

# SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO DO SUL DO BRASIL PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL

## Fase I: Modificação na microestrutura cristalina da cinza de carvão através da termolixiviação alcalina e ensaios preliminares de CTC.

**Carla Figueira Coelho**

Bolsista de Inic. Científica, Química, UFRJ

**Juliano Peres Barbosa** <sup>?</sup>

Co-Orientador, Químico, D. Sc.

**Vicente Paulo de Souza**

Orientador, Eng. Químico – Dr. Eng.

## RESUMO

O presente trabalho, consiste nos estudos desenvolvidos na Etapa I em escala de bancada para a obtenção de zeólitas a partir das cinzas do carvão do Sul do Brasil.

Conforme acima mencionado, os estudos compreendem duas fases a saber: Etapa I: Modificação da Microestrutura da cinza através da termolixiviação alcalina e Etapa II : Potenciais aplicações ambientais da zeólita sintética . As cinzas produzidas nas termoelétricas brasileiras são estimadas em uma quantidade superior a 2 milhões de toneladas/ano. A indústria cimenteira Catarinense consome praticamente toda a produção. No Rio Grande do Sul uma pequena parte é utilizada pela indústria cimenteira e a maior parte das cinzas retorna para a mina de Candiota onde é encapsulada pelo estéril da mineração<sup>(1)</sup>. Os experimentos foram conduzidos sob pressão em uma autoclave Parr, e NaOH como agente lixiviante sob condições operacionais que variaram de T= 100 a 200°C , t = 2 a 8 h, C = 0.5 a 5M ,P =

entre 10 e 200psi. A razão sólido líquido foi de 8 ml g<sup>-1</sup>. Análises por DRX detectaram dentre outras, a Zeólita P, Analcima e a Hidroxicancrinita. Os estudos encontram-se em andamento objetivando otimizar a síntese das zeólitas com a substituição do Si<sup>4+</sup> pelo Al<sup>3+</sup> na estrutura do tetraedro afim de introduzir mais uma carga negativa [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> para [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> aumentando dessa forma a capacidade de troca catiônica da zeólita. Testes preliminares de capacidade de troca catiônica apresentaram excelentes resultados com até 100% de adsorção para os ions Cu<sup>2+</sup> e Mn<sup>+2</sup>.

Após a conclusão dos estudos de otimização de síntese das zeólitas, a segunda parte da pesquisa envolverá a aplicação das zeólitas para adsorção não somente dos metais pesados bem como de gases do tipo SOx e NOx.

## 1.0- INTRODUÇÃO

As cinzas provenientes da queima do carvão tomam-se um grande problema econômico e ambiental, pois apresentam utilidade restrita, em alguns casos quando por exemplo é utilizada como matéria prima para industria cimenteira. Por outro lado, as cinzas não podem ficar expostas e uma das alternativas utilizadas nesse caso é o encapsulamento como ocorre na mina de Candiota, RS [2].

Visando a transformação das cinzas, o atual estudo apresenta-se como uma alternativa viável para a modificação destas em vários tipos de zeólitas, tais como Zeólita Na-PI, faujasita, hidroxicantrinita, Zeolita P, dentre outras.

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos estruturados em redes cristalinas tridimensionais compostas de tetraedros de  $[AlO_4]^{-5}$  e  $[SiO_4]^{-4}$  unidos nos vértices por átomos de oxigênio [5](Figura 1).

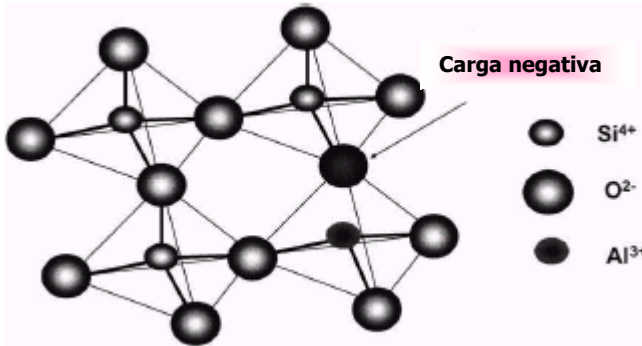


Figura 1 – Unidades Estruturais Básicas das zeólitas [3].

As cargas negativas dos tetraedros  $[AlO_4]^{-5}$  são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices.

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Sua estrutura micro porosa permite a transferência de matéria entre os seus espaços intracristalinos. São estas cavidades que definem as propriedades especiais das zeólitas tais como a adsorção de moléculas nos seus canais internos. A substituição de Si (IV) por Al (III) no tetraedro, acarreta um acréscimo na carga negativa da estrutura que também apresentará maior capacidade de troca iônica. Como consequência de suas propriedades, as zeólitas são largamente utilizadas na indústria [3].

