

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ZEÓLITA NA-A DE ELEVADA PUREZA OBTIDA A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO

Carlos ROSSATTI; Davi CASTANHO; Juliana de C. IZIDORO; Denise A. FUNGARO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000
– São Paulo – SP – Brasil
E-mail: rossatti@gmail.com

RESUMO

A queima do carvão mineral para a produção de energia elétrica gera diversos tipos de resíduos. Entre os resíduos gerados, encontram-se os seguintes tipos de cinzas: leves e pesadas. No Brasil, as cinzas volantes e leves correspondem a 85% do total de cinzas produzidas, enquanto que as cinzas pesadas correspondem a somente 15%. Uma das formas de mitigar o impacto ambiental proveniente da disposição inadequada das cinzas é o desenvolvimento de metodologia para a produção de material de valor agregado, como por exemplo, zeólita de elevada pureza, o qual possibilita inúmeras aplicações em diversos ramos de atividade. O objetivo deste trabalho foi otimizar a síntese de zeólita de elevada pureza do tipo Na-A a partir das cinzas volantes de carvão por meio da redução do tempo total do processo. A síntese foi realizada em duas etapas: a primeira consistiu na fusão alcalina das cinzas volantes e a segunda no tratamento hidrotérmico. Diferentes tempos de tratamento hidrotérmico foram testados até a obtenção de zeólita com elevado grau de pureza com uma redução de 4 h na segunda etapa da síntese. Os materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de difração de raios X indicaram que os materiais sintetizados apresentaram fases cristalinas idênticas para a zeólita do tipo Na-A quando comparadas ao banco de dados. As microfotografias dos nanomateriais sintetizados apresentaram estruturas na forma cúbica, típicas desse tipo de material. Concluiu-se por meio do presente estudo que é possível reduzir o tempo total da síntese de duas etapas, enquanto é mantido o alto grau de pureza da zeólita Na-A produzida a partir das cinzas, sendo que dessa forma a obtenção desse material alternativo possa ser mais vantajosa do ponto de vista de economia de recursos.

Palavras-chave: cinzas leves, síntese em duas etapas, zeólita de elevada pureza

ABSTRACT

The burning of coal for the production of electricity generates various types of waste. Among the waste generated, the following types of production: fly ash, and bottom ash. In Brasil, fly ash accounts for 85% of the total ash produced, while bottom ash accounts for only 15%. One of the ways to minimize the environmental impact resulting from the inadequacy of ash is the development of methodology for the production of value-added material, such as high purity zeolite, which enables numerous applications in various fields of activity. The objective of this work was to optimize the synthesis of Na-A type high purity zeolite from the fly ash of coal by reducing the total process time. The synthesis was carried out in two stages: the first consisted of the alkaline melting of the fly ash and a second one in the hydrothermal treatment. Different hydrothermal treatment times were tested until a high purity zeolite was obtained. The materials synthesized were characterized by X - ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The X-ray diffraction results indicated that the synthesized materials presented identical crystalline phases for the Na-A type zeolite when compared to the database. The microphotographs of the synthesized nanomaterials presented structures in the cubic form, typical of this type of material. It was concluded by

means of the present study that it is possible to reduce the total time of the two-step synthesis while maintaining the high purity of the Na-A zeolite produced from the ashes, so that obtaining such alternative material can be more advantageous from the point of view of resource saving.

Key-Words: Fly ash, Synthesis in two steps, High purity zeolite

1. INTRODUÇÃO

A queima do carvão mineral para produção de energia gera vários produtos, conhecidos como produtos da combustão do carvão ou PCCs. Esses materiais incluem as: as cinzas volantes, leves, as cinzas pesadas ou de fundo, a escória da caldeira e o subproduto do processo de dessulfurização do fluxo de gás.

No Brasil, as cinzas são um dos resíduos sólidos que apresentam um volume considerável. As usinas termelétricas brasileiras geram para a produção de energia elétrica uma grande quantidade de cinzas de carvão (~ 4 milhões toneladas/ano), sendo 85% de cinzas leves ou volantes e 15% de cinzas pesadas (Levandowski e Kalkreuth, 2008).

