

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO

Luciane Ventirini Lacerda^{1*}, Felipe Amorim Berutti¹, Annelise Kopp Alves¹

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90035-190, Porto Alegre-RS, Brasil.

*E-mail: eng.luventurini@gmail.com

Recebido em: 19/09/2015

Aceito em: 29/10/2015

RESUMO

Usinas termoelétricas a carvão geram aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas ao ano. Estas cinzas podem receber uma aplicação nobre como, por exemplo, fotocatalisadores aplicados à descontaminação de águas poluídas por corantes da indústria têxtil. Isso é possível através de utilização das cinzas como fonte de silício para a síntese de zeólitas. Desta forma, neste trabalho foram sintetizadas zeólitas do tipo sodalita, utilizando-se cinzas volantes de carvão da região de Candiota-RS, com diferentes teores de alumínio, e na presença de NaOH como alcalinizante, variando-se o tempo de envelhecimento. Os produtos formados foram caracterizados por DRX. A área superficial foi determinada por isoterma de adsorção de N₂ (BET) e sua morfologia foi analisada por MEV e MET. A atividade fotocatalítica foi medida através do acompanhamento da degradação de solução contendo o corante azul de metileno. Os resultados indicaram que a razão Si:Al e o tempo de envelhecimento influenciam significativamente as propriedades da zeólita sintetizada. A zeólita obtida é do tipo sodalita, formada por aglomerados com partículas primárias de 100 nm, com área superficial de aproximadamente 6 m²/g. A atividade fotocatalítica foi bastante significativa e foram observados indicativos de propriedades adsorventes.

Palavras-chave: zeólita, sodalita, cinzas volantes de carvão, fotocatalise.

1 Introdução

Foi em 1756 que a história das zeólitas iniciou quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt notou que um determinado mineral natural quando aquecido na chama liberava bruscamente vapor de água [1,2]. Esse mineral quando se resfriava voltava a se hidratar, de forma que poderia ser exposto a sucessivos ciclos de hidratação-desidratação. Atualmente, a definição para o termo zeólitas sugere que qualquer material que apresente estrutura tridimensional composta por átomos tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio, pode ser considerado zeólita [1].

As zeólitas normalmente são sintetizadas a partir de condições hidrotermais, consistindo na cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese normalmente ocorre em temperaturas na faixa de 25°C a 300°C e sua natureza é definida por fatores cinéticos. É possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas, fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais [5]. A cinética do processo de cristalização sofre influência por

qualquer variável que faça modificar o meio reacional. Entre os mais importantes parâmetros, destacam-se: tempo [3,6], temperatura [3,6], agitação da mistura reacional [1], adição de sementes [7], alcalinidade do sistema de cristalização [6,1], diluição do sistema de cristalização [8,9], razão Si/Al [3] e cátions inorgânicos [9].

As usinas termelétricas que usam carvão como combustível são responsáveis pela geração significativa de resíduos sólidos (cinzas). De acordo com Kalkreuth [10], no Brasil sete usinas termoelétricas dos Estados do RS e de SC produzem aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas a cada ano, as quais são compostas de 65 a 85% de cinza leve e 15 a 35% de cinza pesada. Como apenas uma pequena parcela de cinzas é aproveitada na produção de clínquer para a fabricação de cimento Portland, o restante é disposto em bacias de cinzas ou utilizado para tapar poços de minas esgotados [10].

De outro lado, a indústria têxtil encontra-se entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial brasileira, sendo que nas regiões Sul e Sudeste encontram-se 80% destas indústrias. Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é uma das dificuldades enfrentadas por este setor. Na

busca de novas tecnologias para resolver o problema, a fotocatalise aparece como uma alternativa tecnológica importante, principalmente quando utilizados catalisadores de baixo custo e alta atividade catalítica.

Neste contexto, o intuito deste trabalho foi estudar a influência dos parâmetros de síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão. Foram investigados a concentração NaOH (empregado como agente alcalinizante), a razão Si:Al e o tempo de envelhecimento, e sua influência nas propriedades físicas e químicas das estruturas formadas, bem como suas propriedades fotocatalíticas.

2 Metodologia

Primeiramente, as cinzas volantes do carvão foram secas em estufa a uma temperatura de 150°C por 24 h. A seguir, deu-se início à síntese das zeólitas, pelo processo hidrotérmico em meio alcalino. A metodologia utilizada foi adaptada a partir do método descrito pela IZA (International Zeolite Association) [11]. A Figura 1 mostra um fluxograma da metodologia empregada na síntese das zeólitas investigadas neste trabalho.

