



## **Síntese de zeólitas do tipo 4A, a partir de cinzas de carvão, visando sua aplicação como coadjuvante na formulação de detergentes.**

**Cardoso, A. M.** <sup>(1-2)</sup>, **Thomaz, E.** <sup>(2)</sup>, **Horn, M.** <sup>(2)</sup>, **Pires, M. R.** <sup>(1-2)</sup>, **Lizete, F.** <sup>(3)</sup>.

<sup>1</sup> Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA)/  
Faculdade de Engenharia/ PUCRS (ariela.cardoso@puccrs.br)

<sup>2</sup> Laboratório de Química Analítica Ambiental/ Faculdade de Química/ PUCRS

<sup>3</sup> Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC)

### **Resumo**

Sabe-se que o carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis, sendo em longo prazo a mais importante reserva energética mundial. No Brasil, somente as usinas termelétricas dos Estados do sul, são responsáveis pela geração de aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas por ano (provenientes da combustão do carvão) deste total se sabe que apenas uma pequena parcela é aproveitada para a fabricação de cimento Portland. A disposição das cinzas em aterros oferece perigos potenciais aos mananciais hídricos, pois contaminam as águas superficiais e subterrâneas e o solo, pela lixiviação das substâncias tóxicas presentes em suas partículas. O desenvolvimento de novas tecnologias para reaproveitar este resíduo é necessário, e uma alternativa que vem se mostrando bastante eficaz para o reaproveitamento deste material é a sua utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas. Neste trabalho foi estudado o processo hidrotérmico em meio alcalino para a síntese de zeólitas do tipo 4A, utilizando cinzas volantes geradas a partir da combustão do carvão unidade (B) da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), localizada no município de Candiota (RS). Foi também investigado a melhor fonte de alumínio para o ajuste da relação molar que favorece a formação da zeólita de interesse. Os produtos zeolíticos apresentaram valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de  $4,8 \pm 0,4$  e  $4,2 \pm 0,4$  meq.g-1. Estes valores de CTC encontrados para esta zeólita indicam que este material pode ser uma alternativa eficaz para a aplicação na formulação de detergentes.

Palavras-chave: Cinzas volantes, Processo hidrotérmico, Zeólitas, Detergente.

Área Temática: Resíduos Sólidos

### **Abstract**

*It is known that coal is the most abundant fossil fuel, being the most important long-term world energy reserves. In Brazil, only power plants in the southern states, are responsible for generating approximately 3 million tons of ash per year (from coal combustion) of this total it is known that only a small portion is utilized for the manufacture of Portland cement. The disposal of ash in landfills offers potential hazards to water sources, because contaminate surface and groundwater and soil by leaching of toxic substances present in particles. The development of new technologies to recycle this waste is necessary, and an alternative that has proven quite effective for the reuse of this material is its use as raw material for the synthesis of zeolites. In this work we studied in alkaline hydrothermal process for the synthesis of type 4A zeolites using fly ash generated from coal combustion unit (B) Thermal Power Plant of President Medici (UTPM), located in Candiota (RS). It also investigated the best source of aluminum for adjusting the molar ratio that favors the formation of the zeolite of interest. The products presented values of zeolitic cation exchange capacity (CEC) of  $4.8 \pm 0.4$  and  $4.2 \pm 0.4$  meq.g-1. These CEC values found for this zeolite indicate that this material can be an effective alternative for application in detergent formulation.*

*Key words: Fly ash, hydrothermal Process, Zeolites, Detergent.*

*Theme Area: Solid Waste.*



## 1 Introdução

O carvão é uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de anos, como ocorre com todos os combustíveis fósseis. Existem dois tipos básicos de carvão na natureza: vegetal e mineral. O vegetal é obtido a partir da carbonização da lenha. O mineral é formado pela decomposição da matéria orgânica (como restos de árvores e plantas) durante milhões de anos. (ANEEL, 2005). Sabe-se que o carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis, com reservas provadas da ordem de 826 bilhões de toneladas de acordo com BP Statistical Review of World Energy (2009), ocupando entre os recursos energéticos não renováveis a primeira colocação em perspectiva de vida útil.

