

Síntese de zeólitas utilizando sílica proveniente de resíduos industriais para uso em catálise ambiental

Rafaela Julien Nienow¹, Aline Scaramuzza Aquino¹, Michèle Oberson de Souza^{1*}.

¹Laboratório de Reatividade e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

*michele.souza@ufrgs.br

Resumo/Abstract

As zeólitas são materiais microporosos cristalinos que se destacam por sua área específica elevada, porosidade bem definida e estabilidade térmica, sendo amplamente aplicadas em catálise heterogênea, adsorção gasosa e tratamento de efluentes. A razão Si/Al é um fator determinante de sua topologia: quanto maior essa razão, maior a resistência do material à amorfização. Como a síntese de zeólitas emprega principalmente sílica, ganha relevância o uso de fontes alternativas de sílica oriundas de resíduos industriais, contribuindo assim ao reaproveitamento de materiais descartados. Este trabalho teve como objetivo extrair sílica de cinzas leves e pesadas de carvão mineral para que essa esteja usada na síntese das zeólitas A e MCM-22, com foco em aplicações ambientais. O uso da sílica que foi obtida através de dois métodos distintos permitiu a produção da zeólita A (área específica de 3,87 m²g⁻¹) e da MCM-22 (530,67 m²g⁻¹), sendo que as análises por Difração de Raios X dos materiais confirmaram, quando comparadas com os padrões da IZA, que a síntese de materiais com as topologias LTA e MWW. Com o sucesso dessa etapa de síntese, em breve, essas zeólitas serão testadas em reações catalíticas.

Palavras-chave: resíduos industriais, zeólitas, catálise heterogênea.

Zeolites are crystalline microporous materials that stand out for their high specific area, well-defined porosity, and thermal stability. They are widely applied in heterogeneous catalysis, gas adsorption, and effluent treatment. The Si/Al ratio determines their topology: the higher this ratio, the greater the material's resistance to amorphization. Since the synthesis of zeolites mainly uses silica, the use of alternative sources of silica from industrial waste is relevant, thus contributing to the reuse of discarded materials. This work aimed to extract silica from coal fly and heavy ash for synthesizing zeolites A and MCM-22, focusing on environmental applications. Using silica obtained through two different methods allowed the production of zeolite A (specific area of 3.87 m²/g) and MCM-22 (530.67 m²/g). The comparison of the X-ray diffraction analyses of the synthesized materials with IZA standards confirmed the production of zeolites with the LTA and MWW topologies. Due to the success of this synthesis stage, these zeolites will soon be tested in catalytic reactions.

Keywords: industrial waste, zeolites, heterogeneous catalysis.

Introdução

As propriedades características de alta área específica, tamanho de poros bem definidos e estabilidade térmica, faz dos materiais zeolíticos serem empregados em diversas áreas, como em tratamento de água e efluentes, reações de conversões catalíticas, fármacos, adsorção seletiva, entre outros (1).

A característica que defini uma topologia de uma zeólita é a razão Si/Al: à medida que a relação Si/Al aumenta, a estabilidade térmica da estrutura da zeólita aumenta, ou seja, a resistência à amorfização aumenta. A quantidade de Al interfere durante a síntese das zeólitas na cinética de sua formação, no número de núcleos, tamanho dos cristais formados e quando usado como catalisador, na localização dos sítios ativos. Adicionalmente, a acidez de Bronsted-Lowry depende da concentração e do ambiente local do tetraedro AlO₄⁻: quanto maior a quantidade de Al na

estrutura zeolítica maior a acidez e maior a presença de cátions compensadores de carga. Assim, diferentes relações Si/Al empregadas levam à formação de diferentes tipos de zeólitas (2).

Como um dos principais reagentes para a síntese de uma zeólita é a sílica (SiO₂), é possível sintetizar zeólitas com sílica extraída de materiais residuais que a contém em alta concentração, o que é o caso das cinzas de casca de arroz e das cinzas de carvão mineral.