Uma solução base de NaOH (Sigma-Aldrich) foi preparada com duas concentrações diferentes: 0,23 mol/L e 3,5 mol/L, e a partir dela outras duas foram feitas. A primeira continha NaOH 3,35 mol/L e 0,89 g de cinzas (como fonte de SiO₂). A segunda solução continha NaOH 0,23 mol/L e aluminato de sódio. Este último foi adicionado em diferentes quantidades a fim de resultar as razões Si:Al de 1:1; 2:1; 3:1 e 4:1. Essas soluções foram homogeneizadas com o auxílio de um agitador magnético durante 10 minutos à temperatura ambiente. Para a formação do gel de síntese, as soluções foram misturadas e homogeneizadas por mais 15 minutos, também à temperatura ambiente. O gel sofreu um processo de envelhecimento por 1, 3 ou 6 dias à temperatura ambiente. Após, seguiu-se o processo de cristalização que ocorreu em estufa a 110°C por 24 horas. O material sólido assim formado foi lavado com água deionizada até atingir o pH 9 e seco em estufa a 110°C por 24 horas. Após este processo, as amostras foram cominuídas com auxílio de gral e pistilo. O processo foi repetido para solução base NaOH 3,5 mol/L, sendo que a primeira solução continha NaOH 6,15 mol/L e a segunda NaOH 3,5 mol/L.

A caracterização mineralógica consistiu em determinar as fases formadas a partir dos dados da difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X (Philips, modelo X'pert MPD) equipado com um monocromador de grafite e ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. A área superficial específica foi determinada por adsorção de nitrogênio (NOVA 1000e, Quanta-Chrome Instruments), utilizando a técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A morfologia dos materiais sintetizados foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV - JEOL, modelo JSM 6060) e de transmissão (MET - JEOL, modelo JEM 1200 Exll).

As amostras também foram avaliadas quanto a sua atividade fotocatalítica. Em um ensaio fotocatalítico típico, foi utilizado um corante (azul de metileno) cuja descoloração foi observada através da espectroscopia UV-Vis. Uma dispersão foi preparada com 125 mL de uma solução contendo 20 ppm do corante e 50 mg da amostra. Esta mistura foi homogeneizada com o auxílio de ultrassom, em uma câmara escura por 15 minutos, para melhor dispersão do material e adsorção inicial do corante sobre a superfície do catalisador. Uma amostra de aproximadamente 4 mL foi retirada logo após a homogeneização, sendo então a mistura transferida para o reator de vidro. Após o sistema de iluminação UVA ($\lambda = 365$ nm) ser ligado, amostras de 4 mL foram coletadas a cada 5 minutos e colocadas em cuvetas de polimetilmetacrilato (PMMA) com caminho óptico de 10 mm para posterior análise da absorbância por espectrofotometria.

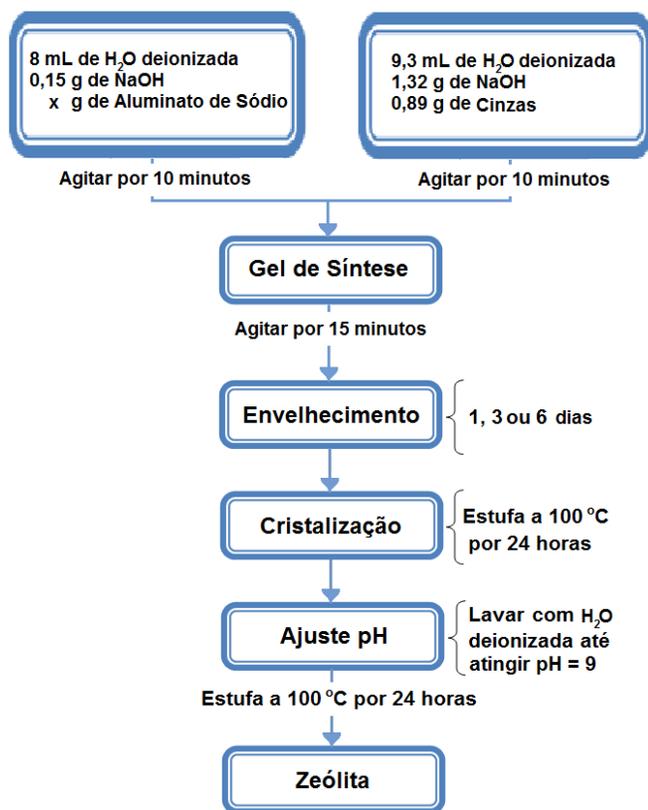


Figura 1 – Fluxograma da metodologia empregada na síntese das zeólitas investigadas neste trabalho.