A principal aplicação das cinzas leves é na fabricação do cimento Portland pozolânico, mas isto ocorre em apenas algumas centrais termelétricas do Brasil (~ 34 % da cinza gerada) (Chies et al., 2003).

As cinzas de carvão que não são reaproveitadas, se forem dispostas de maneira inadequada podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas devido à lixiviação de elementos tóxicos, principalmente metais pesados, presentes em sua composição (Depoi et al., 2008; Quispe et al., 2012).

Além do impacto ambiental que esse tipo de descarte causa, a poeira das cinzas pode atingir a população residente próximo às instalações pela ação do vento.

Essa poeira, proveniente das cinzas, pode apresentar a presença de nanocristais de óxido de ferro misturados com partículas de silicato amorfo, substância com natureza biorreativa. Há um grande risco à saúde humana associado com a inalação desses materiais. (Silva e Boit, 2010).

Portanto, recomenda-se a reutilização de todas as cinzas, esse enfoque é considerado estratégico para o Brasil, pois a combustão do carvão brasileiro gera 50% de cinzas, enquanto nos outros países a geração é de no máximo 15% (Rohde, 2013).

Sendo assim, as cinzas de carvão mineral, devem ser consideradas como coproduto do processamento, e devem ser reaproveitadas em diversos processos, entre eles encontra-se a produção de materiais de valor agregado, como por exemplo as zeólitas.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO₄ (T = Si e Al, geralmente) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (Breck, 1974; Dyer, 1988; Van Bekkun et al., 1991).

A zeólita do tipo A estudada neste trabalho, contem poros ou cavidades pequenas (max. 4,3 Å), assim apresenta diversas aplicações comerciais, como por exemplo: concentração de álcoois, construtor de detergente, removedor de CO₂, adsorvente de íons metálicos, catalisadores, etc.

O material zeolítico pode ser natural ou sintético, normalmente utiliza-se o material zeolítico sintético, pois o natural pode apresentar impurezas indesejáveis. Sendo assim a síntese de material zeolítico a partir das cinzas de carvão envolve, em geral, a adição de um agente cáustico à cinza em elevadas temperaturas, seguida da precipitação do material zeolítico. Existem basicamente três métodos básicos para a produção desse material zeolítico a partir das cinzas de carvão, sendo eles: tratamento hidrotérmico em uma única etapa (ou tratamento térmico clássico), fusão da mistura álcali-cinza seguida de tratamento hidrotérmico e extração do silício com solução alcalina e em seguida reação hidrotérmica com alumínio de fonte externa.

A síntese da zeólita em duas etapas é atualmente um processo de produção de nanomateriais com elevada pureza, sendo neste trabalho empregada a síntese em duas etapas, que passa pelo processo de fusão da mistura cinza-álcali, este processo leva-se em torno de 3 dias, (Izidoro, 2013).

O objetivo deste trabalho foi otimizar a síntese de zeólita de elevada pureza do tipo Na-A a partir

das cinzas volantes de carvão por meio da redução do tempo total do processo.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. SÍNTESE DE ZEÓLITA NA-A

A zeólita Na-A foi sintetizada a partir das cinzas volantes do filtro de mangas de uma usina termelétrica a carvão mineral do sul do Brasil.

O material foi preparado a partir de uma mistura de 10 g de cinza com 12 g de NaOH que foram fundidos em mufla a 550 °C por 1 h, moeu-se o sólido resultante da fusão e transferiu-se esse sólido para um béquer. Adicionou-se aluminato de sódio a fim de regular a relação estequiométrica de alumínio e silício para 1; adicionou-se 100mL de água. Agitou-se a mistura em *shaker* por 16 h. Realizou-se o tratamento hidrotérmico em estufa, com o béquer coberto por um vidro relógio a 100 °C por 7 h, lavou-se o material zeolítico com 1 L de água destilada, e filtrou-se o mesmo, medindo o pH da parte final do filtrado. Secou-se o produto sólido em estufa a 105 °C por 24 h (Izidoro, 2013).

