

USO DE CINZAS PESADAS DE CARVÃO MINERAL COMO FONTES ATRAENTES DE ALUMINOSSILICATOS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Jonas V. MATSINHE^{1,2}; Domingos L. P. MACUVELE^{1,3}; Geraldo J. M. MARTINS¹; Noé S. MACUACUA³; Rozineide A. A. BOCA SANTA¹; Cintia SOARES¹; Marcio A. FIORI¹; Humberto G. RIELLA¹

¹Universidade Federal de Santa Catarina; ²Universidade Eduardo Mondlane; ³Universidade Padagógia de Moçambique

RESUMO

Em processos de queima de carvão mineral os produtos de combustão tem sido o maior problema para a prevenção ambiental. Este trabalho tem como objetivo a utilização de cinzas pesadas, provenientes da queima de carvão mineral nas centrais térmicas, na síntese de zeólitas. A motivação do estudo baseou-se em estudos que apontam a presença de aluminossilicatos em cinzas de carvão mineral. As zeólitas são aluminossilicatos que apresentam arranjo estrutural cristalino e que possuem altas propriedades de adsorção. O processo de síntese zeólitas teve como etapa exclusiva o uso de cinzas pesadas como fontes alternativa sílica e alumínio. Os materiais zeolíticos obtidos tiveram uma área específica de 771 m²/g, sendo resultados atraentes pelo fato de as cinzas pesadas possuírem em grande parte da sua composição cerca de 7,0 % de Fe, elemento que desfavorece o processo de nucleação e formação de cristais.

Palavras-chave: Cinzas pesadas. Aluminossilicatos. Zeólitas.

ABSTRACT

In coal-burning processes combustion products has been the biggest problem for environmental prevention. This work aims at the use of bottom ashes, from the burning of mineral coal in thermal power plants, in the synthesis of zeolites. The motivation of this study was based on studies which show the presence of aluminosilicates in coal ash. Zeolites are aluminosilicates that exhibit crystalline structural arrangement and have high adsorption properties. The zeolite synthesis process has as its sole step the use of bottom ashes as alternative sources silica and aluminum. The zeolite materials obtained had a specific area of 771 m²/g, being attractive results due to the fact that the bottom ash has in its composition about 7.0% Fe, element that disadvantages the nucleation and formation of crystals process.

Key-Words: Bottom ashes. Aluminosilicate. Zeolites.

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, com o consumo de recursos minerais cada vez mais elevado, o desenvolvimento industrial tem trazido uma crescente geração de resíduos, que são potenciais problemas ambientais. As usinas termelétricas são consideradas uma das maiores fontes de poluição no mundo, devido, entre outros fatores, a geração significativa de cinzas (tanto cinzas pesadas, assim como cinzas volantes).

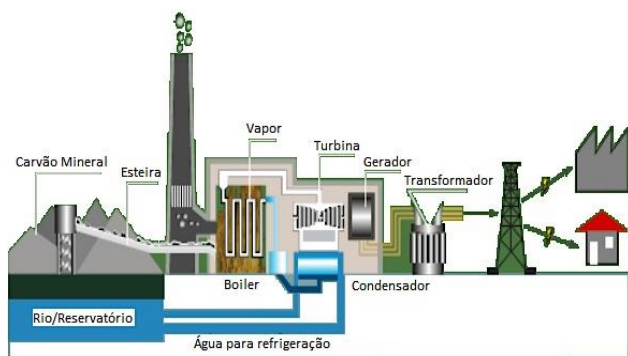
As cinzas provenientes da combustão do carvão mineral podem ser definidas de acordo com o processo de coleta (KNISS; KUHNEN; RIELLA, 2002): cinzas volantes ou leves, são coletadas por precipitadores eletrostáticos e transportadas pneumáticamente até os silos de armazenagem, para posterior transporte aos consumidores finais, a

indústria de cimento. O mercado de cinzas volantes tem sido, geralmente, direcionado a produção de concretos de cimento Portland. Embora essa prática traga vários benefícios ao concreto, como o aumento da durabilidade, a redução da fissuração térmica, o aumento da resistência, entre outros, o seu emprego ainda é tímido em alguns países (PIRES; QUEROL, 2004).

