



## OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO ALCALINA DE SILÍCIO, ALUMÍNIO DE CINZAS LEVES DE CARVÃO FÓSSIL: MOBILIZAÇÃO DE METAIS TÓXICOS

**Marta Eliza Hammerschmitt** – marta.hammerschmitt@acad.pucrs.br  
PUCRS, Faculdade de Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Avenida Ipiranga, 6681, prédio 12 B/sala 105  
90619-900 – Porto Alegre – RS

**Marçal José Rodrigues Pires** – mpires@pucrs.br  
PUCRS

**Bruno Almeida Machado** – bruno.machado.005@acad.pucrs.br  
PUCRS

**Diane Osterberg Laroque** – diane\_laroque@yahoo.com.br  
PUCRS

**Suzana Frigheto Ferrarini** – suzana.ferrarini@gmail.com  
PUCRS

**Resumo:** As cinzas produzidas como subproduto na combustão do carvão fóssil são um dos principais resíduos sólidos gerados no país. Entretanto, esse resíduo pode ser utilizado como fonte de matéria prima para diversos processos, como a produção de zeólitas, materiais versáteis com diversas aplicações industriais. Porém a mobilização de metais tóxicos, presentes nas cinzas, às zeólitas pode comprometer sua qualidade e os usos. Este trabalho tem como principal objetivo a determinação de metais extraídos na lixiviação alcalina de cinzas de carvão, primeira etapa da síntese de zeólitas. Foi avaliada a influência de diversas variáveis do processo (tipo de reator, tempo, temperatura, meio de aquecimento, entre outras) e suas influências na liberação de metais tóxicos para o extrato. Foram também comparados diferentes métodos de quantificação do silício em meio fortemente alcalino. Maiores tempos e temperaturas de extração favorecem a extração de silício, porém com diminuição do rendimento em alumínio. Nessas condições alguns elementos são também mobilizados (Arsênio, Rubídio, Vanádio e Gálio) ao extrato. Esses resultados sugerem que cuidados especiais devem ser tomados na utilização desses extratos para a produção de zeólitas.

**Palavras-chave:** cinzas leves de carvão, lixiviação, metais, zeólitas.

## OPTIMIZATION OF ALKALINE EXTRACTION OF THE SILICON AND ALUMINIUM FROM COAL FLY ASH: TOXIC METALS MOBILIZATION

**Abstract:** The ashes produced as a by-product in the coal combustion are a major solid waste generated in the country. However, this residue can be used as a source of raw material for various processes such as the production of zeolites, versatile materials with several industrial applications. But the mobilization of toxic metals, present in the ash, to zeolites can compromise their quality and uses. This work has as main objective the determination of metals extracted in the alkaline leaching of coal ash, the first stage of zeolites synthesis. It was evaluated the influence of different variables (type



*of reactor, temperature, time, heating means, etc.) on the process and their influence on the release of toxic metals into the extracts. It was also compared different methods for quantitation silicon in strongly alkaline medium. Longer extraction times and higher temperatures favor extraction of silicon, but with decreasing aluminum yield. Under these conditions some elements are also mobilized (Arsenio, Rubidium, Vanadium and Gallium) to extract. These results suggest that special care should be taken in the use of these extracts for the production of zeolites.*

**Keywords:** coal fly ash; leaching; metals, zeolite;

## 1. INTRODUÇÃO

A maior parte do carvão consumido atualmente em usinas termoeletricas é queimada em caldeiras de carvão pulverizado. Neste tipo de caldeira, mais de três quartos da cinza produzida é leve o bastante para ser arrastada com os gases de combustão (cinza leve ou volante), sendo na sua maior parte coletada por equipamentos de retenção, como precipitadores eletrostáticos. As cinzas remanescentes são densas o suficiente para não serem emitidas para a atmosfera e caem, no fundo da caldeira, fundidas em partículas maiores (cinza pesada ou residuária) (Fungaro et al, 2002). O carvão extraído em minas a céu aberto e subterrâneas é enviado às usinas de beneficiamento e gera cerca de 60% de resíduos sólidos e aproximadamente 1,5 m<sup>3</sup> de efluentes ácidos para cada tonelada lavrada. No ano de 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos estéreis do carvão beneficiado nas carboníferas brasileiras (Fungaro et al, 2006).