3 Resultados e discussões

3.1 Composição mineralógica e área superficial

As Figuras 2 e 3 apresentam a análise da composição mineralógica realizada por difração de raios X das amostras com diferentes concentrações de NaOH na solução base. Observa-se que o produto zeolítico formado foi identificado como sendo do tipo sodalita. O quartzo e a mulita também identificados são provenientes das cinzas de carvão que não foram completamente convertidos durante o tratamento proposto [13]. A formação de mulita na cinza está relacionada com a combustão do carvão mineral a temperaturas acima de 1050°C, sendo que o carvão mineral que originou a cinza utilizada neste trabalho é queimado a 1400°C. Sabe-se que a mulita é considerada como um composto de grande dificuldade de dissolução durante a síntese hidrotérmica [6], contudo observou-se a presença de mulita apenas nas amostras com maior teor de NaOH na solução base (3,5 mol/L).

Pela análise mineralógica, também não foi possível constatar uma diferença significativa na composição mineralógica ou cristalinidade ao se comparar os diferentes tempos de envelhecimentos destas matrizes. Contudo, aparentemente a fase cristalina quartzo perde intensidade no espectro de DRX com um maior tempo de envelhecimento. Estes comportamentos podem ser justificados pelo fato de que o processo de envelhecimento ocorreu em temperatura ambiente e logo, a energia fornecida durante esta fase não foi suficiente para ocasionar a transformação completa da zeólita.

Em se tratando da relação entre a razão Si:Al utilizadas e a área superficial específica dos pós sintetizados, observa-se que entre 1 e 3 dias de envelhecimento não houve mudança significativa na área superficial específica para cada uma das razões estudadas. Contudo, após 6 dias de envelhecimento, todas as amostras apresentaram área superficial específica com valores semelhantes, em torno de 4,0 m²/g. Como referência, indicou-se na Figura 4 o valor da área superficial específica da cinza utilizada (3,4 m²/g).

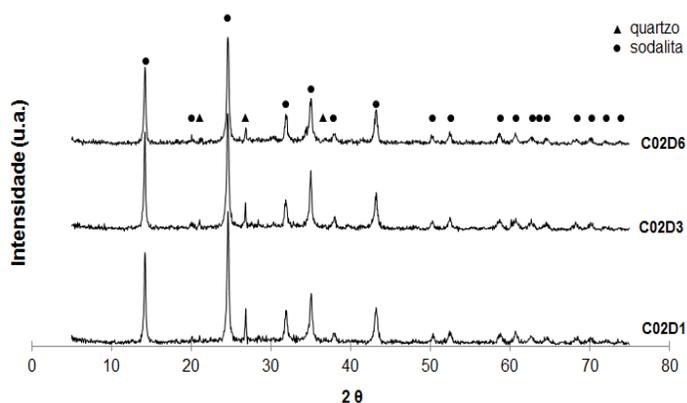


Figura 2. Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com solução contendo 0,23 mol/L de NaOH envelhecidas 1, 3 ou 6 dias.

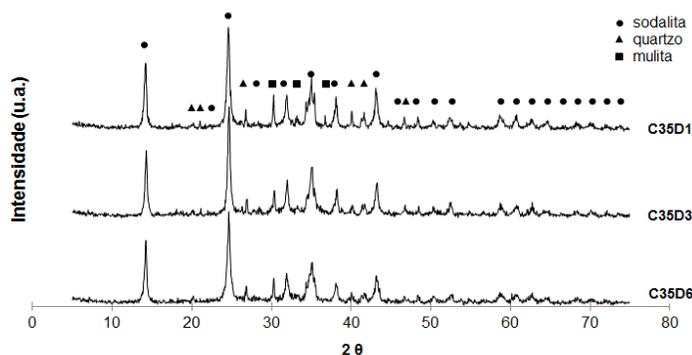


Figura 3 – Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com solução contendo 3,5 mol/L de NaOH envelhecidas 1, 3 ou 6 dias.

