

SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZA LEVE DE CALDEIRA

Rocha Junior, C.A.F.¹; Santos, S.C.A.²; Botelho, J. R. S.¹; Angélica, R.S.²; Neves, R.F.¹

Lot. Cristo Redentor Rua Padre José de Anchieta n° 450a, Ananindeua, Coqueiro,
CEP: 67125-165, augustorochoa2@gmail.com

¹Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UFPA).

²Instituto de Geociências (IG-UFPA)

RESUMO

Atualmente, há uma incessante preocupação com a geração de resíduos industriais, bem como, o uso destes como matérias primas em processos diversos na indústria, visando à diminuição do impacto destes na natureza. Assim este trabalho objetiva a utilização de cinza leve (granulometria < 100µm) proveniente da queima de carvão mineral em caldeiras, assim como, o uso de microssílica (subproduto da reação entre quartzo e carvão na produção de silício metálico e ligas ferro-silício) para a síntese de zeólitas. Os ensaios foram realizados a temperaturas de 60, 100, 150 e 190 °C, com razões de Na₂O/Al₂O₃ igual a 5 e Si/Al de 3 a 15, e tempo de reação de 24h. Análises de Difração de Raios-X dos produtos mostraram a formação de alguns tipos de zeólitas como: Analcima, Phillipsita, Sodalita e outras. Assim sendo, a mistura cinza e microssílica nestas condições reacionais mostram-se como matérias promissoras para a síntese de zeólitas.

Palavras-chave: Zeólita, Síntese, Cinza Leve, Meio ambiente.

INTRODUÇÃO

A incessante busca do homem pela preservação ambiental vem ao longo dos anos desenvolvendo processos que possam transformar resíduos industriais em materiais úteis a sociedade, diminuindo assim o seu impacto no meio ambiente. Um destes resíduos é a cinza de carvão mineral, gerada a partir da queima deste carvão em termoelétricas para a produção de energia. Sua produção no âmbito mundial ultrapassa mais de 550.10^6 t/ano, sendo no Brasil produzido mais de $1,7.10^6$ t/ano (80% de cinza leve ou volante e 30% de cinza pesada) ⁽¹⁾, deste total apenas 30% são comercializadas, principalmente para a produção do clínquer, utilizado para a fabricação do cimento *Portland*, ficando o restante disposto em bacias ou utilizado para recompor minas de carvão desativadas ⁽²⁾. Como é previsto um aumento de mais de 100% no consumo de carvão para fins termoelétricos no Brasil até 2010, a geração de cinzas deverá chegar a 3,5 ou a 4 milhões de toneladas por ano, enquanto que o uso destas cinzas pela indústria cimenteira não terá certamente aumento significativo até esta data ^(3,4). Assim, processos de transformação desta cinza em material de valor agregado tornam-se bastante necessários, a fim de suprir parte desta demanda, diminuindo assim a sua presença no meio ambiente.

Um destes processos de transformação da cinza de carvão mineral é a síntese de zeólita a partir dela, pois diversos estudos mostram que a sua composição aluminossilicosa, bem como outras características como baixa granulometria e presença de fases mineralógicas (quartzo, muscovita, anidrita, hematita e outros) permitem sua conversão em zeólitas através de um tratamento hidrotérmico alcalino ⁽²⁾.

As zeólitas produzidas através desta cinza apresentam uma variedade de utilizações industriais, o que confere a este produto um alto valor, estimulando assim, o uso deste material diminuindo a sua presença no meio ambiente. Dentre estas utilizações destacam-se principalmente três: adsorção, capacidade de troca catiônica e a catálise.

O objetivo deste trabalho é a utilização de cinzas leves provenientes de uma planta de alumina da região norte do Brasil, como fonte de matéria-prima (sílica e alumina) para síntese de zeólitas visando a diminuição deste no ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de análise mineralógica dos produtos da síntese de zeólitas, a partir de cinza leve foi realizado nos Laboratórios de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG-UFGPA) e nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química.

Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise de DRX dos produtos da síntese de zeólitas foi realizado uma prévia pulverização das amostras em gral de ágata sendo posteriormente transferidos 0,5g das amostras para portas-amostra utilizados na análise de DRX.

A identificação das fases mineralógicas foi realizada por um Difratorômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD da Panalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ - θ), com tubo de Raios-x cerâmico de ânodo de cobre Cu ($K\alpha_1$ igual a 1,540598 Å), modelo PW3373/00.

A faixa de varredura angular utilizada na análise de DRX da cinza leve foi de 5° a 75° (2 θ), tamanho do passo de 0,01° [2 θ], tempo/passo de 10s, fenda divergente de 1/4°, anti-espalhamento de 1/2°, máscara de 10 mm, movimento da amostra spinning com 1 rps. A aquisição dos dados de análise foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, sendo posteriormente analisados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de Fluorescência de Raios-X da microssílica foi feita no programa *IQ+ Semiquant*, em disco de vidro para elementos maiores e menores, utilizando o espectrômetro seqüencial *Axios Minerals*, com tubo de raios-x cerâmico e anodo de Rh de 2,4kW da *PANalytical*, sendo as aquisições dados feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento destes com o software *IQ+*, também da *PANalytical*. Na preparação do disco de vidro foi utilizado 1g de amostra, para 8 g do fundente tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$). Na análise de FRX foi utilizada a perda ao fogo (LOI) da amostra obtida a 1000 °C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise Microscopia dos produtos da síntese de zeólitas foi utilizado o equipamento Emitech K550 para metalização das amostras e o microscópio Zeiss modelo LEO 1430. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

Análise Térmica Diferencial e Gravimétrico (ATD-TG)

O equipamento modelo *PL Thermal Sciences* foi utilizado para a realização das análises Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA-TG), utilizando-se nesta análise um cadinho de alumina com aproximadamente 10mg de cinza leve, submetido a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera estática, desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

Processo de Síntese de zeólitas

Uma prévia calcinação da cinza volante foi realizada em uma mufla a temperatura de 650°C por 2h, para a eliminação do carbono presente na cinza em decorrência da queima incompleta do carvão mineral nas fornalhas das caldeiras da planta de alumina em estudo. Posteriormente o produto da calcinação foi homogeneizado e alíquotas deste material foram retiradas e pesadas, de acordo com a relação Si/Al adotado no processo de síntese. Como estudos realizados com esta cinza demonstraram uma razão de Si/Al de 2,2⁽⁵⁾, uma fonte de silício (microsilício) foi adicionada a cinza para que fosse possível alterar tal razão, desde o seu valor original até algum valor de interesse, sendo neste trabalho adotados os valores de Si/Al de 2,2 até 15 (Tabela 1).

A conversão de cinza leve em zeólitas foi realizada em função de diferentes parâmetros como mostrado na Tabela 1. O processo zeolítico foi realizado em sistema fechado, utilizando reatores de aço inox revestido internamente por Teflon com volume de aproximadamente 50mL. Para o aquecimento dos reatores foi utilizada uma estufa de laboratório, com controlador de temperatura analógico sem recirculação de ar.

Tabela 1: Parâmetros utilizados no processo de síntese de zeólitas a partir da cinza leve.

Parâmetros	Valores
Si/Al	2,2; 3; 5; 7; 9; 11; 13; 15
Concentração de NaOH	5N
Volume de NaOH	10,2 mL
Temperatura de síntese	60, 100, 150 e 190 °C
Tempo de Reação	24h
Volume de Água	30 mL
Massa de Cinza Leve	1g
Massa de Microssílica/ Razão Si/Al	0,1440g / 2,2; 0,4751g / 3; 0,8061g / 5; 1,1371g / 7; 1,4698g / 9; 1,8025g / 11; 2,1368g / 15

A metodologia de síntese consistiu na adição de 1g de cinza leve em 8 reatores, bem como a adição de 30 mL de água, 10,2 mL de NaOH a 5N e a quantidade de microssílica determinada para cada razão de Si/Al. Posteriormente os reatores foram fechados e colocados em uma estufa previamente aquecida de acordo com a temperatura da síntese, por um período de tempo de 24h. Após este período de tempo os reatores foram retirados da estufa e deixados esfriar até a temperatura ambiente, sendo em seguida filtrado todo o produto reacional dos reatores e lavado com 700 mL de água deionizada.

