



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luis - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

SÍNTESE DE ADSORVENTES A PARTIR DE CINZA VOLANTE: APLICAÇÃO EM ENSAIOS DE ADSORÇÃO

SYNTHESIS OF ADSORBENTS FROM FLY ASH: APPLICATION IN ADSORPTION TESTS

Rian C. D. Amorim¹, Antônio L. A. Modesto¹, Alessandro J. G. dos Santos², Dilson N. P. Cardoso¹, Diego C. Estumano³, Deibson S. da Costa⁴ e Emerson C. Rodrigues¹.

1 - Faculdade de Engenharia Química – FEQ, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, PA, Brasil.

2 - Faculdade de Engenharia Mecânica, Centro Universitário Maurício de Nassau - UNINASSAU, Belém-Pa.

3 – Faculdade de biotecnologia, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, PA, Brasil.

4 - Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará – UFPA, Ananindeua, PA, Brasil.

Rian.amorim@itec.ufpa.br

RESUMO

O presente trabalho objetivou sintetizar materiais adsorventes a partir do resíduo de carvão vegetal e aplicá-los em ensaios de adsorção. O material de partida (cinza volante) foi calcinado a 650°C por duas horas, formando, assim, a cinza calcinada. Posteriormente, a cinza calcinada foi misturada a uma solução de NaOH 5M em um balão de fundo redondo, o qual foi disposto em manta aquecedora a 100 °C com a frequência do agitador programada para 100 RPM, e a síntese ocorreu em 4 horas. Para a adsorção, utilizou-se aproximadamente 0,0283 g de material zeolítico em sistema fechado contendo água, e nos tempos adotados pela metodologia, verificou-se, por diferença de massa, o percentual de umidade adsorvida. Para as caracterizações dos materiais em suas diferentes etapas do experimento, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios X. Por meio dos resultados do MEV e DRX, a cinza apresentou-se como material precursor viável para síntese de zeólitas. Para os ensaios de adsorção de umidade, verificou-se que a zeólita se apresentou como uma excelente matriz adsorviva, em que a taxa de adsorção alcança o seu maior valor com 77,2% de umidade adsorvida.

Palavras-chave: Calcinação, umidade, cristalização.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize adsorbent materials from charcoal waste and apply them in adsorption experiments. The starting material (fly ash) was calcined at 650°C for two hours, resulting in calcined ash. Subsequently, the calcined ash was mixed with a 5M NaOH solution in a round-bottom flask, which was placed on a heating mantle at 100°C with the stirrer set to 100 RPM, and the synthesis occurred over 4 hours. For adsorption, approximately 0.0283 g of zeolitic material was used in a closed system containing water, and the percentage of adsorbed

moisture was determined by the mass difference at the specified times according to the methodology. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used for characterizing the materials at different stages of the experiment. Based on the SEM and XRD results, the ash proved to be a viable precursor material for zeolite synthesis. In the moisture adsorption tests, the zeolite demonstrated excellent adsorbent properties, with the highest adsorption rate reaching 77.2% of adsorbed moisture.

Keywords: *Calcination, moisture, crystallization.*

INTRODUÇÃO

No Brasil, embora a utilização de energias renováveis tenha aumentado consideravelmente, o carvão ainda é muito utilizado para produção de energia. De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica [1], 16,44 % da produção de energia elétrica se dá por matrizes não renováveis, da qual 1,8 % ocorre por meio de carvão, sendo a principal fonte energética. Dessa forma, essa produção de energia gera quantidades significativas de resíduos que são nocivos ao meio ambiente, sendo a cinza volante o resíduo sólido principal resultante da combustão do carvão [2]. Nesse sentido, as cinzas possuem um alto teor de aluminossilicatos, semelhante a composição da zeólita, a qual é um material microporoso com alto valor agregado, sendo um argilomineral, com uma estrutura composta por tetraedros ligados entre si por átomos de oxigênio envolvidos por um cátion compensador de cargas, geralmente formados por alumínio e silício. Dentre as aplicações deste material, as mais conhecidas são: troca de íons, peneiras moleculares e a capacidade catalítica [3], além da boa capacidade adsorptiva de metais pesados, podendo ser uma alternativa no tratamento de efluentes líquidos. Desse modo, o presente trabalho objetiva sintetizar materiais adsorventes utilizando, como material de partida, a cinza volante; bem como, aplicar o material zeolítico sintetizado em ensaios de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se como material precursor, a cinza volante advinda da refinaria de alumina, situada no município de Barcarena, Pa. Os procedimentos experimentais foram divididos em quatro etapas: pré-tratamento, calcinação, síntese de matrizes adsorventes e ensaios de adsorção de umidade. Para a metodologia analítica, foram realizadas análises morfológicas e mineralógicas dos materiais em suas diferentes etapas da síntese. Para os ensaios de adsorção de umidade, plotou-se um gráfico com a % de adsorção em função do tempo para os adsorventes utilizados.

