FGD-C-01 [C]mg L ⁻¹	LML* (mg/L)
Ag	<0,050	<0,050	<0,050	5,0
As	0,238	0,179	0,193	1,0
Ba	0,111	0,932	0,308	70
Cd	0,014	0,013	0,014	0,5
Cr	0,033	0,101	0,039	5,0
Hg	n.d	n.d	n.d	0,1
Pb	0,168	0,159	0,171	1,0
Se	0,425	0,207	0,144	1,0

(*) LML= Limite máximo no lixiviado segundo ABNT-NBR10004-2004, n.d= não determinado

Tabela 16. Concentração dos íons no extrato dos testes de solubilização de amostras FGD

Elemento	FGD-I-01 [C]mg L⁻¹	FGD-P-01 [C]mg L⁻¹	FGD-C-01 [C]mg L⁻¹	LMS* (mg/L)
Ag	<0,050	<0,050	<0,050	0,05
Al	0,141	0,112	0,095	0,2
As	0,091	0,060	0,029	0,01
Ba	0,120	6,39	0,072	0,7
Cd	<0,010	<0,010	<0,010	0,005
Cr	0,475	0,191	0,018	0,05
Cu	0,012	0,013	<0,010	2
Fe	0,052	<0,050	<0,050	0,3
Hg	n.d.	n.d	n.d	0,001
Mn	0,051	<0,010	<0,010	0,1
Na	57	136	70,8	200
Pb	0,104	0,095	0,033	0,01
Se	0,233	0,176	0,020	0,01
Zn	0,028	<0,010	<0,010	5

(*) LMS= Limite máximo no solubilizado segundo - NBR10004 (ABNT, 2004); n.d= não determinado

Os resultados dos ensaios de lixiviação estão apresentados nas Tabela 15. Comparando os valores obtidos com os apresentados nos anexos normativos F da NBR 10.004/2004, pode-se observar que todos estão abaixo do limite exigido pela referida norma. Dessa forma, é possível classificar o material como **CLASSE II - NÃO PERIGOSO**.

Nos testes de solubilização realizados com as três amostras (Tabela 16), observou-se que vários elementos (**assinalados em negrito**) estão acima do limite exigido pela norma G da NBR 10.004/2004, sendo classificados como Classe IIA – NÃO INERTE. Devido a esta classificação, os resíduos FGD devem ser dispostos de maneira adequada para que seja mitigada a contaminação do meio ambiente.

Cabe ressaltar que não foi possível determinar as concentrações de mercúrio nos ensaios de lixiviação e solubilização. No entanto, em análise de elementos traço realizado por ativação neutrônica esse elemento não foi identificado nas três amostras.

5.4. Caracterização dos produtos sintetizados por tratamento hidrotérmico alcalino

As Tabela 17 e Tabela 19 contêm as principais fases cristalinas encontradas após o tratamento hidrotérmico alcalino nos ensaios realizados com as amostras FGD-I-01 e FGD-

P-01, respectivamente. As fases dos produtos foram identificadas pela análise dos respectivos difratogramas de raios-X de cada ensaio (não mostrados).

Tabela 17. Composição mineralógica de materiais obtidos a partir de FGD-I-01

Ensaio	[Na/OH] mol/L	M/V (g/mL)	T (°C)	Fases
1	3,5	0,125	90	Q, HC, T9A, HS
2	4	0,125	90	Q, HC, TM,
3	3,5	0,25	90	Q, HC, HS, HSS
4	4	0,25	90	Q, HS, HC
5	3,5	0,125	100	Q, HS, HC, HSS, HSC
6	4	0,125	100	Q, HS, HC, HSS
7	3,5	0,25	100	Q, HC, HSS, HSC
8	4	0,25	100	Q, HS, HC, S, G, CC
9	3,75	0,19	95	Q, HS, T9A, G, EAB-Z
10	3,75	0,19	95	Q, HS, HC, HSS, HSC, T11A
11	3,75	0,19	95	Q, HS, HC HSS, EAB-Z

- Q= Quartzo, HS= Zeólita Hidroxisodalita, HC=Hidroxicancrinita, CC= Crancrinita, T9A=Tobermorita 9 A, S= Sodalita, HSS=Hidrossulfeto de sódio, HSC= Hidrosilicato de cálcio, T11A= Tobermorita 11A, TM= Tobermorita M, G=Gehlenita, EAB-Z= Zeolita tipo EAB.

Tabela 18. Composição mineralógica de materiais obtidos a partir de FGD-P-01

Ensaio	[Na/OH] mol/L	M/V (g/mL)	T (°C)	Fases
1	3,5	0,125	90	Q, HC, Al-T, CC, S
2	4	0,125	90	S, Q, Al-T
3	3,5	0,25	90	Q, S
4	4	0,25	90	Q, CC, C
5	3,5	0,125	100	Q, HS, HC
6	4	0,125	100	Q, S, Al-T
7	3,5	0,25	100	Q, T9A, HS
8	4	0,25	100	S, Q
9	3,75	0,19	95	Q, HS, S
10	3,75	0,19	95	*
11	3,75	0,19	95	*

- Q= Quartzo, HC=Hidroxicanrinita T9A=Tobermorita 9 A, S= Sodalita, Al-T= Al-T=Tobermorita modificada por Alumínio, CC= Crancrinita, C = Coesita, HS= Zeólita Hidroxisodalita * não foi feita triplicata no ponto central.

Em todas as condições experimentais, o quartzo dos resíduos não foi totalmente dissolvido durante o processo hidrotérmico, estando presente em todos os materiais sintetizados.

Após a aplicação do tratamento hidrotérmico no resíduo FGD-I-01 formaram-se as zeólitas Hidroxisodalita ($\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e Hidroxicanrinita ($\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$), e também as mesmas zeólitas sem ligação com o ânion hidróxido em sua estrutura (TABELA 12). Todas as zeólitas são materiais adsorventes e a Hidroxicanrinita é uma fase de transição da própria hidroxisodalita (“Mineralienatlas”, 2016; SILVA *et al.*, 2014).

As fases dos produtos sintetizados a partir do FGD-P-01, mostradas na Tabela 18, foram basicamente as mesmas formadas com a amostra FGD-I-01.

Os resultados obtidos com o tratamento hidrotérmico do resíduo FGD-C-01 apresentaram basicamente três compostos de interesse para este estudo: a Tobermorita em algumas das suas formas cristalinas, a Hidroxicanrinita e a Tobermorita substituída por Alumínio (Tabela 19). As fases dos produtos foram identificadas pela análise dos respectivos difratogramas de raios-X de cada ensaio (não mostrados).

Tabela 19. Composição mineralógica de materiais obtidos a partir de FGD-C-01

Ensaio	[Na/OH] mol/L	M/V (g/mL)	T (°C)	Fases
1	3,5	0,125	90	Q, Al-CSH, T, B, Z-A
2	4	0,125	90	Q, B, S, T11 A, Al-T
3	3,5	0,25	90	Q, B, S, T9 A,
4	4	0,25	90	Q, B, S, HC
5	3,5	0,125	100	Q, B, HC, T11 A, Al-T
6	4	0,125	100	Q, B, HC, T11A, Al-T
7	3,5	0,25	100	Q, B, HC, HSS
8	4	0,25	100	Q, B, HC, T9 A, Y.
9	3,75	0,19	95	Q, B, HC, T11 A, Al-T
10	3,75	0,19	95	Q, B, HC, Y
11	3,75	0,19	95	Q, B, HC, T9 A, T11A, Al-T

- Q= Quartzo, HC=Hidroxirancinite, T9A=Tobermorita 9 A, S= Sodalita, HSS=Hidrossulfeto de sódio, T11A= Tobermorita 11 A, T= Tobermorita, Z-A= Zeólita tipo A (Ca), B=Brucita, Al-CSH = Cálcio Alumino Silicato hidratado, Y= Yugawaralita, Al-T=Tobermorita modificada por Alumínio

Os materiais mencionados são indicados na literatura como tendo capacidade de adsorver Cs, Se e Sr (PAHLEVI, GUO e SASAKI, 2018). Além deles, outras fases cristalinas, como a Zeólita Yugawaralita foram observadas.

