

SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS VOLANTES EM SISTEMAS ABERTOS

PRADO, P.F.¹, NASCIMENTO, M.², RANGEL, K.D.O.¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ (patriciafprado@yahoo.com.br)

²Centro de Tecnologia Mineral – CETEM – RJ- marisa@cetem.gov.br

RESUMO

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos, cuja estrutura é formada basicamente por tetraedros de silício e alumínio unidos nos vértices por átomos de oxigênio, contendo canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Este trabalho tem como objetivo investigar a síntese de fases zeolíticas a partir da mulita, principal componente das cinzas volantes geradas pela queima de carvão mineral. Foram realizados ensaios preliminares de síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão. Os resultados mostram que a aplicação de temperatura ambiente nas concentrações e tempos testados resultou na síntese de uma zeólita Na-X (tipo FAU) a partir da dissolução das cinzas. Uma pequena presença de philipsita também foi verificada em algumas amostras. Esses resultados mostram que a formação das zeólitas são influenciadas pelas variáveis de processo. Um aumento do tempo de síntese bem como um aumento da concentração de NaOH para a produção de fases zeolíticas resultam num aumento da capacidade de formação de zeólitas.

PALAVRAS-CHAVE: zeólitas; cinzas de carvão; síntese de zeólitas.

ABSTRACT

Zeolites comprise a large number of natural and synthetic minerals whose structure is basically formed by silicon and aluminum tetrahedra joined at the corners by oxygen atoms, containing channels and cavities of molecular dimensions interconnected. This study aims to investigate the synthesis of zeolite phases from mullite, the main component of the fly ash generated by burning coal. Preliminary tests were conducted for the synthesis of zeolitic phases in open systems, from coal ash. The results show that the application of temperature and time at the concentrations tested resulted in the synthesis of a zeolite Na-X (FAU type) by dissolving the ashes. Presence of a small philipsita was also observed in some samples. These results show that the formation of the zeolites is influenced by the process variables. An increased synthesis time and an increased concentration of NaOH for the production of zeolitic phases result in increased capability of forming zeolites.

KEYWORDS: zeolites; fly ash; synthesis of zeolites.

1. INTRODUÇÃO

A síntese de zeólitas a partir de algumas fases minerais tem sido investigada por diversos pesquisadores. Já é bem estabelecido que as cinzas de carvão compostas principalmente de fases como quartzo (SiO_2), mulita ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) podem produzir zeólitas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino. Porém, o estudo da síntese de zeólitas em sistema abertos ainda não é bem detalhado. Em geral, o aumento da tempo de reação tende a favorecer a formação de fases zeolíticas.

As zeólitas são comumente utilizadas para adsorção de metais pesados devido as suas propriedades físicas e químicas (estabilidade térmica, estrutura molecular definida e capacidade de troca iônica). As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão, têm a sua capacidade adsorptiva dependente de algumas condições reacionais, como por exemplo, a concentração do cátion metálico em solução e a temperatura na qual ocorre o processo de adsorção. Porém, a concentração do reagente (NaOH) e o tempo de reação na etapa da síntese zeolítica também são consideradas variáveis importantes afetando o comportamento das zeólitas como material adsorptivo de metais pesados em solução.

Este trabalho apresenta um estudo baseado na síntese de zeólitas a partir do tratamento das cinzas de carvão, produzidas no Brasil, com NaOH em sistemas abertos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carvão Mineral

Com o progresso da humanidade e seus novos desafios, passou-se a pesquisar os diversos tipos de produção de energia aliados à preservação ambiental como ferramenta para o desenvolvimento sustentável. Atualmente, buscam-se cada vez mais novos processos utilizando fontes de energia renováveis, porém as fontes de energia não renováveis ocupam grande parcela no amplo mercado de produção (IZIDORO, 2008).

Os principais problemas ambientais ligados à utilização de carvão mineral na geração de energia elétrica são: alteração da vegetação e da geomorfologia das atividades de mineração, formação de águas ácidas no manuseio do carvão devido à presença de pirita, grande quantidade de rejeitos no processo de beneficiamento, emissões gasosas após a combustão e a geração de resíduos sólidos potencialmente tóxicos.

Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente consiste na ampliação das potencialidades da sua utilização. Uma alternativa de aproveitamento destes resíduos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino. O material zeolítico é caracterizado por alta capacidade de troca catiônica e boa adsorção possibilitando inúmeras aplicações potenciais. A síntese da zeólita a partir das cinzas leves de carvão é uma tecnologia que oferece consideráveis vantagens em termos econômicos, técnicos e de desempenho ambiental (BRUNO, 2008).