A cinza volante apresenta-se como boa fonte de silício e alumínio, para utilização como matéria prima na produção de zeólitas, pois tem em sua constituição 50% de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que é bastante satisfatório, uma vez que estes se configuram como elementos básicos na estrutura das zeólitas (Rocha et al, 2012). As diferentes composições químicas e morfológicas das cinzas de carvão utilizadas para a síntese de zeólitas por tratamento hidrotérmico convencional, influenciam no tipo e na quantidade de zeólitas formadas, bem como no tamanho dos cristais de zeólitas, observados no estudo de morfologia (Izidoro et al, 2013).

Com a descoberta da stilbita, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueco Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéon e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve (Luz et al, 1994). Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (Luz et al, 1994).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise são sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, o tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes (Rigo et al, 2009). Zeólitas são produzidas industrialmente usando compostos que contêm Al e Si, embora muitos pesquisadores tivessem conseguido resultados satisfatórios empregando cinzas volantes de carvão para sintetizar diferentes zeólitas (Cardoso et al, 2015). Zeólita NaP1, usada no tratamento de águas residuais é facilmente produzida por síntese hidrotérmica direta, com cinzas volantes, enquanto a produção da zeólita A requer um processo em duas fases (Cardoso et al, 2015). Zeólitas 4A são usadas como um construtor na formulação de detergentes devido a sua alta capacidade de troca de cátions (Cardoso et al, 2015).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados ou não de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Essa estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas.



Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Rigo et al, 2009).

Os rendimentos das sínteses com cinzas leves de carvão, são mais baixos se comparados àqueles obtidos através da síntese tradicional, utilizando reagentes de alta pureza. Apesar desses inconvenientes, a síntese de zeólitas a partir de matérias-primas naturais continua sendo atraente devido ao baixo custo, além da possibilidade do uso de resíduos de outros processos como matéria prima contribuindo, desta forma, para a preservação do meio ambiente (Rigo et al, 2009). A capacidade de troca catiônica das cinzas é  $100 \text{ mmol kg}^{-1}$  e pode aumentar para mais de  $3.000 \text{ mmol kg}^{-1}$  após o tratamento.

Este trabalho tem como principal objetivo a determinação de metais extraídos na lixiviação alcalina de cinzas de carvão, primeira etapa da síntese de material adsorvente. Foram adaptadas as condições de extração de Si e Al, de acordo com as variáveis tempo, temperatura e o meio de aquecimento e suas influências na liberação de metais tóxicos para o extrato. Foram também comparados diferentes métodos de quantificação do silício em meio fortemente alcalino.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais e Reagentes

Para a preparação das extrações e análises foram utilizados os seguintes reagentes e materiais: cinzas leves de carvão pré-tratadas (seca em estufa por duas horas a  $105^\circ\text{C}$ ) da usina termelétrica de carvão de Candiota – RS unidade B (ID 1Raw), NaOH (Synth, 97%),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Vetec, 99,5%), Glicerina (Vetec, 99,5%), filtro de papel (Whatman, 40), padrão comercial de Si (Titrisol-Merck, 1000 ppm), béquer de Teflon (0,6 L) com tampa polimérica, haste de agitação mecânica com revestimento de Teflon, banho de aquecimento (Fisatom, mod. 555), molibdato de amônio (Merck), ácido oxálico (Merck), HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  (Vetec), 1-amino-2-naftol-4-sulfônico (Fluka),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Merck) e água deionizada para o preparo das soluções.

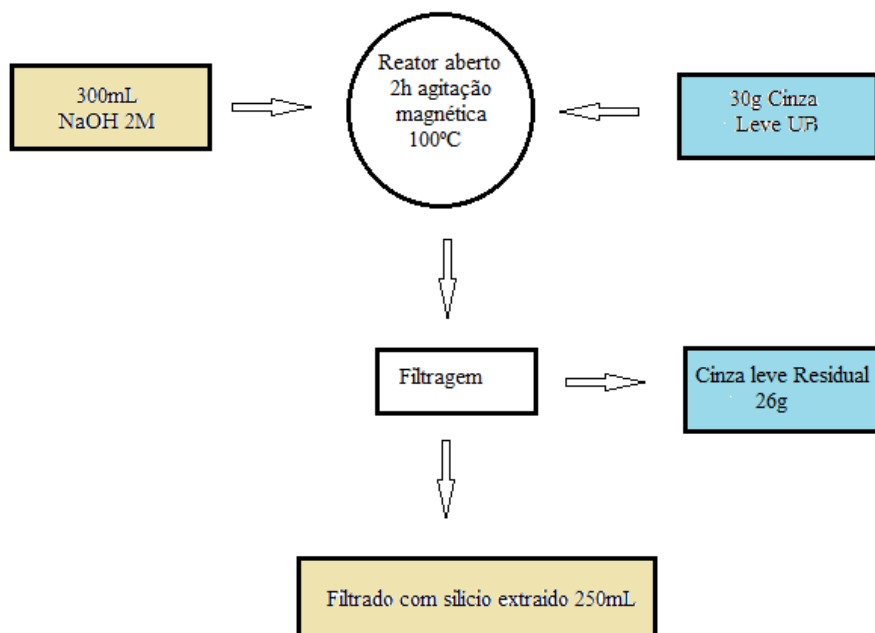
### 2.2. Extração de Si e Al das cinzas volantes para síntese da zeólitas 4A

