

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADO POR SURFACTANTE

D. A. Fungaro¹, S. I. Borrely²

¹Centro de Química e Meio Ambiente, IPEN – CNEN/SP, Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP: 05508-000, dfungaro@ipen.br

²Centro de Tecnologia das Radiações, IPEN – CNEN/SP

RESUMO

Cinzas de carvão foram usadas como matéria-prima para síntese de material zeolítico por meio de tratamento hidrotérmico. A zeólita modificada com surfactante (ZMS) foi preparada pela adsorção do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) sobre a superfície externa da zeólita de cinzas de carvão. A estabilidade da estrutura da zeólita foi monitorada durante a caracterização dos materiais por IV, DRX e MEV. Os parâmetros estruturais da zeólita modificada por surfactante eram muito próximos daqueles da correspondente zeólita não modificada, indicando que a natureza cristalina da zeólita permaneceu intacta após a adsorção das moléculas do HDTMA e o aquecimento para secagem. Os picos mais intensos no espectro IV do HDTMA-Br foram observados no espectro da ZMS confirmando a adsorção do surfactante sobre a zeólita de cinzas de carvão.

Palavras-chave: cinzas de carvão, zeólita, zeólita modificada

INTRODUÇÃO

As aminas quaternárias, como o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), são surfactantes catiônicos de cadeia longa que possuem carga positiva e, quando em contato com zeólitas, podem ser adsorvidas somente na sua superfície externa. Dependendo da quantidade, podem ser formadas monocamada, bicamada incompleta ou completa de moléculas de HDTMA⁽¹⁻²⁾. A zeólita

modificada por surfactante (ZMS) terá característica hidrofóbica, hidrofílica e organofílica, bem como poderá apresentar carga superficial positiva ou negativa. A capacidade máxima de adsorção do HDTMA é controlada pelas características da zeólita⁽³⁾.

Estudos sobre a modificação de zeólitas naturais e sintéticas comerciais por surfactante têm sido desenvolvidos^(1-2;4). Uma alternativa viável a estes adsorventes é a utilização de zeólita obtida a partir das cinzas de carvão visando o decréscimo dos custos de aplicações e a ampliação do uso de resíduo da atividade carbonífera. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e avaliar a estabilidade da estrutura da zeólita sintetizada a partir das cinzas após modificação da sua superfície por surfactante por meio de caracterização morfológica, mineralógica e estrutural. Este estudo auxiliará o entendimento das propriedades de adsorção do HDTMA sobre ZMS de cinzas de carvão e das suas potenciais aplicações na remediação ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As cinzas de carvão retidas no filtro ciclone foram coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada em Figueira (PR).

Métodos

Preparação da zeólita modificada por surfactante (ZMS)

A amostra contendo 30 g de cinzas de carvão (CC) foi colocada com 240 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ e aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH ~ 11 e seco em estufa a 80 °C. A ZMS foi preparada pela mistura de 25 g de zeólita de cinzas de carvão (ZCC) com 0,5 L de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 1,8 mmol L⁻¹. A mistura foi agitada por 7 h a 120 rpm em temperatura ambiente em agitador mecânico. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50 °C. A Tabela 1 apresenta as principais características de ZCC e ZMS como: composição química por FR-X (RIX-3000 RIGAKU); área superficial (Versão 3.11, Quantachrome Corp.-

NOVA 1200); pH; ponto de carga zero (pH_{PCZ})⁽³⁾; capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de troca catiônica externa (CTCE)⁽¹⁾.

TABELA 1. Propriedades físico-químicas de ZCC e ZMS

	ZCC	ZMS
SiO ₂ (% em massa)	39,5	28,0
Al ₂ O ₃ (% em massa)	25,0	13,4
Fe ₂ O ₃ (% em massa)	16,6	45,0
Área superficial (m ² g ⁻¹)	38,99	27,42
pH em água	9,23	8,96
pH _{PCZ}	9,04	8,25
CTC (meq 100 g ⁻¹)	137,6	-
CTCE (meq 100 g ⁻¹)	39,7	-

Caracterização dos materiais

Difração de Raios-X

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 ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A velocidade angular foi de 1^o/min e o intervalo de varredura foi de $2\theta = 5^{\circ}$ a 80° .