As cinzas de fundo ou pesadas são coletadas na base da fornalha/caldeira, caindo dentro de tanques com água de resfriamento, como mostra a Figura 1. Depois de passar por um sistema de redução do tamanho das partículas, ainda dentro da usina, são enviadas hidraulicamente para tanques de decantação onde depois de sedimentadas, são removidas e aptas para o uso.

As cinzas de carvão mineral são compostas majoritariamente de silício (Si) e alumínio (Al) na forma de aluminossilicato (Si-Al), com presença de algumas frações de carbono não queimado. Silício e alumínio atuam como matérias-primas para síntese de zeólitas, enquanto que o carbono não queimado é uma fonte de carbono ativado (SHAILA et al., 2015; STOCH, 2015; WIDIASTUTI et al., 2014). Excelentes propriedades de zeólitas e de carbono podem ser encontrados em materiais de zeólito-carbono (WIDIASTUTI et al., 2014). As zeólitas possuem poros de nível molecular e elevada capacidade de troca de cátions a partir das propriedades de zeólitas (BRECK, 1974). Por outro lado, a partir das propriedades de carbono, possuirá uma superfície de carbono hidrofóbica, com poros na gama dos nanômetros e elevada área superficial (BERENICE; PERGHER; CORMA, 2003).

Figura 1: Perfil esquemático de produção nas centrais termelétricas



Fonte: (MATSINHE; MARTINS; RIELLA, 2015)

As zeólitas são usadas, principalmente, como adsorvente tanto para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, e são também, extremamente úteis como catalisadores na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Diferentes tipos de zeólitas podem ser encontradas na natureza. No entanto, mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria tem investido na síntese de materiais zeolíticos, visto que: as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e no mesmo veio não há como se obter zeólitas de mesma composição (MONTE; REZENDE, 2005).

A indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para a obtenção de compósitos que sejam otimizados e

específicos aos seus interesses (BRAGA et al., 2007; QUEROL et al., 2002).

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos, hidratados de cátions de metais alcalinos e alcalino – terrosos (GARCIA et al., 2016). Estruturalmente, são constituídos por um quadro de aluminossilicatos, que são baseados em uma extensão infinita de uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (TO_4) ligados uns aos outros, compartilhando todos os átomos de oxigênio (BRECK, 1974; GARCIA et al., 2016).

Existem vários métodos de síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão mineral, alguns já com patentes. Algumas técnicas importantes são: fusão ou calcinação seguida de processo hidrotérmico (MURAYAMA et al., 2000), método de fundição (FALLIS, 2013; LIN; HSI, 1995), método de sal fundido (PARK et al., 2000). O método de fusão é considerado o mais eficiente para síntese de zeólitas faujasite (X e Y) e zeólitas tipo A partindo de uma larga variação de composição de cinzas volantes (SHAILA et al., 2015).

Pesquisas que usam cinzas pesadas de carvão mineral, como fontes alternativas de aluminossilicatos na síntese de zeólitas, relatam a impossibilidade de se obter graus de pureza elevada, visto que, na sua composição o material amorfo é sempre a menor parte (CHAREONPANICH; JULLAPHAN; TANG, 2011; WIDIASTUTI et al., 2014).

