



Caracterização de zeólitas potássicas obtidas a partir da cinza de carvão da Mina do Leão (RS)

**Camila Gomes Flores¹, Helena Schneider¹, Lizete Senandes Ferret²,
Nilson Romeu Marcílio¹**

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS (camilaflores31@hotmail.com, helena.schneider@ufrgs.br, nilson@enq.ufrgs.br)

² Fundação de Ciência e Tecnologia, CIENTEC (lizeteferret@gmail.com)

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a síntese e a caracterização de zeólitas obtidas a partir da cinza leve de carvão da Mina do Leão (RS). As zeólitas foram produzidas através do método convencional de tratamento hidrotérmico com solução alcalina de hidróxido de potássio. A caracterização foi feita por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca catiônica (CTC). Os resultados obtidos mostraram que, em todas as condições de síntese testadas, foram formadas zeólitas do tipo merlinoíta e/ou chabazita-K. A máxima conversão zeolítica obtida foi de 75 %.

Palavras-chave: zeólita, cinza volante, cinza de carvão, caracterização.

Área Temática: Resíduos Sólidos

Caracterização de zeólitas potássicas obtidas a partir da cinza de carvão da Mina do Leão (RS)

Abstract

This paper presents a study about the synthesis and characterizations of zeolites obtained using coal fly ash from Mina do Leão (RS). The zeolites synthesis was accomplished through the traditional method of hydrothermal treatment using potassium hydroxide as alkaline solution. The zeolites characterization was held by the techniques of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscope (SEM) and cation exchange capacity (CEC). The results have shown that, in all the synthesis conditions tested, it was possible to recognize the formation of zeolites of the types merlinoite and/or chabazite-K. The maximum zeolite conversion obtained was 75 %.

Key words: zeolite, fly ash, coal ash, characterization.

Theme Area: Solid Waste



1 Introdução

As usinas termelétricas de produção de energia geram, em termos de volume, uma quantidade significativa do resíduo sólido conhecido como cinza. Esta é, na maioria das vezes, produzida pela queima do carvão (KALHREUTH & LEVANDOWSKI, 2009). Este coproduto é formado por partículas não queimadas e por material não-combustível presente no carvão (POZZOBON, 1999).

As principais aplicações das cinzas são: na fabricação e incorporação ao cimento e materiais cerâmicos, estabilizantes de solos, recultivo de paisagem, produção de geopolímeros, material fertilizante, entre outros. Porém, isto ainda ocorre em pequena escala, quando comparado à quantidade gerada de cinza (DERKOWSKI *et al.*, 2006). Busca-se, portanto, cada vez mais formas de aproveitar e agregar valor a esse coproduto.

Nesse contexto, uma aplicação promissora das cinzas é a sua conversão em material zeolítico após o tratamento hidrotérmico com hidróxido de potássio ou sódio (QUEROL *et al.*, 1997a; RAYALU *et al.*, 2006). As zeólitas são minerais constituídos de alumínio e silício hidratados e de metais alcalinos e alcalinos terrosos (geralmente, Na, K, Mg e Ca). Como as cinzas de carvão são compostas em média por 85 % de alumina e sílica, este resíduo é um bom precursor de Si e Al para síntese de zeólitas.

A zeólita possui estrutura microporosa organizada em redes cristalinas tridimensionais (BÖER, 2013), o que lhe confere grande poder de adsorção e de troca iônica (LUZ, 1994). Características essas convenientes para a obtenção de um produto com alto valor agregado. Utilizando as cinzas como matéria-prima, minimizam-se os impactos ao meio ambiente e elimina-se, parcialmente, o volume de cinzas para disposição final (HOLLER & WIRSCHING, 1985).

A síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral é influenciada diretamente pelos seguintes parâmetros: tipo e composição das cinzas, tipo e concentração do meio alcalino, pressão, temperatura, tempo de reação, relação volume da solução alcalina/massa das cinzas, uso de promotores (sementes, direcionadores) (SIDDIQUE, 2004). Torna-se, então, importante a caracterização das zeólitas a fim de compreender a interferência dos fatores citados. Assim, a identificação de propriedades, como composição química, cristalinidade, capacidade de troca iônica e morfologia, pode ser feita a partir de técnicas analíticas, como FRX, DRX, CTC e MEV. Por isso, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de zeólitas potássicas a partir da cinza do carvão da Mina do Leão/RS seguido pela caracterização destas.