O carvão mineral é uma fonte de energia natural utilizada, principalmente, para a produção de energia elétrica em usinas termelétricas. No Rio Grande do Sul (RS), a Jazida de Candiota possui 38% do carvão nacional, sendo assim, no RS há 89% do volume de carvão mineral do país (3). A queima de carvão mineral gera aproximadamente 10 a 15% em massa de resíduos sólidos, denominadas cinzas de carvão mineral. De acordo com Hardjito e colaboradores,

desde 1998, a produção de cinzas de carvão atingiu o valor de 390 milhões de toneladas por ano, porém é notório que a sua utilização para reciclagem e reutilização ainda é pouco discutida (4). Existem dois tipos de cinzas, as leves, que são capturadas em sistemas de separação de tipo ciclone e, as pesadas que são depositadas no fundo das caldeiras. A principal diferença entre esses dois tipos de cinzas é a sua granulometria e composição química. As cinzas pesadas apresentam maior diâmetro do grão e contém menos sílica amorfa em sua composição em comparação com as cinzas leves (5).

O uso das cinzas de carvão mineral corresponde a diversos benefícios, sendo entre outros, a diminuição significativa da necessidade de áreas destinadas aos aterros e a diminuição da poluição do lençol freático provocada pela lixiviação das cinzas estocadas nos aterros, esses são exemplos de problemas ambientais associados à queima do carvão para a geração de eletricidade. Adicionalmente, sabe-se que no século XXI, terá de considerar, lixo e resíduos como fonte de matérias primas para a síntese de diversos materiais. Usar a sílica das cinzas de carvão mineral é um processo de beneficiamento desse resíduo industrial, num material com alto valor agregado, que são as zeólitas. Dependendo do tipo de zeólita sintetizada, as aplicações e seus impactos poderão ser significativos para a preservação do meio ambiente.

O presente trabalho foca na utilização de sílica extraída de cinzas de carvão mineral para a síntese da zeólita A (topologia LTA) e a zeólita MCM-22 (topologia MWW). A topologia LTA que apresenta uma razão Si/Al = 1, foi escolhida devido a sua metodologia de síntese simples e de fácil reprodução, e igualmente de custo baixo, pois não necessita de uso de direcionador de estrutura. A zeólita A poderá ser empregada futuramente para tratamento de efluentes. Já a zeólita MCM-22 com uma razão Si/Al = 25, foi escolhida com a finalidade de ser testada na conversão catalítica de CO₂ a carbonatos orgânicos cíclicos a partir de epóxidos.

Experimental

Extração de sílica a partir de cinzas de carvão mineral

A extração de sílica foi realizada a partir de adaptações de duas metodologias, uma descrita por Peron (6), que consiste em submeter as cinzas à lixiviação alcalina com aquecimento em uma única etapa, e outra formulada por Irigon (7), que prevê a extração por três etapas com hidrólise alcalina das cinzas. Ambos os métodos foram realizados em duplicata para extrair a sílica de cinzas leves e de cinzas pesadas do carvão mineral para avaliar se há influência na qualidade e no rendimento da obtenção da sílica provenientes destes dois resíduos industriais, assim como conferir qual seria o melhor método para cada tipo de cinza de carvão mineral.

Método 1 - Extração de sílica pelo método de hidrólise alcalina em única etapa

A metodologia de Peron adaptada é ilustrada na Figura 1.

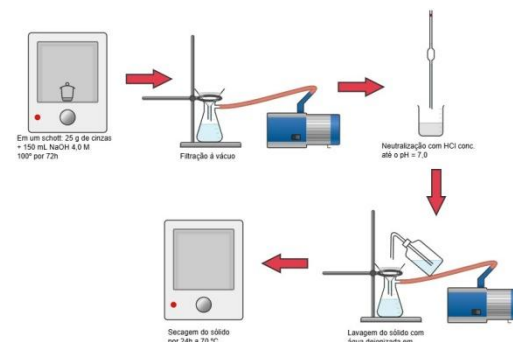


Figura 1. Extração de sílica de cinzas de carvão mineral pelo método 1 (6).

