

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS DO TIPO CaX A PARTIR DE CINZAS LEVES DE CARVÃO MINERAL

DOI: 10.19177/rgsa.v9e0I2020951-963



Tainá Domingos da Silva¹

Thiago Fernandes de Aquino¹

Sabrina Teixeira Estevam¹

Raiane da Cruz¹

Beatriz Bonetti^{1,2}

RESUMO

Por apresentarem grandes quantidades de Si e Al em sua composição, as cinzas provenientes da queima de carvão mineral em termelétricas são amplamente estudadas em processos de síntese de materiais, dentre estes as zeólitas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi obter zeólitas do tipo CaX a partir de uma zeólita NaX sintética (de cinzas), pelo método de troca iônica. A troca da zeólita foi realizada em diferentes temperaturas (23 e 75°C), concentrações de CaCl₂ (0,2 e 1 M) e tempos de troca (1, 2 e 4 horas), a fim de se identificar as melhores condições para a obtenção de maiores concentrações de cálcio e aumento das propriedades texturais da amostra. Os resultados mostraram que após a troca iônica não houve alteração na estrutura da zeólita X (DRX), além da obtenção de uma troca de cátions de Na⁺ por Ca⁺² de 84,46% (FRX) para a troca na concentração de 0,2 M por 1 hora, na temperatura de 23°C. Obteve-se um

¹Centro Tecnológico SATC (CTSATC), Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), taina.silva@satc.edu.br.

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS.

aumento de área superficial de 338,42 m²/g da amostra NaX para 459,57 m²/g para a CaX. Estes resultados são considerados satisfatórios para posteriores testes de aplicação em processos de tratamento de efluentes industriais, entre outros.

Palavras-chave: Cinza. Troca iônica. Zeólita CaX.

1 INTRODUÇÃO

As usinas termelétricas geram como resíduo de seu processo de queima de carvão mineral uma grande quantidade de cinzas, gerando milhões de toneladas anualmente (IZIDORO, 2013). O destino deste resíduo em sua maior parte é na indústria de cimento, além do uso na produção de asfalto e pavimentação de rodovias. As cinzas podem também ser depositadas em minas de carvão abandonadas, aterros, lagoas de sedimentação, bacias de decantação ou a céu aberto. Devido as suas propriedades químicas e físicas (Paprocki, 2009), pode-se agregar um valor maior às cinzas quando utilizadas para a síntese de zeólitas do que quando aplicadas como material na indústria da construção civil (FERRET, 2004).

Segundo Aquino (2018), é possível sintetizar zeólitas de excelente qualidade a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral. As zeólitas são aluminossilicatos constituídas por uma rede tridimensional composta por tetraedros do tipo TO₄, onde T são os átomos de silício (Si), alumínio (Al), boro (B), germânio (Ge), ferro (Fe), fósforo (P), cobalto (Co), dentre outros (LUZ,1995).

Conforme Izidoro (2013), a predominância nas zeólitas são de átomos de Si e Al, originando tetraedros de alumina (AlO₄)⁻⁵ e sílica (SiO₄)⁻⁴, em que, cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro, tendo assim a união das estruturas por meio dos átomos de oxigênio em comum. Devido a valência do alumínio +3 ser menor que a valência do silício +4, uma carga negativa é gerada para cada átomo de alumínio que está presente na estrutura das zeólitas. Essa carga negativa é balanceada por cátions de compensação como os de sódio (Na⁺), potássio (K⁺) e cálcio (Ca⁺²). Estes cátions movem-se nos canais da estrutura da zeólita e são passíveis de troca por outros cátions.

De acordo com Melo e Riella (2010), as zeólitas vem sendo cada mais utilizadas, devido as suas características de sistema de poros tridimensionais e também abertura de seus poros, em que a troca de determinados cátions acontece com facilidade.

Através dos poros, tem-se o acesso as cavidades internas e a zeólita X destaca-se por possuir canais extensos, permitindo que grandes moléculas orgânicas adentrem em sua estrutura, possuindo assim uma aplicabilidade mais ampla para o campo industrial (IZIDORO, 2013).

A zeólita na sua forma sódica, segundo Melo e Riella (2010), possui maior capacidade de troca iônica do que quando comparada com zeólitas na forma cálcica, visto que íons de Ca^{+2} estão fortemente ligados à estrutura da zeólita. Melo (2009) destaca que há uma mobilização de íons de Ca^{+2} presentes na solução de cloreto de cálcio, por íons de Na^{+} presentes na estrutura da zeólita, conferindo a troca iônica no material zeolítico.