A realização dessa primeira etapa da síntese da zeólita 4A (extração), foi baseado na dissertação de (Cardoso et al, 2012) representado na Figura 1. Na ativação das cinzas para extração de metais, principalmente silício, adiciona-se à 30 g de cinzas, 300 mL de solução  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH em um béquer de Teflon (0,6 L) sob agitação mecânica (300 rpm) em banho maria ( $95\text{-}100^\circ\text{C}$ ) durante duas horas.

Inicialmente testes eram realizados com agitação magnética em reatores abertos de vidro, porém, o uso de soluções altamente alcalinas acarretava num desprendimento de silício indesejado, optando-se, também, pelo uso de agitador mecânico com haste revestida de Teflon para que o material, que normalmente é feito de metal, não fosse atacado e liberasse metais na reação. O uso da agitação mecânica tem grande influência na estabilidade da mistura dos reagentes, facilitando a homogeneidade da ativação das cinzas, além de ter pequenas chances de parar inesperadamente.

Decorridas duas horas, é realizada a separação das duas fases presentes no tratamento, onde é medido o volume do extrato e em seguida levado para armazenagem em resfriamento a uma temperatura de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$  para serem feitas posteriores análises. A cinza residual é seca em estufa durante duas horas a  $105^\circ\text{C}$  e pesada para ser armazenada em dessecador e dar origem, após alguns tratamentos, à zeólita NaP1.

Figura 1. Fluxograma de processo da 1ª etapa da síntese integrada 2.



### 2.2.1. Variações das condições das extrações

Foram realizadas seis extrações, variando as temperaturas, tempo e tipo de banho de aquecimento, porém mantendo as condições de volume da solução de NaOH e mássicas das cinzas. Na primeira extração realizada, foi feito de acordo com o que já havia sido proposto por (Cardoso et al, 2012), porém com alterações quanto ao reator que foi substituído pelo Teflon e o tipo de agitação. A temperatura (100°C) e o tempo (2 horas) foram mantidos como parâmetros, porém a temperatura final atingida na reação, após a estabilização, foi de 86°C. Visto que a temperatura não atingiu próximo do esperado, duas novas extrações foram realizadas, mudando a solução do banho de aquecimento de água deionizada para solução salina de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (30 gramas do sal para 200 mL de água), além da aproximação do reator na chapa de aquecimento, com adaptação do recipiente utilizado contendo a solução do banho. As temperaturas atingidas para os testes 2 e 3 foram respectivamente, 96°C e 93°C, havendo maior aproximação do esperado, e o tempo da reação foi de 2 horas e 4 horas, respectivamente. Nota-se que houve uma nova proposta de tempo para realização de algumas extrações para haver uma comparação de resultados entre as variáveis tempo e temperatura. Para haver maior estabilização e controle da temperatura dentro do reator, foi adaptado um equipamento de aquecimento (Fisatom, mod.555) com glicerina líquida. Esse equipamento foi utilizado nas extrações 4, 5 e 6, variando o tempo (2, 6 e 10 horas) e a temperatura (76, 96 e 98°C).

### 2.3. Determinação Si e Al por FAAS

Os teores de Si e Al foram quantificados pelo método de Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry). Foram realizadas curvas analíticas para determinação de Si em meio aquoso e em meio ácido (HCl), ambas com faixa de 3,56 a 11 mg L<sup>-1</sup> e em meio aquoso para Al de 5 a 100 mg L<sup>-1</sup>.