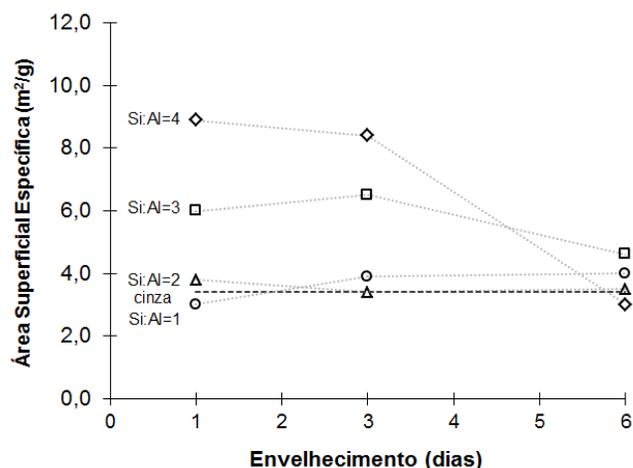


Figura 4. Área superficial específica das amostras com diferentes razões Si:Al em função do tempo de envelhecimento.

As análises mineralógicas das amostras sintetizadas com diferentes razões Si:Al em relação ao tempo de envelhecimento (1 a 6 dias) podem ser observadas nas Figuras 5 e 6. Nota-se, especialmente para as amostras com razão Si:Al = 4, a presença das fases quartzo, mulita e muscovita, provenientes provavelmente da conversão incompleta das cinzas de carvão [12], além da zeólita tipo sodalita, com intensidade mais significativa para a amostra envelhecida por 6 dias. Destaca-se a presença de quartzo como fase majoritária após 1 e 3 dias de envelhecimento para todas as razões Si:Al, com exceção da razão

1:1, onde a sodalita é a fase majoritária para todos os tempos de envelhecimento.

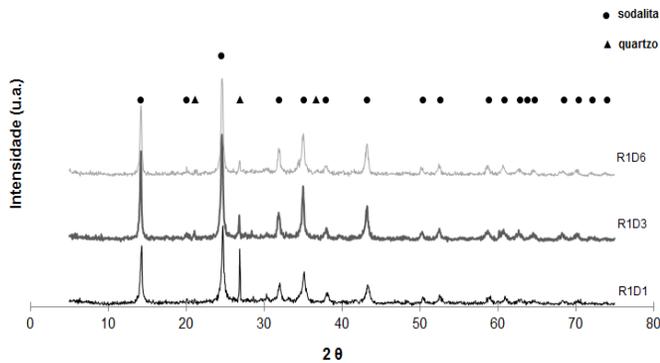


Figura 5 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas utilizando a razão Si:Al = 1, envelhecidas 1, 3 ou 6 dias.

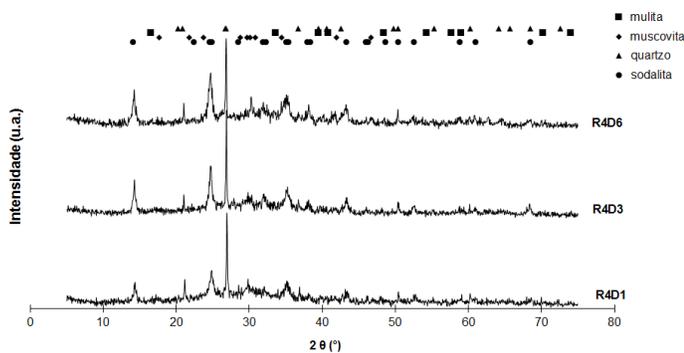


Figura 6 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas utilizando a razão Si:Al = 4, envelhecidas 1, 3 ou 6 dias.

O aumento da razão Si:Al dificultou a síntese da sodalita, pois o aumento da quantidade de silício nas amostras favoreceu a presença de quartzo como fase predominante. Baseado nos dados apresentados, há indicativos de que o silício aumenta o tempo necessário para a cristalização da sodalita. Este fato condiz com relatos que afirmam que a formação das estruturas zeolíticas ocorre devido à progressiva diminuição da razão Si:Al com o tempo, ou seja, há o desaparecimento de estruturas com alta razão Si:Al, onde o quartzo é fase majoritária, e o aumento ou até mesmo o surgimento de estruturas com menor razão Si:Al (estruturas mais estáveis) [6].

3.2 Morfologia

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 7 permitem observar a morfologia do material sintetizado após 6 dias de envelhecimento e com diferentes razões Si:Al. As zeólitas sintetizadas apresentam-se como aglomerados de partículas arredondadas e de tamanhos

variados. A superfície irregular pode ser decorrente da presença de cristais de zeólita que se precipitaram sobre as partículas das cinzas de carvão durante o tratamento proposto. Os cristallitos menores podem ser resultado da presença de impurezas nas cinzas que leva a uma nucleação rápida, prejudicando o crescimento do cristal [13].