Rigo e Pergher (2009) relacionaram o diâmetro efetivo do cátion com sua área superficial, no qual o cátion Na^{+} possui 4 Å de diâmetro efetivo e o cátion Ca^{+2} 5 Å, portanto os materiais quando trocados com Ca^{+2} geralmente possuem uma maior área superficial. Miotto e Machado (2002) realizaram estudos sobre a utilização de zeólitas modificadas com solução de cálcio e constataram a ocorrência do aumento de poros, tanto microporos quanto mesoporos. O aumento de poros também é justificado por Salehi e Anbia (2017) pelo fato de que na troca iônica é necessário um cátion Ca^{+2} para realizar a troca com dois íons de Na^{+} , devido a sua estequiometria.

Atualmente tem-se estudos da síntese de zeólita 5A (CaA) a partir de zeólita 4A (NaA), como mostrado por Moreira (2013), Melo e Riella (2010), porém a síntese de zeólita do tipo CaX ainda é pouco explorada.

Dentro do cenário apresentado, o objetivo deste trabalho foi sintetizar uma zeólita do tipo CaX a partir da troca iônica de uma zeólita do tipo NaX sintetizada a partir de cinzas leves de carvão mineral, estudando diferentes concentrações, tempos e temperatura de troca a fim de se obter um produto com alta concentração de íons de cálcio.

2 METODOLOGIA

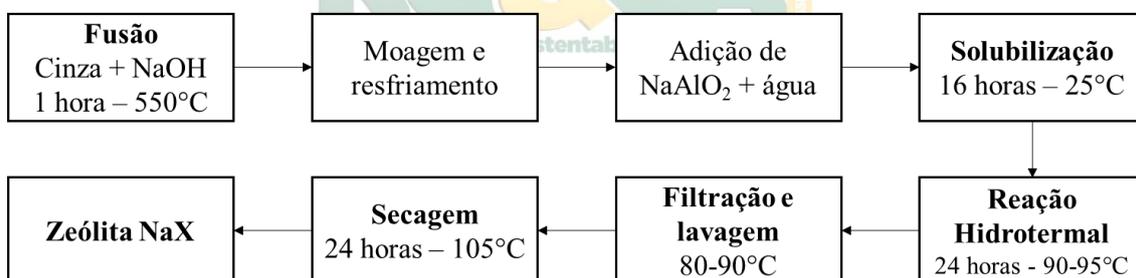
A cinza utilizada no presente trabalho para a síntese da zeólita NaX, é proveniente da Unidade C da Usina Jorge Lacerda, localizada em Capivari de Baixo – SC. A água utilizada nos testes é do tipo destilada e todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico.

Toda a estrutura, equipamentos, utensílios e reagentes utilizados foram disponibilizados pelo Centro Tecnológico Satc – (CTSate).

2.1 SÍNTESE DE ZEÓLITA NaX

A síntese da zeólita do tipo NaX foi realizada utilizando as cinzas volantes de carvão provenientes de uma termoeletrica da região sul de Santa Catarina, com relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,05$. Seguindo a metodologia descrita por Aquino et al. (2017), como ilustrada na Figura 1.

Figura 1: Fluxograma de síntese de zeólita NaX.



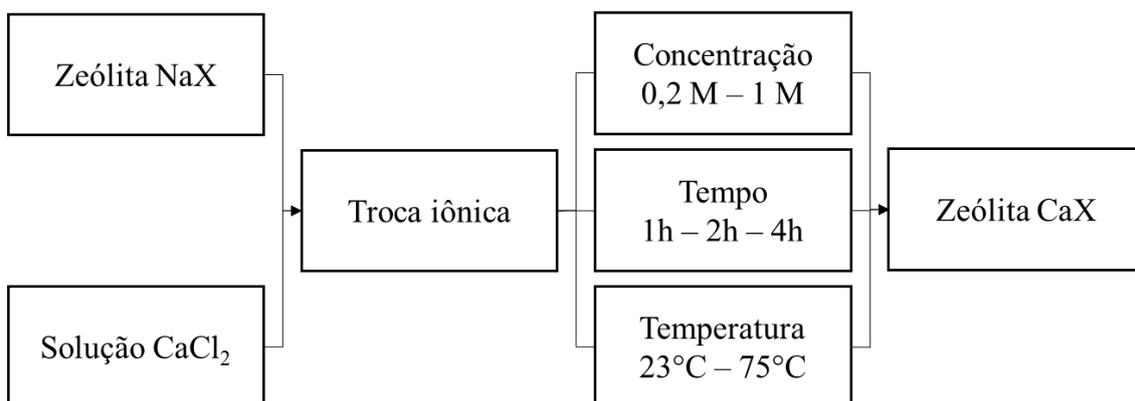
Fonte: Adaptado de Aquino et al. (2017, p. 03).