Pré-tratamento: Esta etapa teve como objetivo diminuir a granulometria da cinza volante para obter melhores resultados para a calcinação. O procedimento foi dividido nas etapas de: secagem, moagem e peneiramento. A secagem foi realizada com a cinza disposta em estufa por 24 horas a 100°C. Após a secagem, a moagem foi realizada com moinho de bolas por 30 minutos. Por último, realizou-se o peneiramento com peneira de 100 mesh da série Tyler.

Calcinação: Realizou-se a calcinação para a transformação da cinza volante em cinza calcinada. A cinza volante, após o pré-tratamento, foi disposta em forno tipo mufla por duas

horas, pré-aquecido com temperatura de 650 °C para diminuir o teor de carbono incombusto, e desta forma, facilitar o processo da reação de síntese.

Síntese de zeólitas: A cinza calcinada foi disposta, juntamente com o NaOH 5N, em uma manta aquecedora regulada para temperatura de 100 °C. O agitador foi programado para frequência de 100 RPM e a síntese ocorreu em 4 horas. Após a síntese, o produto apresentou um pH entre 13 e 14 e precisou ser neutralizado com filtração à vácuo para encerrar a reação de síntese. Após a filtração, a zeólita foi seca em estufa por 24 horas.

Adsorção de umidade: Antes de dar início aos ensaios de adsorção de umidade, a zeólita sodalita pulverizada, juntamente com os pellets foram calcinados durante duas horas sob temperatura de 400 °C em forno tipo mufla. Foram utilizados recipientes fechados, os quais contavam com material zeolítico disposto em um cadinho e ao redor, encheu-se o recipiente com 150 ml de água destilada afim de verificar o teor de umidade adsorvido pela amostra durante os respectivos tempos: 2, 4, 6, 8, 24, 30, 48, 72, 120, 168, e 216 horas. Sendo utilizado aproximadamente 0,0283 g de zeólita nos ensaios de adsorção (pulverizada e 70% dos pellets).

Difração de Raios X: As análises para a composição mineralógica foram realizadas no Difratorômetro modelo Empyrean da PANalytical.

Microscopia eletrônica de varredura: As análises morfológicas foram obtidas pelo microscópio de bancada, da Hitachi, modelo TM3000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratogramas: A Figura 1 apresenta os difratogramas dos materiais pré-síntese, sendo a cinza volante, a Figura 1 (a) e a cinza calcinada, a Figura 1 (b).