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras zeolíticas sintetizadas com razão Si:Al 3:1 e 4:1 após 6 ou 1 dia de envelhecimento, respectivamente, são apresentadas na Figura 8. É possível observar aglomerados com tamanhos da ordem de 100 nm, sendo estes formados por cristais ainda menores. Foram observados pontos esféricos nos cristais das amostras que provavelmente são pontos de nucleação sem tempo e/ou temperatura suficientes para crescer e cristalizar.

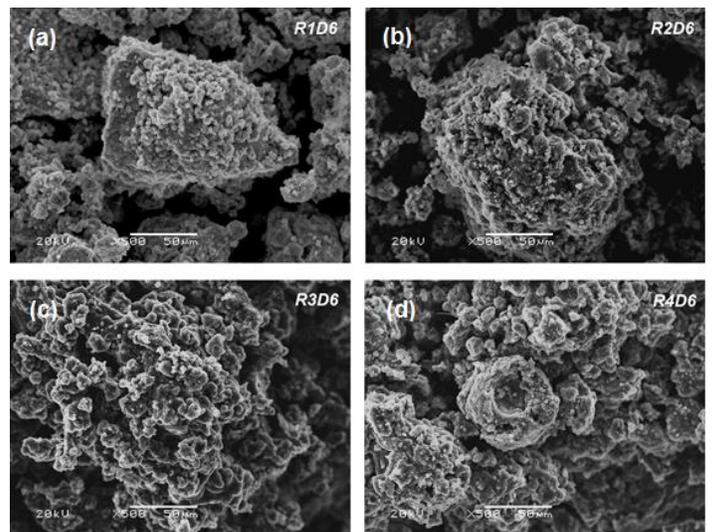


Figura 7 – Imagens por MEV dos materiais sintetizados após 6 dias de envelhecimento utilizando razões Si:Al a) 1:1, b) 2:1 c) 3:1 d) 4:1.

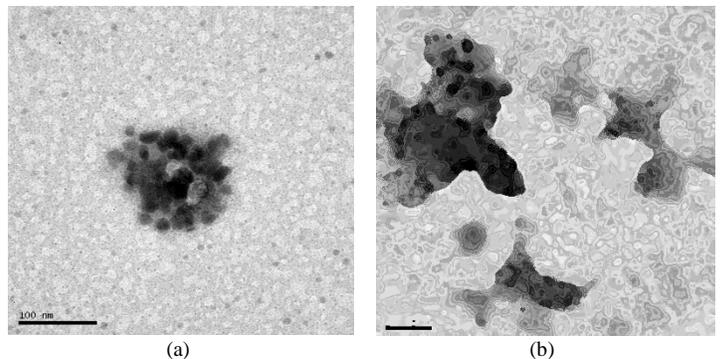


Figura 8. Imagens obtidas por MET dos materiais sintetizados: a) após 6 dias de envelhecimento utilizando razão Si:Al = 3:1; b) após 1 dia de envelhecimento utilizando razão Si:Al = 4:1.

3.3 Atividade fotocatalítica

A Figura 9 apresenta a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas, utilizando diferentes razões Si:Al e tempos de envelhecimento, em função da cinética de degradação de uma solução do corante azul de metileno.

Observa-se que após uma hora de irradiação as zeólitas sintetizadas degradaram entre 62 e 86% do corante utilizado. O catalisador obtido, utilizando-se a razão 2:1 Si:Al e seis dias de envelhecimento (R2D6), foi aquele que apresentou uma considerável atividade fotocatalítica se comparado com os demais, degradando aproximadamente 86% do corante em uma hora de irradiação UV.

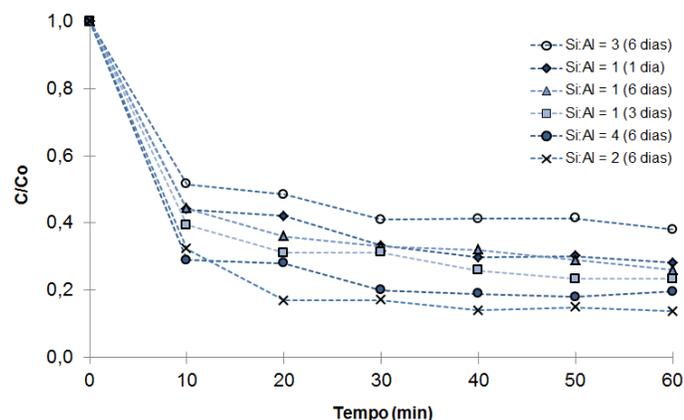


Figura 9. Variação da concentração do corante azul de metileno por irradiação UV em presença das amostras sintetizadas utilizando diferentes razões Si:Al e tempos de envelhecimento.