Após a síntese, o material zeolítico foi caracterizado através das análises de difração de raios X (DRX), espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) e análise textural.

2.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA CaX

Posterior a síntese da zeólita NaX realizou-se modificações desta zeólita, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma de dopagem para obtenção da zeólita CaX.



Fonte: Acervo dos autores.

A troca iônica foi realizada com solução de cloreto de cálcio (0,2 e 1 M), com uma quantidade fixa de 5g de zeólita sintética NaX, realizadas em um béquer de vidro, com o auxílio de um agitador magnético na velocidade de 300 rpm com variação de tempo de 1, 2 e 4 horas e variação de temperatura de 23°C e 75°C.

Após cada teste, as amostras foram filtradas à vácuo e secas em estufa, à 110°C por 24 horas. As amostras secas foram pesadas e analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) a fim de calcular a porcentagem de cálcio trocada. Além disso, as amostras submetidas à troca iônica foram analisadas quanto a sua composição mineralógica através da técnica de difração de raios X (DRX) para verificar a estabilidade da estrutura e analisadas também quanto as suas propriedades texturais; área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros.

Baseando-se em Melo e Riella (2010), utilizou-se o cálculo do Percentual de sódio Trocado (PST), conforme apresentado na Equação 1. Porém no presente trabalho para os cálculos da porcentagem de troca foi levando em consideração o íon de cálcio (PCT), visto que na análise de FRX o elemento mais leve detectável no equipamento utilizado é o sódio, com número atômico 11. Quando o sódio se apresenta em concentrações baixas, inferiores a cerca de 1,95%, não é possível detectar sua presença, sendo necessária a adaptação no cálculo do percentual de troca iônica.

$$PST = \frac{100 \times (X^{Inicial} - X^{Final})}{X^{Inicial}} \quad (1)$$

Onde:

$X^{Inicial}$ = Concentração inicial de sódio antes da troca (%);

X^{Final} = Concentração final de sódio após a troca (%).

Utilizou-se uma zeólita comercial do tipo X disponibilizada pelo National Energy Technology Laboratory (NETL) adquirida junto a empresa Shanghai Hengye Chemical Industry, para analisar a qualidade desta amostra (DRX) e a quantidade de cálcio (FRX) e comparar com a amostra de zeólita sintética e as amostras modificadas.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

Foram realizadas três análises principais: análise da composição mineralógica, determinação química dos elementos majoritários e análise textural.

Para analisar a composição mineralógica, identificar a estrutura cristalina e a qualidade das amostras, utilizou-se a técnica de Difração de raios X (DRX), em um equipamento da marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6100. A identificação das fases foi realizada a partir da comparação de difratogramas contidos no banco de dados COD (Crystallography Open Database, 2016) empregando o software Match!3.

Para a determinação da composição química dos elementos majoritários, utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), em um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX 7000.