O material retido nos filtros foi seco em estufa a 110°C por 3h, sendo posteriormente transferido para um dessecador. Após o seu resfriamento até a temperatura ambiente, os sólidos retidos nos filtros foram pesados e acondicionados em fracos de polietileno para posterior análise mineralógica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da Calcinação da Cinza Leve

Analisando a Figura 1 podemos observar um alto teor de carbono presente na cinza, evidenciado entre 400 e 674°C, o que gerou um elevado pico exotérmico na curva termodiferencial e uma elevada perda de massa em torno de 15% na curva termogravimétrica, decorrente da queima desde carbono, o que justificou a calcinação da cinza, pois o alto teor de carbono no meio reacional iria interferir de

forma negativa a síntese, elevando o número de fases não reativas durante este processo ⁽²⁾. Outra análise a partir desta Figura e o aparecimento de um pico endotérmico entre 674 e 774 °C com uma perda de massa de aproximadamente 4%, sendo esta decorrente da reação de decomposição da calcita (CaCO_3) em óxido de cálcio e gás carbônico. Por esta razão a temperatura de calcinação adotada foi de 650 °C evitando a formação de CaO, pois estudos mostram que para teores acima de 4,5% deste composto, este age como inibidor de formação de zeólita A em processos zeolíticos ^(3,4)

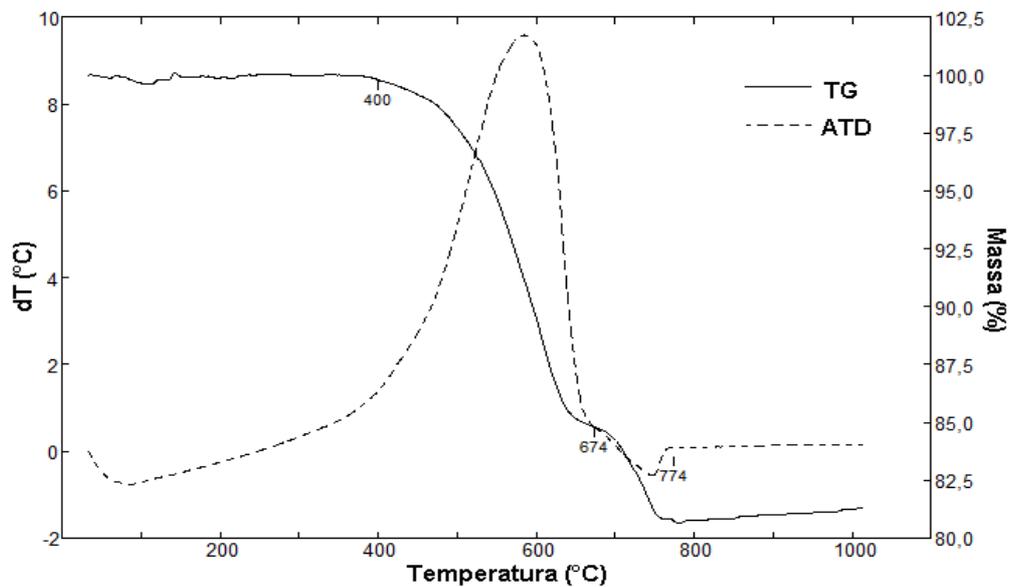


Figura 1: Gráfico da análise térmica da cinza leve.

Análises de DRX (Figura 2 e 3) da cinza antes e depois da calcinação não demonstram aparecimento de novas fases mineralógicas, bem como a destruição das fases originais da cinza leve, porém houve uma diminuição das fases amorfas após a calcinação, evidenciado pela diminuição do background entre 20 e 32°. Para estas análises foram utilizadas as fichas PDF mostradas na Tabelas 2.