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no espectrômetro Bomem, modelo MB-100, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento FEG-SEM, Modelo JSM-7401F da JEOL.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Mineralógica

A Fig. 1 mostra os difratogramas da CC, ZCC e ZMS. As espécies cristalinas identificadas para a cinza foram quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) e mulita (ICDD/JCPDS 002-0430). O produto zeolítico formado na ZCC foi identificado como hidroxisodalita (ICDD/JCPDS 011-0401). Observou-se na zeólita a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que

não foram convertidas no tratamento hidrotérmico, porém o processo causou um decréscimo dos picos evidenciado principalmente em $26,65^\circ$. A análise da zeólita modificada foi realizada para confirmar a sua estrutura cristalina e a sua identidade. Os parâmetros estruturais da ZMS eram muito próximos daqueles da correspondente ZCC, indicando que a natureza cristalina da zeólita permaneceu intacta após a adsorção das moléculas do HDTMA e o aquecimento para secagem do material adsorvente. A intensidade dos picos sobrepostos do quartzo e da mulita em $26,65^\circ$ aumentou quando a zeólita foi modificada indicando que o surfactante foi principalmente adsorvido na fase hidroxisodalita, mas não foi nas fases quartzo/mulita. Isto ocorre porque o surfactante catiônico pode ser adsorvido nas cargas negativas não-balanceadas (sítios aniônicos) da fase hidroxisodalita⁽⁵⁾.

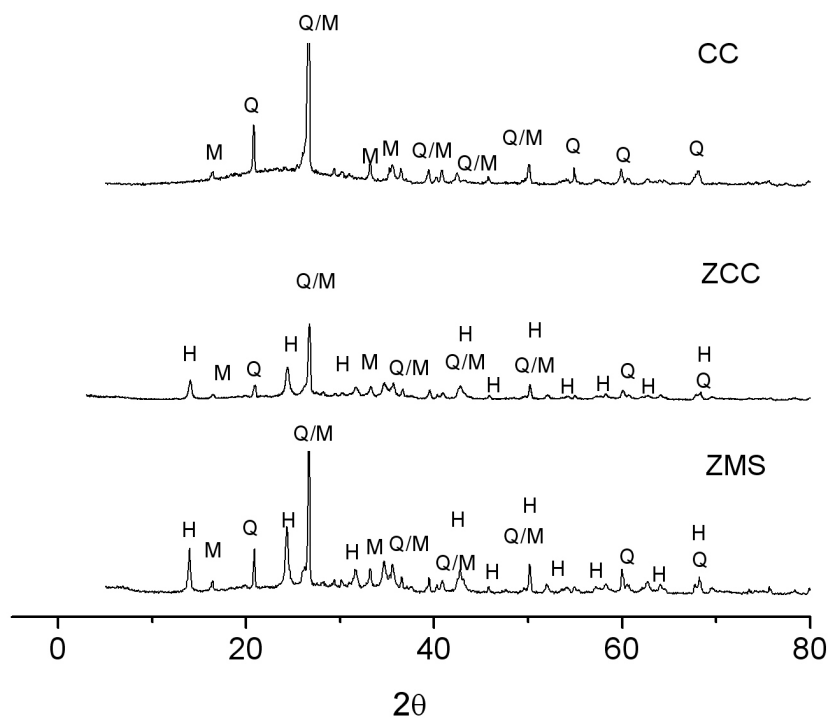


Figura 1. Difratogramas da CC, ZCC e ZMS. Q = quartzo; M = mulita; H = hidroxisodalita

Análise por infravermelho

Na Fig. 2 são mostrados os espectros IV obtidos para as cinzas de carvão CC e sua respectiva zeólita ZCC. As cinzas leves de carvão são constituídas

principalmente de quartzo, mulita e sílica amorfa e a larga banda em 1078 cm^{-1} é resultante da sobreposição das bandas destes compostos. O pico em 779 cm^{-1} é correspondente ao quartzo e em 459 cm^{-1} corresponde à sílica.