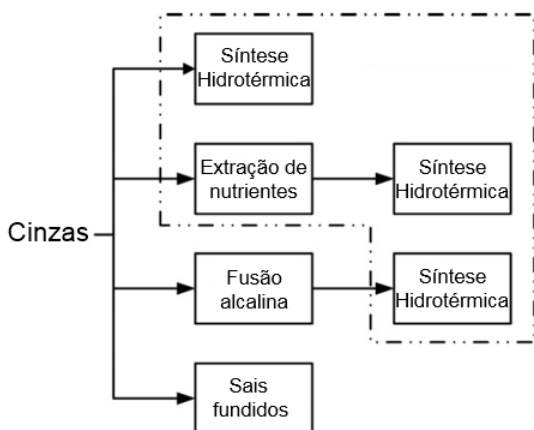
A tecnologia de síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral teve início no ano de 1985 (QUEROL et al., 2002), onde pela complexidade de cinzas, se obtiveram cinco diferentes tipos de zeólitas, P, X, A, sodalita e hidroxisodalita (FALLIS, 2013; QUEROL et al., 2001; SHIH; CHANG, 1996).

Em geral existem vários métodos disponíveis para a síntese de zeólitas, como mostrado na Figura 2. A síntese hidrotérmica, que geralmente tem envolvido condições altamente alcalinas e elevadas temperaturas, tem se mostrado excelente na síntese de diferentes tipos de zeólitas.

O tempo necessário para que a etapa de cristalização se complete, em processos hidrotérmicos, é muito dependente de variáveis de outras variáveis podendo levar até mais que 72 horas em uma síntese (BLISSETT; ROWSON, 2012; SANG et al., 2006). No entanto, este trabalho traz um

processo de desenvolvimento de zeólitas faujasita (FAU) a partir de cinzas pesadas de carvão mineral usando metodologia adaptadas de sínteses usando materiais analíticos como fontes de aluminossilicatos e cinzas leves.

Figura 2: Processos de síntese de zeólitas a partir cinzas de carvão mineral



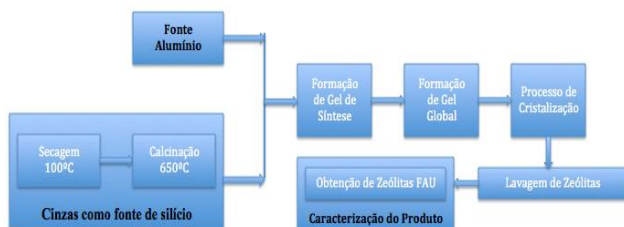
Fonte: Blissett e Rowson (2012)

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 METODOLOGIA

Para a síntese de zeólitas empregou-se cinzas pesadas de carvão mineral como fonte direta de silício e alumínio, mas como a razão Si/Al não é suficiente para a formação de estrutura característica de zeólitas FAU (NaY) e, no entanto, adicionou-se uma fonte pura de alumínio. A Figura 4 mostra o fluxograma que descreve o processo de síntese.

Figura 3: Fluxograma de síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral



Fonte: Autor

A fonte de silício passa por dois processos prévios, secagem e calcinação, e em seguida, na solução de fonte de alumínio preparada, foram adicionados 22,72 g de uma solução de cinzas (37,0g de cinzas, 8,09 g de Na₂O e 62,4 g de água) e deixou-

se a solução em agitação moderada até a completa homogeneização, então manteve em repouso a 25 °C por 24 horas. E a fonte de alumínio, foi preparada, dissolvendo em 19,95 mL de água ultrapura em 4,07 g de NaOH sob agitação constante até a completa dissolução então foi adicionado 2,09 g de Na₂Al₂O₄ (aluminato de sódio). A temperatura e tempo de cristalização foram fixos em 100 °C e 24h, respectivamente.