2.2. Cinzas de Carvão

Cinzas de carvão são resíduos sólidos inorgânicos gerados após a queima de carvão mineral nos processos de geração de energia em usinas termelétricas do mundo todo. A formação das cinzas se dá pela combustão direta do carvão fóssil, que é uma matéria-prima sólida, constituída por duas

frações intimamente misturadas, uma orgânica (matéria volátil mais carbono fixo) e uma fração mineral (argilas, quartzo, piritas, carbonatos, etc). Pela ação do calor, a fração orgânica gera voláteis e coque, enquanto a fração mineral se transforma em cinza com uma mineralogia modificada, tendo em vista, a perda de água das argilas, decomposição dos carbonatos e oxidação dos sulfetos. (Rohde *et al.*, 2006).

De modo geral, cinzas de carvão são minerais aluminossilicatos constituídos pelas fases amorfa e cristalina e o pH das cinzas varia de 4,5 a 12 dependendo das características geoquímicas do carvão precursor (Ferret, 2004).

Do ponto de vista de geração de energia elétrica, as cinzas de carvão são consideradas como resíduos, porém, ao avaliar suas características e possibilidades de uso, estas podem ser consideradas como um recurso que pode ser amplamente utilizado e explorado (Wang, 2006).

Diversas aplicações potenciais das cinzas de carvão têm sido desenvolvidas ou estão em processo de desenvolvimento em centros de pesquisa de todo o mundo. Essas aplicações são voltadas principalmente para a remoção de metais tóxicos presentes em efluentes industriais (Banerjee *et al.*, 2004), nas indústrias de materiais de construção, (Chies *et al.*, 2003) e a síntese de zeólitas que têm sido estudada por diversos pesquisadores (Querol *et al.*, 2002).

2.3. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível.

Uma vantagem das zeólitas sintéticas é apresentar uniformidade no tamanho e na forma dos canais; outra é sua composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, as zeólitas sintéticas são reservadas as aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes. As zeólitas tipos A, X, e Y são as predominantes para uso comercial como adsorventes e trocadores iônicos (Yang, 2003).

Entre diferentes usos, as zeólitas naturais podem ser aplicadas no tratamento de efluentes para remoção de metais tóxicos, na remoção de odores, na purificação de ar e no condicionamento de solos.

2.4. Síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas a partir de algumas fases minerais tem sido investigada por diversos pesquisadores. Já é bem estabelecido que as cinzas de carvão compostas principalmente de fases como quartzo (SiO_2), mullita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) podem produzir zeólitas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino. Fazendo-se os devidos ajustes na relação Al/Si, as cinzas podem ser utilizadas para a síntese de zeólitas como a Zeólita Na-A, faujazita, zeólita Na-P e philipsita (Nascimento & Souza *et al* 2009). Querol *et al*, (1997) relatam a síntese de zeólita do tipo Na a partir de cinzas de carvão. A zeolitização a partir da cinza de carvão representa, portanto, um equilíbrio de reação entre a solução alcalina e a fase sólida.

De acordo com a literatura, a síntese em sistemas abertos e baixas temperaturas, requer longos tempos reacionais quando comparado a síntese hidrotérmica. Derkowski *et al.* (2007) descrevem durante os seus experimentos de síntese de zeólita X, a partir de cinza de carvão de uma termoelétrica da Polônia, que um tempo reacional de dois meses foi necessário para obtenção dos primeiros picos de DRX característicos do produto e, que em 7 meses de reação a maior quantidade de zeólita foi encontrada no produto final. Ainda de acordo com os autores, essa fase zeolítica formada não possui qualidade semelhante a zeólita produzida a partir de reagentes puros, como descrito por Valtchev e Bozhilov (2004), mas pode ser um produto substituto para tecnologias que demandam índices de pureza menos elevados pois trata-se de um produto mais barato.

A maioria dos estudos sobre o uso de zeólitas derivadas de cinza de carvão descreve que uma das principais aplicações potenciais das zeólitas de cinzas de carvão obtidas por tratamento é a assimilação de íons metálicos tóxicos de soluções sintéticas de poluentes sob condições laboratoriais (Querol *et al.*, 2002).

3. OBJETIVO

A proposta deste trabalho é realizar ensaios de síntese de fases zeolíticas em sistemas abertos, a partir de cinzas de carvão.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Amostragem

A matéria-prima para o trabalho é constituída de duas amostras. Uma de cinza fina voltante e outra de cinza grossa de fundo. As duas amostras foram fornecidas pela termoelétrica Tractbel localizada no estado de Santa Catarina.

As cinzas, grossa e fina deverão ser preparadas por quarteamento ou pilha triangular em amostras de 500 g.

