



“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

Avaliação de Métodos de Peletização de Material Zeolítico de Cinzas de Carvão

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

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

** thacolachite@yahoo.com.br*

Resumo

A avaliação de métodos diferentes de peletização de material zeolítico sintetizado a partir de cinzas de carvão foi descrita neste trabalho. As cinzas leves de carvão utilizadas na síntese da zeólita por tratamento hidrotérmico alcalino foram coletadas na Usina Termelétrica Jorge Lacerda, localizada no Estado de Santa Catarina, Brasil, o maior complexo termelétrico a carvão da América Latina. O material de partida e a zeólita sintetizada na forma de pó foram caracterizados em termos da composição química, composição mineralógica e capacidade de troca catiônica. Os peletes foram formados a partir da mistura de material zeolítico com um ou mais agentes aglutinantes e adição de água deionizada. A massa plástica obtida foi moldada manualmente na forma de esferas na faixa de tamanho entre 4 mm e 7 mm. As metodologias diferentes de peletização do material zeolítico foram avaliadas por meio da determinação da capacidade de troca catiônica dos produtos obtidos, trabalhabilidade, resistência física e estabilidade em água. O material zeolítico peletizado obtido pelo método melhor avaliado neste estudo foi selecionado para futura aplicação como material adsorvente no tratamento de efluente.

Palavras-chave: cinzas leves de carvão, tratamento hidrotérmico, zeólita, peletização, peletes, material adsorvente.

1. Introdução

A demanda de energia está crescendo rapidamente no mundo todo, em parte devido ao crescimento da população, mas também pelos avanços tecnológicos. No entanto, a busca pela energia limpa com o mínimo de impacto ambiental é vital para o desenvolvimento socioeconômico, particularmente em países em desenvolvimento.

Atualmente, os combustíveis fósseis são a principal fonte de geração de energia no mundo todo. O consumo mundial de carvão mineral em 2010 foi de aproximadamente 6,5 bilhões de toneladas, sendo 55% destinadas à geração de energia elétrica (Portal Brasil, 2013).

As Usinas Termelétricas que utilizam o carvão no processo de geração de energia produzem uma grande quantidade de resíduos. Nos processos de gaseificação ou combustão direta do carvão a fração orgânica gera compostos voláteis (SO_x , NO_x , CO, gases ácidos) e coque, e a matéria mineral forma um resíduo sólido, denominado cinzas de carvão. As cinzas são materiais heterogêneos e complexos e podem ser classificadas, dependendo do processo de combustão, em volantes (ou leves), de fundo (ou pesadas) e escórias (Alonso-Hernández et al., 2011; Rhode et al., 2006).

“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

São Paulo – Brazil – May 24th to 26th - 2017

A quantidade de cinzas de carvão gerada anualmente no mundo todo está na faixa de 750 milhões de toneladas (Noor-ul-Amin, 2014), sendo que as cinzas leve e pesada representam de 65-95% e 5-35% do valor total, respectivamente (Levandowski e Kalkreuth, 2009; Wang et al., 2005).

O impacto ambiental das cinzas de carvão é mundialmente reconhecido. Sua acumulação irregular e sua disposição inadequada provocam uma crescente ameaça para o meio ambiente e para a saúde humana devido às substâncias tóxicas presentes (Depoi et al., 2008; Quispe et al., 2012). Após a combustão do carvão, as concentrações de metais nas cinzas leve são de 4 a 10 vezes superiores às do carvão original (Yao et al., 2015).

As crescentes exigências na esfera da proteção ambiental induziram a busca de soluções mais eficazes, de baixo custo e ecologicamente seguras para a utilização do subproduto da combustão do carvão.

Uma das principais utilizações das cinzas leve de carvão é como cimento para construção civil (Kizgut et al., 2010) e em construção de rodovias (Prezzi e Kim, 2008). No entanto, há uma proporção que se encontra disposta em tanques de decantação, aterros ou utilizada para cobrir os poços de minas esgotadas (Cheriat et al., 1999; Kalkreuth et al., 2006; Yao et al., 2015).