2 Metodologia

2.1 Síntese de Zeólitas

Para a síntese de zeólitas, foram utilizadas amostras de cinzas leves de carvão da Mina do Leão, obtidas em combustor piloto de leito fluidizado. As cinzas do carvão foram obtidas em um único lote e acondicionadas em sacos plásticos, sem pré-tratamento. Para a conversão destas em zeólitas, adotou-se a metodologia convencional através do tratamento hidrotérmico.

Seguindo este procedimento, primeiramente, foi feita a solução alcalina (3, 4 e 5 M), misturando-se o hidróxido de potássio (Dinâmica, 85 %) com a água destilada. Em seguida, foi adicionada a cinza. Esta mistura foi inserida dentro de reatores cilíndricos com carcaça de aço-carbono e recipiente interno de teflon.

Preparada a mistura reacional, os reatores foram colocados em estufa (modelo A4SED da marca DeLeo), de modo a alcançar a temperatura de síntese. Foram testadas as temperaturas de 100, 125 e 150 °C para períodos de 24, 72 e 48 h em estufa. Após este tempo, o que restou no reator foi filtrado e o sólido obtido (i.e. mistura zeolítica), lavado com água destilada e seco em estufa a 100 °C por 24 h.

As condições experimentais utilizadas para a síntese das zeólitas deste estudo são



apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais para a síntese de zeólitas

Ensaio	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t (h)
1	3	100	24
2	3	150	24
3	3	100	72
4	3	150	72
5	5	100	24
6	5	150	24
7	5	100	72
8	5	150	72
9	4	125	48
10	4	125	48

2.2 Caracterização de Zeólitas

A composição química das cinzas e das zeólitas foram determinadas por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), segundo o método registrado ASTM D4326-04 2003. A operação foi feita sob pastilha fundida e utilizando padrões de cinzas volantes de carvão SRM 2689, 2690 e 2691 NIST 1994 para padronização do equipamento WD-FRX modelo RIX 3100, marca Rigaku Dengui.

Através do método de Difração de Raios-X (DRX), foram detectadas as fases cristalinas presentes nos materiais. As análises foram feitas no equipamento de DRX da marca Rigaku Dengui, modelo D-Max 2000 com radiação Cu K α gerada a 30 kV e 15 mA. Para auxiliar na detecção das fases cristalinas, foi utilizado o programa de computador Jade Plus 9 e banco de dados de padrões de difração JCPDS 2010.

A capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas de cinza de carvão foi determinada a partir do método da simples troca. Para isso, foram colocadas 0,5 g de zeólitas em contato com 50 mL de solução 0,1 M de acetato de amônio (marca Dinâmica 97%) por 24 h sob agitação (agitador marca Marconi e modelo MA160). Em seguida, as misturas foram filtradas e a concentração de íon NH $_4^+$ destas e, também, da solução inicial de acetato de amônio foram determinadas em cromatógrafo iônico da marca Metrohm modelo 820-IC.

Para a comparação das zeólitas obtidas, foi calculada a capacidade de troca catiônica (CTC) por unidade de massa de cinza processada, conforme a Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V_{sol}}{m_{zeólita}} \quad (1)$$

Onde o C_0 é a concentração inicial (mg.L⁻¹), C_f é a concentração final (mg.L⁻¹), v é o volume da solução (L) e $m_{zeólita}$ é a massa de zeólita (g).

Através da capacidade de troca catiônica pode-se obter o teor de material zeolítico através da Equação 2.

$$\text{Teor de zeólita (\%)} = \frac{CTC_{experimental}}{CTC_{teórico}} \quad (2)$$

Onde o $CTC_{teórico}$ é um valor encontrado através da fórmula química da zeólita encontrada nos estudos.

Pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento da marca Zeiss e modelo EVO50 foi possível observar a morfologia do produto sintetizado. As



amostras foram colocadas em suportes de alumínio, com fita adesiva de carbono, sendo feita a metalização com uma película de ouro. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 15 kV.