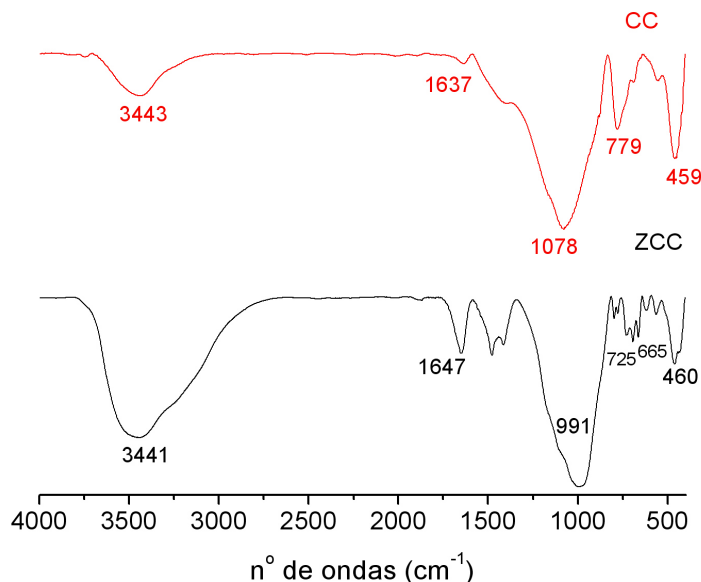


Figura 2. Espectros de infravermelho da CC e ZCC

A banda em 3443 cm^{-1} é atribuída às vibrações simétricas e assimétricas $\nu(\text{O-H})$, sugerindo a presença de silicato amorfo ou silicatos de alumínio hidratado. Esta banda aumentou de intensidade e de largura no espectro da ZCC devido ao aumento da concentração de produtos hidratados e por diferenças no caráter ácido do grupo terminal O-H ⁽⁶⁾. As bandas em 1637 cm^{-1} para a cinza e 1647 cm^{-1} para a zeólita podem ser atribuídas à presença do modo de vibração de flexão da molécula de H_2O e mostra que a completa desidratação não foi alcançada na amostra de zeólita⁽⁷⁾. O desaparecimento do pico em 459 cm^{-1} das cinzas, correspondente à sílica amorfa, após a ativação hidrotérmica do material indicou a dissolução total desta fase durante o processo de síntese. O pico em 780 cm^{-1} da vibração do quartzo também não aparece no espectro da zeólita. As bandas entre 991 a 460 cm^{-1} correspondem à formação da zeólita hidroxissodalita⁽⁸⁾.

Os espectros obtidos para o HDTMA-Br e para ZMS encontram-se na Fig. 3. As bandas mais intensas em 2912 e 2849 cm^{-1} do espectro do HDTMA-Br são associadas aos modos de vibração do estiramento C-H, dos

grupos metileno, assimétrico ($\nu_{as} CH_2$) e simétrico ($\nu_s CH_2$), respectivamente e o dublete 730-719 cm^{-1} é atribuído ao modo de vibração do tipo “rocking”⁽³⁾.

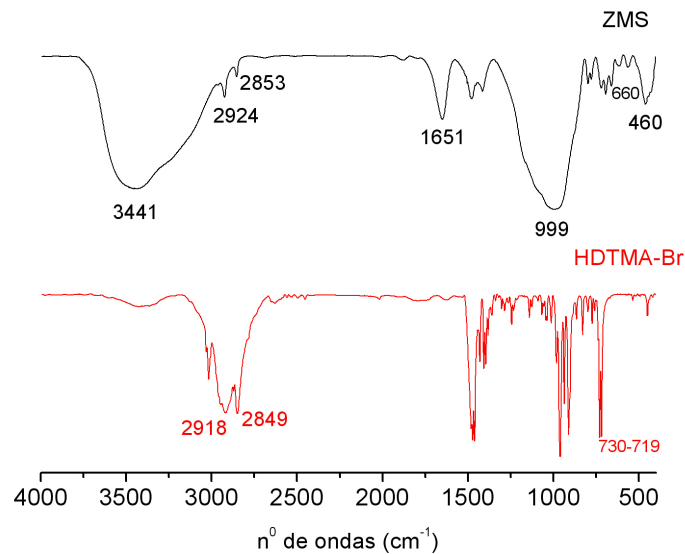


Figura 3. Espectros de infravermelho de HDTMA-Br e ZMS

No espectro da ZMS, as bandas do estiramento assimétrico e simétrico do C-H foram observadas em número de ondas mais altos em relação à banda do HDTMA-Br, correspondendo à 2924 cm^{-1} ($\delta = +6$) e 2853 cm^{-1} ($\delta = +4$), respectivamente. Estes valores de deslocamento dos picos indicam que aumentou o número de conformações *gauche* na cadeia do HDTMA adsorvido na superfície do material⁽³⁾, ou seja, aumentou a desordem da cadeia. O aparecimento dos principais picos do HDTMA no espectro da ZMS comprovou que ocorreu o processo de adsorção do surfactante na superfície do adsorvente. Por outro lado, os espectros da ZCC (Fig. 2) e da ZMS são similares indicando estabilidade estrutural do material após as modificações superficiais com o surfactante.