Muitos estudos sobre a reutilização das cinzas leves geradas nas termelétricas estão sendo conduzidos no mundo todo (Choudri e Baawain, 2013; Noor-ul-Amin, 2014; Jayaranjan et al., 2014; Yao et al., 2015). Entre as aplicações, a síntese de zeólitas é considerada uma alternativa avançada, pois o processo é ambientalmente viável e de baixo custo, e gera um produto de alto valor agregado, tendo pelo menos 20 aplicações em diversos setores de atividade devido às suas propriedades catalíticas, propriedades de adsorção e elevada capacidade de troca catiônica.

As cinzas de carvão apresentam altos teores de silício e alumínio e isto possibilita a sua conversão em zeólitas (Henmi, 1987; Querol et al., 2002). O método mais comum é a conversão clássica alcalina com hidróxido de sódio (Höller e Wirsching, 1985; Henmi, 1987; Singer e Berkgaut, 1995; Amrhein et al., 1996; Querol et al., 1997).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos com elementos do grupo I e II da tabela periódica. Apresenta uma estrutura rígida tridimensional e aberta, constituída por poros, canais e cavidades (Ghobarkar et al., 1999).

Os vários tipos de síntese e aplicações de zeólitas obtidas a partir de cinzas de carvão podem ser encontrados em artigos de revisão recentes (Pathak et al., 2014; Bukhari et al., 2015; Delkash et al., 2015; Shaila et al., 2015).

As zeólitas sintetizadas por métodos convencionais são usualmente obtidas em forma de pó, apresentando grandes áreas superficiais e altas capacidades de adsorção. Entretanto, sérios problemas como o entupimento dos poros, queda de pressão e perda de massa durante as operações tornam-se inadequados para o tratamento de águas residuais utilizando colunas de leito fixo. Uma das possibilidades de potencializar a utilização das zeólitas seria a transformação desse material em peletes (García-Martínez et al., 2002; Juan et al., 2007).

Peletização é um processo de moldagem, na qual as partículas finas são aglomeradas numa forma compacta chamada grânulo ou pelete. O material peletizado obtido deve apresentar alta resistência física, reduzindo a existência de aglomerados e facilitando o fluxo em colunas de leito fixo.

Os métodos para transformar os pós cristalinos em corpos sólidos incluem a adição de aglutinantes que geralmente consistem em materiais argilosos. No entanto, podem ser usados outros materiais juntamente com estes, ou em vez destes, tais como pós metálicos e materiais poliméricos.

O propósito deste estudo foi avaliar métodos diferentes de peletização de material zeolítico sintetizado a partir de cinzas leves de carvão. As amostras de zeólita peletizada obtidas foram caracterizadas e suas propriedades avaliadas visando selecionar um método de preparação otimizado.

2. Materiais e Métodos

2.1. *Materiais*

As cinzas leves de carvão foram coletadas do silo de cinzas da unidade C da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina. As cinzas leves de carvão foram denominadas neste estudo como CLC e foram utilizadas como matéria prima para a síntese de zeólita. Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Para a síntese das zeólitas foi utilizado hidróxido de sódio MERCK. Para a formação e composição dos peletes foram utilizados os aglutinantes dextrin, hidróxido de cálcio, bentonita e caulinita. Mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M, estufa Fanen Orion 515 e mufla Quimis – mod. Q318M24 foram utilizados.

2.2 *Síntese da zeólita a partir das cinzas leves de carvão*

A zeólita em pó foi sintetizada pelo tratamento hidrotérmico alcalino descrito a seguir: a amostra contendo 20 g das cinzas de carvão secas foi aquecida em estufa à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ (relação cinzas/solução 0,125 g mL⁻¹). A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter o pH ~ 11 e seco em estufa a 50°C por 12h (Henmi, 1987). O material zeolítico em pó obtido foi denominado ZCL (zeólita de cinzas leves).

2.3 *Caracterização das cinzas leves de carvão e do produto de síntese na forma de pó*

As cinzas leves de carvão (CLC) e a zeólita sintetizada ZCL foram caracterizadas em termos da capacidade de troca catiônica, composição química e composição mineralógica.