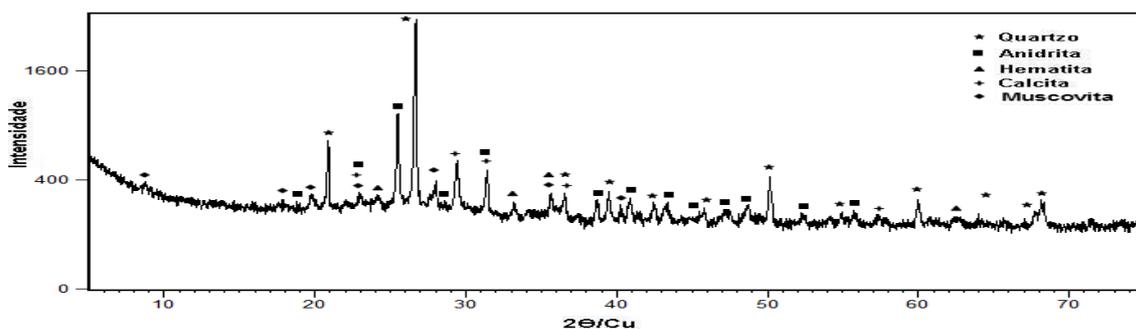


Figura 2: Difratoograma da cinza leve antes da calcinação.

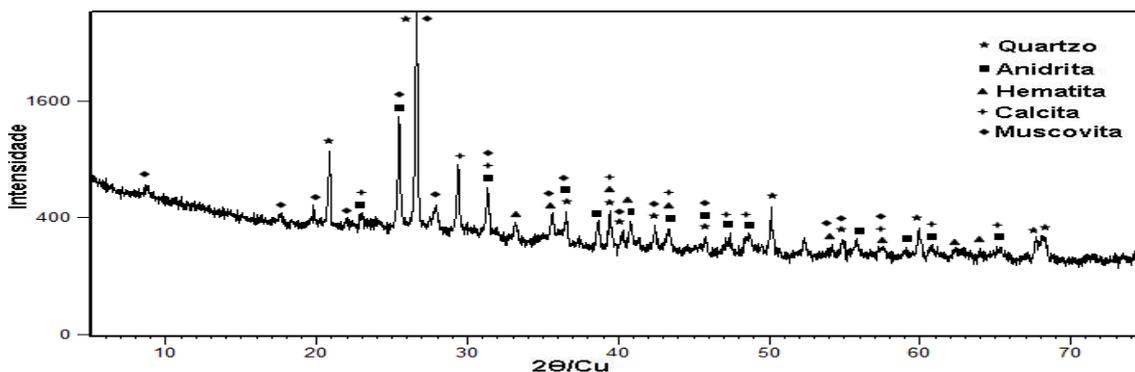


Figura 3: Difratograma da cinza leve calcinada.

Tabela 2: Fichas PDF consultadas para a cinza leve calcinada.

Número das Fichas PDF	Minerais encontrados
46-1045	Quartzo
72-0503	Anidrita
05-0586	Calcita
33-0664	Hematita
07-0032	Muscovita

Fluorescência de Raios-X da microssílica

A análise de FRX da microssílica (Tabela 3) utilizada na síntese demonstrou que tal material apresenta um alto teor de SiO_2 , bem como baixo teor de impurezas, o que torna sua utilização bastante eficiente neste processo, visto que a síntese de zeólitas é bastante afetado negativamente por alguns elementos como: Fe, metais alcalinos, umidade e outros ⁽²⁾.

Tabela 3: Resultado da Fluorescência de Raios X da cinza leve.