Para este trabalho foi feito um estudo reduzindo-se o tempo de tratamento hidrotérmico de 7 h para 5 h, 3h e 2 h.

2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS

Para analisar a composição química da cinza leve (CM), foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência de raio X (FR-X), modelo S8 Tiger, da marca Bruker do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2.3. DETERMINAÇÃO DAS FASES MINERALÓGICAS

As amostras de cinzas e material zeolítico foram colocadas em um porta amostra de vidro e analisadas em difratômetro de raios X (DR-X) Rigaku modelo Miniflex II, com monocromador e radiação Cu K α , gerada a 30 kV e 15 mA. A velocidade de varredura de 0,05%, e com 2θ variando de 5 a 80 graus. A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio do programa de computador Search-Match. Determinação da Morfologia

Para a verificação da morfologia da zeólita de elevada pureza, o material sintetizado foi depositado sobre uma fita dupla face colada em um suporte metálico e recoberto com uma fina camada de Au

para torna-la condutora e gerar imagens com melhores resoluções. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo TM3000, marca HITACHI, com aumentos de 2500x e 5000 x a 15 kV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

3.1. CARACTERÍSTICAS DA CINZA PRECURSORA

A tabela 1 contém os resultados obtidos por fluorescência de Raios X, que nos fornece a composição química da cinza precursora. Os principais constituintes do material precursor são: SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃.

O alto teor de SiO₂ e Al₂O₃ favorecem a formação da zeólita. Por outro lado, o ferro é considerado inibidor para a formação de zeólitas por não ser reativo durante a síntese (Ferret, 2004; Umaña, 2002, Ríos et al., 2009). Em alguns trabalhos há a remoção do ferro contido no material precursor, o que não foi realizado nesse estudo.

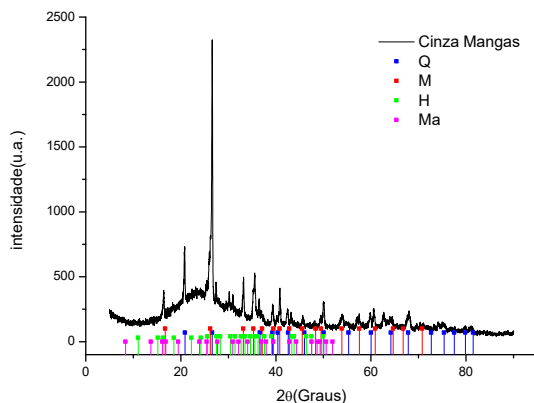
Ainda, segundo os resultados obtidos por fluorescência de Raios X, a razão molar Si/Al é de 2,28, sendo que a razão ideal para a formação de zeólitas do tipo Na A é igual a 1 (Gianetto, 1990).

Tabela 1 - Análise química das cinzas de carvão

Componente	(% em massa)
SiO ₂	49,2
Al ₂ O ₃	21,6
Fe ₂ O ₃	9,86
CaO	2,06
K ₂ O	2,74
SO ₃	1,65
TiO ₂	1,20
MgO	1,02
Na ₂ O	1,23
ZnO	0,682
MnO	0,061
P ₂ O ₅	0,097
Outros	0,573

A figura 3 mostra o difratograma de Raios X para a amostra de cinza Mangas, onde é possível identificar as fases cristalinas Quartzo (Q), Mulita (M), Hematita (H) e Magnetita.(Ma).

Figura 3 - Difratograma de Raios X para a amostra de cinzas Mangas



A presença de fases de aluminossilicatos como o quartzo e a mulita nas cinzas favorece a formação de zeólitas por tratamento hidrotérmico. Por outro lado, a presença de óxidos de ferro (como hematita e magnetita), reduz a formação de zeólitas a partir desses materiais (Izidoro, 2013).

3.2.PRODUTOS DE OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE

As figuras 4, 5, 6, e 7 mostram os difratogramas de Raios X para os materiais zeolíticos, sintetizados com variação temporal na fase de tratamento hidrotérmico do procedimento da síntese em duas etapas, e por último a figura 8 com um comparativo geral entre todas as amostras.