Caracterização morfológica

A imagem MEV da CC apresentou esferas de superfície lisa de composição silicoaluminosa e formatos irregulares característicos de carvão incombusto e de partículas amorfas que sofreram difusão em intercontato com outras partículas ou resfriamento rápido (Fig. 5a). A micrografia da ZCC

(Fig. 5b) revelou uma mudança na morfologia da superfície, pois o material caracteriza-se como aglomerados de partículas devido à impurezas que causaram uma nucleação rápida prejudicando o crescimento do cristal. A morfologia da ZMS (Fig. 5c) não difere muito daquela da ZCC, exceto que os aglomerados são menos irregulares já que o surfactante está adsorvido na superfície externa dos cristais de zeólita e os poros são mais densamente empacotados.

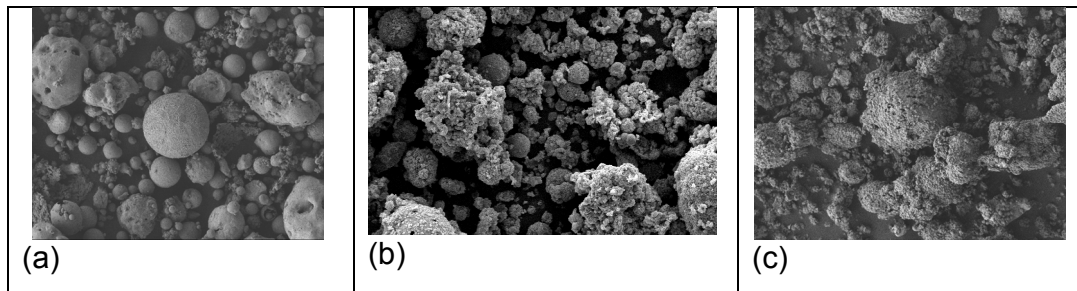


Figura 5. Imagens de MEV com aumento de 2500 x: (a)CC; (b) ZCC; (c) ZMS

CONCLUSÕES

A zeólita de cinzas de carvão modificada por HDTMA-Br em concentração 10% da ECEC apresentou caga negativa em água indicando a formação de bicamada incompleta nos sítios ativos trocáveis de sua superfície externa. As caracterizações indicaram que ocorreu o processo de adsorção do surfactante sem que houvesse alteração da natureza cristalina e estrutural da zeólita e foi constatada a configuração de cadeias com conformações *gauche*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o CNPq pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão.

REFERÊNCIAS

1. HAGGERTY, G. M.; BOWMAN, R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*, v.28, n.3, p. 452–458, 1994.
2. LI, Z.; BOWMAN, R. S. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science and Technology*, v.31, n.8, p. 2407–2412, 1997.

3. ROZIC, M.; SIPUSIC, D. I.; SEKOVANIC, L.; MILJANIC, S.; CURKOVIC, L.; HRENOVIC, J. Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.331, n.2, p. 295-301, 2009.
4. BOWMAN, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.61, n.1-3, p. 43-56, 2003.
5. LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; DIAZ-FLORES, P. E.; GUERRERO-CORONADO, R. M.; MENDOZA-BARRON, J.; BERBER-MENDOZA, M. S. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, v.330, n.1, p. 35–41, 2008.
6. MOUHARIS, Th.; CHARISTOS, D.; KANTIRANIS, N.; FILIPPIDIS, A.; KASSOLI-FOURNARAKI, A.; TSIRAMBIDIS, A. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.61, n.1-3, p. 57–67, 2003.
7. SOMERSET, V. S.; PETRIK, L. F.; WHITE, R. A.; KLINK, M. J.; KEY, D.; IWUOHA, E. The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta*, v.64, n.1, p. 109–114, 2004.
8. COVARRUBIAS, C.; GARCÍA, R.; ARRIAGADA, R.; YÁNEZ, J.; GARLAND, M. T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.88, n.1-3, p. 220–231, 2006.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITIC MATERIAL FROM COAL ASHES MODIFIED BY SURFACTANT

ABSTRACT

Coal ash was used as starting material for zeolite synthesis by means of hydrothermal treatment. The surfactant-modified zeolite (SMZ) was prepared by adsorbing the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) on the external surface of the zeolite from coal ash. The zeolite structure stability was monitored during the characterization of the materials by FTIR, XDR and SEM. The structural parameters of surfactant-modified zeolite are very close to that of corresponding non-modified zeolite which indicates that the crystalline nature of the zeolite remained intact after required chemical treatment with HDTMA-Br molecules and heating treatment for drying. The most intense peaks in the FTIR spectrum of HDTMA-Br were observed in SMZ spectrum confirming adsorption of surfactant on zeolites.

Key-words: coal ashes; zeolite; modified-zeolite