Composto	Concentração (%)
Na_2O	0,19
MgO	0,3
Al_2O_3	0,05
SiO_2	96,3
K_2O	0,65
CaO	0,28
Fe_2O_3	0,05
LOI	1,69

Zeolitização da cinza leve

A partir da análise de DRX dos produtos obtidos através da zeolitização da cinza leve, foi possível determinar os tipos de zeólitas produzidas em função da

relação de Si/Al e temperatura reacional como podemos ver na Tabela 4. Através desta, podemos observar que não houve formação de zeólitas para nenhuma relação de Si/Al na temperatura de 60°C. Análises de DRX destes produtos mostraram ainda uma grande intensidade da fase mineralógica do quartzo, o que demonstra a baixa solubilidade desta fase ao meio reacional NaOH 5N, tempo de reação de 24h e temperatura 60°C, ocasionando assim um baixo teor de Si disponível no meio para a formação das zeólitas.

A partir de 100°C observou-se a formação das zeólitas analcima (A), philipsta (P), sodalita (S), tobermorita (T) e zeólita P1 (Zp), sendo a maior parte destas zeólitas formadas em conjunto, porém observa-se a formação individual destas zeólitas em apenas três relações de Si/Al: 2,2; 13 e 15 a temperatura de 100°C, como podemos ver nas análises de DRX destes produtos (Figuras 4, 5 e 6), sendo utilizada para estas análises as fichas da Tabela 5.

Tabela 4: Produtos obtidos na Síntese de zeólitas.

Produtos da síntese																					
	60°C					100°C					150°C			190°C							
Si/Al	A	P	S	T	Zp	A	P	S	T	Zp	A	P	S	T	Zp	A	P	S	T	Zp	
2,2	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	X	X	-	-	-	X	X	-	-
3	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	X	X	-	X	-	X	X	-	-
5	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	-	X	-	-
7	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	-	X	-	-
9	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	-	-	-	X
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-	-

Tabela 5: Fichas PDF utilizadas na análises dos produtos zeolíticos da cinza.

Número das Fichas PDF	Minerais encontrados
46-1045	Quartzo
05-0586	Calcita
33-0664	Hematita
49-0937	Sodalita
39-0219	Zeólita P1
07-0032	Muscovita

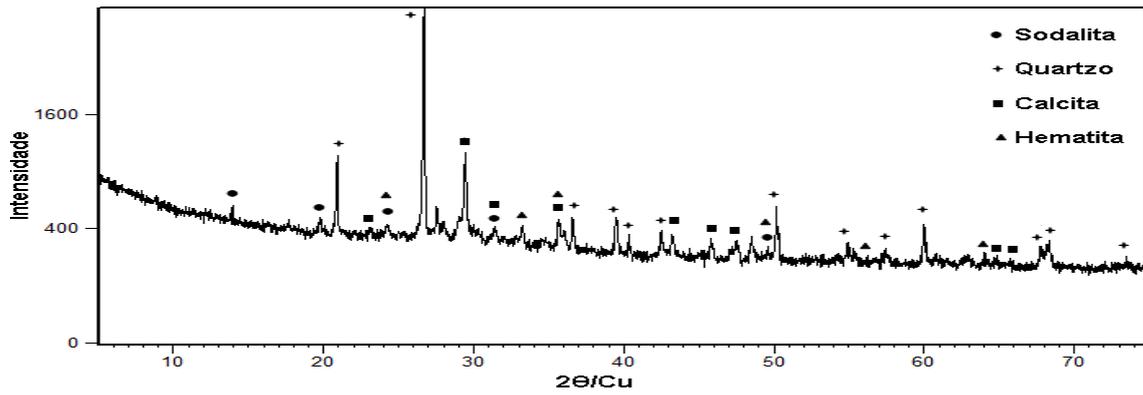


Figura 4: DRX do produto zeolítico com relação de Si/Al igual a 2,2.