A combustão do carvão, geralmente para a produção de energia elétrica, se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C, onde as cinzas leves e pesadas são geradas (SILVA. *et. al.* 1999). No Brasil, somente as sete usinas termelétricas dos Estados do sul do país 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 (CARVALHO, FUNGARO e IZIDORO, 2010, apud LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009) deste total se sabe que apenas uma pequena parcela de cinzas é aproveitada no país, na produção de clínquer utilizado para a fabricação de cimento Portland (indústria da construção civil), e o restante é disposto em bacias de cinzas, aterros ou utilizado para tapar poços de minas esgotados (KALKREUTH. *et. al.* 2006).

A disposição das cinzas em aterros oferece perigos potenciais aos mananciais hídricos, pois contaminam as águas superficiais, as águas subterrâneas e o solo, pela lixiviação das substâncias tóxicas presentes em suas partículas (FUNGARO e BRUNO, 2009).

Análise mineralógica das cinzas volantes mostram que de 70 a 90% das partículas são esferas vítreas, o restante constituído de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e uma pequena porção de carbono não queimado (1 a 2%). Em adição a estes minerais, podem ainda conter gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) (UMANÃ, 2002).

Devido a esta composição química as cinzas podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas. As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos hidratados, largamente utilizados a nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais, tais como: sorventes para remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas, desidratantes, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis, e agente suavizante de adubo e de detergentes, entre outras. (DAMASCENO e LUZ, 1995).

A formação de zeólitas, a partir de cinzas, se dá através do processo denominado hidrotérmico, que se divide em duas etapas, uma primeira onde ocorre a formação do hidrogel e para isso utiliza-se aluminossilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão, etc.) como fonte de Si e Al, e na segunda etapa onde ocorre a cristalização do hidrogel e formação da zeólita através de condições controladas de temperatura e pressão (PAPROCKI, 2009).

Pesquisas tem demonstrado cada vez mais à aplicação de zeólitas sintéticas como construtores alternativos de detergentes para substituir o uso de STTP (tripolifosfato de sódio). O STTP é muito utilizado nos detergentes para roupas, por ser uma das principais fontes de fosfatos. Fosfatos são adicionados aos detergentes em pó, com o objetivo de complexar os íons metálicos responsáveis pela dureza das águas e tornar o meio alcalino, melhorando a ação de limpeza (OSORIO e OLIVEIRA, 2001).

Dentre as zeólitas existentes, a 4A tem apresentado resultados satisfatórios, quando comparada a outras zeólitas, para utilização como coadjuvante na formulação de detergentes,



por apresentar uma boa capacidade sequestrante para os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ . Atualmente mais de 1.000.000 de toneladas de zeólitas são usadas por ano em detergentes e produtos de limpeza em todo o mundo (HUI e CHAO, 2006).

Muitos são os fatores que influenciam a síntese a partir de cinzas volantes, entre eles: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinza; entre outros. Porém um fator determinante no direcionamento da zeólita a ser formada é a relação Si/Al, para a cristalização da zeólita 4A é necessário que esta relação seja igual a 1, visto que as cinzas de Candiota/RS unidade (B) apresentam mais Si que Al se faz indispensável a adição de uma fonte de Al durante a síntese (FERRET, 2004).

Dentro deste contexto o presente trabalho tem como objetivo investigar a melhor condições de síntese da zeólita 4A, a partir de cinzas leves de carvão, bem como analisar as diferentes fonte de alumínio para o ajuste da relação Si/Al no processo de síntese. Visando a substituição do tripolifosfato na formulação de detergentes.