### 2.4. Determinação de Si por Método Molibdato (APHA)

Para determinação de Si, além de ser realizado por FAAS, utilizou-se também o método de UV-Vis (Espectrofotômetro UV-Visível HP 8453) com o reagente 1-amino-2-naftol-4-sulfônico, utilizando diferentes fatores de diluição devido a ampla variação na concentração desse elemento nos extratos. Foi preparada a mesma curva analítica em meio aquoso de Si com 0,05 a 2,65 mg L<sup>-1</sup>.



### 2.5. Determinação de outros metais por ICP-MS

Além de Si e Al, outros metais foram investigados nos extratos verificando a contaminação, o que vem a acarretar em problemas nas sínteses das zeólitas numa segunda etapa. Para determinação desses elementos tóxicos, utilizou-se o método do ICP-MS, com diluição em meio HNO<sub>3</sub> 5% para cada uma das amostras dos extratos. As curvas de calibração, para cada elemento, foram realizadas na faixa de concentração de 0,5 µg L<sup>-1</sup> a 50µg L<sup>-1</sup>.

### 2.6. Determinação de EDS, FEG e MEV do precipitado dos extratos

À medida que os extratos eram obtidos e armazenados em refrigeração, observou-se a presença de precipitado de coloração branca no fundo do frasco. Esse material depositado no interior foi levado para análises de MEV e FEG para determinação de sua composição, assim como a imagem gerada no microscópio para análise visual.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Resultados das extrações

À medida que as extrações eram realizadas, observou-se um maior desprendimento de silício das cinzas residuais de carvão em tratamentos de maior tempo, sendo o fator de maior importância para que esse fato ocorra. Os valores iniciais e finais das cinzas, assim como o volume de extrato obtido em cada teste, a temperatura e o tempo de extração, estão representados na Tabela 1. Com o aumento da quantidade de Si extraído, nota-se a presença de menor concentração de Al, sendo necessária a adição maior quantidade de alumínio metálico na segunda etapa da síntese. Nessa etapa deve-se estabelecer uma relação de 1:1 de Si e Al. A seguir serão mais bem detalhados os resultados obtidos dos elementos extraídos das cinzas por FAAS e UV-Vis, além de metais minoritários por ICP-MS.

#### 3.1.1. Análises de Al e Si por F AAS

Após a obtenção dos extratos a determinação de Al e Si foi feita por Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama, obtendo-se as concentrações dos elementos dos testes representados na Tabela 2. A quantificação de Si foi realizada para os 5 primeiros testes (2- 6 h) em replicata (R1 e R2), já para o teste 6 (10 h) foi realizado apenas por UV-Vis. O alumínio foi determinado pelo mesmo método, porém para todos os testes realizados, repetidas três vezes a leitura.

Tabela 1. Resultados preliminares dos 6 testes realizados.

Teste	Cinzas (g)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Extrato (mL)	Cinzas residuais (g)
4	30,5	2	76	202	29,3
1	30,0	2	86	204	30,9
2	31,4	2	96	216	29,4
3	30,2	4	93	190	28,8
5	30,0	6	96	98	32,8
6	30,0	10	98	30	33,3

Tabela 2. Resultados de Si e Al por FAAS.





Amostra	Silício		Alumínio		
	água [mg/L]	HCl [mg/L]		HNO <sub>3</sub> [mg/L]	
1 R1	5,25	5,21	37,00	36,90	37,00
1 R2	5,22	4,88	36,20	37,00	35,10
2 R1	6,07	6,02	26,90	26,70	26,40
2 R2	5,99	5,76	26,10	27,10	26,30
3 R1	8,53	9,41	32,10	31,80	32,30
3 R2	8,37	8,86	30,60	30,20	29,80
4 R1	5,73	5,58	29,50	28,90	28,20
4 R2	5,3	5,93	26,90	25,70	25,20
5 R1	25,62	25,08	6,40	6,10	5,90
5 R2	30,11	27,20	6,60	6,30	7,00
6 R1	-	-	31,50	32,00	30,30
6 R2	-	-	29,90	28,40	28,10

### 3.1.2. Análises de Si por UV-Vis

Além do método de FAAS, a determinação de Si foi realizada pelo método de UV-Visível no Espectrofotômetro, onde os resultados estão representados na Tabela 3, com as quantidades obtidas para os seis extratos.