O produto obtido de maior interesse é a Al-Torbermorita devido a sua alta seletividade para íons metálicos, além das espécies radioativas $^{137}\text{Cs}^+$ e $^{90}\text{Sr}^{2+}$ (LEE *et al.*, 2017; MON *et al.*, 2005; PAHLEVI, GUO e SASAKI, 2018; REMENÁROVÁ *et al.*, 2014).

A partir dos resultados obtidos, a amostra de cinzas FGD-C-01 foi selecionada como matéria-prima para as próximas sínteses, por apresentar maior quantidade de fases cristalinas do grupo das tobermoritas, considerando a quantificação de fases pela intensidade dos picos

apresentados nos difratogramas. Além disso, foi o material que apresentou as razões molares mais próximas daquelas apontadas na literatura como sendo ideais para a síntese de tobermoritas (COLEMAN e BRASSINGTON, 2003; GALVÁNKOVÁ *et al.*, 2016; GUO, MENG e SHI, 2017; KALOUSEK, 1957; MATSUI *et al.*, 2011; MITSUDA, 1970)

A partir da matéria-prima selecionada foram realizadas sínteses usando o processo de duas etapas.

5.5. Caracterização dos produtos sintetizados pelo método de duas etapas com temperatura de fusão de 750 °C

O método de duas etapas com fusão foi realizado para resolver alguns problemas encontrados no tratamento hidrotérmico convencional, primeiramente maior dissolução do quartzo, como o Si é um elemento importante para os materiais a serem sintetizados foi esperado um maior rendimento na síntese.

O outro objetivo pretendido com o uso do processo de duas etapas com fusão foi obter uma menor quantidade de diferentes fases cristalinas presentes no produto sintetizado e, portanto, maior reprodutibilidade e maior possibilidade de obtenção de uma fase única de interesse.

Para aumentar ainda mais a chances de formar os materiais de interesse para o presente estudo, ou seja, materiais com grande capacidade de adsorção do Cs, as razões molares dos elementos Ca, Si e Al foram ajustadas de acordo com estudos encontrados na literatura e já mencionados em item 4.2.2.

Na Figura 18 e na Figura 19 encontram-se os difratogramas e as principais fases cristalinas encontradas nas amostras sintetizadas pelo método de duas etapas utilizando NaOH e Ca(OH)₂ como fundentes durante a fusão a 750 °C.

Durante o processo laboratorial foi observada a presença de um pó mais fino sobre um particulado mais grosseiro e agregado nas amostras. O particulado mais pesado precipitava rapidamente quando a amostra não era agitada ou se apresentava simplesmente como um corpo de fundo, enquanto a parte com particulado mais fino ficava facilmente em suspensão quando agitado. Para verificar se as partículas finas em suspensão e as partículas que constituíam o corpo de fundo tratavam de produtos de síntese diferentes, as amostras FGD-C-01-F750Ca-03 e FGD-C-01-F750Na-03, tiveram suas fases separadas. Assim, essas amostras foram agitadas em água deionizada por 3 h a 120 rpm e tiveram duas fases

separadas, em fase de fundo e uma sobrenadante. As amostras foram nomeadas FGD-C-01-F750Ca-03-s e FGD-C-01-F750Ca-03-f e FGD-C-01-F750Na-03-s e FGD-C-01-F750Na-03-f, representando o sobrenadante e o fundo, respectivamente.

Na Figura 18 estão as principais fases cristalinas provenientes do processo de fusão na presença de Ca(OH)_2 . O pico do quartzo pode ser visto, principalmente na amostra PFCa750, que foi a amostra retirada logo depois da fusão e não que passou pelo tratamento hidrotérmico em estufa, nem lavagem.

Figura 18. Difratomogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de Fusão a 750 °C na presença de Ca(OH)_2

A= Periclase MgO , B= Quartzo SiO_2 , C = óxido de cálcio CaO , D = Silicato de cálcio CaSiO_4 , E = Hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , F= Alumino Silicato de Hidrogênio $\text{H(AlSi}_2\text{O}_6)$

Também notou-se que no processo habitual de lavagem não foi possível eliminar o hidróxido de cálcio nos produtos sintetizados nos ensaios onde foi utilizado Ca(OH)_2 em excesso, devido sua baixa solubilidade. Esse fato resultou em picos muito intensos do hidróxido de cálcio nos difratogramas, suprimindo o sinal das outras fases cristalinas das amostras.

Ainda sobre a amostra PFCa750, pode-se observar que MgO e CaO foram desidratados durante o processo de fusão. A presença de hidróxido de cálcio indica que a

amostra absorveu umidade antes de ser submetida a difração de raios-X. Observou-se também a presença de silicato de cálcio e alumino silicatos, possíveis precursores da Tobermorita e materiais zeolíticos, em geral. (BIAGIONI, MERLINO e BONACCORSI, 2015; MOSTAFA *et al.*, 2009; SUN, YOUNG e KIRKPATRICK, 2006)

Os difratogramas das amostras que passaram por tratamentos hidrotérmico não apresentaram nenhuma variação que justifique tempos de residência em estufa maior que 24 horas. Também não foi possível identificar diferenças significativas entre as amostras de fundo e sobrenadante separadas (FGD-C-01-F750Ca-03-s e FGD-C-01-F750Ca-03-f).

A justificativa de não haver diferença para as amostras de fundo e sobrenadante provavelmente se deve pelo processo de formação dos cristais sintetizados. O material utilizado como matéria-prima poderia ser separado em: gel precursor dos cristais contendo Al, Si e Ca, e a parte do material que não forma gel como partículas esféricas vitrificadas provenientes da queima do carvão e outras partículas cristalinas. Conforme ocorre a cristalização, os cristais formados cobrem a superfície das partículas existentes no meio. Assim, independente da granulometria da partícula as fases cristalinas encontradas deveriam ser as mesmas (CUNDY e COX, 2005).

Ainda referente aos resultados das amostras submetidas à fusão com Ca(OH)_2 e tratamento hidrotérmico em estufa, os difratogramas apresentam fases cristalinas de aluminosilicatos e silicatos de cálcio, além de alguns traços de Tobermorita 9A. Porém, não foram encontradas as fases cristalinas esperadas de Tobermorita substituída por Al, ou outros silicatos de cálcio hidratado (C-S-H).

Na Figura 19. Difratogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de Fusão a 750 °C na presença de NaOH tem-se os difratogramas de raios-X dos ensaios feitos com NaOH como fundente. Para a amostra PF Na 750, que é a amostra que passou apenas por fusão, as principais fases cristalinas encontradas foram: MgO, hidróxido de sódio, sódio cálcio silicato e aluminato de sódio hidratados. O NaOH apareceu por ter sido utilizado em excesso, porém não foi detectado nas outras amostras devido à lavagem do material. Quanto ao silicato de sódio e potássio e aluminato de sódio hidratados são potenciais precursores para a formação da Al-Tobermorita e outros silicatos de cálcio hidratado (BIAGIONI, MERLINO e BONACCORSI, 2015; BONACCORSI, MERLINO e TAYLOR, 2004; SUN, YOUNG e KIRKPATRICK, 2006)

Figura 19. Difratogramas de raios X dos produtos obtidos no processo de Fusão a 750 °C na presença de NaOH

A= Periclase MgO , B=Silicato de cálcio e sódio, C = hidróxido de sódio $NaOH_2$, D = Aluminato de sódio hidratado, F= Hidrocalumita $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 3H_2O$, G = Al- Tobermorita $Ca_5Si_5Al(OH)O_{17} \cdot 5H_2O$, H =Tobermorita 9A $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$, I =Brucita $Mg(OH)_2$, J= Katoita $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$.