3 Resultados e Discussão

O resultado da análise de fluorescência de raios-X da cinza volante utilizada neste trabalho está apresentado na Tabela 2.

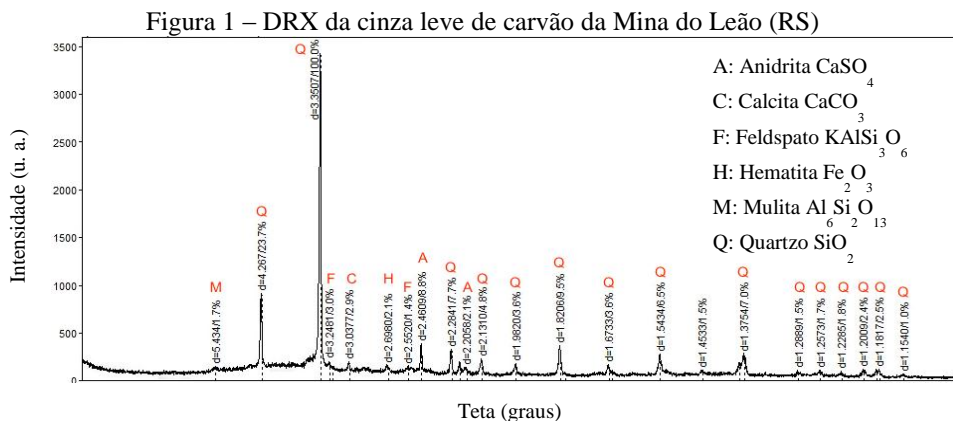
Tabela 2 – Análise por fluorescência de raios-X da cinza

Composição química	Concentração (%)
SiO ₂	59,50
Al ₂ O ₃	24,20
CaO	1,69
Fe ₂ O ₃	3,27
K ₂ O	1,45
MgO	0,62
P ₂ O ₅	0,06
Na ₂ O	0,08
TiO ₂	0,82
SO ₃	0,36
PF	8,00
Total	100,05

Como pode se observar, aproximadamente 90 % do material é composto por óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃). Este resultado é esperado, pois ambos são os principais óxidos que compõem as cinzas de carvão mineral (QUEROL *et al.*, 1995). A razão molar SiO₂/Al₂O₃ é próxima de 2,45 o que enquadra esta cinza na classe F, segundo a ASTM C618-08. Este tipo de cinza possui características pozolânicas. As elevadas concentrações desses dois óxidos possibilitam a síntese de zeólitas a partir desta cinza de carvão.

Pela a análise química da cinza, é importante identificar algumas impurezas como Fe₂O₃ e CaO. Estes componentes agem de forma negativa, diminuindo o potencial de matéria-prima da cinzas para a síntese de zeólitas. Na presença do óxido de ferro, ocorre a diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional. Os óxidos de cálcio, assim como o de ferro, diminuem a conversão zeolítica; seu efeito, porém, é maior em zeólitas do tipo A. Por fim, o teor da perda ao fogo (PF) para a cinza volante apresenta um valor de 8 %, o que indica a presença de matéria orgânica.

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) da cinza do carvão utilizada no presente estudo.





Conforme se observa na Figura 1, o quartzo (SiO_2) é a principal fase mineralógica da cinza obtida no reator de leito fluidizado. Em sequência, identifica-se a presença de hematita (Fe_2O_3), anidrita (CaSO_4), feldspato alcalino (KAlSi_3O_8), mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e calcita (CaCO_3), sendo essas fases as mais encontradas em cinzas. O aparecimento do composto mineral anidrita é o resultado da presença de Ca e S no carvão e a consequente reação de dessulfuração interna quando ocorre a queima deste carvão, de acordo com as reações (1) e (2) a seguir.



A presença de aluminosilicatos, como o quartzo e a mulita, podem favorecer a formação de zeólitas por tratamento hidrotérmico em temperaturas acima de 100 °C. A degradação de ambos depende fortemente da temperatura utilizada no processo de síntese.