Conforme ilustrado pela Figura 1, são realizados os seguintes procedimentos para extrair a sílica dos resíduos: 25 g de cinzas de carvão mineral são introduzidas em um frasco *schott* contendo 150 mL de uma solução de NaOH 4,0 mol.L⁻¹ que é, em seguida, colocado em uma estufa a 100 °C por 72 horas. Nesta etapa, é produzido silicato de sódio solúvel que é separado do resíduo das cinzas não reagidas a través de uma filtração. O filtrado é posteriormente acidificado com HCl P.A para formação de um gel de sílica e NaCl. Quando a amostra atinge o pH 7,0, a adição de ácido é interrompida e inicia-se o processo de lavagem do gel com água deionizada para remoção de excesso de NaCl e outros contaminantes. A sílica obtida é seca a 70 °C por 24 horas para caracterizações (6).

Método 2- Extração de sílica pelo método de hidrólise alcalina em três etapas

O experimento de Irigon é descrito a seguir e representado na Figura 2.

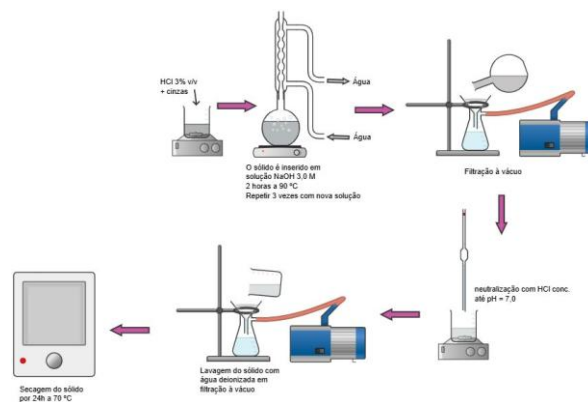


Figura 2. Extração da sílica pelo método 2 (7).

Esse método, que tem como objetivo a remoção de impurezas metálicas das cinzas (que podem influenciar a extração de sílica) consiste em realizar um pré-tratamento ácido de 10 g de cinzas em 100 mL de solução de HCl 3% v/v com aquecimento da suspensão a 80 °C mantida sob agitação magnética por 1 hora. Após, a suspensão ácida é filtrada para remover o ácido, e as cinzas transferidas para um balão de fundo redondo contendo 100 mL de solução de NaOH 3,0 mol.L⁻¹, mantido sob refluxo a 90 °C por 2 horas levando à formação de silicato de sódio. As cinzas não reagidas são separadas através de uma filtração sob vácuo e reservadas. Essas últimas são submetidas novamente ao processo de refluxo com outros 100 mL de NaOH 3,0 mol.L⁻¹ correspondendo a uma segunda etapa de extração de sílica. São assim realizadas uma sequência de três etapas idênticas de extração com a mesma amostra de cinzas. Todas as soluções de silicato de sódio foram acidificadas pela adição de HCl concentrado até obtenção do pH 7,0 levando à formação de um gel. Após, o gel de sílica é filtrado sob vácuo e lavado com água deionizada para remoção de excesso de NaCl. A amostra é então seca a 70 °C por 24 horas (7).

Síntese da zeólita LTA e MWW com sílica extraída de cinzas de carvão mineral

Tendo em vista que a síntese da zeólita A é clássica e de fácil realização, foram sintetizadas três amostras de zeólita LTA, cada uma com amostras de sílica provenientes de três extrações diferentes para validar as diversas sílicas obtidas:

- com sílica obtida a partir de cinzas leves pelo método 1;
- com sílica proveniente de cinzas pesadas extraída pelo método 1
- com sílica extraída de cinzas leves e pesadas pelo método 2.

A síntese da zeólita A é realizada conforme a Figura 3.

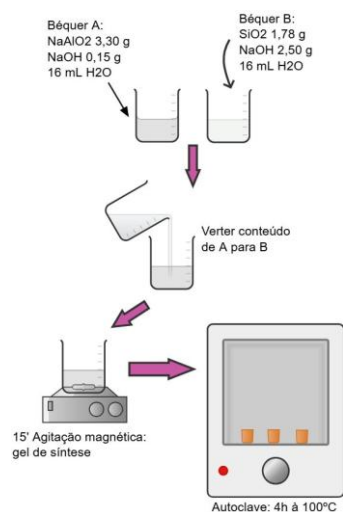


Figura 3. Rota da síntese da zeólita A.