## 2 Metodologia

### 2.1 Síntese da Zeólita 4A

O processo de síntese se dá em duas etapas, a primeira etapa consiste basicamente de um tratamento para extração de Si e Al de uma fonte (cinza), e a segunda etapa consiste em adicionar uma fonte de Al em solução alcalina e realizar o processo hidrotérmico.

Para a primeira etapa foram utilizadas 30g de cinzas e 300 ml da NaOH (Merck 99,5%) com concentração de 2M, a mistura foi mantida em banho maria a 100°C por 2 horas com agitação constante. Após foi realizada a filtração com bomba de vácuo o sólido foi desprezado e o líquido reservado para a etapa posterior. A segunda etapa consiste no ajuste da relação Si/Al e para isso foi testada duas fontes de alumínio, sendo elas alumínio metálico e aluminato de sódio (Merck, 99,0%), foram preparadas soluções onde a disponibilidade de alumínio eram iguais, independente do tipo de alumínio utilizado, e esta solução de 100 ml foi misturada com os 300 ml da extração em um reator de vidro tipo Schott com capacidade de 500 ml que imediatamente foi fechado e colocado em estufa por onde permaneceu os primeiros 90 minutos à 90° C e os últimos 150 minutos à 95° C.

Ao término do período de síntese os cristais formados foram filtrados em membrana de fibra de vidro (Millipore), lavados com água deionizada (Milli-Q Plus, Millipore,  $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) até atingir pH 10 e secos por 2h a 105° C.

Foram realizados 4 testes de zeolitização, sendo os testes (1 e 2) com alumínio metálico e os testes (3 e 4) com aluminato de sódio, para o ajuste da relação molar na segunda etapa de síntese, seguindo metodologia adaptada (HUI e CHAO, 2006; WANG. *et. al.* 2008).

### 2.2 Caracterização das Zeólitas

O estudo morfológico das zeólitas foi feito por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XL 30 com um sistema EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) para análises elementares qualitativas, utilizando o software EDAX.

As fases cristalinas foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD) usando um difratômetro de Raios-X Rigaku Dengi modelo D-Max 2000 com radiação Cu Ka, gerada a 30kV e 15mA. As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para compostos inorgânicos e com o auxílio do programa de computador Jade Plus 5 (MDI, 2000).

Análises por CTC foram utilizadas para determinar os teores semiquantitativos das zeólitas sintetizadas. Isto foi feito pela comparação direta dos valores da CTC das zeólitas



sintéticas com o valor da CTC da zeólita 4A comercial pura (IQE). As medidas de capacidade de troca catiônica do material zeolítico foram feitas utilizando o íon amônio ( $\text{Ca}^{+2}$ ). Uma solução de  $\text{CaCl}_2$  (Merck 99.8%) com concentração 0,1 M foi utilizada para este teste. A concentração inicial e final do íon  $\text{Ca}^{+2}$ , após o contato com as zeólitas sintetizadas, foi determinada por cromatografia iônica.

### 3 Resultados

#### 3.1 Caracterização das Zeólitas

Para os 4 testes realizados neste estudo a formação da zeólita 4A foi confirmada pelas imagens de MEV, não havendo a formação de outro tipo de zeólita, indicando que o processo de síntese foi bastante eficaz e seletivo, a morfologia da 4A, como mostrado nas figuras abaixo, se caracteriza por cubos bem facetados com superfície bastante regular como já reportado por outros autores (HUI e CHAO, 2006; WANG. *et. al.* 2008).

É possível observar que a morfologia das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão neste trabalho são muito semelhantes com a zeólita 4A comercial (IQE) ultra pura, utilizada como referência neste estudo.

Outro aspecto morfológico que pode-se facilmente visualizar através das imagens de MEV, quando se compara os testes (1 e 2) com os testes (1 e 4) é o tamanho das partículas formadas. Quando a cristalização da zeólita 4A se dá com o uso de alumínio metálico a dimensão das partículas formadas são menores e mais semelhantes aos tamanhos das partículas da zeólita 4A comercial (IQE), o que pode ser um indicativo de uma qualidade semelhante do produto zeolítico sintetizado com a zeólita padrão comercial ultra pura.