Na Tabela 3, são apresentadas as fases cristalinas identificadas, por meio do DRX, nas diferentes amostras obtidas nos ensaios realizados. Ressalta-se que, em todas as amostras, foi identificada a presença das fases cristalinas merlinoíta ($\text{K}_x[\text{Si}_x\text{Al}_x\text{O}_{64}]\cdot 23\text{H}_2\text{O}$) e de chabazita-K ($\text{K}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), as quais caracterizam a formação de zeólita.

Tabela 3 – Fases cristalinas identificadas em cada condição experimental

Ensaio	T (°C)	t (h)	C_{KOH} (mol/L)	Fases
1	100	24	3	Quartzo, Merlinoíta e Chabazita-K
2	150	24	3	Merlinoíta
3	100	72	3	Quartzo, Merlinoíta e Chabazita-K
4	150	72	3	Merlinoíta
5	100	24	5	Quartzo, Merlinoíta e Chabazita-K
6	150	24	5	Merlinoíta
7	100	72	5	Quartzo, Merlinoíta e Chabazita-K
8	150	72	5	Merlinoíta
9	125	48	4	Quartzo e Merlinoíta

Analisando os ensaios 1 e 5, onde a temperatura de síntese foi mantida em 100 °C e o tempo de reação em 24 h, variando a concentração molar entre 3 e 5 M, pode-se notar que o aumento da concentração de KOH não fez diferença para a formação de zeólitas, pois foi formado os mesmos tipos a merlinoíta e chabazita-K. Além disso, a maior concentração de KOH propicia maior dissolução do Si e do Al da cinza, o que aumenta a disponibilidade destes íons em suspensão e acelera a formação de zeólitas (LIA *et al.*, 2014).

Nos ensaios experimentais (1, 3, 5, 7 e 9), realizados na temperatura de reação de 100 °C, foram obtidos dois tipos de zeólitas, a merlinoíta e a chabazita-K. É possível observar também que a fase cristalina quartzo não foi dissolvida. Já, na temperatura de reação de 150 °C, foi identificado apenas um tipo de zeólita, a merlinoíta. Além disso, o quartzo foi completamente degradado, podendo-se, assim, obter uma maior conversão zeolítica. Com esses resultados, é possível notar que a variável temperatura influencia diretamente no processo de formação de zeólitas, como foi mostrado por Ferret (2004) e Cardoso (2012).

O tempo de reação também não apresentou grande influência nas formas zeolíticas formadas, pois, mantendo constante a molaridade do KOH e a temperatura e variando o tempo entre 24 e 72 h é possível perceber que as mesmas zeólitas foram formadas, exemplo disso são os ensaios 1 e 3. Com o decorrer do tempo de reação, a conversão de cinzas em zeólitas, primeiramente, aumenta até atingir o equilíbrio; depois disso, ocorre a dissolução e a



recristalização da(s) mesma(s) zeólita(s). Até atingir o equilíbrio, as zeólitas formadas podem mudar; quando atingem a forma mais estável, porém, elas permanecem fixas.

Para as nove condições de síntese estudadas neste trabalho, foi observada a formação de zeólitas dos tipos chabazita-K e merlinoíta. As zeólitas encontradas, através da técnica de difração de raios-X, foram confirmadas através das micrografias de MEV, conforme mostra a Figura 2. Nestas, a merlinoíta aparece em sua forma habitual como um feixe radial de barras de seção transversal quadrada, às vezes fechados em esferas. A chabazita K aparece em sua forma habitual reticular com bordas imperfeitas, chamadas de amanditas. Estas estruturas são caracterizadas por planos de cristalização bem definidos já reportados na literatura (HOLLER & WIRSGING, 1985; QUEROL *et al.*, 1997b; UMAÑA, 2002; FERRET, 2004). Algumas formações apresentadas nas imagens não puderam ser identificadas por DRX, já que não possuíam padrões de DRX registrados no ICDD e constantes no JCPDS de 2010.

Na Tabela 4, são apresentados os valores encontrados para o CTC e a conversão em material zeolítico para os nove ensaios realizados. Além das zeólitas sintetizadas a partir da cinza da Mina do Leão (RS), também foi determinado o CTC para uma zeólita NaP1 comercial a nível de validação do método utilizado e coerência dos resultados. O valor de CTC obtido para a amostra comercial está de acordo com os dados presentes na literatura que é de $4,7 \text{ mg.g}^{-1}$ (RAYALU *et al.*, 2006). Isso mostra que a metodologia utilizada para determinar a capacidade de troca catiônica de zeólita comercial é válida para outros tipos de zeólitas.