Em ambos os testes (FAAS e UV-Vis), observa-se uma maior quantidade de Si extraído nos extratos que permaneceram maior tempo no reator. É importante ressaltar que para as análises serem feitas de forma coerente, devem-se levar em conta os fatores de diluição dos respectivos extratos obtidos (Tabela 3).

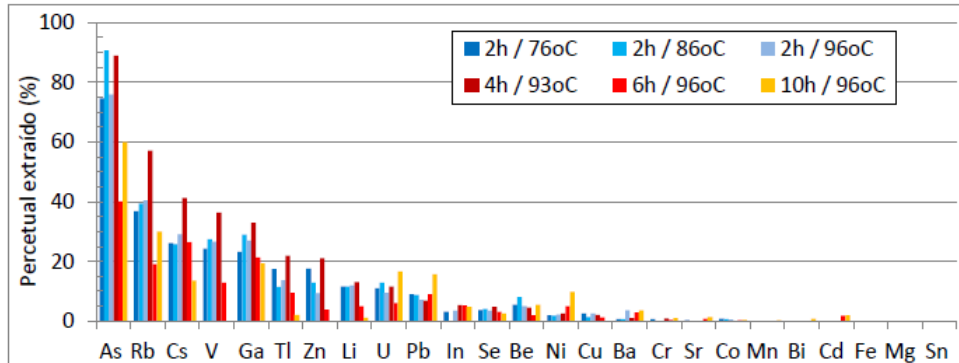
### 3.1.3. Análises dos demais elementos por ICP-MS

Para melhor representação das quantificações dos demais metais que estão contidos nos extratos, optou-se pelo método de determinação por ICP-MS, onde a quantificação é realizada de maneira mais eficaz, pela grande quantidade de elementos que são analisados em pouca quantidade de amostra consumida pelo equipamento. Na Figura 2 estão representados os 24 elementos quantificados em cada extrato. Dentre os elementos com maior concentração destacam-se Arsênio, Rubídio, Vanádio e Gálio. O que foi possível de verificar através do gráfico é que a concentração dos elementos não sofre influência proporcional com a variação do tempo e de temperatura na extração. No entanto, considerando a avaliação da otimização da melhor condição para este método, dentre as extrações realizadas, podemos considerar melhor produtividade em 2 h e 4 h, à 86°C e 93°C respectivamente.

Tabela 3. Resultados da concentração de Si obtidos pelo Método do Molibdato (APHA).

Amostra	Silício	
	[mg/L]	[mg/L]x <sub>FD</sub>
1 R1	5,42	4927,27
1 R2	5,37	4881,81
2 R1	6,23	5663,63
2 R2	5,60	5090,90
3 R1	1,39	6950,00
3 R2	1,43	7150,00
4 R1	2,14	6045,50
4 R2	2,20	6215,00
5 R1	1,35	25425,00
5 R2	2,08	39173,33
6 R1	2,65	99816,65
6 R2	2,19	82489,99

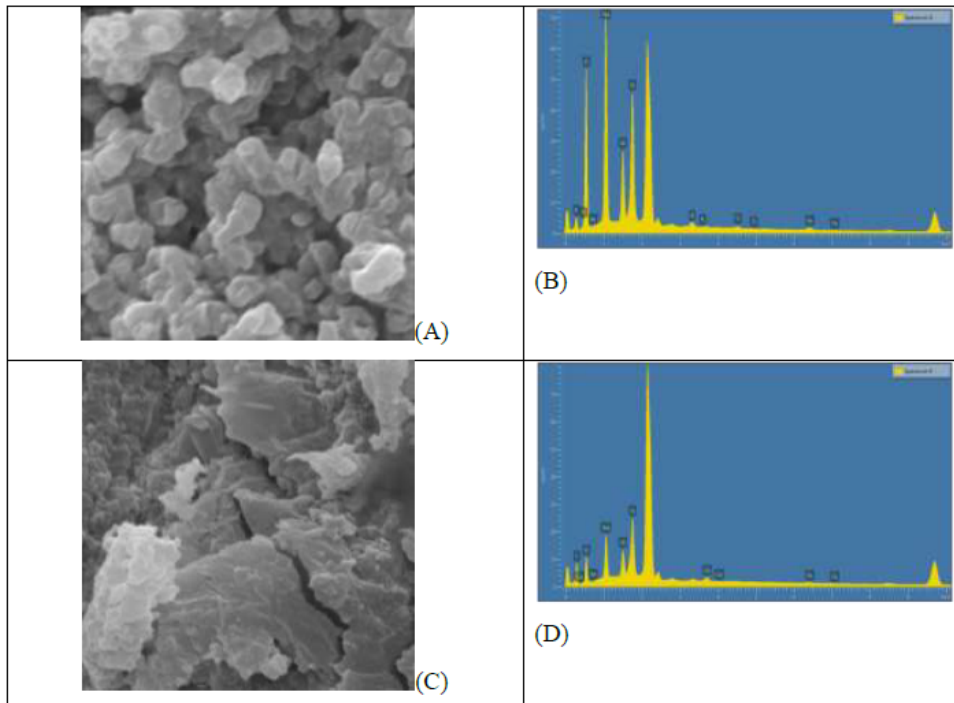
Figura 2. Percentual mássico extraídos das cinzas dos elementos minoritários e traços nas diferentes condições testadas (A).