Os resultados obtidos para as amostras que passaram por tratamento hidrotérmico alcalino indicaram que existe um ganho em cristalinidade dos materiais formados com o tempo de estufa. As amostras que permaneceram 72 h na estufa apresentaram picos um pouco mais intensos e bem definidos, embora não parece justificar o aumento do tempo em estufa. As principais fases encontradas fazem parte do grupo das CSHs: Hidrocalumita, Al-Tobermorita, Tobermorita 9A e Katoita.

Conforme relatado em literatura (MATEKONIS, ŠIAUČIUNAS e VAIČIUKYNIENĖ-PALUBINSKAITĖ, 2010), o sódio é importante na obtenção dos materiais de interesse, principalmente na substituição de Al na estrutura da tobermorita.

Novamente, assim como nas amostras onde foi utilizado cálcio como fundente, as amostras F750hNa-03s e F750hNa-03f não apresentaram praticamente nenhuma diferença que indicasse que seus diferentes tamanhos de partícula representassem tipos diferentes de produtos sintetizados. Com base nos difratogramas podemos perceber que o hidróxido de magnésio apareceu apenas na fase de fundo, indicando que o Brucita decanta rapidamente acumulando junto a fração de fundo.

Comparando o hidróxido de cálcio com o hidróxido de sódio como fundente foi possível concluir pelos produtos formados depois da fusão e dos tratamentos hidrotérmicos que o sódio é o melhor fundente alcalino a ser empregado. Uma vez que foi capaz de transformar o silício presente no quartzo das cinzas em material amorfo, e as fases cristalinas resultantes da síntese estavam entre os produtos alvo deste trabalho. Ao mesmo tempo, o sódio é um material que simplifica a atividade operacional, pois é aplicado em grande quantidade e deve ser retirado no final por meio de lavagens que são mais fáceis com seus sais altamente solúveis resultando em um menor consumo de água.

5.6. Caracterização dos produtos sintetizados pelo método de duas etapas com variação na temperatura de fusão

Nessa etapa do estudo foram avaliadas as temperaturas de fusão de 800 °C, 900 °C e 600 °C.

Nas Figura 20 a 23 estão apresentados os resultados de difração de raios X para as sínteses que tiveram temperaturas de fusão de 800 °C e 900 °C, nas quais não foi utilizado nenhum fundente e foi acrescentado Ca e Si para chegar às frações molares na faixa de obtenção da Al-tobermorita. (GALVÁNKOVÁ *et al.*, 2016; GUO, MENG e SHI, 2017)

Na Figura 20 estão representadas as principais fases cristalinas encontradas para os ensaios com fusão a 800 °C. A amostra PF800 a qual não passou por tratamento hidrotérmico, apresentou uma composição cristalina mais complexa, indicando que, provavelmente, o tempo de fusão, assim como a temperatura, promoveram uma reação em estado sólido, formado estruturas mais complexas como óxido de sódio e alumínio hidratados e a Prehnita, compostos que não foram totalmente consumidos para formar os CSHs esperados na reação, ver tabela 7.

Os resultados para os produtos obtidos após o tratamento hidrotérmico (F800-1 sem separação, no sobrenadante e no fundo F800-1-s e F800-1-f, respectivamente) não apresentaram mudanças significativas em relação ao produto obtido após a fusão. Observou-se alguns picos como a Tobermorita 9A, porém com baixas intensidades e outros aluminosilicatos.

Figura 20. Difrátogramas de raios X dos produtos obtidos do processo de Fusão à 800 °C

A= Aluminato oxido de Sódio hidratado $\text{Na}_2 [\text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{OH})_2] \cdot 1.5 \text{H}_2 \text{O}$, B = óxido de cálcio CaO , C = Periclase MgO , D = óxido de magnésio silício e alumínio $\text{Mg}_6 \text{Al}_{1.2} \text{Si}_{1.8} \text{O}_6$, E= Silicato de cálcio $\text{Ca}_2 \text{SiO}_4$, G = Brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, I= Prehnita $\text{Ca}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Na Figura 21 encontram-se os produtos de fusão obtidos para os ensaios com fusão a 900 °C. Na amostra PFCa900, submetida apenas à fusão, foram encontradas fases complexas como a Gehlenita. Após o tratamento hidrotérmico, a Gehlenita nos produtos (F900-1s - amostra no sobrenadante e F900-1f - amostra do fundo) se manteve presente, porém com outra fase cristalina (JOCHEN FRÖHLICH, 2004).

Figura 21. Difratomogramas de raios X dos produtos obtidos do processo de Fusão à 900 °C

A= MgO, B= Silicato de Cálcio Ca_2SiO_4 , C = Silicato de cálcio e magnésio $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, D = Quartzo SiO_2 , E = Sódio Hidrogênio Aluminio silicato de sódio, $\text{Na}_{0.5}\text{H}_{0.5}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$, F = Gehlenita $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}_{1.22}\text{Si}_{0.78}\text{O}_{6.78})(\text{OH})_{0.22}$, H= Gehlenita $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$, I = Silicato de cálcio hidratado $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\text{H}_2\text{O}$, J = Brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Nos ensaios realizados com temperaturas de fusão de 800 °C e 900 °C, observou-se que ocorreu a dissolução parcial do quartzo sem a presença de um fundente, porém, o sódio se faz necessário para a dissolução ser mais completa. Também foi possível avaliar que com estas temperaturas de fusão o material se encontra em uma espécie de solução sólida, a qual permite a formação de várias estruturas cristalinas do tipo Ca-Si-Al, porém não houve a formação das estruturas esperadas para a aplicação de adsorção de Cs. Além disso, uma vez que estas estruturas cristalinas foram formadas na fusão, durante o processo de tratamento hidrotérmico elas apenas se intensificaram.

Estudos anteriores (IZIDORO, 2013) demonstraram que temperaturas de 600 °C foram suficientes para trazer silício e o alumínio, os quais estão nas cinzas de carvão em fases cristalinas, à fases amorfas. Assim, estes elementos podem compor a fase gel precursora dos materiais a serem cristalizados como as zeólitas.

Neste presente estudo foram avaliadas temperaturas de fusão superiores a 600 °C com a finalidade de eliminar a necessidade de fundente. A seguir, estão apresentados os ensaios com temperatura de fusão de 600 °C na presença de NaOH realizados para comparação.

Na Figura 22 pode-se observar que o tempo de fusão entre 1 h ou 3 h não influenciou o resultado no final do processo hidrotérmico alcalino, sendo que as duas amostras, FGD-C-01-F1H e FGD-C-01-F3H, apresentaram padrões cristalográficos muito similares. Tem-se diversas estruturas do tipo CSH como era desejado, incluindo a Al-Tobermorita, que é a fase de grande interesse neste estudo, ver tabela 8.

Figura 22. Difratomogramas de raios X dos produtos obtidos do processo de Fusão à 600 °C

A = Tobermorita $9\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, B = Al-Tobermorita $\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, C = hidróxido hidreto de magnésio alumínio $\text{MgAl}(\text{OH})_{14} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, D = Brucita MgO , E = Silicato de cálcio hidratado $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, F = Alumino silicato de Sódio $\text{Na}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{2.45}\text{O}_8$

Na Figura 23. Difratomogramas de raios-X do processo de Fusão à 600 °C com e sem adição de Ca tem-se os difratogramas das amostras submetidas aos mesmos parâmetros de duas etapas com NaOH como fundente sem ajuste das frações molares (FGD-C-01-F1H_2) e com ajuste pela adição de Ca e Si (FGD-C-01-F1HCa-1). Observou-se que a diferença entre as fases formadas não foi relevante, principalmente no posicionamento dos picos.