Conforme pode ser visto na Tabela 4, os resultados do CTC variaram de 1,23 a $2,81 \text{ mg.g}^{-1}$, todos abaixo do valor teórico que é $3,75 \text{ mg.g}^{-1}$. Esses valores de CTC correspondem também aos teores de material zeolítico encontrados em cada uma das amostras. Em todos os ensaios foi confirmada a presença da zeólita merlinoíta (DRX e MEV), o teor de material zeolítico foi calculado considerando que essa zeólita contém uma única fase cristalina. A amostra 5 (100°C , 24 h, 5 M) é a que apresentou melhor capacidade de troca catiônica e a maior conversão em material zeolítico, aproximadamente, 75 %. A conversão de cinza de carvão em zeólitas não poderá ser 100 %, visto que as cinzas são constituídas não somente de silício e alumínio, mas também de materiais incombustos (óxido de ferro, óxido de cálcio, óxido de enxofre dentre outros), que não participam da reação bem como o que ficou na solução remanescente do tratamento hidrotérmico, especialmente o Si.

Figura 2 – Micrografias dos ensaios realizados

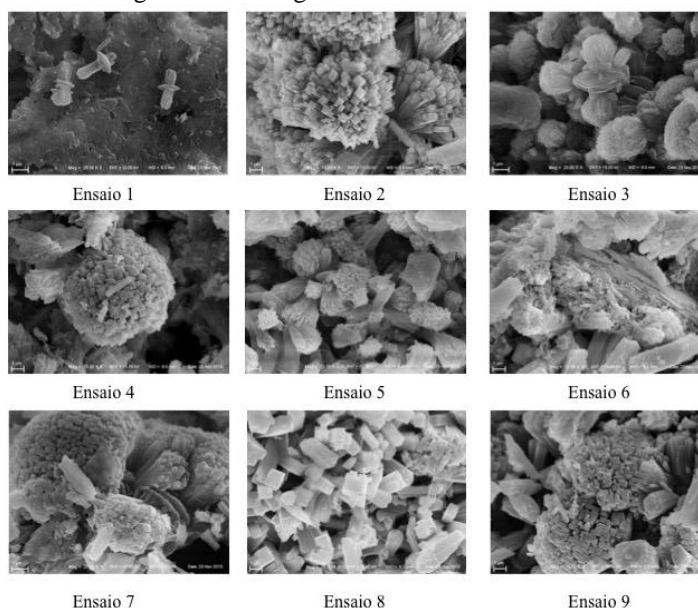




Tabela 4 – Capacidade de troca catiônica e conversão zeolítica para as condições experimentais estudadas

Amostras	CTC (mg.g ⁻¹)	Teor de Material Zeolítico (%)
1	2,23	59,55
2	2,25	60,14
3	1,61	43,11
4	1,23	32,88
5	2,81	74,96
6	2,62	70,07
7	2,45	65,48
8	2,54	67,85
9	2,57	68,59
NaP1	4,72	100,00

4 Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que as cinzas obtidas do combustor piloto em leito fluidizado da Mina do Leão (RS) podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas, pelo tratamento hidrotérmico em meio alcalino. Através da técnica de FRX foi possível verificar que 90 % dos componentes da cinza são o SiO₂ e Al₂O₃. As técnicas de DRX e MEV confirmaram a presença de zeólitas, merlinoíta e chabazita-K, nas condições de síntese estudadas. Verificou-se também que na temperatura de síntese de 150 °C apenas uma fase cristalina foi identificada, a merlinoíta.

As maiores conversão zeolítica e capacidade de troca catiônica obtidas foram na condição experimental 5, temperatura de 100 °C, tempo de 24 h e solução 5 M, de 75 % e 2,81 mg.g⁻¹, respectivamente. Os valores encontrados para CTC demonstram que as zeólitas potássicas podem ser utilizadas como adsorventes e aplicadas em solos.