A composição química foi determinada pelo espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Axios Advanced, da marca PANanalytical do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

A composição mineralógica foi obtida pela análise de Difração de Raios-X (DR-X). As amostras em pó compactadas 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 0,05°/s e variou de 5 a 80° 2 θ . As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa de computador PDXL Software (programa da Rigaku) e do banco de dados de padrões de difração do International Centre for Diffraction Data (ICDD)/Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Essa análise foi realizada no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada por processo de duas etapas. Na primeira etapa, a mistura contendo 1,0 g de amostra e 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONa.3H₂O) foi agitada por 24 h a 120 rpm. A suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C. Na segunda etapa, o sólido seco foi pesado e submetido à saturação com solução de amônio 1 mol L⁻¹ (CH₃COONH₄), por agitação durante 24 h a 120 rpm. A suspensão foi filtrada e o íon sódio (Na⁺) deslocado pelo íon amônio (NH₄⁺) foi determinado por ICP-OES (Scott et al., 2002). A concentração do íon sódio, expressa em mg L⁻¹ foi convertida em unidades usuais de CTC, miliequivalentes-grama (meq g⁻¹).

2.4 *Peletização do material zeolítico*

Os peletes de material zeolítico foram formados misturando zeólita em pó (90% em massa), sintetizada neste trabalho pelo tratamento hidrotérmico alcalino, com um ou mais agentes aglutinantes em pó (10% em massa), e adição de água deionizada para obter uma massa plástica.

Os agentes aglutinantes utilizados no processo de peletização foram: dextrin, hidróxido de cálcio, bentonita e caulinita.

A quantidade inicial para a conformação dos peletes foi de 10 g da mistura. A água foi lentamente vertida em uma cavidade no centro do recipiente contendo a mistura seca. Em seguida, o material foi homogeneizado manualmente, com o auxílio de uma espátula. A água foi adicionada até que a mistura tornasse uma massa com uma cor uniforme. A massa foi moldada na forma de esferas manualmente,

utilizando um “*melon baller*”. Após a etapa de moldagem, o material foi seco a temperatura ambiente e/ou em estufa e calcinado em mufla a 500 °C por 2h.

Neste estudo foram avaliados 8 métodos de peletização de material zeolítico com aglutinantes diferentes, sendo que, alguns métodos foram adaptados da literatura. Os aglutinantes usados foram: DEXTRIN (Lee e Jo, 2010), HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (Lee, 2008), CAULINITA (Widiastuti et al., 2012), BENTONITA, BENTONITA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, DEXTRIN E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, BENTONITA E CAULINITA I (Alaica, 2010) e BENTONITA E CAULINITA II (Alaica, 2010). O tipo e o conteúdo de aglutinante utilizado para a formação dos peletes estão apresentados na Tabela 1 e os métodos estão identificados com números de 1 a 8.

Tabela 1- Composição de aglutinante dos métodos de peletização

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

As amostras de zeólita convencional peletizada obtidas foram denominadas com sufixo P, que significa peletização, e o número do método descrito anteriormente. Por exemplo, zeólita de cinzas leves de carvão peletizada utilizando o método 1 foi denominada como ZCLP1.

Os peletes obtidos foram caracterizados pela resistência física, por meio da realização do teste de queda, e pela determinação da capacidade de troca catiônica. O teste de queda foi aplicado antes e após a calcinação para todas as amostras, e consistiu em deixar o material cair de uma altura de 100 cm em uma superfície metálica até o rompimento do mesmo. A CTC foi determinada conforme procedimento descrito no item 2.3.

3. Resultados

3.1 Caracterização das cinzas leves de carvão e do material zeolítico na forma de pó

Na Tabela 2 é apresentada a composição química obtida por fluorescência de raios X (% em massa) das cinzas leves de carvão (CLC) e do produto da síntese, ou seja, a zeólita sintetizada pelo método convencional (ZCL).

Os constituintes principais observados para o material de partida (CLC) foram a sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de cálcio (CaO) e óxido de ferro (Fe₂O₃). Observou-se quantidades inferiores a 3 % em massa de K₂O, TiO₂, SO₃ e MgO.