2.2 CARACTERIZAÇÃO

Realizou-se a difração de raios X (DRX) em condições ambiente utilizando um difratômetro de pó de Philips X'Pert com radiação Cu Ka ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com filtro de níquel na ótica secundária numa potência de 40kV e 30 mA e fenda de divergência de um grau. As medições de adsorção/dessorção de Nitrogenio foram realizadas utilizando um adsorptometro automático AUTOSORB 1C – QUANTACHROME, no modo fisissorção. As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de 100-300 °C sob vácuo de 10⁻⁷ bar de pressão. A adsorção de N₂ gasoso foi medida a 77 K em valores de pressão relativa no intervalo de 0,1 – 1,0. A área superficial BET foi determinada utilizando os valores de volume de gás adsorvido na faixa de pressões relativas de 0,05 a 0,30. As imagens microscópicas foram gravadas usando um escaneamento JEOL JSM-5600LV Microscópio eletrônico (SEM). Análise química semi-quantitativa foi realizada por espectroscopia de raios X de dispersão de energia (EDX) utilizando um detector da Oxford Instruments.

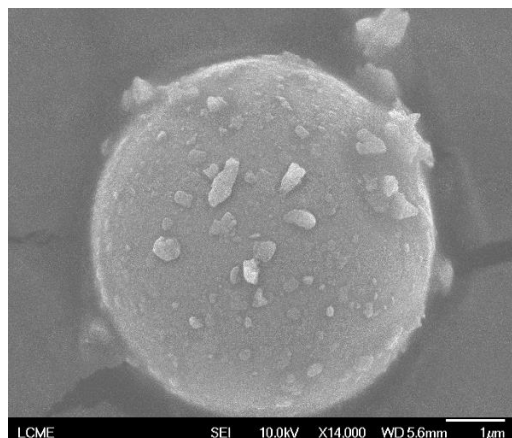
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS PESADAS

A análise elementar por FRX indicou que as cinzas pesadas de carvão mineral consistiam de SiO₂ 57,3%, Al₂O₃ 23,7%, Fe₂O₃ 7,65%, MnO 0,05%, MgO 0,71%, CaO 1,71%, TiO₂ 1,2%, Na₂O 0,5%, K₂O 2,97%, P₂O₅ 0,06% e 4,15% de perdas de fogo. Pela composição química elementar, as cinzas pesadas podem ser classificadas como classe F (de acordo com a norma ASTM C618) conforme relatado nos trabalhos de Akinyemi et al. (2012) e de Pires e Querol Pires; Querol (2004). Também pelo FRX observa-se que a soma do teor de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ é superior a 70%, e segundo trabalhos de Widiastuti et al. (2014), Wang et al. (2008), Fungaro e Da Silva Fungaro e Silva (2002), Nascimento;

Soares; Souza (2009), Querol et al. (2001), Akinyemi et al. (2012), Ojumu; Du Plessis; Petrik (2016) é a composição esperada para que a síntese de zeólitas seja efetivada uma vez que estes são os principais elementos formadores de tetraedros na estrutura de zeólitas. É possível observar pelo MEV que estas cinzas são compostas por cenosferas de aluminossilicatos, Figura 4, corroborando assim com os resultados encontrados na análise de DRX. Comparando esses resultados com a literatura nota-se que estas cinzas pesadas fazem parte da classe de cinzas que são formadas a partir da queima de carvão mineral do tipo antracite, fisicamente duro e betuminoso (VASSILEV; VASSILEVA, 2007)(VASSILEV; VASSILEVA, 2007).

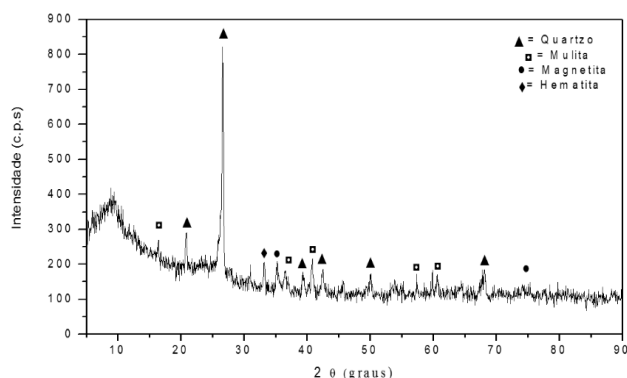
Figura 4: Micrografia de cinzas pesadas de carvão mineral



Fonte: Autor

A análise do difratograma mostra que a cinza pesada é formada pelas fases cristalinas quartzo (SiO_2), mulita ($\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), Figura 5. No entanto, mulita e quartzo foram as espécies identificadas em maior quantidade, sendo quartzo a única fase inicial de carvão mineral que permanece inalterada segundo com trabalho de Bandopadhyay (2010).