Figura 1 – 4A sintética teste 1  
(alumínio metálico)

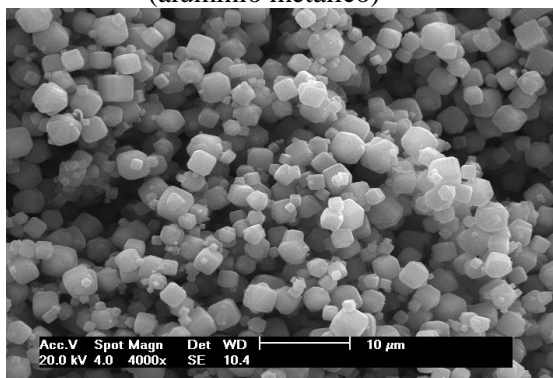


Figura 2 – 4A sintética teste 2  
(alumínio metálico)

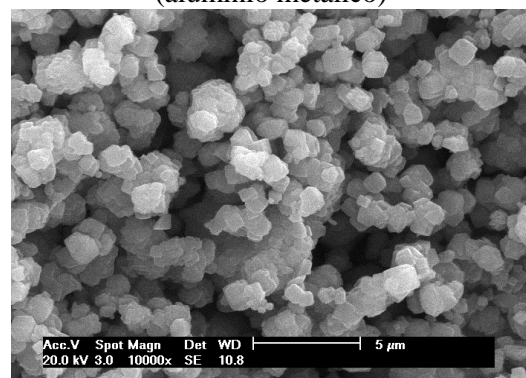


Figura 3 – 4A sintética teste 3  
(aluminato de sódio)

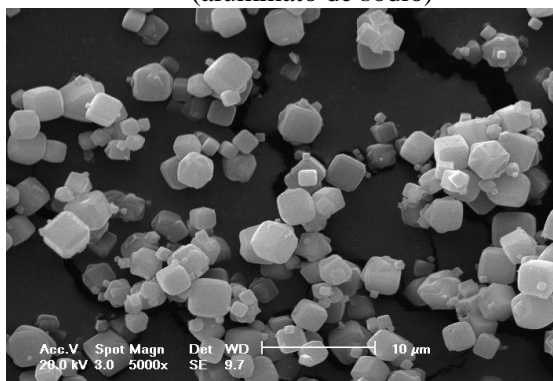


Figura 4 – 4A sintética teste 4  
(aluminato de sódio)

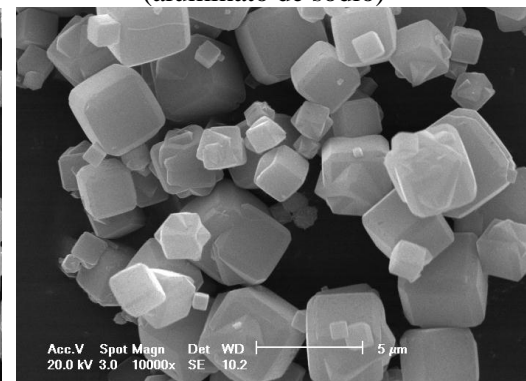
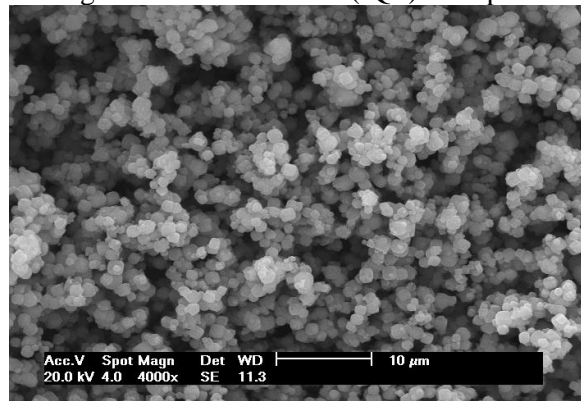




Figura 5 – 4A comercial (IQE) ultra pura.