A composição química encontrada para a ZCL foi principalmente sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de cálcio (CaO) e óxido de ferro (Fe₂O₃). Os óxidos de titânio, enxofre e outros compostos foram observados em quantidades ≤ 2 %. Uma quantidade significativa do elemento sódio foi encontrada. Isto ocorreu devido à incorporação no produto final pelo tratamento hidrotérmico, no qual se utilizou solução de NaOH como agente de ativação.

Tabela 2- Composição química (% em massa) dos materiais

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

A razão SiO₂/Al₂O₃ das zeólitas está associada à capacidade de troca catiônica. Os materiais zeolíticos que apresentam valor menor desta relação apresentam uma alta capacidade das partículas de trocarem íons positivamente carregados. Conforme está apresentado na Tabela 2, o valor da razão SiO₂/Al₂O₃ para ZCL é inferior àquele encontrado para as cinzas de origem, indicando que o processo de zeolitização contribuiu para o aumento do potencial de utilização do material zeolítico como trocador iônico.

A identificação das fases cristalinas presentes nas cinzas de carvão e na zeólita sintetizada a partir desse material foi feita pela técnica de difratometria de raios X. Na Fig. 1 é apresentado o difratograma da amostra de cinzas leves de carvão utilizada neste estudo.

As fases cristalinas identificadas nas cinzas de carvão foram quartzo (JCPDS 85-0796), mulita (JCPDS 74-4143), hematita (JCPDS 33-0664) e magnetita (JCPDS 71-6336) (Fig. 1).

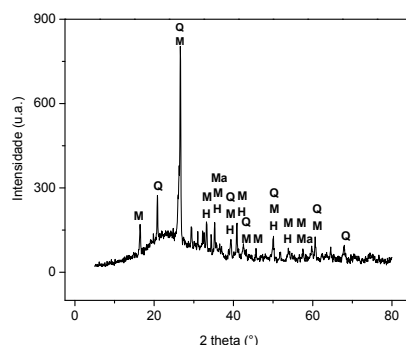


Fig. 1. Difratograma das cinzas leves de carvão (CLC) (Q = Quartzo, M = Mulita, H = Hematita, Ma = Magnetita)

A Fig. 2 mostra o difratograma obtido da zeólita sintetizada pelo método convencional. As fases cristalinas identificadas no material zeolítico foram zeólita hidroxissodalita (JCPDS 31-1271) e zeólita NaX (JCPDS 38-0237). Foram identificados picos de quartzo (JCPDS 85-0796) e mulita (JCPDS 74-4143), nos quais não podem ser dissolvidos consideravelmente durante o processo hidrotérmico convencional.

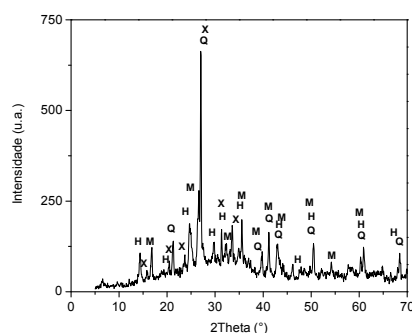


Fig. 2. Difratograma da ZCL (Q = Quartzo, M = Mulita, H = zeólita hidroxisodalita, X= zeólita NaX)

Os valores de capacidade de troca catiônica obtidos para o material de partida (CLC) e da zeólita (ZCL) foram $0,083 \text{ meq g}^{-1}$ e $1,84 \text{ meq g}^{-1}$, respectivamente. O valor de CTC das cinzas leves é muito baixo, e é semelhante ao valor relatado na literatura (Paprocki, 2009).

3.2 Avaliação dos materiais zeolíticos peletizados

Esta parte do estudo consistiu em fazer a avaliação de métodos de peletização, no qual a zeólita sintetizada pelo tratamento hidrotérmico alcalino convencional na forma de pó foi misturada com um ou mais aglutinantes e, posteriormente, a mistura resultante foi manualmente moldada na forma de esfera.

O conteúdo de zeólita foi fixado em 90% em massa, em todos os métodos, visando o uso da maior quantidade possível de cinzas de carvão que servem de matéria prima, as quais são geradas em grandes quantidades nas usinas termelétricas.