Figura 23. Difratogramas de raios-X do processo de Fusão à 600 °C com e sem adição de Ca

A = Al- Tobermorita $\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, B = Tobermorita 9A $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, C = Tobermorita $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$, D = hidrogênio silicato $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Pode-se concluir, uma vez que o produto de síntese se manteve heterogêneo, que o ajuste das frações molares, conforme o indicado pela literatura, não foi determinante para produzir um material de maior pureza, ou no caso um único material adsorvente, a Tobermorita.

O fator determinante teve relação com as condições de tratamento hidrotérmico aplicadas no presente trabalho, as quais diferem muito das encontradas em literatura (GUO, MENG e SHI, 2017; KOMARNENI, 1987a; LUO *et al.*, 2013; MATEKONIS, ŠIAUČIUNAS e VAIČIUKYNIENĖ-PALUBINSKAITĖ, 2010; MOSTAFA *et al.*, 2009). As concentrações de Ca, Al e Si que estão presentes na amostra FGD-C-01 já são suficiente para converter estes elementos em uma misturas de Tobermoritas e CSHs (CUNDY e COX, 2005).

5.7. Seleção de produtos sintetizados para aplicação na remoção de cério

em solução aquosa

Estudos com os produtos sintetizados por processo de duas etapas a partir do FGD de Candiota foram realizados visando à seleção do melhor material adsorvente para o céσιο.

Os produtos selecionados foram aqueles que apresentaram, pela análise de difração de raios X, os melhores resultados quanto à presença de Al-tobermorita e também de outras fases cristalinas do mesmo grupo das CSH. Também foi selecionado o processo de duas etapas realizado na temperatura de fusão mais baixa, na temperatura de fusão de 600 °C.

5.7.1. Estudo capacidade de troca catiônica e potencial zeta

O primeiro estudo realizado foi a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) com o objetivo de avaliar a afinidade dos materiais por íons sódio. Os íons sódio podem competir com os íons de céσιο pelos sítios ativo do material adsorvente e, por isso, uma baixa afinidade é desejada para aumentar a eficiência de remoção do céσιο (JOHAN *et al.*, 2015; MON *et al.*, 2005; MUNTHALI *et al.*, 2015). Além disso, é relatado em literatura que Al-Tobermorita, Tobermorita, e outros CSH não tem grande afinidade ao cátion de sódio (LEE *et al.*, 2017; NAKAMURA, OKUMURA e MACHIDA, 2013; PENILLA, GUERREROBUSTOS e GONIELIZALDE, 2006). Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Capacidade de troca catiônica dos produtos sintetizados por processo de duas etapas a partir do FGD de Candiota

Código da amostra	CTC (meq/g)*
FGD-C-01-F1h-Ca	0,1707
FGD-C-01-F1h	0,2359
FGD-C-01-F3h	0,2483

(*)capacidade de troca catiônica

De acordo com a Tabela 20, pode ser constatado que os valores da CTC das três amostras são similares. Estudos relatados em literatura apontaram que amostras de cinzas leves silico-aluminosas de diferentes usinas brasileiras apresentaram CTC entre 0,026 a 0,035 meq g⁻¹, as zeólitas sintetizadas a partir das mesmas cinzas com tratamento hidrotérmico alcalino apresentaram CTC entre 1,3 a 1,9 meq g⁻¹ e por processo de duas etapas entre 3,1 a 3,9 meq g⁻¹ (IZIDORO, 2013). Assim, os valores de CTC dos produtos

FGD podem ser considerados baixos conforme esperado para material formado por Al-Tobermorita, Tobermorita, e outros CSH. Em dois artigos diferentes publicados no mesmo ano Komarneni apresenta valores de CTC que pode variar entre 0,11 a 0,77 meq.g⁻¹ sendo para Torbermorita e para tobermorita com substituição por Al respectivamente (KOMARNENI, 1987b; a)

O segundo estudo realizado foi a determinação do potencial de carga zero e seu mapeamento de acordo com diferentes pHs. A temperatura dos ensaios foi controlada à 25 °C e o intervalo de pH foi variado entre 2 a 12 (de 1 em 1). Deste modo, foi possível descobrir a faixa de pH onde o material FGD sintetizado tem a carga superficial mais apropriada para a aplicação na retenção de cátions do Cs. Os resultados estão apresentados na Figura 24, incluem também é apresentada a análise da matéria-prima (FGD-C-01) para comparação.

Figura 24. Valores de potencial zeta dos produtos sintetizados por processo de duas etapas a partir do FGD de Candiota

Na Figura 24 é possível observar que a faixa de pH mais interessante para os ensaios de adsorção de Cs⁺, ou seja, onde o valor da carga do material é mais negativo, encontra-se entre os pH 5 a 7 para a amostra sintetizada FGD-C-01-F1H, sendo que o ideal seria trabalhar em pH igual a 6. A amostra FGD-C-01-F1H-Ca-1 foi a que apresentou o melhor resultado por ter uma faixa de trabalho mais ampla (5 a 10) e zona ótima entre pH 8 a 9. Os produtos sintetizados mostraram valores de carga bem mais negativos do que a matéria-prima.

5.7.2. Estudo da isoterma de adsorção

O produto selecionado como material adsorvente para a remoção de Cs^+ de solução aquosa foi o FGD-C-01-F1h-Ca, preparado conforme descrito no item 4.2.3, dos Materiais e Métodos.

Esse material foi escolhido pelos seguintes motivos: (a) apresentou as fases cristalinas da família das Tobermoritas e CSHs, as quais apresentam alta capacidade por adsorver cério; (b) apresentou a faixa mais ampla de trabalho, tendo carga é superficial negativa conforme ensaios de potencial zeta; (c) foi sintetizado pelo processo de duas etapas com menor temperatura de fusão (600 °C) e tempo de 1 hora, suficientes para obtenção das fases cristalina de interesse.

A isoterma de adsorção do Cs^+ sobre FGD-C-01-F1h-Ca foi obtida experimentalmente e os dados foram analisados usando as equações não lineares de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Temkin (TEMKIN, 1941) e Dubinin-Radushkevich (D-R) (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947).

Os modelos de Temkin e D-R não foram considerados para descrever o processo de adsorção porque os valores dos parâmetros calculados apresentaram uma diferença muito grande dos valores experimentais.

Os modelos de Langmuir e Freundlich puderam ser aplicados na isoterma de adsorção do Cs^+ sobre FGD-C-01-F1h-Ca conforme está apresentado na Figura 25. Na Tabela 21 encontram-se os respectivos parâmetros obtidos por regressão não linear para cada modelo de isoterma.

Figura 25. Isoterma de adsorção do Cs⁺ sobre FGD-C-01-F1h-Ca (T = 25 °C; t agitação = 24 h)

Tabela 21. Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção do Cs⁺ sobre FGD-C-01-F1h-Ca

Langmuir	
$Q_{\text{máx}}$ ou K_L ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	1949
b ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)	$2,70 \times 10^{-4}$
R_{aj}^2	0,980
χ^2	83,9
Freundlich	
$K_F [(\mu\text{mol g}^{-1})(\text{L } \mu\text{mol}^{-1})^{1/n}]$	4,06
$1/n$	0,669
R_{aj}^2	0,996
χ^2	9,21

O modelo de Langmuir sugere que a superfície do sólido é uniforme e que a adsorção ocorre em sítios ativos por meio da formação de uma monocamada, em que um

sítio de adsorção adsorve uma única partícula de adsorbato. Dessa forma, os sítios de adsorção são equivalentes e apresentam a mesma afinidade para o adsorbato, não havendo interação entre sítios vizinhos. O modelo de Langmuir é representado pela seguinte equação Equação 16:

Equação 16

$$q_{eq} = \frac{C_{eq} b q_{max}}{1 + C_{eq} K_L}$$

em que, q_{eq} é a quantidade da espécie adsorvida no equilíbrio ($\mu\text{mol g}^{-1}$), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($\mu\text{mol g}^{-1}$), C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$), K_L é a constante de Langmuir ($\mu\text{mol g}^{-1}$) e b é a constante relacionada com a energia de adsorção ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$).