## **2.0 – OBJETIVO**

Este trabalho tem o objetivo de viabilizar o reaproveitamento das cinzas geradas na queima de carvão em usinas termelétricas a fim de minimizar o impacto ambiental causado pelo seu acúmulo e também de transformar esse rejeito em um produto mais nobre e valorizado, no caso presente, zeólitas, por suas aplicações industriais.

## **3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1- CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA**

As cinzas de carvão produzidas por 2 usinas termelétricas diferentes, uma do Rio Grande do Sul e outra, de Santa Catarina, foram caracterizadas sendo que o presente trabalho, tratará somente das cinzas da TRACTEBEL ( Sta. Catarina).

### **3.2 – TERMOLIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO**

As cinzas foram submetidas a um tratamento hidrotérmico com soluções de NaOH de diferentes concentrações, bem como distintas temperatura, pressão e razão sólido/líquido. Os ensaios consistiram na lixiviação alcalina das cinzas em vaso fechado sob pressão por períodos de 2, 4 e 8 horas.

Neste procedimento, 50g de uma amostra de cinzas de Santa Catarina (Tractebel) foram colocadas na autoclave e em seguida adicionados 400ml de NaOH de concentração desejada. O sistema foi aquecido à temperatura constante e, ao atingir a temperatura de operação, iniciava-se a agitação, sendo o tempo de ensaio considerado a partir deste instante. Ao final do tempo de reação previamente determinado, a autoclave foi resfriada a 80°C

aproximadamente e a solução filtrada. O filtrado obtido avolumado a 1000ml. As condições de temperatura e concentração da solução estão presentes na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições operacionais dos testes em autoclave

TESTE	T (°C)	[NaOH] (Mol/L)	Tempo (h)
T01	200	2	4
T02	150	2	4
T03	200	5	4
T04	150	5	4
T05	100	5	4
T06	100	2	4
T07	200	2	8
T08	150	2	8
T09	200	2	2
T10	200	5	2

### **3.3- IDENTIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS**

Após a lixiviação, o resíduo sólido obtido foi lavado e seco a temperatura ambiente. Para a sua identificação, o resíduo foi seco novamente em estufa a vácuo a 60°C para posterior análise por difração de raios X.

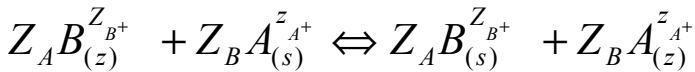
### **3.4- CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)**

Assim como as argilas, as zeólitas trocam íons. Ao contrário das argilas, que podem sofrer contração ou inchamento com a troca, as zeólitas não apresentam grande mudança estrutural.

A troca catiônica em zeólitas depende de:

- Natureza, tamanho e carga do cátion
- Temperatura
- Concentração dos cátions em solução e ânion associado
- Solvente
- Estrutura da zeólita

A equação básica da troca é a seguinte:



$Z_A, Z_B =$  carga dos íons envolvidos na troca

$(z), (s) =$  zeólita e solução respectivamente

Como mencionado anteriormente, as zeólitas possuem cavidades capazes de adsorver íons ou moléculas inteiras em sua estrutura cristalina. Cada zeólita apresentará cavidades com um determinado tamanho, que poderão torná-la específica para adsorção de espécies de tamanho igual ou menor do que tais cavidades.

Como uma consequência das propriedades estruturais e peculiares das zeólitas, elas apresentam uma grande faixa de aplicação industrial a saber:

- (i) troca iônica – permuta dos íons  $\text{Na}^+/\text{K}^+ \text{Ca}^{++}$  por outros cátions com base na seletividade
- (ii) adsorção de gases – absorção seletiva de moléculas gasosas específicas
- (iii) adsorção de água – adsorção reversível de água sem qualquer dessorção química ou mudança física na matriz da zeólita BRECK, 1984 apud QUEROL et al (2002) [3]

O teste de capacidade de troca catiônica é realizado para verificar a seletividade das zeólitas formadas em relação a uma solução de um

determinado cátion. Neste trabalho foram utilizadas soluções de  $Mn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  com concentrações de 12 e 1000 ppm, respectivamente.

Na determinação da CTC do  $Mn^{+2}$  utilizou-se 1g de zeólitas e promovida agitação durante 2 horas com 50mL de solução de  $Mn^{+2}$  a 12 ppm ( valor este típico de uma drenagem ácida de mina de carvão como p.ex. é o caso de Candiota RS ). Para a determinação da CTC do  $Cu^{+2}$  foram pesados 4g das zeólitas obtidas na lixiviação e agitados durante 2 horas com 100mL da solução de  $Cu^{+2}$  a 1000ppm. Nos dois casos as misturas obtidas foram filtradas a vácuo e o filtrado submetido a análise do teor de  $Mn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  por absorção atômica.