Os procedimentos ilustrados na Figura 3 correspondem a: em um béquer A, são misturados 3,30 g de NaAlO₂, 0,15 g de NaOH e 16 g de água. Em um outro béquer B são misturados 1,78 g de SiO₂, 2,50 g de NaOH e 16 mL de água. O conteúdo do béquer A é vertido para o béquer B, e nesta etapa, percebe-se a formação de um gel. O gel é vertido em uma autoclave mantida a 100 °C durante 4 horas. Após, o produto é lavado com água durante a filtração sob vácuo até pH 7,0 e é reservado em estufa para secagem a 70 °C por 24 horas. Por fim, o sólido obtido é macerado e reservado para análises de caracterização (8).

Diferentemente das zeólitas A sintetizadas, a síntese da zeólita MCM-22 é realizada em triplicata (3 autoclaves) utilizando-se apenas a sílica de melhor resultado experimental obtido para a zeólita A (sílica proveniente da extração com cinzas pesadas do método 1).

A síntese da MCM-22 é realizada conforme a Figura 4: em um béquer A são misturados 0,37 g de NaOH, 0,37 g de NaAlO₂ e 81,18 g de água. Em um béquer B são misturados 4,98 g de HMI (hexametilenimina) como agente direcionador de estrutura orgânico e 6,0 g de sílica. A próxima etapa consiste em transferir o conteúdo do béquer A para o béquer B, mantendo sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente. O gel de síntese da zeólita é separado em três autoclaves e colocado em estufa giratória (60 rpm) na temperatura de 135 °C por 7 dias. Após, os produtos das três autoclaves são lavados separadamente com água deionizada e submetidos a uma filtração sob vácuo até o pH da água de lavagem atingir o valor 7,0. Os produtos são levados à estufa a 70 °C para secagem por 24 horas. As amostras são então maceradas e reservadas para a próxima etapa de calcinação que tem por objetivo a remoção do direcionador de estrutura HMI, essa é realizada a 580 °C por 180 minutos (9).

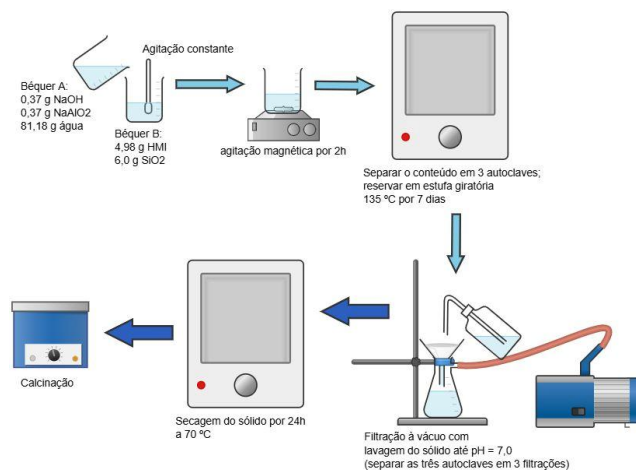


Figura 4. Rota da síntese da zeólita MCM-22.

Caracterização

As técnicas de caracterização empregadas são, Fluorescência de Raios X (FRX), a Difração de Raios X (DRX), e a Fisissorção de Nitrogênio. O Espectrômetro de RFX utilizado é da marca Thermo Scientific, modelo MG5M portátil, usado contando com a parceria do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais - LACOR da Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais na UFRGS. O Difratorômetro de Raios X é um equipamento da marca Bruker, modelo D2 Phaser. Os parâmetros usados foram: voltagem 30 kV, corrente 10 mA, tubo de cobre com $k\alpha$ de 1,54 Å, ângulo de varredura de 3° a 60° e passo 0,02. A análise de Fisissorção de Nitrogênio é realizada no equipamento da marca Micromeritics, modelo Tristar II 3020, utilizando a temperatura de pré-tratamento a 300 °C overnight.

As análises das amostras de cinzas de carvão mineral caracterizadas por FRX permitem determinar a porcentagem de sílica presente nos resíduos de partida, e assim, calcular o rendimento mássico final do processo de extração da sílica.