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção como não ideal, reversível e não restrita à formação de monocamada (Equação 17). Trata-se de um modelo empírico, no qual a adsorção ocorre em múltiplas camadas, com uma distribuição não uniforme de calor de adsorção aplicada a sistemas heterogêneos. Dessa forma, os sítios de ligação com maior afinidade são ocupados primeiro até que a energia de adsorção diminua com a finalização do processo de adsorção. A forma não linear da equação é:

Equação 17

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

em que q_{eq} é a quantidade da espécie adsorvida no equilíbrio ($\mu\text{mol g}^{-1}$), C_{eq} é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$), K_F é a constante de Freundlich [$(\mu\text{mol g}^{-1})(\text{L } \mu\text{mol}^{-1})^{1/n}$] e $1/n$ (adimensional) é o parâmetro de relacionado com a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

O modelo de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi avaliado pelo valor do coeficiente de correlação ajustado (R_{aj}^2) mais próximo de 1, juntamente com o valor menor do Qui-quadrado (X^2), os quais estão apresentados na Tabela 21.

O teste não linear do Qui-quadrado (χ^2) é empregado como um dos critérios para encontrar o modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio. A análise estatística é baseada na soma das raízes quadradas das diferenças entre o dado experimental e o dado calculado pelo modelo, sendo que a diferença é dividida

pelo correspondente dado calculado pelos modelos. O teste do Qui-quadrado pode ser representado pela seguinte equação (HO, 2004):

Equação 18

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{calc}}}$$

em que q_{exp} é a capacidade de equilíbrio do adsorvente obtida dos dados experimentais ($\mu\text{mol g}^{-1}$) e q_{calc} é a capacidade de equilíbrio calculada a partir do modelo ($\mu\text{mol g}^{-1}$). Quanto mais baixo é o valor de χ^2 , mais o modelo se ajusta aos dados experimentais obtidos.

Analisando a Tabela 21, o modelo de Freundlich apresentou o valor mais alto de R_{aj}^2 e mais baixo de χ^2 e, portanto, é o modelo mais adequado para descrever o equilíbrio de adsorção do Cs^+ sobre Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção do Cs^+ sobre FGD-C-01-F1h-Ca. Dessa forma, ocorrem distribuições homogêneas e heterogêneas induzidas por adsorção em monocamada e multicamada, em processo que pode ocorrer simultaneamente ou subsequentemente por ordem de tempo, ambos de forma aleatória (DIN e HAMMED, 2010).

A Tabela 22 compara as capacidades máximas de adsorção segundo o modelo de Langmuir de vários materiais adsorventes para remoção de cátions de cério. Cabe ressaltar, que a comparação entre os adsorventes deve ser criteriosa, uma vez que, as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção podem influenciar os resultados de desempenho do adsorvente.

A comparação dos valores relatados na literatura com o valor obtido no presente estudo indicou que o adsorvente sintetizado FGD-C-01-F1h-Ca pertence ao grupo de materiais com alta capacidade de adsorção de cério.

Tabela 22. Comparação da capacidade de adsorção máxima do Cs^+ em vários

adsorventes (*)

Adsorvente	$Q_{\max}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Referencias
Zeólita magnética	1725	FAGHIHIAN <i>et al.</i> (2013)
Zeólita A	1561	EL-KAMASH (2008)
Bentonita J15	850	GALAMBOS <i>et al.</i> (2010)
Bentonita K15	950	GALAMBOS <i>et al.</i> (2010)
Bentonita L15	550	GALAMBOS <i>et al.</i> (2010)
Montmorilonita K10	280	GALAMBOS <i>et al.</i> (2010)
Zeólita (fina)	1610	BAYULKEN <i>et al.</i> (2010)
Zeólita (grossa)	671	BAYULKEN <i>et al.</i> (2010)
Cinzas Leve de Carvão	4	REMENÁROVÁ <i>et al.</i> (2014)
Zeólita ZM1	1203	REMENÁROVÁ <i>et al.</i> (2014)
Zeólita ZM3	1341	REMENÁROVÁ <i>et al.</i> (2014)
FGD-C-01-F1h-Ca	1949	ESTE ESTUDO

(Remenárová *et al.*, 2014)

5.7.3. Estudo de adsorção do Cs^+ em meio salino

Os resultados de adsorção do Cs^+ sobre FGD-C-01-F1h-Ca obtidos em meio salino encontram-se na Tabela 23. Para todos os ensaios a concentração inicial de Cs^+ foi de $0,0002 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 23. Resultados de adsorção Cs^+ em meio salino

Meio	Remoção (%)	q ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	k_d (mL g^{-1})
Água deionizada	77,5	62,0	1381
Solução com $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl	34,4	27,5	209,6
Água marinha	29,5	23,6	167,6

Embora o material adsorvente sintetizado, FGD-C-01-F1h-Ca, tenha apresentado uma capacidade adsorção de Cs elevada quando em água deionizada com demonstrado no item 5.7.2 do capítulo de resultados e discussão, observou-se que a capacidade de adsorção decresceu bruscamente quando o meio está saturado com os íons Na^+ e outros elementos presentes na água do mar.

De acordo com a literatura, um dos materiais que apresenta alta seletividade para Cs^+ , mesmo quando em meio saturado com outros íons, é a Tobermorita substituída por alumínio (MA, BROWN e KOMARNENI, 1998; PENA, GUERRERO e GONI, 2006).

Embora no material adsorvente FGD-C-01-F1h-Ca tenha sido possível identificar

dentre a fases cristalinas formadas a Tobermorita substituída por alumínio, é apenas uma das fases cristalinas sintetizadas, e a mistura de materiais não confere o mesmo grau de seletividade. É indicado por Komarneni *et. al* (KOMARNENI, 1987b; KOMARNENI *et al.*, 2002; KOMARNENI e ROY, 1983) que quanto maior for o grau de cristalinidade dos materiais sintetizados melhor será o desempenho no que se refere à seletividade.

No entanto, mesmo o FGD-C-01-F1h-Ca não tendo alto grau de seletividade, o seu uso ainda pode ser viável uma vez que quando comparado com outros materiais adsorventes provenientes de resíduos como no caso do cinzas no artigo de Wajima, (WAJIMA, 2016) a porcentagem de adsorção máxima em água do mar foi próxima de 20% enquanto no presente trabalho o FGD-C-01-F1h-Ca foi capaz de reter quase 30% do Cs⁺.

Outros artigos como artigo de Komarneni, (KOMARNENI *et al.*, 2002) em que os autores trabalharam com solução de NaCl 0,02 mol L⁻¹, e utilizaram materiais zeolíticos como precursores para a síntese de Tobermorita substituída por Al de alta cristalinidade, a retenção máxima de Cs⁺ foi de 68% enquanto no presente trabalho foi adsorvido aproximadamente 34% do Cs.

6 CONCLUSÕES

O trabalho foi dividido em duas etapas para melhor explicar as conclusões: em fase inicial e fase de desenvolvimento específico.