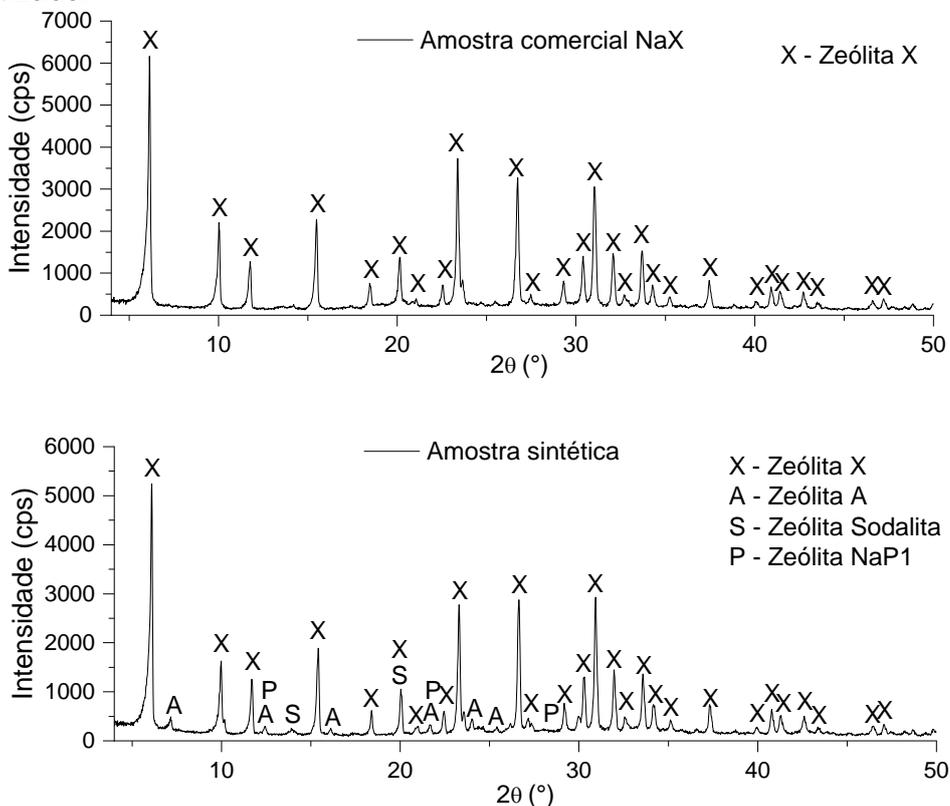
A análise textural baseia-se na determinação da área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros, para isto utilizou-se um analisador de poros modelo Quadrasorb evo da Quantachrome Instruments. Para a determinação da área superficial utilizou-se o método de BET (Brunauer-Emmelt-Teller).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta os difratogramas da amostra comercial (ZCX) em comparação com a zeólita NaX sintetizada sem troca (ZSX), no qual se evidencia que o material sintetizado possui a formação de uma zeólita do tipo X, indicando uma boa cristalinidade, seguido de outras fases de zeólitas com picos de baixa intensidade, como as zeólitas do tipo A, NaP1 e Sodalita. Pode-se então verificar a equivalência do material sintetizado com a amostra comercial.

A partir da análise dos resultados, nota-se que as amostras modificadas obtiveram uma grande porcentagem de troca, sendo o valor máximo de 89,74% para a amostra modificada na concentração de 1 M, por 4 horas de troca à 75°C (ZSX_B4h75°C). Pode-se afirmar que a troca de íons foi realizada com êxito, como mencionado no estudo por Melo (2009), no qual ocorre o desprendimento dos íons de Na⁺ da estrutura da zeólita e ocorre a fixação dos íons de Ca²⁺. Além disso, todos os percentuais de troca obtidos foram superiores a outros reportados em literatura, como nos estudos de Mello (2009) e Moreira (2013).

Figura 3 - Difratograma de uma zeólita comercial NaX e da zeólita NaX sintetizada.



Tem-se como os dois principais fatores para a elaboração deste trabalho o conteúdo de óxido de sódio (Na_2O) e óxido de cálcio (CaO) onde, a partir das trocas, busca-se diminuir a quantidade de Na_2O e aumentar a quantidade de CaO , podendo obter como resultado o percentual de cálcio trocado (PCT). A Tabela 1 apresenta a composição química da amostra comercial (ZCX), da amostra sintetizada sem troca (ZSX) e das amostras de zeólitas modificadas levando em consideração somente o óxido de cálcio.

Com a análise dos resultados também se percebe que as amostras modificadas no tempo de 1 hora obtiveram uma porcentagem de troca satisfatória, não sendo necessário haver a troca em tempos superiores, 2 ou 4 horas, visto que os resultados obtidos para estas amostras são equivalentes aos resultados de 1 hora. A baixa diferença na porcentagem de troca quando aumentada a temperatura de 23°C para 75°C indica que é possível aplicar o procedimento a temperatura ambiente. Em relação ao efeito da concentração de CaCl_2 sobre o processo, pode-se verificar um aumento no percentual de troca conforme aumenta-se a concentração da solução (CaCl_2). Este aumento por exemplo, pode ser comprovado através dos resultados obtidos pelas amostras modificadas na concentração de 0,2 M por 1 h à 23°C (ZSX_A1h 23°C) com 84,46 % de troca e pela modificada na concentração de 1 M por 1 hora à 23°C (ZSX_B1h 23°C) com 87,50% de troca, porém este percentual não é suficiente para justificar um aumento de concentração de 0,2 para 1 M. Acredita-se que toda quantidade de Na disponível na amostra já foi trocada, indicando que o material encontra-se com baixas concentrações do íon Na e com altas concentrações de Ca.

Tabela 1: Resultado análise química (FRX) das amostras de zeólita sintetizada modificada.