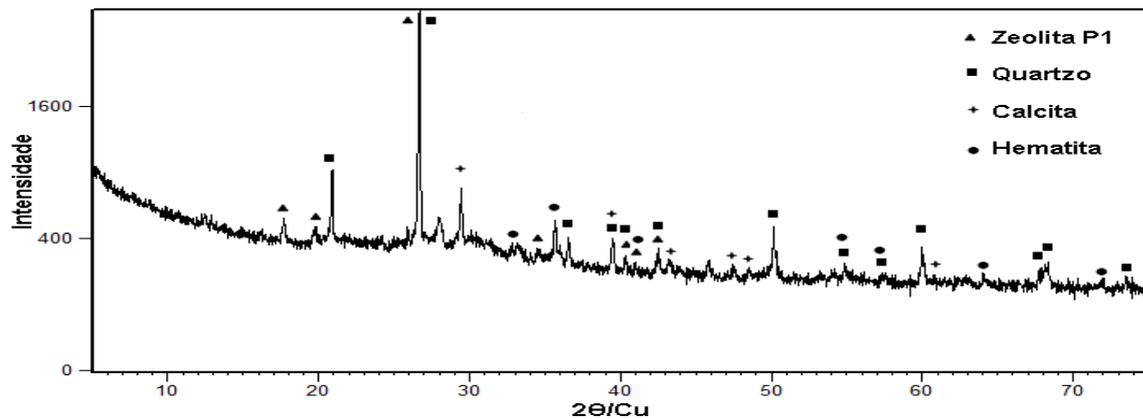


Figura 5: DRX do produto zeolítico com relação de Si/Al igual a 13.

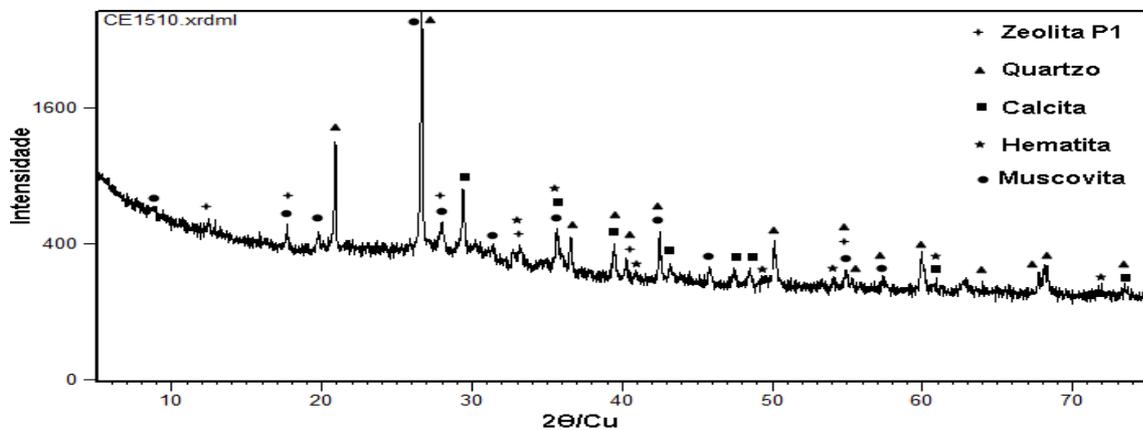


Figura 6: DRX do produto zeolítico com relação de Si/Al igual a 15.

Podemos observar através das Figuras 4, 5 e 6 que a síntese de zeólitas a partir destas relações de Si/Al em temperatura de 100 °C não tiveram intensidades elevadas, bem como a predominância de suas fases com relação as presentes inicialmente na cinza, sendo somente observado para temperaturas de 150 e 190 °C para todas as relações de Si/Al, como podemos ver através de algumas análises de DRX (Figura 7-8) dos produtos zeolíticos obtidos na síntese.

As imagens de microscopia de varredura dos materiais sintetizados nestas condições são apresentadas na Figura 9, nesta podemos observar a presença de philipsita, morfologia de bastão (A), analcima (A), e sodalida com morfologia esférica (B).