Na fase inicial, os resíduos gerados no processo da dessulfurização do fluxo de gás de combustão do carvão provenientes das usinas termelétricas de Presidente Médici (FGD-C-01); Pecém II (FGD-P-01) e Itaquí (FGD-I-01) foram caracterizados e submetidos ao tratamento hidrotérmico alcalino. As seguintes conclusões parciais foram obtidas:

As análises químicas mostraram que os principais elementos encontrados nas três amostras foram cálcio, enxofre, alumínio, silício, ferro e uma quantidade significativa de magnésio no caso da amostra de FGD-C-01.

Os resultados obtidos pelo estudo da difração de raios-X permitiram que as amostras fossem separadas em dois grupos de acordo com o processo de dessulfurização da qual decorem. Nas amostras de FGD-I-01 e FGD-P-01 encontra-se a hanebachita proveniente do processo semi-seco. Enquanto na amostra FGD-C-01 apresentou a etringita que contém os elementos esperados no processo úmido.

A diferença do material de acordo com o processo do qual foi originado também pode ser observada nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras FGD-I-01 e FGD-P-01 apresentam principalmente partículas esféricas e lisas, vitrificadas, de acordo com a literatura para partículas de FGD provenientes de uma rota seca. A amostra de FGD-C-01 apresenta estruturas cristalinas da chabazita e brucita, com cristais romboédricos.

As amostras FGD-I-01 e FGD-P-01 demonstraram ter maior potencial para formação das zeólitas hidroxisodalita e de hidroxicantrinita após a ativação hidrotérmica alcalina. Assim para o resíduo proveniente do processo de dessulfurização semi-seco a hidroxisodalita foi o material a ser visto como produto de interesse por ser adequada para tratamento de efluentes.

No caso do resíduo FGD-C-01 proveniente de rota úmida constatou-se que as principais fases cristalinas formadas foram a tobermorita, hidroxicantrinita, e a Al-

tobermorita.

Na fase de desenvolvimento específico, o resíduo FGD-C-01 foi selecionado como matéria-prima devido às propriedades dos seus produtos sintetizados. Os materiais de interesse são a Al-torbermorita, tobermorita e outros CSH de estrutura cristalina similar devido a sua seletividade para íons metálicos e para as espécies radioativas $^{137}\text{Cs}^+$. O processo de síntese de duas etapas foi aplicado.

As seguintes conclusões parciais foram obtidas:

Os produtos sintetizados pelo método de duas etapas, em que a fusão foi a 750 °C e foi utilizado $\text{Ca}(\text{OH})_2$, não alcançaram os resultados desejados, em grande parte por que a fusão feita com hidróxido de cálcio não alcançou o objetivo de transformar fases cristalinas do FGD, como o quartzo, em fases que possam entrar como precursores de gelificação no tratamento hidrotérmico. Resumindo, os produtos das sínteses deste grupo de ensaio não se enquadraram com o material de interesse.

Os produtos sintetizados pelo método de duas etapas, em que a fusão foi a 750 °C e foi utilizado NaOH, tiveram melhores resultados, apresentando uma maior ocorrência de formação da Al-torbermorita e outros CSHs. O que se deve principalmente pela influência do hidróxido de sódio, que permite durante a fusão a dissolução de fases cristalinas do FGD como o quartzo, e pela capacidade de auxiliar na substituição do Si pelo Al na tobermorita.

Para os ensaios realizados com temperatura de fusão de 800 °C e 900° C na ausência de fundente, não foram obtidos os produtos esperados como material de interesse. A princípio, a temperatura de fusão junto com o tempo utilizado no processo proporcionou uma reação do tipo sólido-sólido, cujo produto de fusão permaneceu inalterado.

Os ensaios realizados pelo método de duas etapas, em que a fusão foi feita a 600 °C por 1 h, na presença de hidróxido de sódio como fundente, e com e sem adição de cálcio e silício para ajuste de razões molares, amostras FGD-C-01-F1h e FGD-C-01-F1HCa-1, foram as que apresentaram maiores quantidades das fases de interesse em seus produtos finais determinadas através de técnica de DRX. A amostra com cálcio (FGD-C-01-F1HCa-

1) foi selecionada para os estudos de adsorção de Cs^+ , por ter apresentado no estudo de potencial Zeta uma carga negativa superficial em um intervalo maior de pHs.

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich foi o mais adequado para descrever o equilíbrio de adsorção do Cs^+ sobre FGD-C-01-F1HCa-1. A alta afinidade comprovada pela constante de Langmuir ($K_L = 1949 \mu\text{mol g}^{-1}$) permitiu classificar o FGD-C-01-F1HCa-1 como um material com alta capacidade de adsorção de Cs^+ .

Os ensaios de adsorção de Cs^+ em soluções salinas indicaram que a amostra FGD-C-01-F1HCa-1 pode ser considerada adequada para a remoção de Cs^+ , mesmo em situações adversas como em água do mar.

Pode-se concluir que os resíduos gerados no processo da dessulfurização do fluxo de gás de combustão do carvão podem ser usados como matéria-prima para a síntese de materiais adsorventes, os quais poderão ser aplicados no tratamento de efluentes aquosos, incluindo a descontaminação de águas portuárias com Cs^+ .

Uma das vantagens desses materiais é a transformação de resíduo em produtos de valor agregado, uma vez que são coprodutos da combustão do carvão destinados a aterros, muitas vezes de maneira inadequada.

7 TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho foi possível encontrar algumas oportunidades para estudos futuros utilizando o FGD como matéria-prima, tais como:

1. Realizar a síntese usando um vaso pressão e ou equipamento selado que permita trabalhar com pressões acima da atmosférica, ou no mínimo com a pressão endógena.
2. Como foi comprovado que o material sintetizado a partir de FGD é viável para adsorção de Cs^+ . Realizar avaliação de estudo de custos, de preferência contando com projeto de aumento de escala.
3. Explorar técnicas mais moderna de síntese de materiais zeolíticos, como síntese assistida por micro-ondas, e síntese assistida por técnica com ultrassom.
4. Avaliar o uso técnica de espectrometria RAMAN para monitoramento in-line da síntese hidrotérmica alcalina.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327–363, jun. 2010.

Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1–2, p. 36–59, ago. 2011.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; QUEROL, X.; TOMÁS, A. Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: Abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products. **Chemosphere**, v. 65, n. 11, p. 2009–2017, 2006.

AMRHEIN, C. *et al.* Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 735–742, jan. 1996a.

. Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 735–742, jan. 1996b.

AUERBACH, S.; CARRADO, K.; DUTTA, P. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. [s.l.] CRC Press, 2003.

BAYUSENO, A. P. **Mineral phases in raw and processed municipal waste incineration residues-towards a chemical stabilisation and fixation of heavy metals**. [s.l.] Ruhr Universität Bochum, 2006.

BEKKUM, H. VAN. **Introduction to zeolite science and practice**. [s.l.] Elsevier, 2001.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 1 mar. 2010.

BIAGIONI, C.; MERLINO, S.; BONACCORSI, E. The tobermorite supergroup: a new nomenclature. **Mineralogical Magazine**, v. 79, n. 02, p. 485–495, 2 abr. 2015.

BIG - Banco de Informações de Geração. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 2 out. 2019.

BONACCORSI, E.; MERLINO, S.; TAYLOR, H. F. W. The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1481–1488, set. 2004.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. **Full report – BP Statistical Review of World Energy 2019**. [s.l: s.n.].

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, fev. 2007.

BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. **Journal of Chromatographic Science**, v. 13, n. 4, p. 18A-18A, 1 abr. 1975.

BROGREN, C.; BENGTSSON, S.; RADER, P. Utilizing research fundamentals to improve wet Fluegas Desulfurization technology of ABB. **Archiwum Ochrony Środowiska**, p. 11–31, 1999.

BUTALIA, T.; WOLFE, W.; AMAYA, P. The utilization of flue-gas desulfurization materials. *In*: **Coal Combustion Products (CCP's)**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 155–184.