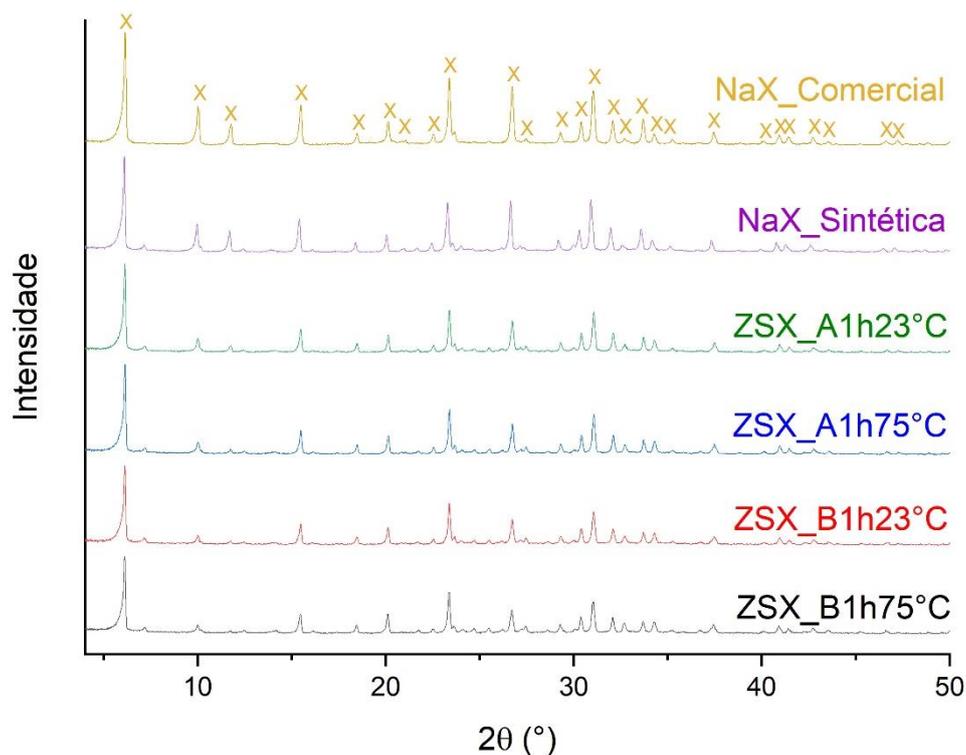
Amostras	CaO (%)	PCT(%)
ZCX	0,72	--
ZSX	1,87	--
ZSX_A1h 23°C	12,00	84,46
ZSX_A2h 23°C	11,84	84,25
ZSX_A4h 23°C	12,83	85,46
ZSX_A1h 75°C	13,81	86,49
ZSX_A2h 75°C	13,74	86,43
ZSX_A4h 75°C	13,71	86,39

ZSX_B1h23°C	14,92	87,50
ZSX_B2h23°C	15,07	87,62
ZSX_B4h23°C	14,91	87,49
ZSX_B1h75°C	17,05	89,06
ZSX_B2h75°C	17,70	89,46
ZSX_B4h75°C	18,17	89,74

A: Concentração de CaCl₂ 0,2M. B: Concentração de CaCl₂ 1M.

A fim de analisar a estrutura da zeólita após a troca, para constatar se houve ou não alteração, realizou-se a análise de composição mineralógica nas melhores amostras de troca iônica realizadas no tempo de 1 hora, ZSX_A1h23°C, ZSX_A1h75°C, ZSX_B1h23°C, ZSX_B1h75°C, sendo os resultados apresentados na Figura 4.

Figura 4: Análise morfológica das amostras modificadas



A partir dos difratogramas, pode-se notar que as estruturas das amostras modificadas não sofreram grandes alterações, mantendo-se muito semelhantes à amostra original sem troca (ZSX), indicando que o processo de troca catiônica não causa uma alteração na estrutura da zeólita, indicando boa estabilidade do produto.

Os resultados de propriedades texturais da amostra sintética sem troca (ZSX) e das melhores amostras são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultado das propriedades texturais das melhores amostras de zeólita CaX.

Amostras	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
ZSX	338	0,206
ZSX_A1h23°C	459	0,289
ZSX_A1h75°C	425	0,300
ZSX_B1h23°C	385	0,289
ZSX_B1h75°C	389	0,274

A: Concentração de CaCl₂ 0,2M. B: Concentração de CaCl₂ 1M.