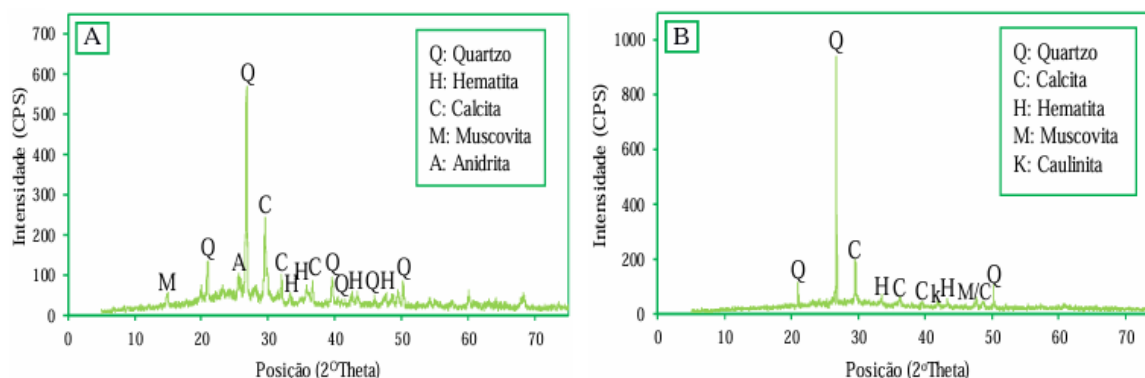


Fig. 1 - Difratograma da cinza volante (a) e cinza calcinada (b).

Na Figura 1, evidencia-se principalmente a presença de quartzo, o que indica a viabilidade desse material como fonte de silício [4]. No difratograma da cinza volante em (a), pode-se observar a presença das fases mineralógicas de hematita, calcita, muscovita e anidrita. Já em (b), no difratograma da cinza calcinada, observa-se as fases de calcita, caulinita, hematita e muscovita. Nesse sentido, a presença das três fases mineralógicas quartzo, hematita e muscovita na cinza calcinada mostra que a faixa temperatura utilizada no processo não influencia suas estruturas. Os aluminossilicatos amorfos, também presentes nas cinzas volantes, são a principal fonte de silício e a presença desta fase pode ser justificada pela alteração da linha

de base em ângulos de difrações menores [5]. A Figura 2 apresenta o Difratoograma das zeólitas sintetizadas com cinza calcinada.

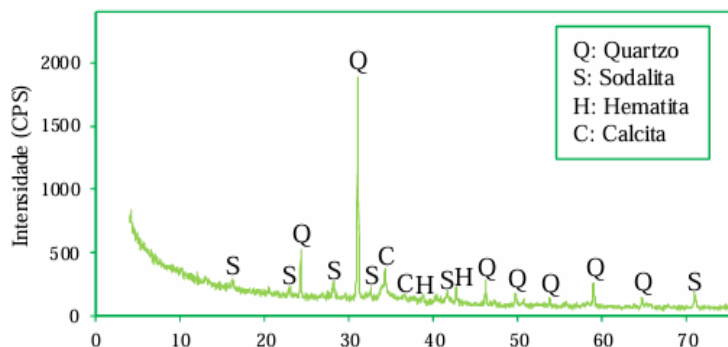


Fig. 2 – Difratoograma da zeólita sintetizada.

Na Figura 2, nota-se a presença de picos cristalinos de sodalita, comumente presentes em zeólitas formadas por este tipo de síntese. Adicionalmente, observa-se o quartzo, hematita e calcita que não reagiram durante o processo, sendo que o silício na forma amorfa foi preferencialmente dissolvido durante a síntese. Ademais, uma pequena quantidade de calcita foi decomposta no processo, isso ocorre devido a sua temperatura de decomposição ser inferior à 674 °C, a qual foi adotada durante a síntese.

Micrografias: A Figura 3 apresenta as micrografias dos materiais pré-síntese, sendo a cinza volante, a Figura 3 (a) e a cinza calcinada, a Figura 3 (b).