### 3.2. Análises do precipitado

A armazenagem dos extratos ocorre com resfriamento a 5°C para depois serem feitas as análises de FAAS, UV-Vis e ICP-MS, porém observou-se a presença de precipitado no fundo do frasco, sendo filtrado e separado para análise de MEV e FEG. Ao levar os extratos em temperatura ambiente durante alguns dias, observou-se ainda a presença de corpo de fundo, concluindo que essa formação não está relacionada com o meio em que a solução é exposta. Os extratos 3 e 4 foram os que mais apresentaram sólido no fundo dos frascos, sendo eles os utilizados para análises em microscópio. Na Figura 3 encontra-se a amostra do extrato 3 que foi filtrada, seca em estufa e retirada do papel filtro, além do EDS representado na Figura 3B. Na Figura 3C consta a amostra do extrato 4, centrifugado e seco em estufa e seu EDS na figura 3D.

Figura 3. Imagem MEV dos precipitados do (A) Teste 3 filtrado e (C) Teste 4 centrifugado e dos respectivos espectros EDS (B e D).





#### 4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a extração com maior eficiência para silício, foi realizada por maior tempo de reação e maior temperatura, porém com diminuição da concentração do alumínio. Além disso, é de grande importância ressaltar que o processo fora otimizado, como a troca de agitação magnética pela mecânica, assim como a substituição do material do reator, de vidro para Teflon, obteve-se maior estabilidade e menor erro na determinação de silício. Nessas condições alguns elementos são também mobilizados (Arsênio, Rubídio, Vanádio e Gálio) ao extrato. Esses resultados sugerem que cuidados especiais devem ser tomados na utilização desses extratos para a produção de zeólitas.

É importante ressaltar a necessidade de cuidados para o manuseio do material extraído ou da própria cinza e procurar alternativas para destino final deste resíduo, uma vez que o mesmo apresenta elementos potencialmente tóxicos e nocivos aos seres humanos e sistemas vivos. Entretanto, cabe também salientar a possibilidade de reuso deste resíduo, por meio da recuperação de alguns elementos, como as terras raras, extremamente escassos e vitais para a indústria eletrônica.

#### *Agradecimentos*

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERGS e CAPES pelo financiamento do Projeto e/ou pelas bolsas concedidas.

#### REFERÊNCIAS

- BLISSETT, R. S.; SMALLEY, N.; ROWSON, N. A. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. **Elsevier**, Reino Unido, v.119, n.1, p. 236-239, 2014.
- CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergentes e descontaminação ambiental**. Porto Alegre, 2012. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- CARDOSO, A. M.; Horn, M. B.; Ferret, L. S.; Azevedo, C. M. N.; Pires, M. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na–P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 287 (2015) 69–77.
- FRANUS, W.; MOTYKA, M. M. W.; WDOWN, M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. **Environmental Science and Pollution Research**, Polônia, v. 1 ,n. 22, p. 9464-9474, 2015.
- FUNGARO, D. A., SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.
- IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. São Paulo, 2013. Tese (doutorado) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares.
- LUZ, Adão B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
- PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre, 2009 Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.





RIGO, R. T. et al. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v.32, n. 1, p. 21-25, 2009.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. S. C. A. Santos, C. A. G. Souza, R. S. Angélica, R. F. Neves, Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. (2012).

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÕES

abes-rs@abes-rs.org.br  
51 3212.1375