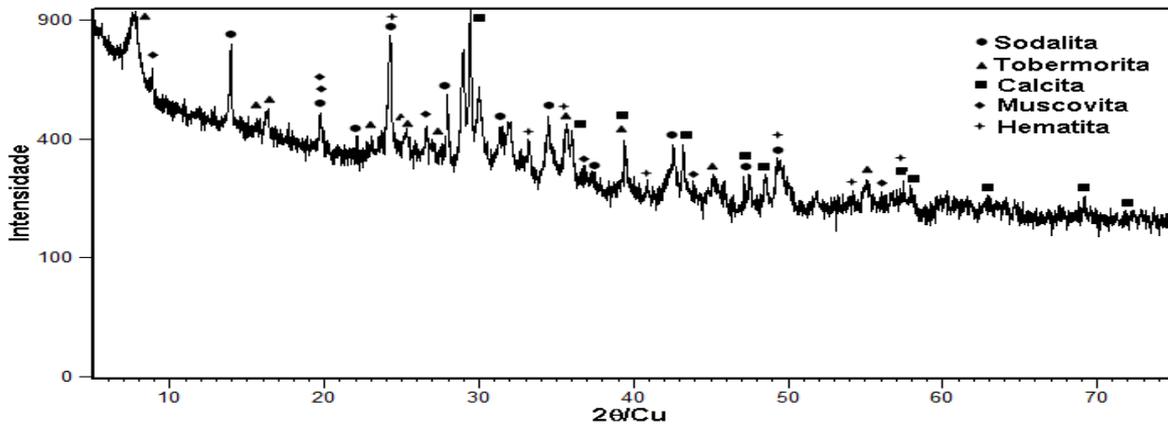


Figura 7: Produto zeólítico da relação Si/Al igual a 2,2 a temperatura de 150°C

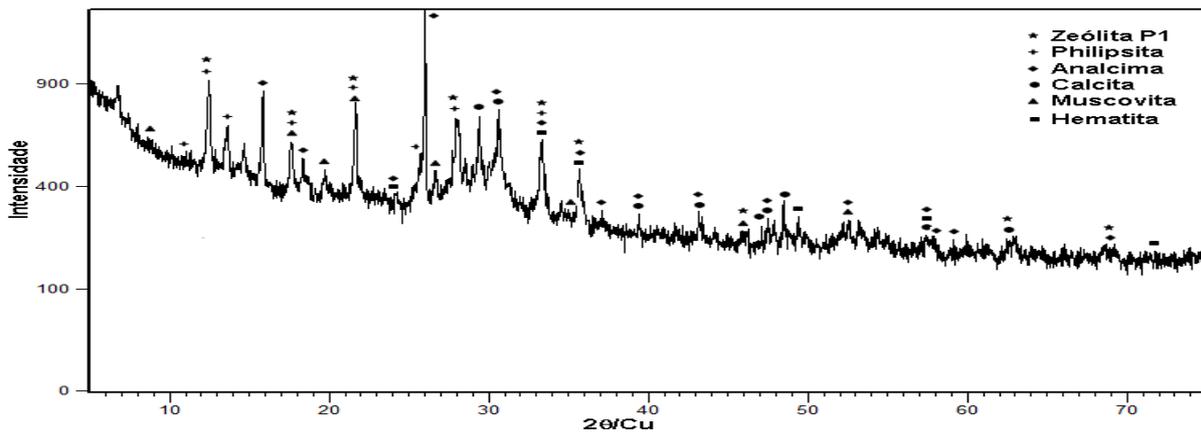


Figura 8: Produto zeólítico da relação Si/Al igual a 11 a temperatura de 150 °C

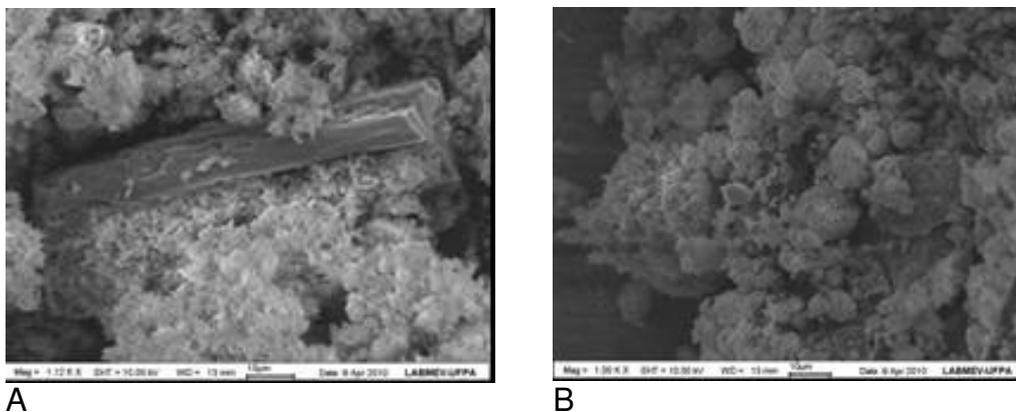


Figura 9: Fotomicrografia dos produtos zeólíticos com relações de Si/Al iguais a 2,2 (a) e 11 (b), mostrando a presença de Philipsita, analcima e sodalida.

CONCLUSÕES

A síntese alcalina a partir da cinza leve em estudo, demonstra um grande potencial para processos zeolíticos, visto que houve a formação de 5 tipos de zeólitas como: analcima, philipsita, sodalita, tobermorite e zeólita P1.

Análises dos dados de DRX dos produtos obtidos a temperatura de 60°C, não mostraram variações nas fases mineralógicas presentes originalmente na cinza, demonstrando assim que para estas condições reacionais, a cinza leve não demonstra potencial de zeolitização.

As sínteses realizadas para temperaturas mais elevadas (150 e 190°C) produziram zeólitas com intensidade de picos mais intensos indicando maior formação de zeólitas ou maior grau de ordem cristalina. Observa-se também a total dissolução do quartzo como comprovado através das análises de DRX.

A adição de microsilica à cinza foi essencial para a formação de um maior número fases zeolíticas (analcima, philipsita, sodalita, tobermorite e zeólita P1), o que não foi observado com a utilização da cinza in natura (sodalita e tobermorite).

REFERÊNCIAS

1- REIJNDERS, L. Disposal uses and treatments of combustion ashes: a review. ***Resources Conservation and Recycling***, v.43, n.3, p.313-336, 2005.

2- PAPROCKI, A. M.; CARDOSO, R. A.; LIGABUE, C. M. N.; AZEVEDO, J. A.; VILLWOCK, M. PIRES. Caracterização de Cinzas Leves Oriundas da Combustão de Carvão Pulverizado Visando sua Aplicação na Síntese de Zeólitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Recife. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/102-071.doc>. Acesso em: 30 out. 2009.