4.2. Experimentos de zeolitização das cinzas de carvão

Procurando uma metodologia que simplifique e torne menos oneroso o procedimento de produção de zeólitas a partir de cinzas volantes, foram realizados experimentos de síntese de zeólitas a temperatura ambiente. A proposta, é que esses materiais zeolíticos, produtos fabricados a partir de um rejeito da queima do carvão mineral, seja utilizado como material adsorvente de metais pesados, mais precisamente de manganês, provenientes dos efluentes gerados pelas bocas de minas de carvão abandonadas.

As seguintes variáveis do processo foram testadas:

- 1) Concentração de NaOH (0,5, 3 e 6 mol/L);
- 2) Tempo reacional. (30, 90, 150 e 300 dias);

Amostras de 100 g de cinza de carvão fina e grossa foram tratadas separadamente com soluções de NaOH (VETEC) com diferentes concentrações e razões S/L (g/mL). As suspensões foram estocadas em frascos de polietileno de 500 mL por longos períodos de tempo a temperatura ambiente e foram agitados ocasionalmente. Após o tempo determinado, os sólidos foram separados em papel de filtro

previamente pesados, lavados 4 vezes com 6 L de água destilada e secos a 60°C por 24 horas em estufa. A tabela I apresenta o detalhamento dos testes realizados.

Tabela I. Detalhamento dos testes realizados.

Teste	Massa de cinza (g) Fina ou grossa	Volume de NaOH (mL)	Concentração de NaOH (mol/L)	Tempo (dias)
1	100	O mesmo volume de 250 mL de solução em todo os frascos	0,5	30
2	100		3	30
3	100		6	30
4	100		0,5	90
5	100		3	90
6	100		6	90
7	100		0,5	150
8	100		3	150
9	100		6	150
10	100		0,5	300
11	100		3	300
12	100		6	300

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

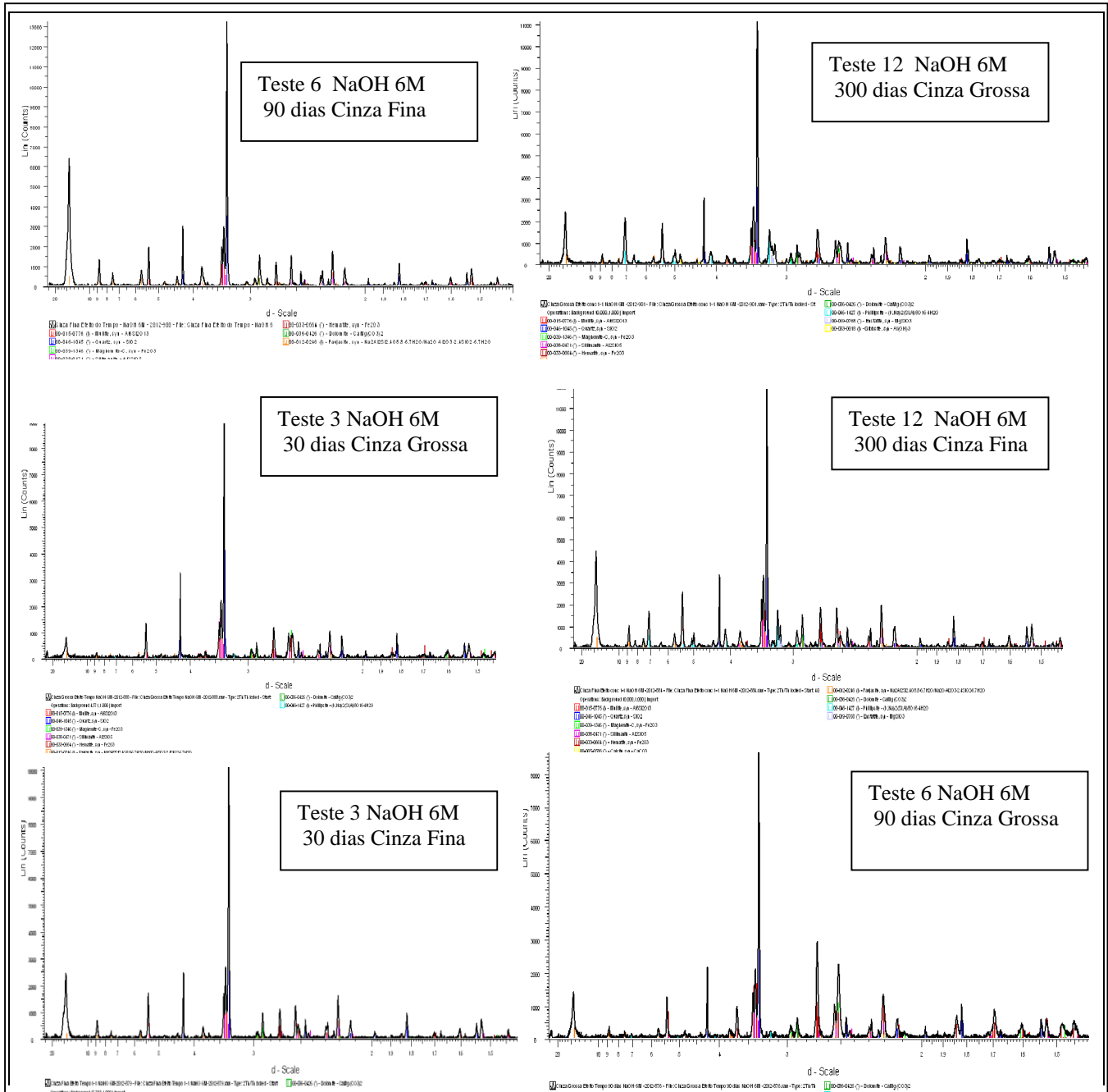
Alguns dos resultados obtidos através da difração de raios-X dos produtos zeolíticos são mostrados na figura 1. Os resultados mostram que, a aplicação de baixa temperatura (cerca de 25°C) nas concentrações e tempos testados, resultou na síntese de uma zeólita Na-X (tipo FAU) e uma pequena presença de philpsita, a partir da dissolução das cinzas fina ou grossa. Porém, somente os testes utilizando NaOH 6M apresentaram a formação de fases zeolíticas. Isso pode ser verificado na difração de raios -X referente aos ensaios de número 3, 6 e 12 mostrados na figura 1.