CATALFAMO, P. *et al.* Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications. *In*: **Studies in Environmental Science**. [s.l: s.n.]. v. 71p. 599–602.

CÉSAR TROIS ENDRES, J. *et al.* **The Removal of Fe, Zn, Cu, and Pb from Wastewaters Using Chabazite Zeolites Produced from Southern Brazilian Coal Ashes**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.flyash.info>>. Acesso em: 2 out. 2019.

Coal & electricity | World Coal Association. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>>. Acesso em: 1 out. 2019.

Coal mining | World Coal Association. Disponível em: <<https://www.worldcoal.org/coal/coal-mining>>. Acesso em: 1 out. 2019.

COLEMAN, N. J.; BRASSINGTON, D. S. Synthesis of Al-substituted 11 Å tobermorite from newsprint recycling residue: a feasibility study. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 3, p. 485–497, fev. 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, jul. 2005.

CUSHING, J. M. *et al.* 2 – Models. *In*: **Chaos in Ecology**. [s.l: s.n.]. p. 27–79.

DIAMOND, S.; WHITE, J. L.; DOLCH, W. L. Effects of isomorphous substitution in hydrothermally-synthesized tobermorite. **American Mineralogist**, v. 51, p. 388, 1966.

DYER, A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. **Surface and Interface Analysis**, v. 14, n. 4, p. 213–213, abr. 1989.

ECOBA. **ecoba European Coal Combustion Products Association Specification**. Disponível em: <<http://www.ecoba.com/ecobaccpspec.html>>. Acesso em: 8 dez. 2016.

EDP Pecém. Disponível em: <<https://pecem.brasil.edp.com/en/power-plant-2>>. Acesso em: 2 out. 2019.

EL-NAGGAR, M. R. *et al.* Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 963–972, jun. 2008.

EPRI. **A Review of Literature Related to the Use of Spray Dryer Absorber Material: Production, Characterization, Utilization Applications, Barriers, and Recommendations**. EPRI, Palo Alto, CA and UND EERC CARRC, Grand Forks, ND: 2007. 1014915. [s.l: s.n.].

FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. *et al.* Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 3, p. 305–310, mar. 2002.

FUJITA, S. *et al.* Reaction of Hydrogrossular with Hydrogen Chloride Gas at High Temperature. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 8, p. 2523–2527, ago. 2001.

FUNGARO, D. A. *et al.* ISSN 1984 - 6428 ONLINE Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms. [s.d.].

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 77–83, mar. 2012.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; GROSCHE, L. C. Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. **Desalination and Water Treatment**, v. 2, n. 1–3, 2009.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S.-M.; CELEBRONI, A. P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 582–585, ago. 2004.

FUNGARO, D. A.; GROSCHE, L. C. ZEOLITES SYNTHESIZED FROM FLY ASH AS A LOW-COST ADSORBENT FOR TREATMENT OF METHYLENE BLUE-CONTAINING WASTEWATER. **Safe Water**, 2006.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, n. 2, p. 31–35, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. DE C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735–740, jul. 2006.

GALVÁNKOVÁ, L. *et al.* Tobermorite Synthesis Under Hydrothermal Conditions. **Procedia Engineering**, v. 151, p. 100–107, 2016.

GERALDO, G. *et al.* **36 Boletim Técnico QUANTIFICAÇÃO DAS CINZAS DE CARVÃO FÓSSIL PRODUZIDAS NO BRASIL**. [s.l.: s.n.].

GIANNETTO PACE, G. **Zeolitas : características, propiedades y aplicaciones industriales.** [s.l.] EdIT, 1989.

GOLLAKOTA, A. R. K.; VOLLI, V.; SHU, C.-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. **Science of The Total Environment**, v. 672, p. 951–989, jul. 2019.

GROPPO, J. An introduction to the nature of coal. *In*: **Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation.** [s.l.] Elsevier, 2017. p. 3–20.

GUO, X.; MENG, F.; SHI, H. Microstructure and characterization of hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 253–260, fev. 2017.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, jun. 2009.

HEMMINGS, R. T.; BERRY, E. E. Speciation in Size and Density Fractionated Fly Ash. **MRS Proceedings**, v. 65, 1985.

HENMI, T. Synthesis of Hydroxy-Sodalite (“Zeolite”) from Waste Coal Ash. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 33, n. 3, p. 517–521, set. 1987.

INADA, M. *et al.* Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. **Fuel**, v. 84, n. 2–3, p. 299–304, jan. 2005.

IYER, R. .; SCOTT, J. . Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 31, n. 3, p. 217–228, mar. 2001.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de fase zeolítica de cinzas de carvão obtida por processo de duas etapas.** [s.l.] Centro de Química e Meio ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013.

IZIDORO, J. DE C. *et al.* Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38–44, maio 2012.

____. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from

aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel**, v. 103, p. 827–834, jan. 2013.

IZIDORO, J. DE C.; FUNGARO, D. A. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE USINAS TERMELÉTRICAS A CARVÃO NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE Zn^{2+} e Cd^{2+} EM ÁGUA** *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*. [s.l: s.n.].

JOCHEN FRÖHLICH, W. R. LES of the flow around a circular cylinder of finite height. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 25, n. 3, p. 537–548, 12 set. 2004.

JOHAN, E. *et al.* Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cesium. **Procedia Environmental Sciences**, v. 28, p. 52–56, 2015.

KALOUSEK, G. L. Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 3, p. 74–80, mar. 1957.

KEŠELJ, D. *et al.* **THE POSSIBILITY OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NaY ZEOLITE USING DIFFERENT MINERAL ACIDS** *International Journal of Latest Research in Science and Technology* ISSN. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.mnkjournals.com/ijlrst.htm>>. Acesso em: 2 out. 2019.

KHAJAVI, S. **Separation of Process Water using Hydroxy Sodalite Membranes**, 2010.

KIKUCHI, R. Application of coal ash to environmental improvement: Transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, n. 4, p. 333–346, 1999.

KOMARNENI, S. Comparison of cation exchange in ganophyllite and [Na + Al] -substituted tobermorite : crystal-chemical implications t. 1987a.

____. Cation-Exchange Properties of (Al + Na)-Substituted Synthetic Tobermorites. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, n. 5, p. 385–390, 1987b.

____. Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 6, p. 1025–1032, maio 2002.

KOMARNENI, S.; ROY, D. M. Tobermorites: A New Family of Cation Exchangers. **Science**, v. 221, n. 4611, p. 647–648, 1983.

KOST, D. A. *et al.* Chemical and Physical Properties of Dry Flue Gas Desulfurization Products. **Journal of Environment Quality**, v. 34, n. 2, p. 676, 2005.

LEE, H. Y. *et al.* Selective Removal of Radioactive Cesium from Nuclear Waste by Zeolites: On the Origin of Cesium Selectivity Revealed by Systematic Crystallographic Studies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 19, p. 10594–10608, 18 maio 2017.

LUO, F. *et al.* Dynamic hydrothermal synthesis of Al-substituted 11 Å tobermorite from solid waste fly ash residue-extracted Al₂O₃. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 2, p. 693–705, 2013.

LUO, J.; ZHANG, H.; YANG, J. Hydrothermal Synthesis of Sodalite on Alkali-Activated Coal Fly Ash for Removal of Lead Ions. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 605–614, 2016.

MA, W.; BROWN, P. W.; KOMARNENI, S. Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 01, p. 3–7, 31 jan. 1998.

MATEKONIS, G.; ŠIAUČIUNAS, R.; VAIČIUKYNIENĖ-PALUBINSKAITĖ, D. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Na⁺ and [Al³⁺ + Na⁺]-substituted Tobermorite in CaO-SiO₂-nH₂O-H₂O System. **MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA)**, v. 16, n. 3, p. 242–248, 2010.