Figura 4 - Difratograma de Raios X para o material zeolítico sintetizado com tempo de tratamento hidrotérmico de 2 h.

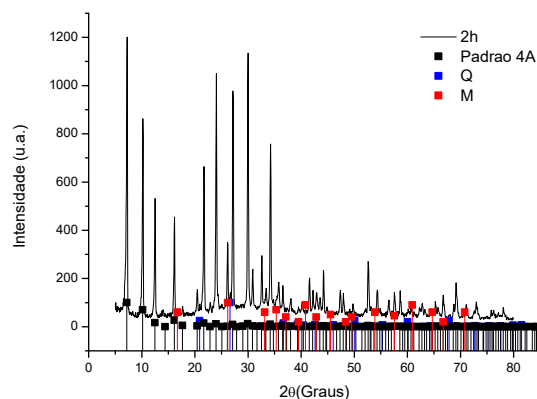


Figura 5 - Difratograma de Raios X para o material zeolítico sintetizado com tempo de tratamento hidrotérmico de 3 h.

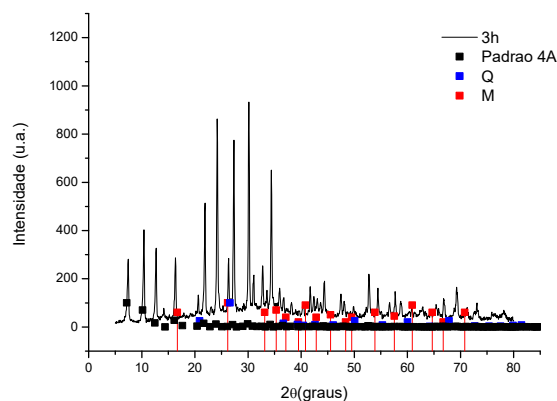


Figura 6 - Difratograma de Raios X para o material zeolítico sintetizado com tempo de tratamento hidrotérmico de 5 h.

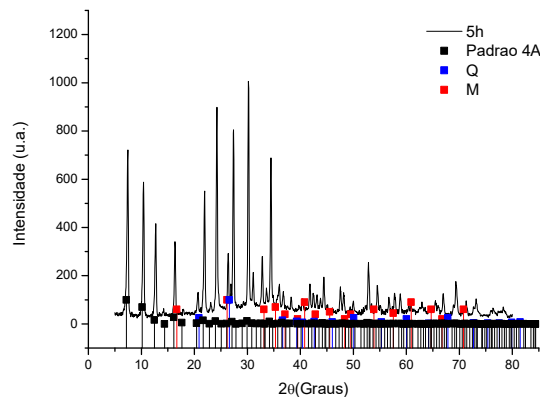


Figura 7 - Difratoograma de Raios X para o material zeolítico sintetizado com tempo de tratamento hidrotérmico de 7 h.

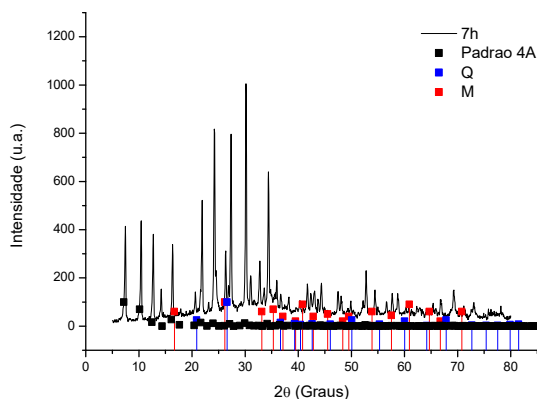
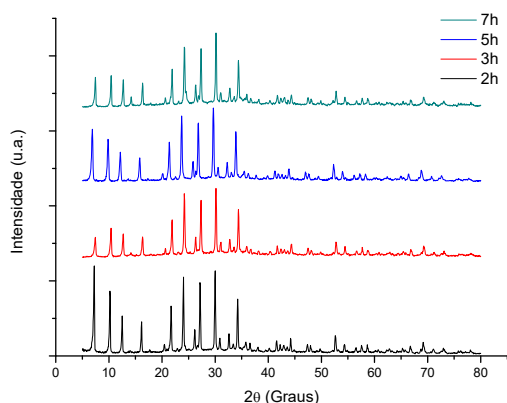


Figura 8 - Comparativo geral entre os difratogramas de Raios X para os materiais zeolíticos sintetizados com variação no tempo de tratamento hidrotérmico.