Os testes realizados com NaOH 0,5M e 3 M não apresentaram resultados satisfatórios para síntese de zeolitas nos intervalos de tempo testados.

Um aumento do tempo de síntese bem como um aumento da concentração de NaOH para a produção de fases zeolíticas resultam num aumento da capacidade de formação dessas fases. A síntese de zeolitas utilizando a cinza fina apresenta uma maior capacidade de síntese devido a sua maior superfície de contato promovendo um melhor ataque alcalino.

6. CONCLUSÕES

Foi possível concluir com este trabalho preliminar que é possível produzir zeólitas por ataque químico com solução de NaOH a temperatura ambiente a partir de cinzas de carvão. Um aumento do tempo de ataque alcalino bem como um aumento da concentração de NaOH e a utilização da cinza fina favorecem um aumento dessa capacidade de síntese zeolítica.



7. REFERÊNCIAS

CHIES F., SILVA N.I.W, ZWONOK O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão. CIPECAL. In: Rocha J.C., John U.M. Utilização de resíduos na construção habitacional, Coleção Habitare ,4: 218-239p., 2003.

FERRET L.S., Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

NASCIMENTO M., SOARES P.S. SOUZA V.P., Adsorption of heavy metals cations using coal fly ash modified. Fuel. 88: 1714-1719, 2009.

QUEROL X., MORENO N., UMANÃ J.C., ALASTUEY A., HERNÁNDEZ E., LÓPEZ-SOLER A., PLANA F., Synthesis of zeolite from coal ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 50: 413-423, 2002.

WANG S., SOUDI M., LI L., ZHU Z.H. Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Journal Hazardous Materials* ,133: 243–251, 2006.

WANG Y, GUO Y, YANG Z, CAI H, QUEROL X . Synthesis of zeolites resing fly ash and their applications in removing heavy metals from Waters. *Sci. in China*. 46:967-976, 2003.

BRUNO M., Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão para remoção de corantes em água .Dissertação de Mestrado. Ipen – Universidade de São Paulo , 2008.

DERKOWSKI, A., FRANUS, W., WANIAK-NOWICKA, H., CZÍMEROVÁ, A., Textural properies vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at romm temperature, *International Journal of Mineral Processing*, 82, 57-68, 2007.

IZIDORO J.C., Estudo sobre a reamoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Dissertação de Mestrado. Ipen – Universidade de São Paulo, 2008 .

QUEROL X., PLANA F., ALASTUEY A., LÓPEZ-SOLER A. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. *Fuel*. 76: 793-799, 1997.

ROHDE G.M., ZOWNOK O., CHIES F., SILVA N.I.W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais. Porto Alegre: CIENTEC, v.1 , 202 p, 2006.

VALTCHEV, V.P., BOZHILOV, K.N. Transmission electron microscopy study of formation of FAU type zeolite at room temperature. *Journal of Physical Chemistry, B* 108, 15587-15598, 2004.