Figura 5: Difratograma de raios-X das cinzas pesadas de carvão mineral



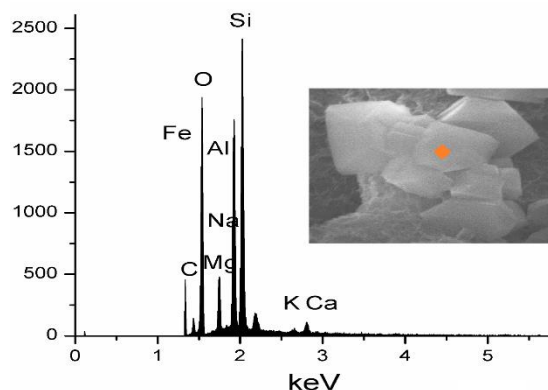
Fonte: Autor

Mulita e hematita são produtos de transformação térmica de alguns minerais presentes no carvão durante a combustão. Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um produto de transformação de aluminossilicatos. Alguns trabalhos relatam que a presença de mulita em cinzas é formada pela decomposição de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) no processo de combustão (SPEARS; MARTINEZ-TARAZONA, 1993; WHITE; CASE, 1990).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS

A conversão de cinzas pesadas em zeólitas é bastante notável, na caracterização por MEV, como pode se ver na Figura 6, onde a micrografia mostra a presença de cristais com perfil geométrico octaédrico, mostrando o surgimento de zeólita, que por razão si/Al faz parte da zeólita FAU.

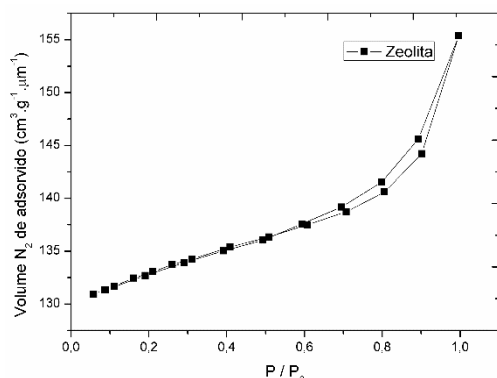
Figura 6: EDS das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas de carvão mineral



Fonte: Autor

Para avaliar o valor da área específica foram empregadas medidas isotérmicas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) nas amostras de zeólitas sintetizadas com percussores sintéticos de sílica. A Figura 7 mostra o perfil da isoterma obtida para zeólitas sintetizadas.

Figura 7: Perfil de BET da zeólita sintetizada



Fonte: Autor

O resultado de BET, mostra que a zeólita sintetizada possui comportamento de sólidos mesoporosos com uma área específica de 771 m²/g e o perfil é do tipo IV, caracterizado por esterese entre a adsorção e dessorção de nitrogênio. Este comportamento também observado em trabalhos de Al-jabari (2016) e de Wdowin et al. (2014).

4 CONCLUSÃO

Com este estudo foi possível concluir que as cinzas pesadas de carvão mineral são fontes atraentes de silício e alumínio, para utilização como fontes de aluminossilicatos na síntese de zeólitas, pois têm em sua constituição aproximadamente 70% de SiO₂ e Al₂O₃, o que é suficientemente satisfatório para criação e formação de estrutura de zeólitas. Os produtos obtidos a partir de cinzas de carvão mineral mostraram-se com formas morfológica cristalinos e com uma área superficial de 771 m²/g.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CAPES, CNPq-TWAS pelo financiamento e a UFSC por ser a instituição hospedeira e também ao LCME-UFSC pela caracterização de compósitos sintetizados.