## 4.0- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

A Caracterização Tecnológica envolveu análise química e DRX, e mostraram que os componentes básicos da cinza são  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  (Tabela 2 e Figura 2 ) fontes de alumínio e sílica para a síntese das zeólitas, através um tratamento hidrotérmico - lixiviação alcalina.

**Tabela 2.** Composição Química e Relação Al/Si das cinzas

COMPONENTES	TRACTEBEL - SC (%)	CANDIOTA - RS (%)
$SiO_2$	56,80	66,60
$Al_2O_3$	24,50	9,30
$Al_2O_3/SiO_2$	0,4	0,14

Como se observa, as duas apresentam uma baixíssima razão  $Al(III) / Si(IV)$ , quando o desejável é que esta seja bem alta para que a zeólita resultante apresente uma alta capacidade de troca catiônica.

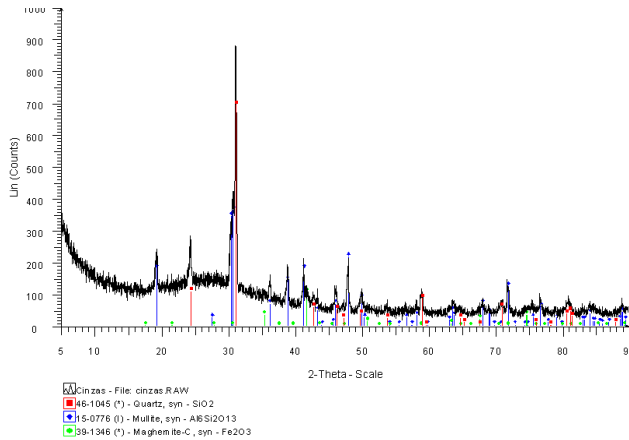


Figura 2 .- Difratoograma das cinzas da Tractebel ( SC)

## 4.2 – ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO

Como se observa na Tabela 3, os testes T01, T03, T07, T10, T11, T12 e T16 foram aqueles em que todo o material inicial foi convertido. QUEROL et al. ( 2002 ) , menciona que a principal limitação dos processos para a síntese das zeólitas a partir das cinzas é que para aumentar a velocidade da reação são exigidas temperaturas relativamente altas ( 125 – 200 °C) para que o Si e Al contidos nas partículas das cinzas sejam solubilizados [3].

Os experimentos que apresentaram as melhores conversões de cinzas em zeólitas foram aqueles realizados a 200°C nos quais a zeólita final foi a hidroxicantrinita -  $Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}.6H_2O$ . Tais amostras não apresentaram mais os principais minerais encontrados nas cinzas, quartzo e mullita, indicando assim a zeolificação dos mesmos.

**Tabela 3 – RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO SOB PRESSÃO**

t (h)	T (°C)	Na(OH) (M)	Produto Obtido
(T9) 2	200	2	<i>Analcima Incompleta</i> <i>NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O</i>
(T10) 2	200	5	<i>Hidroxi – cancrinita Completa*</i> <i>Na<sub>14</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>51</sub>.6H<sub>2</sub>O</i>
(T1) 4	200	2	<i>Analcima Completa*</i> <i>NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O</i>
(T3) 4	200	5	<i>Hidroxi – cancrinita Completa</i> <i>Na<sub>14</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>51</sub>.6H<sub>2</sub>O</i>
(T2) 4	150	2	<i>Analcima Incompleta</i> <i>NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O</i>
(T4) 4	150	5	<i>Hidroxi – cancrinita Incompleta</i> <i>Na<sub>14</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>51</sub>.6H<sub>2</sub>O</i>
(T5) 4	100	5	*N.I. – Aluminossilicato não identificado -
(T6) 4	100	2	<i>Zeólita P</i>
(T7) 8	200	2	<i>Analcima Completa</i> <i>NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O</i>
(T8) 8	150	2	<i>Analcima Completa</i> <i>NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O</i>

#### 4.2- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH NA FORMAÇÃO DAS ZEÓLITAS

As zeólitas sintetizadas foram analisados por DRX e os resultados encontram-se na Tabela 3. O tratamento alcalino ao qual as cinzas são submetidas é baseado na combinação de distintas razões de ativação da razão líquido/sólido com a temperatura, pressão e tempo de reação para que se obtenha diferentes tipos de zeólita.