3- FERRET, L.S. ***Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso***. 2004, 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - PPGEM / RGS, Rio Grande do Sul.

4- BRUNO, M. ***Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água***. 2008, 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo.

5- ROCHA JUNIOR, C.A.F.; SANTOS, S.C.A.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Caracterização de cinza leve de caldeira e possibilidade de uso industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56.; 2010, Paraná. **Resumo...**Foz do Iguaçu, PR . Disponível em

<http://www.metallum.com.br/54cbc/resumos_submetidos2.asp?id=177>. Acesso em: 2 abr. 2010.

ALKALINE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM BOILER FLY ASH

ABSTRACT

Currently, there is an increasing concern about the generation of industrial residues, as well as, their use as raw material for several industry applications, seeking the decrease of the impact of these in the nature. The main purpose of this work is to evaluate the fly ash use (particle size $<100\mu\text{m}$) that comes from the burns of mineral coal in boiler, as well as, the microsilica use (by-product of the reaction between quartz and coal in the production of metallic silicon and alloys iron-silicon) for zeolite synthesis. The analyses were carried out at the following conditions: Temperatures of 60, 100, 150 and 190 °C; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 5 and Si/Al ratio ranging from 3 to 15; and reaction time of 24h. Mineralogical analyses of the products showed the formation of some zeolite types as follow: analcime, phillipsite, sodalite, besides others. The results show that the mixture fly ash-microsilica in these reaction conditions point to a promising material for zeolite synthesis.

Key-words: zeolite, synthesis, fly ash, environment.