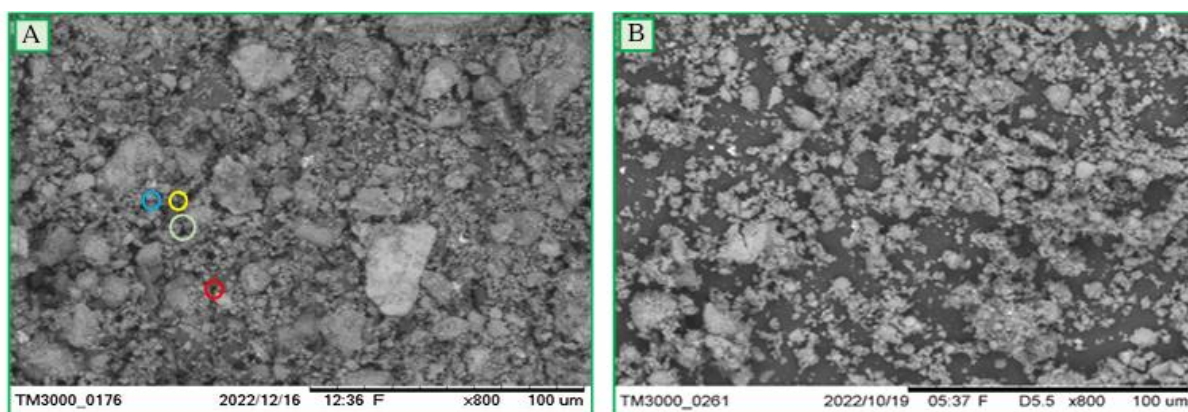


Fig. 3 – micrografias da cinza volante (a) e cinza calcinada (b).

Na análise microscópica da cinza volante, conforme ilustrado na Figura 3 (a), é evidente a presença de aglomerados cristalinos que abrigam uma quantidade significativa de fases cristalinas distintas. Destacam-se cristais de quartzo (indicados em amarelo), cristais pseudo-hexagonais de muscovita (representados em azul), cristais romboédricos de calcita (marcados em vermelho) e partículas de carbono residual incombusto (denotadas em verde).

Por outro lado, na micrografia da cinza calcinada retratada na Figura 3 (b), observa-se uma transição de estrutura cristalina para uma configuração mais amorfa, destinada a aumentar a reatividade dos aluminossilicatos com o hidróxido de sódio. A essa temperatura de 674°C, ocorre uma desidroxilação parcial dos compostos inorgânicos de aluminossilicatos, permitindo a reorganização em tetraedros interconectados, facilitada pela compensação iônica com íons de sódio (Na⁺). Esse processo resulta na formação das unidades básicas que compõem as zeólitas obtidas durante a síntese, conforme demonstrado na Figura 4 por meio das micrografias do material zeolítico sintetizado.

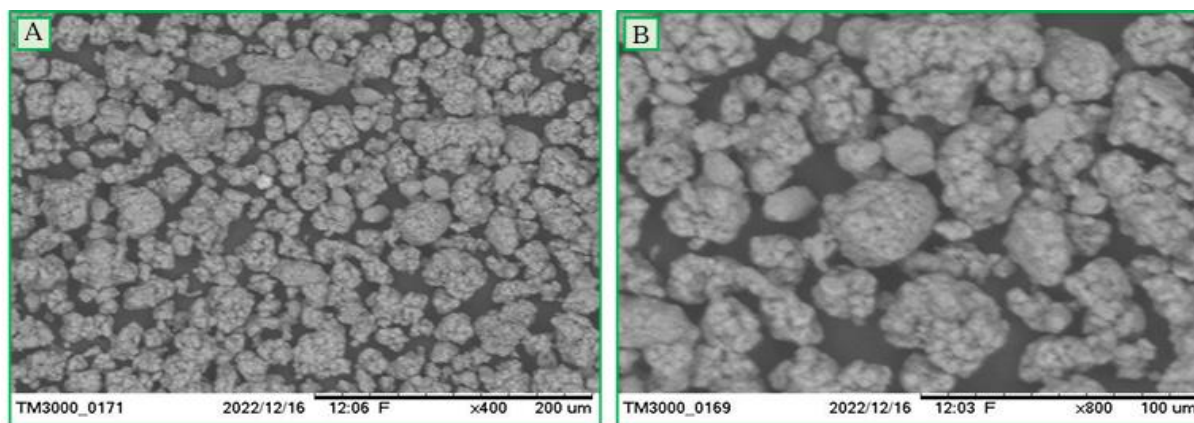


Fig. 4 – micrografias do material zeolítico sintetizado.

As micrografias representadas nas Figuras 4 (a) e 4 (b), referentes ao material zeolítico obtido durante a síntese, exibem morfologias esféricas isoladas ou aglomeradas, consistentes com a estrutura típica da zeólita do tipo sodalita. Em estudos anteriores sobre a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão, conforme documentado nas referências [6,7], resultados semelhantes foram observados em relação à conformação das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tanto para o material zeolítico sintetizado quanto para a cinza volante. Além disso, as estruturas reveladas pelas imagens de MEV, considerando os padrões cristalinos característicos dos minerais, corroboram os achados do método de Difração de Raios-X (DRX). Por exemplo, a presença de quartzo residual no material zeolítico é evidenciada pelo pico de difração intenso no DRX.