Em todas as amostras foram identificadas as fases cristalinas correspondentes à zeólita tipo Na-A, bem como Quartzo e Mulita.

As intensidades relativas dos picos podem ser devido a diferentes proporções da fase cristalina encontrada na amostra ou devido ao processo de preparação das amostras para a realização do difratograma de Raios X. Dessa forma, esse resultado pode ser utilizado com segurança apenas para nos informar de forma qualitativa as fases cristalinas presentes em nossas amostras.

As fases cristalinas Quartzo e mulita são encontradas no material precursor e em todos os materiais zeolíticos sintetizados, indicando que o processo de fusão alcalina não ocorre de forma plena.

3.3.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a verificação da morfologia do material zeolítico sintetizado, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura, que nos forneceram as microfotografias abaixo com aumentos de 2,5k e 5k conforme as figuras de 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16.

Figura 9 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 2 h obtida por MEV com aumento de 2.500x.

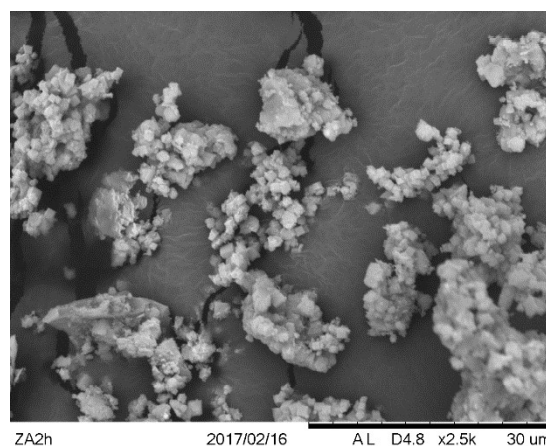


Figura 10 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 2 h obtida por MEV com aumento de 5.000x.

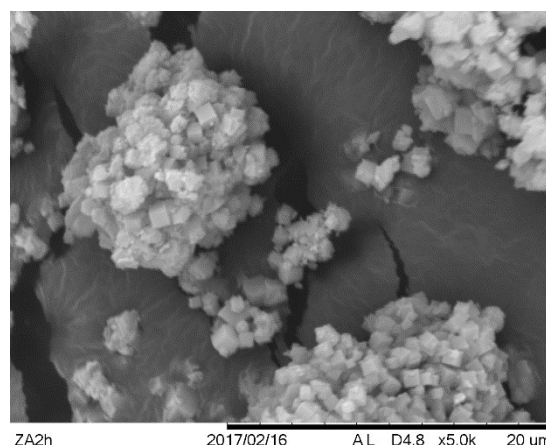


Figura 11 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 3 h obtida por MEV com aumento de 2.500x.

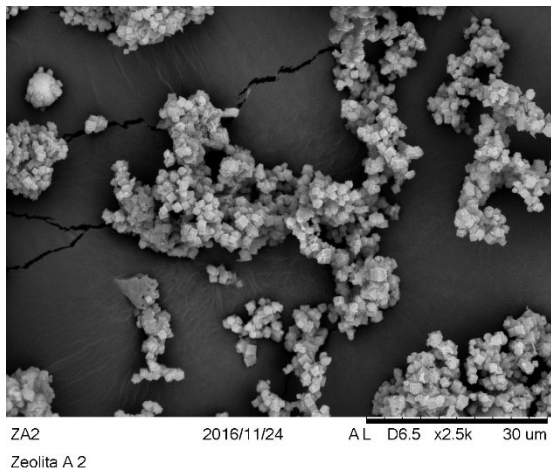


Figura 14 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 5 h obtida por MEV com aumento de 5.000x.