6 REFERÊNCIAS

AKINYEMI, S. A. et al. Mineralogy and Geochemistry of Sub-Bituminous Coal and Its Combustion Products from Mpumalanga Province , South Africa. 2012.

AL-JABARI, M. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir

kinetics and mass transfer. **Environmental Technology and Innovation**, v. 6, p. 27–37, 2016.

BERENICE, S.; PERGHER, C.; CORMA, A. Preparação e caracterização da zeólita MCM-36. n. 1, p. 83–89, 2003.

BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. **Fuel**, v. 97, p. 1–23, 2012.

BRAGA, A. A. C. et al. Divulgação. v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

BRECK, D. W. **Zeolites molecular sieves**. New York.: [s.n.].

CHAREONPANICH, M.; JULLAPHAN, O.; TANG, C. Bench-scale synthesis of zeolite A from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 1, p. 58–63, 2011.

FALLIS, A. . Synthesis and characterization of Nanocrystalline and Mesoporous Zeolites. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. DA. Utilização De Zeólita Preparada a Partir De Cinza Residuíria De Carvão Como Adsorvedor De Metais Em Água. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1081–1085, 2002.

GARCIA, G. et al. Synthesis of zeolite y from diatomite as silica source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 29–37, 2016.

KNIESS, C. T.; KUHNEN, C. N.; RIELLA, H. G. Estudo do efeito da quantidade de oxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção vitroceramicos. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6, p. 926–930, 2002.

LIN, C. F.; HSI, H. C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. **Environmental science & technology**, v. 29, n. 4, p. 1109–1117, 1995.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MATSINHE, J. V.; MARTINS, G. J. M.; RIELLA, H. G. **Formulação de Vidros a partir de cinzas de carvão mineral: Efeitos de fundentes**. [s.l.: s.n.].

MONTE, M. B. D. M.; REZENDE, N. D. G. D. A. D. M. Zeolitas Naturais. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações**, p. 699–720,

2005.

MURAYAMA, N. et al. Reaction Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash. **Shigen-to-Sozai**, v. 116, n. 6, p. 509–514, 2000.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P. S. M.; SOUZA, V. P. DE. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1714–1719, 2009.

OJUMU, T. V.; DU PLESSIS, P. W.; PETRIK, L. F. Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment--A replacement for fusion step. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 31, p. 342–9, 2016.

PARK, M. et al. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials II. Characterization of zeolitic materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 1–2, p. 91–98, 2000.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v. 60, n. 1, p. 57–72, 2004.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, p. 857–865, 2001.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002.

SANG, S. et al. Synthesis of small crystals zeolite NaY. **Materials Letters**, v. 60, n. 9–10, p. 1131–1133, 2006.

SHAILA, K. et al. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of

Literature. v. 4, n. 3, p. 93–99, 2015.

SHIH, W.-H.; CHANG, H.-L. Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. **Materials Letters**, v. 28, n. 4–6, p. 263–268, 1996.

SPEARS, D. A.; MARTINEZ-TARAZONA, M. R. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. **International Journal of Coal Geology**, v. 22, n. 1, p. 1–20, 1993.

STOCH, A. Fly ash from coal combustion - characterization. n. February, 2015.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. **Fuel**, v. 86, n. 10–11, p. 1490–1512, 2007.

WANG, C. et al. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. v. 155, p. 58–64, 2008.

WDOWIN, M. et al. The conversion technology of fly ash into zeolites. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, n. 6, 2014.

WHITE, S. C.; CASE, E. D. Characterization of fly ash from coal-fired power plants. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 5215–5219, 1990.

WIDIASTUTI, N. et al. Synthesis Of Zeolite X-carbon From Coal Bottom Ash For Hydrogen Storage Material. **Advanced Materials Letters**, v. 5, n. 8, p. 453–458, 2014.