Conforme está apresentado na Tabela 3, obteve-se 8 amostras de peletes de material zeolítico com tamanhos variando entre 4 mm e 7 mm. O produto zeolítico peletizado final deverá possuir elevada porosidade e resistência física, estabilidade em água e alta capacidade de troca catiônica.

Tabela 3 – Peletes de material zeolítico

MÉTODO	IDENTIFICAÇÃO DO MÉTODO	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA
DEXTRIN	1	ZCLP1
HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	2	ZCLP2
CAULINITA	3	ZCLP3
BENTONITA	4	ZCLP4
BENTONITA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	5	ZCLP5
DEXTRIN E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	6	ZCLP6
BENTONITA E CAULINITA I	7	ZCLP7
BENTONITA E CAULINITA II	8	ZCLP8

Nos testes de resistência à queda, determinou-se o número de quedas repetidas até a observação do rompimento dos peletes de ZCL (Tabela 4). Os resultados para os peletes antes da calcinação não foram satisfatórios, já que quebraram na primeira queda, evidenciando a necessidade desse tratamento térmico.

Os melhores resultados foram obtidos para os peletes ZCLP4, ZCLP7 e ZCLP8, os quais apresentaram um aumento significativo na resistência física após a calcinação. O maior número registrado de quedas antes de ocorrer a desagregação do pelete foi apresentado pela amostra ZCLP4 (71 vezes).

Tabela 4- Teste de queda dos peletes de material zeolítico

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

A razão para tal aumento na força dos peletes após o processo de calcinação é provavelmente nas alterações físicas e químicas dos aglutinantes que ocorrem durante o processo de ativação (Fakin et al., 2013).

A Tabela 5 apresenta o “*rank*” que foi empregado para a avaliação do melhor método de peletização. A avaliação foi realizada estabelecendo-se valores de notas arbitrários variando de 0 a 5 para as diferentes características dos peletes obtidos, tais como: trabalhabilidade, resistência física e estabilidade em água e os valores de CTC.

As notas máxima e mínima foram aplicadas de acordo com os seguintes critérios:

- (a) trabalhabilidade: a nota zero foi atribuída às amostras impossíveis de serem moldadas, e a nota cinco para as amostras muito fáceis de manusear e moldar.
- (b) resistência física: a nota zero foi atribuída para as amostras que não resistiram à primeira queda após a calcinação, e a nota cinco para as amostras que apresentaram valores altos de números de queda.
- (c) estabilidade em água: a nota zero foi atribuída para as amostras que apresentaram resistência física zero e, conseqüentemente não foram submetidas ao ensaio para determinação da CTC, e cinco para as amostras que resistiram ao ensaio de CTC com duas etapas de 24 h de agitação sem perda significativa de massa.

As notas 1, 2, 3, e 4 foram aplicadas para os valores intermediários considerados para todos os parâmetros.

Os métodos 1 e 6 (Tabela 5) apresentaram um comportamento não satisfatório para o processo de peletização. Observou-se que os peletes rachavam facilmente na etapa de moldagem, e com a adição de mais água, a umidade era controlada com dificuldade, impossibilitando a obtenção de misturas com texturas pastosas para uma boa trabalhabilidade do material.

De acordo com a Tabela 5, a resistência física dos peletes ZCLP1, ZCLP5 e ZCLP6 foi zero, não sendo possível determinar a CTC. Sendo assim, os métodos de peletização 1, 2, 7 e 8 foram desconsiderados para este estudo.

No caso do método 5 (Tabela 5), a qualidade dos peletes foi comprometida, provavelmente, devido à interação que ocorre entre os aglomerantes, promovendo a substituição dos íons de sódio presentes na estrutura da bentonita pelos íons de cálcio, provenientes do hidróxido de cálcio (Ahmed e Mohamed, 2005).

Vale ressaltar que os peletes ZCLP3 e ZCLP4 não resistiram ao ensaio de CTC com duas etapas de 24 h de agitação. Portanto, os valores de CTC para esses materiais foram determinados utilizando o método com duas etapas de 30 min de agitação (Juan et al., 2007).