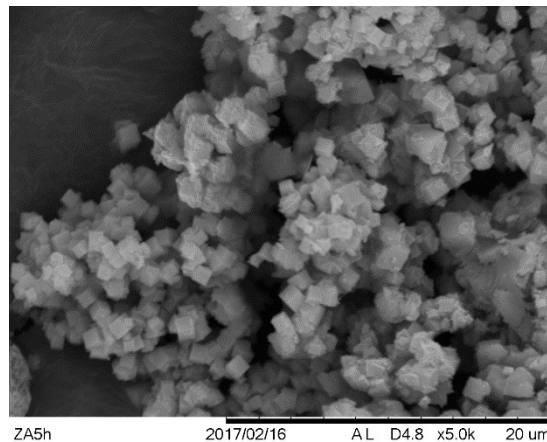


Figura 12 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 3 h obtida por MEV com aumento de 5.000x.

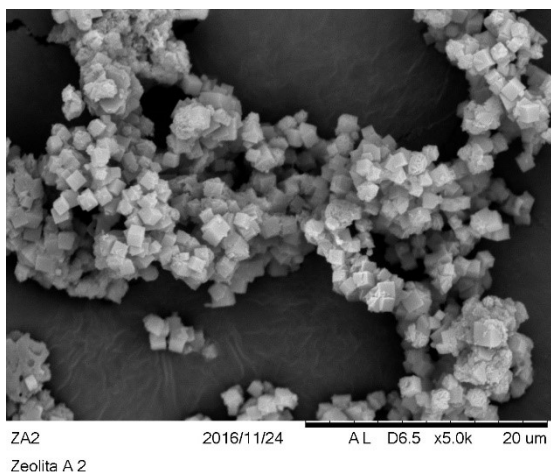


Figura 15 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 7 h obtida por MEV com aumento de 2.500x.

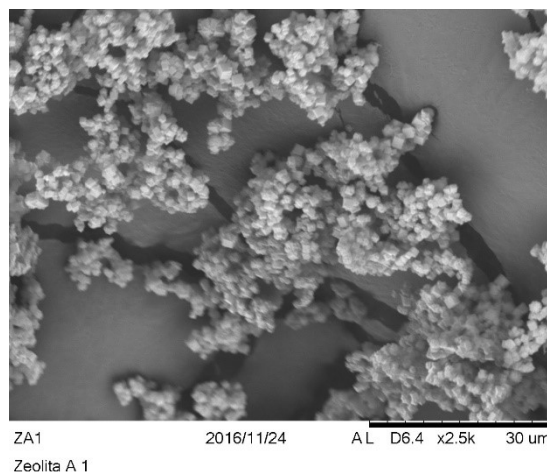


Figura 13 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 5h obtida por MEV com aumento de 2.500x.

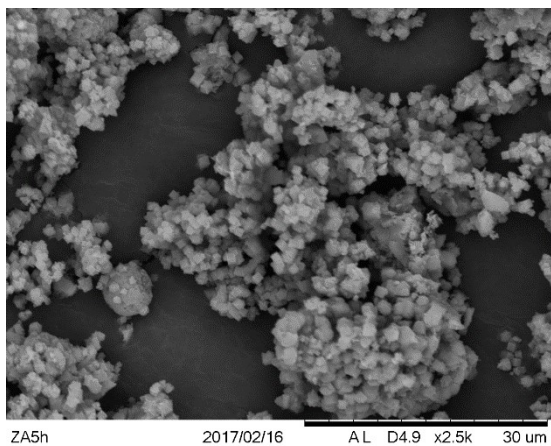
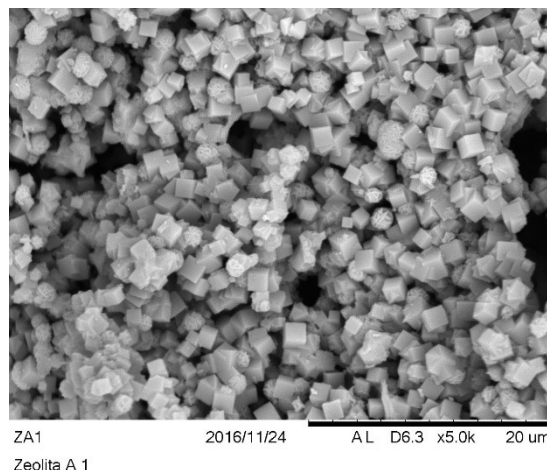