A confirmação da estrutura 4A nos testes, realizados neste estudo, foi feita por XRD conforme as figuras 7 e 8, onde são mostrados os difratogramas das zeólitas sintetizadas. Em ambos é notado picos característicos desta zeólita que se equivalem aos picos do XRD da zeólita 4A comercial (IQE) conforme figura 6. Verifica-se também que a única fase cristalina revelada foi a zeólita 4A, resultados que indicam uma síntese bastante seletiva e eficaz.

Figura 6 – 4A (IQE). A = zeólita 4A

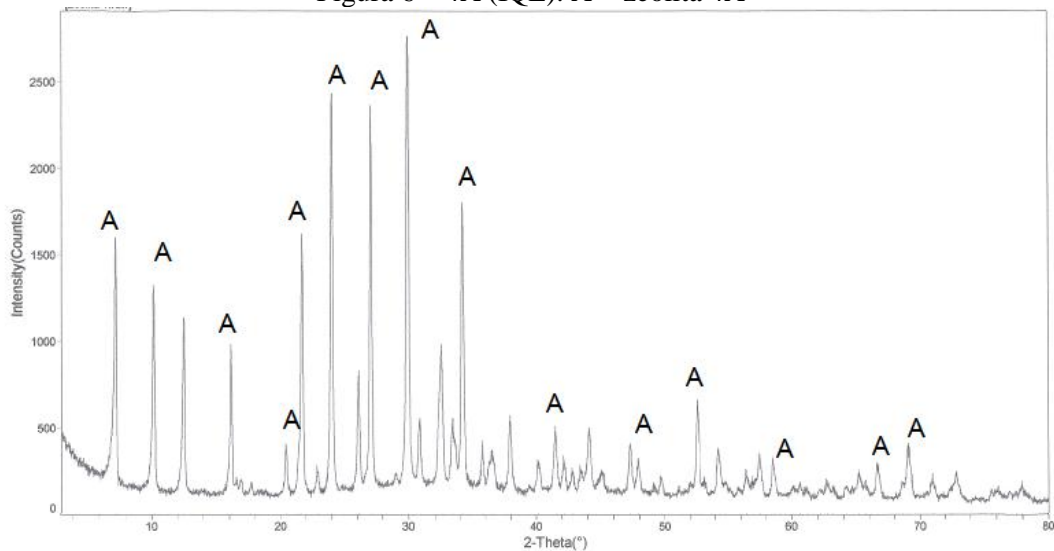


Figura 7 – 4ª sintética teste 1 (alumínio metálico). A = zeólita 4A

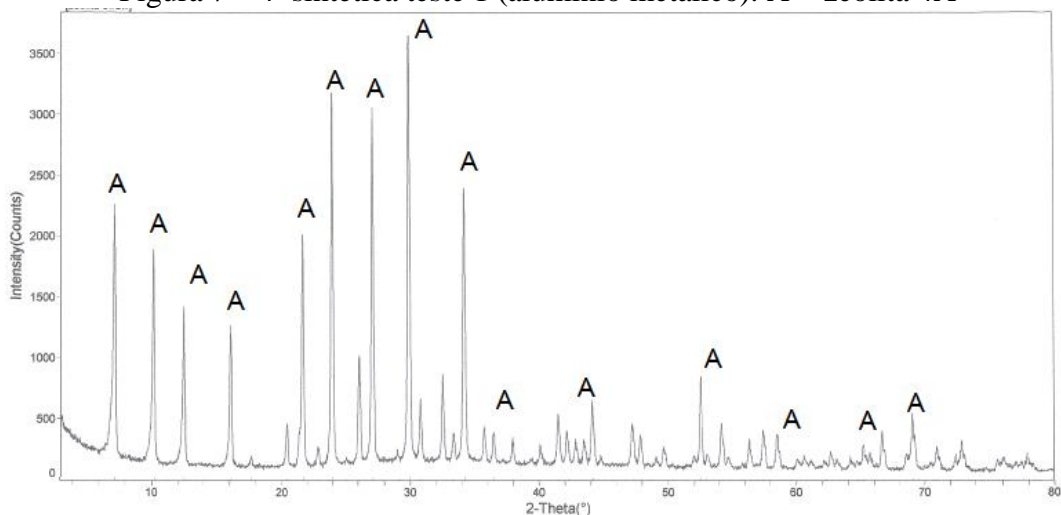
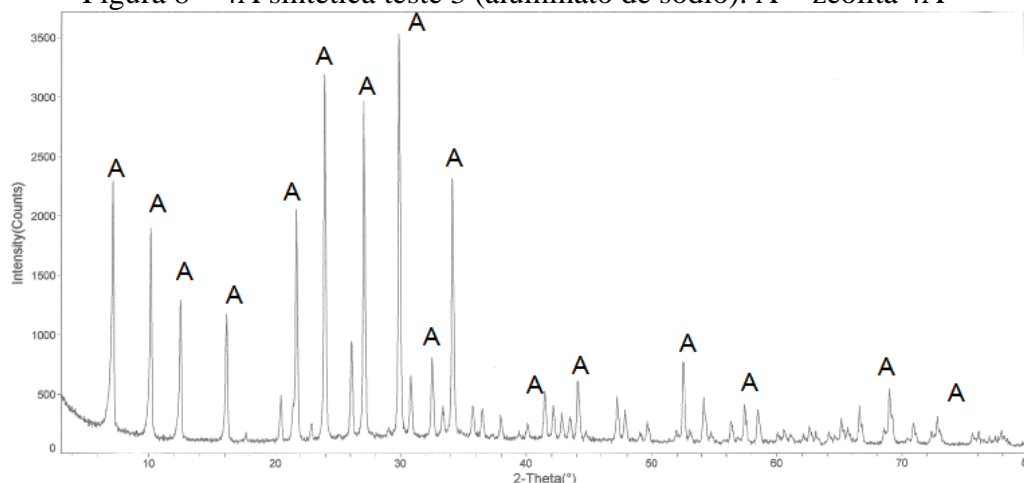




Figura 8 – 4A sintética teste 3 (aluminato de sódio). A = zeólita 4A



A Tabela. 1 mostra os valores de CTC para os quatro produtos zeolíticos sintetizados. Além das zeólitas sintetizada a partir das cinzas UB, foi também determinado a CTC da zeólita padrão comercial 4A ultra pura (IQE). A CTC pode ser utilizada para estimar dados semiquantitativos da cristalinidade da zeólita no material zeolítico sintético. Segundo Querol e colaboradores (2002) isto é feito a partir da comparação direta dos valores de CTC de um padrão zeolítico puro (~100 %) com os valores de CTC do material zeolítico sintético. Estes valores são também apresentados na tabela abaixo.

Tabela 1 – CTC e cristalinidade da zeólita 4A comercial pura e das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas volantes da unidade (B) da UTPM

Teste	Fonte Al	CTC Ca <sup>+2</sup> (meq.g <sup>-1</sup> )		Crz <sup>d</sup> (%)
		Media	D.P	
4A (IQE)	Padrão comercial	5,1	0,4	100
1	Alumínio metálico	4,8	0	94,1
2	Alumínio metálico	4,8	0,4	94,1
3	Aluminato de Sódio	4,1	0,4	80,4
4	Aluminato de Sódio	4,2	0,1	82,4