Tabela 5 - “*Rank*” para avaliação do melhor método de peletização - notas de 0 a 5

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

Os peletes obtidos pelos métodos 2, 7 e 8, mostrados na Tabela 5, apresentaram valores de CTC semelhantes e comparáveis com os valores obtidos para o material zeolítico na forma de pó (1,84 meq g⁻¹). Este resultado não era esperado, pois no processo de peletização ocorre uma diminuição da área superficial (Charkhi et al., 2012; Santos et al., 2013). No entanto, esta similaridade evidencia que a proporção e o tipo de aglutinante utilizados na formação dos peletes não alteraram as propriedades de adsorção do material na forma de pó, mantendo assim, o potencial da zeólita como adsorvente.

Apesar dos valores de CTC das amostras ZCLP2, ZCLP7 e ZCLP8 serem aproximadamente iguais, o comportamento quanto à resistência física foi diferente. A peletização pelo método 7 apresentou o melhor resultado da avaliação segundo o critério de notas mostrados na Tabela 4. Portanto, o método "CAULINITA E BENTONITA I" foi considerado o melhor método de peletização de material zeolítico.

Esse método foi selecionado para a preparação de peletes que serão aplicados como material adsorvente em processos de tratamento de efluente. O fato do material selecionado (ZCLP7) ter apresentado elevada resistência física, estabilidade em água e alta capacidade de troca catiônica favorece a sua utilização em coluna de leito fixo.

4. Conclusão

Este estudo avaliou métodos diferentes de peletização de material zeolítico sintetizado a partir de cinzas leves de carvão, coletadas na Usina Termelétrica Jorge Lacerda. A análise química das cinzas leves e do produto de síntese na forma de pó mostrou a predominância dos compostos sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) em sua composição. As fases zeolíticas identificadas após o tratamento hidrotérmico convencional foram hidroxissodalita e zeólita NaX. Os peletes foram formados a partir da mistura da zeólita sintetizada (90% em massa) com um ou mais agentes aglutinantes (10% em massa). As características das amostras peletizadas obtidas foram comparadas e avaliadas. O método no qual as argilas caulinita e bentonita foram usadas como agente aglutinante, na proporção de 5% em massa cada, foi considerado o melhor método de peletização de material zeolítico. O produto obtido apresentou boa trabalhabilidade, alta capacidade de troca catiônica (1,75 meq g⁻¹), alta resistência física e estabilidade em água. Assim, a amostra produzida por esse método foi selecionada para ser utilizada futuramente como material adsorvente em processos de tratamento de efluente em coluna de leito fixo.

4. Referências

- Alaica, A.L., 2012. On-site total phosphorus removal from wastewater. [Dissertação]. Toronto, Ontario, Canada: Ryerson University.
- Ahmed, Y.M.Z.; Mohamed, F.M., 2005. Variation in physic-chemical properties of iron oxide pellets using bentonite with calcium hydroxide as binder. *La Metallurgia Italiana*, 11-12, 31-37.
- Alonso-Hernández, C.M., Bernal-Castillo, J., Bolanos-Alvarez, Y.; Gómez-Batista, M.; Diaz-Asencio, M. Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba. *Fuel*, 90, 2820-2823.
- Amrhein, C.; Haghnia, G.H.; Kim, T.S.; Mosher, P.A.; Gagajena, R.C.; Amanios, T.; Torre, L., 1996.

Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environmental Science & Technology*, 30, 735-742.

Bukhari, S.S., Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S., 2015. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, 140, 250-266.

Charkhi, A.; Kazemeini, M.; Ahmadi, S.J.; Kazemian, H., 2012. Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. *Powder Technology*, 231, 1-6.

Cheriaf, M., Péra, J., Rocha, J. C., 1999. Pozzolan properties of pulverized coal combustion bottom ash. *Cement and Concrete Research*, 29 (9), 1387-1391.

Choudri, B.S. & Baawain, M., 2013. Power Production Waste. *Water Environ. Res.*, 85 (10), 1567-1580.

Delkash, M., Bakhshayesh, B.E, Kazemian, H., 2015. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 224-241.