Figura 16 - Micrografia da zeólita sintetizada com tratamento hidrotérmico de 7 h obtida por MEV com aumento de 5.000x.



Comparando as imagens obtidas por MEV das quatro amostras, observa-se em todas que ocorreu a formação da zeólita do tipo Na-A com características morfológicas bem definidas na forma de um cubo.

Para a amostra de 2 h de tratamento hidrotérmico, observou-se além das zeólitas, muitos sítios ou grupamentos com material amorfo, indicando uma baixa porcentagem de material zeolítico comparado com as outras amostras.

Nas amostras de 3 h e 5 h praticamente não são notadas diferenças significativas entre elas. Comparadas com a amostra de 2 h, é visível a quantidade maior estruturas cúbicas.

Conforme esperado, a amostra sintetizada com 7 h de tratamento hidrotérmico apresentou maior proporção de material zeolítico comparado com as outras amostras.

Dessa forma, ficou claro que o tratamento hidrotérmico de 7 h leva à maior formação de material zeolítico, porém utiliza-se um tempo significativamente maior de síntese (aproximadamente 60%) comparado com a amostra sintetizada em 3 h. Na prática isso significa um gasto energético mais elevado (tempo a mais na estufa) e um dia a mais no total da síntese, totalizando três dias para a completa produção desse material.

4. CONCLUSÃO

O material precursor utilizado na síntese mostrou-se apropriado para a produção da zeólita do tipo Na-A.

A zeólita do tipo Na-A foi encontrada em todas as amostras, sendo a de 3 h considerada a de melhor custo/benefício, com redução de 57% no tempo de tratamento hidrotérmico com produção significativa do produto desejado.

Outros parâmetros da síntese podem ser avaliados e otimizados, aumentando a eficiência do processo global.

Estudos com outras técnicas precisam ser realizados para determinar com precisão a quantidade relativa de zeólita produzida em cada amostra.

5. REFERENCIAS

Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves, Wiley: New York, 1974.

CALLISTER Jr., William. Material Science and Engineering: An Introduction. e.7. c.3. John Wiley & Sons: New York, 2007.

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., JONH, U.M. (Eds). Utilização de resíduos na construção habitacional. (Coleção HABITARE, v.4). Porto Alegre, p. 218-239, 2003.

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. Int. J. Coal Geol., v. 76, p. 227-236, 2008.

FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Coal Fly Ash from Brazilian Power Plants: Chemical and Physical Properties and Leaching Characteristics. In: SARKER, P.K. (Ed.). Fly Ash: Chemical Composition, Sources and Potential Environmental Impacts. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, Chapter 5, pp. 145-164, 2013.

GIANNETTO, G. Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

IZIDORO, J.C. Síntese e caracterização de fase zeolítica de cinzas de carvão obtida por processo de duas etapas. [Tese]. São Paulo: Centro de Química e Meio ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013

LEVANDOWSKI J, KALKREUTH W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira power plant, Paraná, Brazil. Int J Coal Geol v. 77,p. 269–81, 2008.

RÍOS, C. A., WILLIAMS, C. D., ROBERTS, C. L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, p. 1403-1416, 2009.

ROHDE, G. M. Cinzas, a outra metade do carvão fóssil: nova estratégia para a termelétricidade IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2013

SILVA, L.F.O.; BOIT,K.M. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. Environ. Monit Assess. v. 74, p. 187-197, 2011.

UMAÑA-PEÑA, J. C. ***Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón.*** 2002. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.

<http://www.rowbo.info/SEM.html>, acessado 13 Dec. 2016