MATSUI, K. *et al.* In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 5, p. 510–519, 2011.

mineralienatlas.

Disponível

em:

<<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=en&language=english&mineral=Hidroxicantrinita>>.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–

3, p. 1–19, 15 ago. 2010.

MITSUDA, T. SYNTHESIS OF TOBERMORITE FROM ZEOLITE. **Mineralogical Journal**, v. 6, n. 3, p. 143–158, 1970.

MON, J. *et al.* Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1–3, p. 277–286, nov. 2005.

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

MORENO, N.; QUEROL, X.; AYORA, C.; PEREIRA, C. F.; *et al.* Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 17, p. 3526–3534, set. 2001.

MORENO, N.; QUEROL, X.; AYORA, C.; ALASTUEY, A.; *et al.* Potential Environmental Applications of Pure Zeolitic Material Synthesized from Fly Ash. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 11, p. 994–1002, nov. 2001.

MOSTAFA, N. Y. *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 467, n. 1–2, p. 332–337, 2009.

MPX ITAQUI | Tecnimont. Disponível em: <<https://www.tecnimont.it/en/what-we-do/power/mpx-itaqui>>. Acesso em: 2 out. 2019.

MUNTHALI, M. W. *et al.* Cs + and Sr 2+ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 3, p. 245–250, 20 set. 2015.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1–17, fev. 2002.

NAKAMURA, H.; OKUMURA, M.; MACHIDA, M. First-Principles Calculation Study of Mechanism of Cation Adsorption Selectivity of Zeolites: A Guideline for Effective Removal of Radioactive Cesium. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 82, n. 2, p. 023801,

15 fev. 2013.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S. M.; SOUZA, V. P. DE. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1714–1719, set. 2009.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 555–564, 2004.

PAHLEVI, N. D.; GUO, B.; SASAKI, K. Immobilization of selenate in cancrinite using a hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 8635–8642, maio 2018.

PARK, J. H. *et al.* The application of coal combustion by-products in mine site rehabilitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, n. 1, p. 761–762, 2014.

PENA, R.; GUERRERO, A.; GONI, S. Hydrothermal treatment of bottom ash from the incineration of municipal solid waste: Retention of Cs(I), Cd(II), Pb(II) and Cr(III). **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 151–157, 28 fev. 2006.

PENILLA, R.; GUERREROBUSTOS, A.; GONIELIZALDE, S. Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 823–832, mar. 2006.

Power Generation – Eneva. Disponível em: <<http://www.eneva.com.br/en/our-businesses/power-generation/>>. Acesso em: 2 out. 2019.

QUEIROZ, R. M. *et al.* Thermal characterization of hydrotalcite used in the transesterification of soybean oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 163–166, 2009.

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

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; *et al.* A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 9, p. 2527–2533, set. 1997.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, n. 6, p. 857–865, maio 2001.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, maio 2002.

REMENÁROVÁ, L. *et al.* Radiocesium Adsorption By Zeolitic Materials Synthesized From Coal Fly Ash. **Nova Biotechnologica et Chimica**, v. 13, n. 1, 1 jan. 2014.

Revista Amanhã: Ibama embarga usina a carvão no Sul. Disponível em: <<http://www.amanha.com.br/posts/view/2816/ibama-embarga-usina-a-carvao-no-sul>>. Acesso em: 2 out. 2019.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 228–237, 2009.

ROBL, T. L.; OBERLINK, A.; JONES, R. **Coal combustion products (CCPs): characteristics, utilization and beneficiation.** [s.l: s.n.].

ROHDE, G. M.; CHIES, F.; SILVA, N. L. W. DA. **Cinzas De Carvão Fóssil No Brasil Aspectos Técnicos E Ambientais Volume 1.** [s.l.] CIENTEC, 2006.

ROVANI, S. *et al.* Highly Pure Silica Nanoparticles with High Adsorption Capacity Obtained from Sugarcane Waste Ash. **ACS Omega**, v. 3, n. 3, p. 2618–2627, 31 mar. 2018.

RYU, T. G. *et al.* Preparation of Na-P1 zeolite with high cation exchange capacity from coal fly ash. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401–407, 1 maio 2006.

SADEGHBEIGI, R.; SADEGHBEIGI, R. Chapter 4 – FCC Catalysts. *In*: **Fluid Catalytic Cracking Handbook.** [s.l: s.n.]. p. 87–115.

SARBAK, Z.; STAŃCZYK, A.; KRAMER-WACHOWIAK, M. Characterisation of surface properties of various fly ashes. **Powder Technology**, v. 145, n. 2, p. 82–87, jul. 2004.

SCOTT, J. *et al.* Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from

aqueous solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 63–69, jan. 2002.

SEBI, C. **Explaining the increase in coal consumption worldwide**. Disponível em: <<http://theconversation.com/explaining-the-increase-in-coal-consumption-worldwide-111045>>. Acesso em: 1 out. 2019.

SHIGEMOTO, N. *et al.* Special Articles on Chemistry and Technology for Recycling Inorganic and Organic Materials. Preparation and Characterization of Zeolites from Coal Ash. **NIPPON KAGAKU KAISHI**, n. 5, p. 484–492, 1992.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 17, p. 4781–4786, 25 set. 1993.

SHIN, B.; LEE, S.-O.; KOOK, N. Preparation of zeolitic adsorbent from waste coal fly ash. **Korean f of Chem. Eng.**, v. 12, n. 3, p. 352–357, 1995.

SIE BRASIL. **Capacidade Instalada de Geração Elétrica**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/SIEBRASIL/consultas/reporte-dato42-jerarquizado.aspx?oc=30181&or=30182&ss=2&v=1>>. Acesso em: 3 dez. 2019.

SILVA, F. A. N. G. *et al.* ESTUDO DE SÍNTESE E TRANSIÇÃO ENTRE AS FASES ZEOLÍTICAS SODALITA E CANCRINITA. **HOLOS**, v. 3, p. 299, 3 jul. 2014.

SIMATE, G. S. *et al.* Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2291–2312, jun. 2016.

SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 1748–1753, jul. 1995a.

_____. Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 1748–1753, jul. 1995b.

SourceWatch. Disponível em: <https://www.sourcewatch.org/index.php/Porto_do_Pecém_power_station>. Acesso em: 2 out. 2019.

SRINIVASAN, A.; GRUTZECK, M. W. The Adsorption of SO₂ by Zeolites Synthesized from Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 9, p. 1464–1469, maio 1999.

SUBOTI, B.; BRONIC, J. Theoretical and Practical Aspects of Zeolite Crystal Growth. *In: Handbook of Zeolite Science and Technology*. [s.l.] CRC Press, 2003. .

SUN, G. K.; YOUNG, J. F.; KIRKPATRICK, R. J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 1, p. 18–29, 2006.

TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S. Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. **Physics Procedia**, v. 2, p. 1065–1074, 2008.

UMAÑA PEÑA, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón** Universitat Politècnica de Catalunya, , 29 abr. 2002. Disponível em: <<http://www.tdx.cat/handle/10803/6982>>. Acesso em: 1 jun. 2016

VERMA, D. N. . K.; KHANNA, S. K.; KAPILA, D. B. **Comprehensive Chemistry XI**. [s.l.] Laxmi Publications, 2010. v. 1

WAJIMA, T. Synthesis of Tobermorite from the Ash after Treatment of Asbesto-Containing Disaster Waste, and Its Removal Ability of Cs(I) from Aqueous Solution. **Engineering Journal**, v. 20, n. 4, p. 79–91, 1 ago. 2016.

WIDIASTUTI HIDAYAH, M.Z.N., PRASEYTOKO, D., FANSURI, H., N. Synthesis of zeolite X-carbon from coal bottom ash for hydrogen storage material. **Advanced Materials Letters**, v. 5, n. 8, p. 453–458, 2014.