As amostras de sílica extraídas são caracterizadas por DRX e FRX. E, por fim, as amostras de zeólitas A e MCM-22 são caracterizadas por DRX e Fisissorção de Nitrogênio.

Resultados e Discussão

Caracterização das cinzas de carvão mineral e das sílicas extraídas

De acordo com a análise de FRX, a amostra de sílica extraída pelo método 1, da cinza leve (originalmente com 44% de SiO_2) apresenta 87% de sílica e da cinza pesada (originalmente com 21% de SiO_2) apresenta 38% em massa de sílica; e a amostra de sílica proveniente da extração do método 2 apresenta 42% em massa de sílica.

O rendimento do processo de extração da sílica é calculado de acordo com a massa inicial de amostra usada para extração e a massa de sílica obtida. Os resultados estão reportados na Tabela 1. De acordo com esses dados o método 1 leva a um rendimento de 71% para as cinzas leves e 60% para as cinzas pesadas; em relação ao método 2, o rendimento é de 25% para ambas as cinzas.

Tabela 1. Rendimento mássico da extração de sílica a partir de cinzas de carvão mineral

Amostra	Massa Inicial	Massa final	Rendimento
SiO_2 cinza leve método 1	25 g	17,80 g	71%
SiO_2 cinza pesada método 1	25 g	15,06 g	60%
SiO_2 de ambas as cinzas método 2	20 g	4,92 g	25%

Em relação à cristalinidade, verifica-se na Figura 5 que os resíduos de cinzas leves e pesadas apresentam fases cristalinas de quartzo com padrões de difração mais intensos nos ângulos 2 θ de 21° e 27°. A hematita é caracterizada pelos sinais nos ângulos de 28° e 38°, pouco intensos em ambos os gráficos. Por fim, verifica-se a presença da mulita devido aos sinais característicos nos ângulos de 16° (mais intenso na amostra de carvão pesado), 27° (sobreposto com o sinal de quartzo) e no ângulo de 44° (pouco intenso nos dois resíduos). Na Figura 6, é evidenciado que as sílicas obtidas a partir da extração das cinzas de carvão mineral são materiais exclusivamente amorfos.

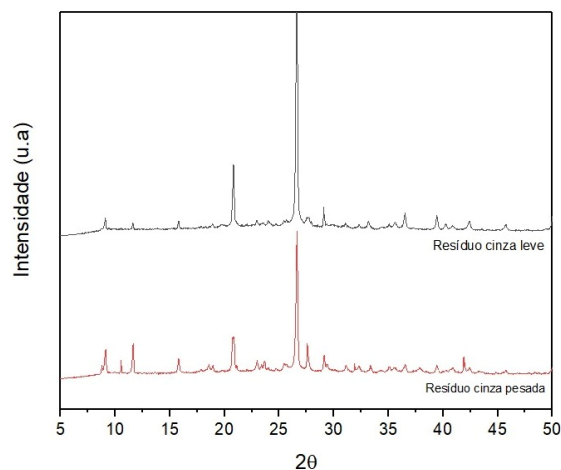


Figura 5. Difratorograma das amostras de cinzas de carvão mineral.

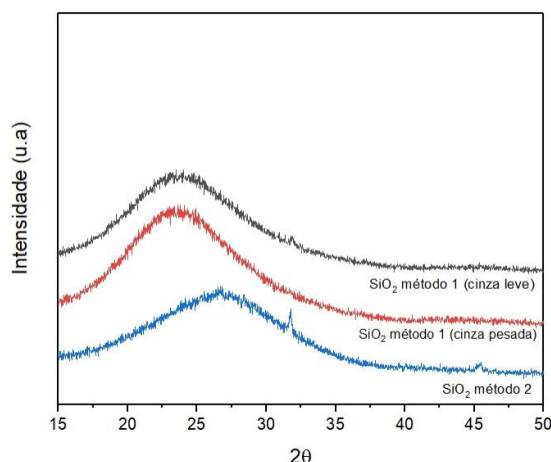


Figura 6. Difratograma das amostras de sílica extraídas das cinzas de carvão mineral.