Depoi, F.S., Pozebon, D., Kalkreuth, W.D., 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *International Journal of Coal Geology*, 76, 227-236.

Fakin, T.; Ristić, A.; Horvat, A.; Kaučič, V., 2013. Water adsorption study on the zeolite LTA granules – Symposium: 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on zeolites.

García-Martínez, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2002. Selective synthesis of zeolite briquettes from conformed ashes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 287-291.

Ghobarkar, H., Schaf, O., Guth, U., 1999. Zeolites - from kitchen to space. *Progress in Solid State Chemistry*, 27, pp. 29-73.

Henmi, T., 198. Synthesis of hydroxi-sodalite ("zeolite") from waste coal ash. *Soil science and plant nutrition*, 33, 517-521.

Höller, H.; Wirsching, U., 1985. Zeolite formation from fly ash. *Fortschritte der Mineralogie*, 63, 21-43.

Jayaranjan, M.L.D., Hullebusch, E.D.V., Annachhatre, A.P., 2014. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 13 (4), 467-486.

Juan, R., Hernández, S., Andrés, J.M., Ruiz, C., 2007. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*, 86, 1811-1821.

Kalkreuth, W., Holz, M., Kern, M., Machado, G., Mexias, A., Silva, M.B., Willett, J., Finkel, R., Burger, H., 2006. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 78 (1-2), 79-116.

Kizgut, S.; Cuhadaroglu, D.; Samanli, S., 2010. Stirred grinding of coal bottom ash to be evaluated as a cement additive. *Energy Source Part A*, 32 (16), 1529-1539.

Lee, K.; Jo, Y., 2010. Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 12, 212-219.

Lee, K.K., 2008. The use of low cost zeolites for the removal of selected contaminants and combination with biological process for wastewater treatment. Masters thesis, University Teknologi Malaysia, Faculty of Science.

Levandowski, J., Kalkreuth, W., 2009. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *International Journal of Coal*

Geology, 77, 269-281.

Noor-ul-Amin, 2014. A multi-directional utilization of different ashes. RSC Advances, 4 (107), 62769-62788.

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

Pathak, C.Y., Roy, D., Das, S., 2014. Utilization of fly ash byproduct in synthetic zeolites. World Journal of Civil Engineering and Construction Technology, 1 (1), 2-11.

Portal Brasil: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/matriz-energetica/carvao-mineral-e-derivados/>> Acesso em 03/09/13

Prezzi, M.; Kim, B., 2008. Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures. Construction and Building Materials, 22(4), 694-702.

Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., López-Soler, A., 1997. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. Fuel, 76, 793 - 799.

Quispe, D.; Perez-Lopez, R.; Silva, L.F.; Nieto, J.M. 2012. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). Fuel, 94, 495-503.

Rohde, G.M., Zwonok, O., Chies, F., Silva, N.I.W., 2006. Fossil coal ash in Brazil - Technical and environmental aspects, 1. CIENTEC, Porto Alegre.

Santos, J.H.L.; Lima Filho, N.M.; Duarte, M.M.M.B.; Chiaro, S.S.X.; Barbosa, C.M.B.M., 2013. NaY zeolites impregnated with nickel for adsorption of sulfur compounds from fuel model mixture. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 7 (3), 119-127.

Scott, J.; Guang, D.; Naeramitarnsuk, K.; Thabuo, M.; Amal, R., 2002. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77(1), 63-69.

Shaila, K., Nisha, D., Pralhad, P., Deepa, P., 2015. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature. International Research Journal of Environment Sciences, 4 (3), pp. 93-99.

Singer, A.; Berkgaut, V., 1995. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. Environmental Science & Technology, 29, 1748 - 1753.

Wang, S.; Boyjoo, Y.; Choueib, A.; Zhu, Z.H., 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Research, 39 (1), 129-138.

Widiastuti, N.; Martak, F.; Fansuri, H.; Ratnasari, M., 2012. Adsorption of Cu (II) Ion on Zeolite A Synthesized from Coal Bottom Ash in Fixed Bed Column System - Conference: 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress.

Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., and Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q., 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. Earth-Science Reviews, 141, 105-121.