Pelos resultados obtidos constata-se que basicamente formaram-se dois tipos de zeólitas – *Analcima* -  $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$  e *hidroxi-cancrinita*  $Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51} \cdot 6H_2O$ , sendo que os parâmetros tempo e temperatura 2 e 4 horas e 200 °C respectivamente, foram mantidos constantes, variando a concentração de NaOH de 2 e 5M o que demonstra claramente que a concentração de soda provavelmente foi o fator determinante para a formação da *hidroxi-cancrinita*. Soluções mais concentradas de soda direcionam a formação de produtos de pesos moleculares maiores, com um maior número de átomos de sódio, alumínio e de silício na estrutura da zeólita.

#### **4.3- EFEITO DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DAS ZEÓLITAS**

A partir destes resultados também é possível verificar a relação existente entre a temperatura de reação e a taxa de conversão das cinzas em zeólitas. Com temperaturas inferiores a 200 °C não foi possível promover a digestão de todo quartzo e da mulita. Por outro lado, mesmo em experimentos com tempo de reação prolongado (8 horas), porém, à temperatura de 150 °C, os resultados mostraram uma formação mista das duas zeólitas com grande predominância da analcima.

#### **4.4- CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)**

Após o tratamento com as zeólitas sintetizadas as soluções exauridas foram analisadas em seus teores de  $Mn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  e efetuado o cálculo da capacidade de troca catiônica apresentada pelos produtos formados.

$$CTC = (meqg_1 - meqg_2) / m_p$$

Onde:

$meqg_1$  = número de miliequivalentes - grama de metal na solução mãe

$meqg_2$  = número de miliequivalentes - grama de metal na solução pós-tratamento

$m_p$  = massa de zeólita sintética.

**Tabela 4** – Resultados da CTC para solução de  $\text{Cu}^{+2}$  a 1000 ppm e de  $\text{Mn}^{+2}$  a 12 ppm

TESTE	RESULTADO DA CTC (meq $\text{Mn}^{+2}$ /g produto)	RESULTADO DA CTC (meq $\text{Cu}^{+2}$ /g produto)
T01	0,0214	0,622
T02	0,0214	0,73
T03	0,0214	0,79
T04	0,0214	0,79
T05	0,0212	0,79
T06	0,0214	0,79
T07	0,0212	0,61
T08	0,0214	0,78
T09	0,0209	0,623
T10	0,0211	0,787
CINZAS	0,0207	0,18
CTC MÁXIMA	0,0216	0,79

Verifica-se que comparada à CTC das cinzas “in natura”, a CTC das zeólitas é consideravelmente superior, fornecendo resultados bastante satisfatórios tanto para a adsorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  quanto para  $\text{Mn}^{+2}$ . Em alguns casos, a capacidade de troca catiônica das zeólitas chegou a praticamente 100%. Saliente-se que os resultados da CTC são em caráter exploratório, sendo que na Etapa II do presente estudo o assunto será devidamente aprofundado.

## 5.0- CONCLUSÕES

Zeólitas de grande capacidade de troca catiônica podem ser produzidas a partir do tratamento de cinzas de carvão com solução de NaOH de concentração apropriada, temperatura e tempo de reação capazes de influenciar na otimização da solubilização do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes em sua composição.

As zeólitas formadas apresentaram uma CTC muito maior do que as cinzas in natura o que as tornam mais apropriadas para a aplicação no tratamento de efluentes contaminados com altas concentrações de cátions metálicos.

Estudos posteriores serão realizados com o intuito de otimizar a síntese das zeólitas inclusive alterando a relação Al / Si para formação de zeólitas de qualidade superior, explorar a CTC das zeólitas formadas frente à soluções de baixas concentrações de metais e também seu comportamento frente à efluentes contendo cátions diferentes.

## **6.0- BIBLIOGRAFIA**

1. CIENTEC. V. 1 – **Estudo de Impacto Ambiental/Mina Candiota – Malha VII**. Companhia Riograndense de Mineração/CRM. Junho/98.
2. SCHULTZE, J.P.S. **Recuperação de Áreas Degradadas: Estudo da Mina de Carvão de Candiota, RS** – Seminário I. UNISINOS – 1998. Publicação interna.
3. Querol, X.; Moreno, N.; Umanã, J. C.;Alastuey, A.; C. Hernández, E.; . López-Soler, A.; Plana, F. **Síntesis of zeolites from coal fly ash: an overview**. *Fuel*. International Journal of Coal Geology .2002, 50, 413 – 423.
4. MURURAYAMA, N.; YAMAHMOTO, H.; SHIBATA – **Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction**. *Int. J. Miner. Process* - 2002,64, 1 – 17.
5. LUZ, A. B. (1995). Tecnologia Mineral; **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais** – MCT/CNPq/CETEM, 35 p., vol 68.