Caracterização da zeólita A

Nas Figuras 7, 8 e 9 são apresentados os resultados das análises de DRX, das zeólitas A que foram sintetizadas com as diversas sílicas. Nessas Figuras, são igualmente representados os padrões da zeólita A (LTA) da IZA. Assim, as Figuras 7, 8 e 9 evidenciam que todos os materiais sintetizados com as diversas sílicas são zeólitas A.

Esses resultados permitem concluir que com a utilização de sílica proveniente do resíduo industrial cinzas de carvão mineral a zeólita A é o produto majoritário do material sintetizado, sem a formação de outras fases ou contaminações.

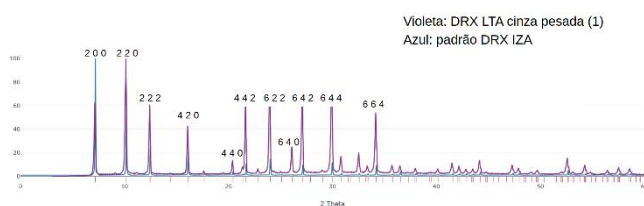


Figura 7. Difratograma da zeólita A com sílica obtida a partir das cinzas pesadas (violeta) com o padrão da IZA (azul).

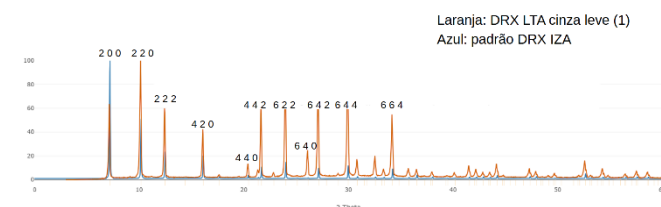


Figura 8. Difratograma da zeólita A com sílica obtida a partir das cinzas leves (laranja) com o padrão da IZA (azul).

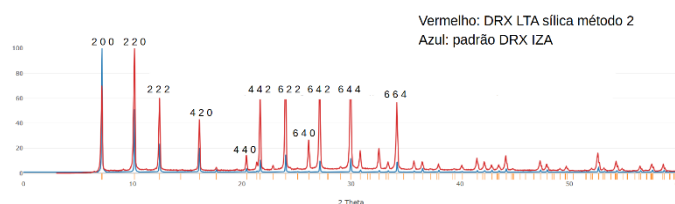


Figura 9. Difratograma da zeólita A com sílica obtida pelo método 2 (vermelho) com o padrão da IZA (azul).

A partir destes resultados, foi possível concluir que com a utilização de sílica proveniente do resíduo industrial das cinzas de carvão mineral a zeólita A é o produto majoritário da síntese, sem a formação de outras fases ou contaminações.

Pela análise de fisssorção de nitrogênio, foi possível identificar que a zeólita A obtida apresenta uma área específica de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor de acordo com os valores reportados por Monteiro e colaboradores (8). É importante salientar que esses autores do artigo indicado se referem à síntese da zeólita A empregando uma sílica proveniente das cinzas da casca de arroz.

Caracterização da MCM-22

A análise de Difração de Raios X da amostra de MCM-22 sintetizada com sílica proveniente das cinzas pesadas de carvão mineral (extraída pelo método 1) está apresentada na Figura 10. Nessa mesma Figura estão representados igualmente os padrões de difração da MCM-22 indicados pela IZA. No entanto, comparando os padrões de difração do material sintetizado com os padrões da IZA, verifica-se que os primeiros são mais largos, o que indica que as partículas da zeólita sintetizada são menores que as partículas da zeólita sintetizada por Schwanke A. e colaboradores (10).

De acordo com a análise DRX da zeólita sintetizada com sílica proveniente das cinzas pesadas de carvão mineral extraída pelo método 1 e comparando com os padrões IZA da zeólita MCM-22 pode-se inferir que o material sintetizado é a MCM-22.