5 Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM C618 – 08*. 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash by X-ray Fluorescence. ASTM D4326 – 04*. 2003.
- AZZOLINI, M. **Restauração Ecológica de Áreas Impactadas por Cinzas de Carvão Mineral: Contribuição da Mamona (*Ricinus Communis* L.) e Respostas da Espécie a Metais Pesados**. Tese de Doutorado em Botânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. “A Review of the Multi-component Utilization of Coal Fly Ash”. *Fuel*, v. 97, 2012, pg. 1-23.
- BÖER, S. C. **Adsorção de Nitrogênio Amoniacal de Efluentes Industriais, a partir da Síntese da Zeólita Na-P1 de Cinzas Pesadas de Carvão**. Dissertação de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais, Centro Universitário La Salle, Canoas, 2013.
- DERKOWSKI, A.; FRANUS, W.; BERAN, E.; CZÍMEROVÁ, A. “Properties and Potential Applications of Zeolitic Materials Produced from Fly Ash Using Simple Method of Synthesis”. *Powder Technology*, v. 166, 2006, pg.47-54.



- FERRET, L. S. **Zeólitas de Cinzas de Carvão: Síntese de Uso**. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- HOLLER, H.; WIRSGING, G. U. “Zeolite Formation from Fly Ash”. **Fortschr Miner**, v. 63, n.1, 1985, p. 21-43.
- LIA, J.; ZHUANG, X.; FONT, O.; MORENO, N.; VALLEJO, V. R.; QUEROL, X.; TOBIAS A. “*Synthesis of Merlinoite from Chinese Coal Fly Ashes and its Potential Utilization as Slow Release K-Fertilizer*”. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, 2014, pg. 242–252.
- KALHREUTH, W.; LEVANDOWSKI, J. “*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, 2009, pg. 269–281.
- LUZ, A. B. D. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. **Série Tecnologia Mineral (CETEM)**, v. 68, 1994, pg. 1-36.
- MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. “*Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash by Alkali Hydrothermal Reaction*”. **Int. J Miner**, v.64, 2002, pg. 1-17.
- POZZOBON, C. E. **Aplicações Tecnológicas para a Cinza do Carvão Mineral Produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda**. Dissertação Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; FERNANDEZTURIEL, J. L.; LOPEZSOLER, A. “*Synthesis of Zeolites by Alkaline Activation of Ferro-Aluminous Fly-Ash*”. **Fuel**, v. 74, n. 8, Agosto 1995, pg. 1226-1231.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA F.; ANDRÉS, J. M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. “*A Fast Method For Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis*”. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, n. 9, pg. 2527, 1997.
- QUEROL, X.; PLANA F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. “*Synthesis of Na-zeolites from Fly Ash*”. **Fuel**, v. 76, n. 8, 1997, pg. 793.
- RAYALU, S. S.; BANSIWAL, A. K.; MESHARAM, S. U.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. “*Fly Ash Based Zeolite Analogues: Versatile Materials for Energy and Environment Conservation*”. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 10, n. 2, 2006, pg. 74-88.
- SERSALE, R. Structure and Characterisation of Pozzolanas and of Fly Ashes. **In: International Congress on the Chemistry of Cement**, 7th, 1980, Paris, Anais ... v. 1, p. IV-1/3-18.
- SIDDIQUE, R. “*Performance Characteristics of High-Volume Class F Fly Ash Concrete*”. **Cement and Concrete Research**, v. 34, 2004, pg. 487–493.
- SUCHECKI, T. T.; WALEK, T.; BANASIK, M. “*Fly Ash Zeolites as Sulfur Dioxide Adsorbents*”. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 13, n. 6, 2004, pg. 723-727.
- UMAÑA-PEÑA, J. C. **Síntesis de Zeólitas a Partir de Cenizas Volantes de Centrales Termoeléctricas de Carbón**. Tese de Doutorado, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2002.
- WDOWIN, M.; FRANUS, M.; PANEK, R.; BADURA, L.; FRANUS, W. “*The Conversion Technology of Fly Ash into Zeolites*”. **Clean Tech Environ Policy**, v.16, 2014, pg 1217-1223.