Crz<sup>d</sup> = Cristalinidade

O resultado obtido para CTC da 4A (IQE) nas condições propostas neste trabalho foi de 5,1 meq.g<sup>-1</sup> (100 % pura). Valor que está bem próximo do valor de capacidade de troca teórica para esta zeólita 5,48 meq.g<sup>-1</sup>, valor este que pode ser facilmente obtido pela razão entre o número de cátions de compensação e a soma do peso atômico dos elementos constituintes da fórmula química (INGLEZASKI, 2005) . As zeólitas 4A sintetizadas neste teste inicial, apresentaram um valor de CTC de 4,8 meq.g<sup>-1</sup>, quando a fonte de alumínio é o metálico e 4,2 meq.g<sup>-1</sup> quando a fonte para síntese é o aluminato de sódio referentes a cristalinidade de 94,1 e 82,4%.



#### 4 Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que as cinzas da Unidade - B da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas do tipo 4A, utilizando o processo inicial de extração e ajuste da razão molar Si/Al para 1, seguido de uma cristalização através de parâmetros como tempo e temperatura controlada.

Através das análises de XRD e das imagens de MEV foi possível confirmar a formação da zeólita de interesse e a seletividade do processo de síntese, visto que ambas as análises revelaram uma única fase presente.

Nas duas condições de síntese, estudadas e testadas neste trabalho, a zeólita 4A foi cristalizada, porém o tamanho de partículas é menor e mais semelhante ao tamanho de partículas da zeólita comercial 4A (IQE) ultra pura, quando a fonte de alumínio utilizada é alumínio metálico, sendo possível esta constatação através das imagens de MEV.

Os valores de CTC encontrados para os teste de zeolitização foram de  $4,8 \text{ meq.g}^{-1}$  e  $4,2 \text{ meq.g}^{-1}$  valores estes que representam uma cristalinidade de  $94,1 \pm 0,4$  e  $82,4 \pm 0,1$  respectivamente, A zeólita 4A (IQE) apresentou uma CTC de  $5,1 \pm 0,4 \text{ meq.g}^{-1}$  bastante próxima ao valor teórico esperado que é de  $5,48 \text{ meq.g}^{-1}$ . Através destes valores de troca catiônica fica evidente que a melhor fonte de alumínio para o ajuste da relação molar é o alumínio metálico, pois a formação da zeólita é mais semelhante a da zeólita 4A comercial e a CTC apresentou valores mais elevados que conseqüentemente confere a esta zeólita uma maior qualidade e valor agregado.

Estes valores encontrados são muito satisfatórios no que concerne a utilização de um resíduo (cinza) para a síntese de um produto com alto valor agregado para a indústria de detergentes, em uma comparação direta com a zeólita 4A comercial, estes resultados preliminares se mostraram bastante significativos e indicam que este material possui boas características de adsorção para o íon  $\text{Ca}^{+2}$ , podendo ser uma alternativa para a substituição do tripolifosfato de sódio na formulação de detergentes.



## Referências

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL – Carvão Mineral – ANEEL. 2005. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf)>. Acesso em: 20/07/2011.

CARVALHO, T. P. M; FUNGARO, D. A; IZIDORO, J. D. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólitas sintéticas. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

DAMASCENO, E; LUZ, E. C. D. A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, **BRASIL MINERAL**, v. 134, p. 48-51, 1995.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FUNGARO, D. A; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinza de carvão diferentes. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

HUI, K. S; CHAO, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials B137**, p. 401-409, 2006

OSORIO, V. K. L; OLIVEIRA, W. Polifosfato em detergente em pó comerciais. **Química Nova**, v. 24, n. 5, 2001.

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre. 2009. 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

SILVA, N. I. W; CALARGE, L. M; CHIES, F; MALLMANN, J. E; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, São Paulo, 1999.

UMAÑA, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termeléctricas de carbon**. Barcelona. 2002. 254 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universid UPC, Espanha.

WANG, C.F; LI, J.S; WANG, L.J; SUN, X.Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. **Journal of Hazardous Materials 155**, p. 58–64, 2008.