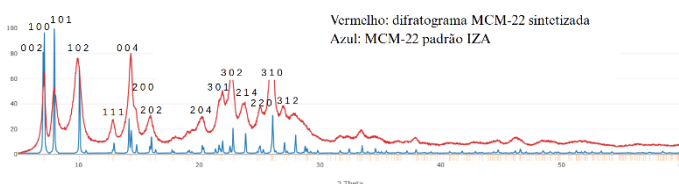


Figura 10. Difratograma da zeólita MCM-22 com sílica extraída de cinzas pesadas de carvão mineral pelo método 1 (vermelho) aplicada no padrão da IZA (azul).

A análise de fisissorção de nitrogênio, reportada na Figura 11, é do tipo I. A aplicação do modelo B.E.T. aos dados de adsorção permite, determinar que a área específica dessa zeólita é de $530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, resultado coerente com os resultados da literatura (11).

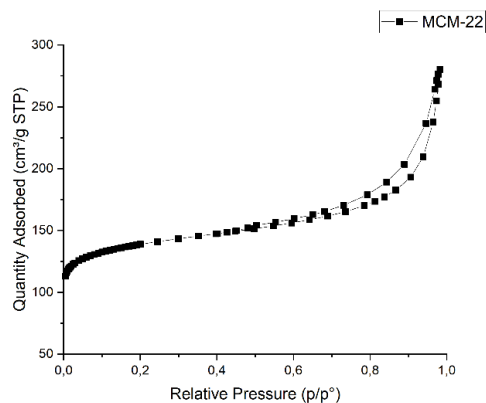


Figura 11. Análise de fisissorção de nitrogênio da zeólita MCM-22 sintetizada com sílica proveniente das cinzas de carvão mineral.

Conclusões

O objetivo do presente trabalho foi extrair sílica de cinzas leves e pesadas de carvão mineral e usá-la para a síntese de zeólitas que poderão ser empregadas em processos de tratamento de efluentes ou catalíticos.

É importante salientar que, dependendo do resíduo, se obtém uma composição de sílica diferente, por isso a importância do método de extração para se obter uma fonte de sílica mais amorfa e elevado percentual de SiO_2 . As propriedades das zeólitas, principalmente em relação à cristalinidade, poderiam ser afetadas com impurezas presentes na sílica.

A extração de sílica de cinzas de carvão mineral foi realizada através de dois métodos distintos, um descrito por trabalhos de Deizi Peron (6) e o segundo realizado por Paula Irigon (7). Foi possível verificar a eficiência da extração da sílica para ambos os métodos. Porém, o método 1 aplicado para extrair a sílica das cinzas leves e pesadas do carvão mineral leva aos maiores rendimentos e corresponde a um procedimento de mais fácil aplicabilidade e melhor replicabilidade.

Com as sílicas obtidas, foram sintetizadas as zeólitas A e MCM-22 e foi possível concluir, a partir das suas caracterizações por DRX que ambas as zeólitas correspondem aos padrões da IZA.

Com a MCM-22 sintetizada, serão realizados testes catalíticos de conversão de dióxido de carbono a carbonatos orgânicos cíclicos a partir de epóxidos, que será a etapa futura do presente trabalho.

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer às agências de fomento CNPq e FAPERGS e às instituições Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Laboratório de Reatividade e Catálise.

Referências

1. A. Sampaio, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Alagoas, 2015.
2. Li. J; Mingkun. G; Yan. W; Yu. J, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 1935-1959.
3. M. Lunkes, Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
4. Hardjito. D; Shen; S, *Modern Applied Science.* **2009**,4, 44-45.
5. Sabedot. S; Sundstron. M.G; Miltzarek. G.L; Sampaio. C.H, *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* **2015**, 12, 244-250.
6. D. Peron, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
7. P. Irigon, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
8. Monteiro. W; Diz. F; Andrieu. L; Morrone. F; Ligabue. R; Bernardo-Gusmão.K; Oberson de Souza. M; Schwanke. A; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 307, 110508-110518.
9. Schwanke. A; Díaz. U; Corma. A; Pergher. S; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, 253, 91-95.
10. Schwanke. A; Villarroel-Rocha. J; Sapag. K; Díaz. U; Corma. A; Pergher. S, *ACS Omega*, **2018**, 3, 6217-6223.
11. Ahmad. A; Naqvi. S.R; Rafique. M, *Sci Rep*, **2020**, 10, 21786.