Adsorção de umidade: A Figura 5 apresenta o gráfico da % de adsorção de umidade em relação ao tempo de exposição das zeólitas pulverizadas ao recipiente úmido.

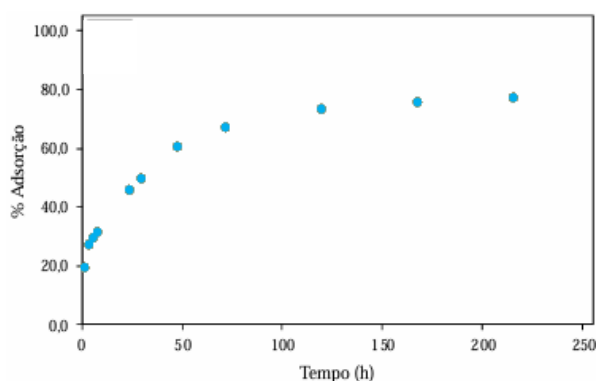


Fig. 5 – Gráfico de adsorção de umidade em função do tempo para as zeólitas pulverizadas.

A adsorção de umidade no gráfico da Figura 5, a partir do qual nota-se pequenas flutuações do início da adsorção até o tempo de 8 horas, e em sequência o gráfico adota um comportamento curvilíneo ascendente até o tempo de 216 horas, onde alcança o seu maior valor com 77,2% de umidade adsorvida. Até o tempo de 48 horas, a taxa de crescimento na adsorção apresentou um crescimento mais acelerado, quando comparado aos tempos posteriores, isso se deve, possivelmente, a saturação da zeólita, a qual adsorveu uma grande quantidade de umidade, nas primeiras, em seus poros e consequentemente vai perdendo superfície de contato com a umidade, logo, o crescimento na taxa de adsorção vai decrescendo até se manter constante.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, a partir das análises morfológicas e mineralógicas dos materiais em suas diferentes etapas da síntese, foi possível realizar a síntese hidrotermal alcalina de fases zeolíticas de sodalita, obedecendo ao tratamento prévio e condicionamento adequado da matéria prima utilizada no meio reacional. Além disso, as zeólitas sintetizadas demonstraram notável capacidade na adsorção de umidade, alcançando uma taxa de adsorção de 77,2%. Esses resultados se destacam em comparação com os dados disponíveis na literatura científica, indicando um potencial promissor para a aplicação prática dessas zeólitas em uma variedade de campos que exigem controle e remoção de umidade, como a engenharia química e as indústrias de petróleo e gás.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Pará (UFPA), ao PIBIC-UFPA, ao Laboratório de Catálise e biocatálise (LABCAT), ao laboratório de síntese e adsorção (LSA) e ao laboratório de materiais porosos e sintetizados (LAMPS).

REFERÊNCIAS

- [1] ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), Sistema de informações de geração da ANEEL, 2023. Disponível em: <https://dadosabertos.aneel.gov.br/dataset/siga-sistema-de-informacoes-de-geracao-da-aneel>. Acesso em: 10 mai. 2023.
- [2] MOKRZYCKI J, et al, Zeolite Composite Materials from Fly Ash: An Assessment of Physicochemical and Adsorption Properties. *Materials*. v.16, p. 2142, 2023.
- [3] BRECK DW, Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use. Wiley, N. York, (ed.), 1974.
- [4] ROCHA JUNIOR, C. A. F, SANTOS SCA, SOUZA C. A. G., ANGÉLICA RS, NEVES R. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Cerâmica*, v. 58, n. 345, p. 43–52, 2012.
- [5] SANTOS BRA, Compósito de zeólita a magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Ceará 2019.
- [6] MAUES TCL, JUNIOR CAF de R, SOUZA JA da SS, Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinza volante de carvão mineral: aplicação na adsorção de íon amônio. *Eng Sanit Ambient*, v. 23, n. 5, p. 979-986, 2018.