Analisando as propriedades texturais, nota-se de um modo geral um aumento das propriedades texturais em todas as amostras modificadas. Pode-se visualizar este aumento, relacionando as amostras ZSX e ZSX_A1h23°C quanto a sua área superficial, no qual nota-se uma diferença de valores, de 338 m²/g para a amostra de zeólita sintética sem troca (ZSX) e de 459 m²/g para a amostra modificada na concentração de 0,2 M por 1 h à 23°C (ZSX_A1h23°C). Este aumento pode ser explicado devido ao diâmetro efetivo do cátion Na⁺ ser de 4 Å e o do cálcio ser 5 Å, como descrito por Rigo e Pergher (2009).

Observa-se que houve um aumento do volume de poros das amostras modificadas em relação a amostra ZSX. Este aumento pode ser justificado devido a estequiometria de troca, visto que é necessário um íon de Ca⁺² para a troca de dois íons de Na⁺, como mencionado por Salehi e Anbia (2017).

Pode-se comparar também estes resultados de área superficial com a concentração testada de 0,2 M e 1 M, nas quais percebe-se que com o aumento da concentração tem-se uma diminuição da área superficial, como demonstram as amostras ZSX_A1h23°C de área superficial de 459 m²/g empregando uma concentração 0,2 M e a amostra ZSX_B1h23°C de 385 m²/g empregando uma concentração de 1 M, constatando-se que uma menor concentração de CaCl₂ favorece o aumento das propriedades texturais, podendo este valor de 0,2 M ser reduzido em estudos futuros.

A temperatura de troca é outro fator que pode-se analisar, no qual as duas temperaturas testadas, ambiente (23°C) e 75°C, apresentaram pouca diferença

entre as propriedades texturais, indicando que um procedimento à temperatura ambiente já seria suficiente para este processo.

A grande porcentagem de cálcio destas amostras e as propriedades texturais indicam a excelente síntese de zeólitas do tipo CaX através do método de troca iônica.

Indica-se realizar a aplicação destes materiais como adsorventes de compostos orgânicos (MIOTTO; MACHADO, 2002), adsorventes para adsorver metais pesados de efluentes industriais (MELLO; RIELLA, 2010), remoção do teor de cátions de efluentes galvânicos (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010), dentre outras aplicações.

4 CONCLUSÃO

- Através dos resultados obtidos pode-se confirmar a excelente capacidade de troca iônica da zeólita NaX sintetizada a partir de cinzas leves de carvão, substituindo o íon de compensação Na^+ por Ca^{+2} ;
- Os resultados de composição mineralógica mostraram que as estruturas das amostras modificadas apresentaram boa estabilidade após o processo de troca, sendo este procedimento não destrutível;
 - Houve aumento das propriedades texturais com o procedimento de troca iônica;
 - Resultados evidenciaram que a amostra trocada na menor concentração (0,2M), no menor tempo de troca (1 hora) e na menor temperatura (23°C) (ZSX_A1h23°C) são satisfatórios para a formação de uma zeólita do tipo CaX;
 - A partir destes resultados pode-se credenciar as zeólitas CaX trocadas para a aplicação em processos industriais, com destaque no tratamento de efluentes líquidos.

5 AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo amparo a pesquisa.

Ao Centro Tecnológico SATC (CTSAtc) pela estrutura fornecida.

REFERÊNCIAS

AQUINO, Thiago Fernandes de. **Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de CO₂**. 2018. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro. (1995).

FERRET, Lizete Senandes. **Zeólitas de Cinzas de Carvão: Síntese e Uso**. 2004. 154f. Tese (Doutorado em Engenharia de Mina, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

IZIDORO, Juliana Carvalho. **Síntese e caracterização de zeólita pura tida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

MELO, Carolina Resmini. **Síntese de zeólitas tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MELO, Carolina Resmini; RIELLA, Humberto Gracher. **Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica**. *Cerâmica*. Florianópolis, v. 56, n. 1, p.340-346, 2010.

MIOTTO, Denise Maria Malachini; MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1627–1635, 2002.

Moreira, J.C. **Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

Paprocki, Alexandre. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156f.

Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RIGO, Reus; PERGHER, Sibebe. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, Vol. 32, No. 1, 21-25, 2009.

RIBEIRO, Kátia Dias Ferreira; RODRIGUES, Sérgio. Uso de zeólitas na redução do teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos. **Cerâmica Industrial**. V 15, p.5-6, 2010.

SALEHI, Samira; ANBIA, Mansoor. Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU- and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO₂ and N₂ adsorption. **Elsevier**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.110, p.116-128, nov. 2017.