Comparando-se com os resultados de DRX, observa-se que esta amostra contém aparentemente maior fração de sodalita que as demais amostras, considerando a intensidade relativa dos picos de difração. É interessante observar também, que após os primeiros 10 minutos há uma queda acentuada na concentração do corante e após este período a concentração se mantém aparentemente constante. Isto pode ser um indicativo de que o material sintetizado pode atuar também como um adsorvente de moléculas corantes.

4 Conclusões

Foi possível obter zeólitas do tipo sodalita, utilizando-se cinzas volantes de carvão como fonte de silício. A análise por difração de raios X identificou a formação majoritária da fase sodalita, além de quartzo, mulita e muscovita, estas últimas originalmente presentes na cinza e não convertidas completamente. A área superficial específica e as fases formadas foram afetadas pela razão Si:Al. Observou-se que quanto menor a

razão Si:Al utilizada na síntese, maior a conversão em sodalita. As imagens por micrografias eletrônicas de varredura mostraram a formação de aglomerados de superfície rugosa. Por micrografia eletrônica de transmissão, foi possível identificar a partículas com ordem de tamanho de cerca de 100 nm. Os materiais sintetizados possuem atividade fotocatalítica significativa, degradando até 86% do corante empregado em 60 minutos. Destaca-se também a possível característica adsorvente deste material.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITES FROM COAL FLY ASH

ABSTRACT: Coal power plants generate about 3 million tons of ash per year. This ash can receive a noble application, for example, as photocatalyst applied to the decontamination of waters polluted with textile industry dyes. This is possible through use of the ash as a silicon source for zeolite synthesis. Thus, this work investigated the synthesis of sodalite type zeolite using coal fly ash in the presence of different aluminum contents, NaOH as an alkalinizing agent and as function of aging time. The products were characterized by XRD, N₂ adsorption isotherms (BET) and their morphologies were examined by SEM and TEM. The photocatalytic activity was measured by monitoring the degradation of a methylene blue solution. The results shown that Si:Al ratio and the aging time significantly influences the properties of the synthesized zeolite. The zeolite type sodalite was constituted of agglomerated with primary particles size of 100 nm, with a specific surface area of ca. 6 m²/g. The photocatalytic activity was significant and indicative of adsorbent properties were observed.

Keywords: Zeolite, sodalite, coal fly ash, photocatalysis.

Referências

- [1] MARTÍNEZ, J. G.; PARIENTE, J. P.; - Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. Publicaciones Universidad de Alicante, 2002. p.13. *apud* Petkowicz, D. I. – Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação (Mestrado), Programa de

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

[2] MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; - Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. In: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição Especial, maio/2001.

[3] PETKOWICZ, D. I. – Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

[4] DA LUZ, A. B. - Zeólitas: propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

[5] SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; ARAÚJO, A.P.; OLIVEIRA, J. B. L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L.; - Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 6.1, p. 35-38, 2011.

[6] FERRET, S. L. – Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e Uso. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

[7] MOOR, P.E.A.; BEELEN, T.P.M.; SANTEM, R.A.; J. Chem. Phys. B, In situ Observation of nucleation and cristal growth in zeolite synthesis. A small-angle X-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI, Vol. 103, 1639, 1999.

[8] IWASAKI, A.; KUDO, I.; SANO, T.; In. Progress in zeolite and microporous materials. Studies in surface science and catalysis; Chon, H.; Ihm, S-K (Edt.). Amsterdam: Elsevier, 1997.

[9] SZOSTAK, R. – Molecular Sieves – Principles oh synthesis and identification; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.

[10] KALKREUTH, W.; HOLTZ, M.; KERN, M.; MACHADO, G.; MEXIAS, A.; SILVA, M. B.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão -Butiá and Candiota coal fields, Rio Grande do Sul, Brasil. International Journal of Coal Geology, v. 68, p. 79-119, 2006.

[11] Site oficial The International Zeolite Association. Disponível em: <http://www.iza-online.org>. Acesso em 19/09/2015.

[12] IZIDORO, J. C.; - Estudo sobre remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Dissertação (Mestrado), Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2008.

[13] FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I.; Síntese e caracterização de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. Revista Cerâmica, Vol. 58, p. 77-83, 2012.