



INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE CINZAS DE CALDEIRA PARA SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Aline Domingues Gomes¹, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado² e Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante³

RESUMO: A queima de biomassa vegetal para geração de energia em caldeira resulta na produção de um resíduo que se constitui em passivo ambiental em algumas indústrias que fazem uso dessa fonte energética. O desenvolvimento de tecnologias de reaproveitamento desse resíduo se faz necessário e uma das alternativas é a sua utilização como matéria-prima para síntese de zeólitas, devido à semelhança na composição química de cinzas com material vulcânico precursor das zeólitas naturais. O presente trabalho tem como objetivo utilizar as cinzas provenientes da caldeira de uma indústria agroindustrial do norte do Paraná como fonte alternativa de Si e Al para síntese de zeólitas. Para tanto realizou-se a caracterização de três amostras de cinzas (cinza 1, 2 e 3), colhidas em pontos diferentes da mesma caldeira, mediante análise de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Na síntese das zeólitas, as cinzas foram submetidas a um tratamento hidrotérmico em estufa usando hidróxido de sódio. As sínteses foram realizadas a 100°C com tempo de reação de 24 h e para a cinza 1, devido a formação de material zeolítico diferente das cinzas 2 e 3, variando o tempo de reação (12h, 24h, 48h e 72h). Análises de difração de raios X dos produtos das sínteses revelaram a formação da zeólita NaP1 e hidroxissodalita para a cinza 1 com tempo de reação de 24h e de hidroxissodalita para as demais sínteses. Embora não tenha se formado as zeólitas desejadas, verifica-se que as cinzas são matérias-primas promissoras na síntese de zeólitas.

PALAVRAS-CHAVE: Cinzas; hidroxissodalita; tratamento hidrotérmico; zeólitas.

1 INTRODUÇÃO

As cinzas são resíduos sólidos provenientes da queima de biomassa para geração de energia. As fontes mais comuns de biomassa para queima em caldeiras são o bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz e resíduos da indústria madeireira e de papel e celulose. De acordo com Sessa (2013) a quantidade de cinza residual produzida no ano de 2013 no Brasil chegou a cerca de 3,36 milhões de toneladas. O setor agroindustrial do Norte do Paraná vem utilizando bagaço de cana-de-açúcar juntamente com cavacos de madeira como combustível em caldeiras em processos de cogeração de energia.

Além de ocupar grandes territórios, armazenado de maneira incorreta, pode causar sérios problemas ambientais. Assim, processos que transformem esta cinza em material de alto valor agregado tornam-se necessários, a fim de diminuir a sua presença no meio ambiente. Uma alternativa é conversão da cinza em zeólitas, devido à composição química da cinza ser semelhante com a do material vulcânico precursor das zeólitas naturais (ROCHA JUNIOR et al., 2012). Portanto, pesquisas foram desenvolvidas a fim de sintetizar zeólitas a partir desse resíduo, como a de Rocha Junior et al. (2012), Querol et al. (2002) e Ferret (2004).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, constituídas por arranjos tridimensionais de tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados entre si por átomos de oxigênio. Estas redes formam uma grande quantidade de espaços vazios e abertos (Giannetto, 1990). Como o alumínio possui valência menor que a do silício, a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions de compensação, que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (Ferret, 2004).

É necessário um estudo prévio das cinzas, uma vez que a síntese de zeólitas é afetada diretamente pelas características do seu material precursor. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a geração de zeólita A a partir de cinza de bagaço de cana e cavacos de madeira como fonte de sílica e alumina.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

¹ Acadêmica do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR. PIC/CNPq-UEM. aline@gmail.com.



A matéria prima utilizada foi a cinza de bagaço de cana com cavacos de madeira de uma indústria agroindustrial da região norte do Paraná, sendo a principal fonte de silício e alumínio para a síntese de zeólitas. Em três amostras de cinzas (cinza 1, 2 e 3) colhidas em pontos diferentes da mesma caldeira, realizou-se uma secagem prévia a 105 °C por 24 h, peneirando-as posteriormente. Essa cinza foi caracterizada a partir de análise de difração de raios X, por meio do difratômetro de raios X D8 Advance da Bruker, e microscopia eletrônica de varredura, obtida com microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SS-550.

O processo de síntese da zeólita utilizado foi a síntese hidrotérmica, baseado no trabalho de Ferret (2004), com o objetivo de obter a zeólita A. A metodologia de síntese consistiu na adição de 24 mL de solução de NaOH 3,5 mol/L a 3 g de cinza volante em um béquer, permanecendo em agitação por 1h em temperatura ambiente. Posteriormente, adicionava-se a solução a um reator metálico com interno de Teflon, colocando-o em uma estufa com recirculação de ar a 100°C por 24h. Para a cinza 1, variou-se o tempo de reação (12h, 24h, 48h e 72h). Em seguida, retirava-se o reator da estufa, deixando-o esfriar até a temperatura ambiente, sendo filtrado e lavado com água deionizada todo o produto reacional do reator, a fim de remover toda a solução alcalina. O material retido no filtro era seco em estufa a 105 °C por 24 h e, posteriormente, transferido para um dessecador até o seu resfriamento. Após tal procedimento, triturava-se e peneirava-se o material para obtenção do produto em forma de pó, a fim de ser submetido à análise mineralógica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de difração de raios X permitiu a identificação de quartzo (SiO_2), alumina (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3) e pentóxido de fósforo (P_2O_5). O Gráfico 1 apresenta a análise mineralógica por difração de raios X de três amostras de cinzas. A intensidade dos picos no difratograma evidencia a presença de fase cristalina, além disso, é possível verificar a presença de material amorfo devido a presença do halo entre 18 e 38° (2 θ) no difratograma.

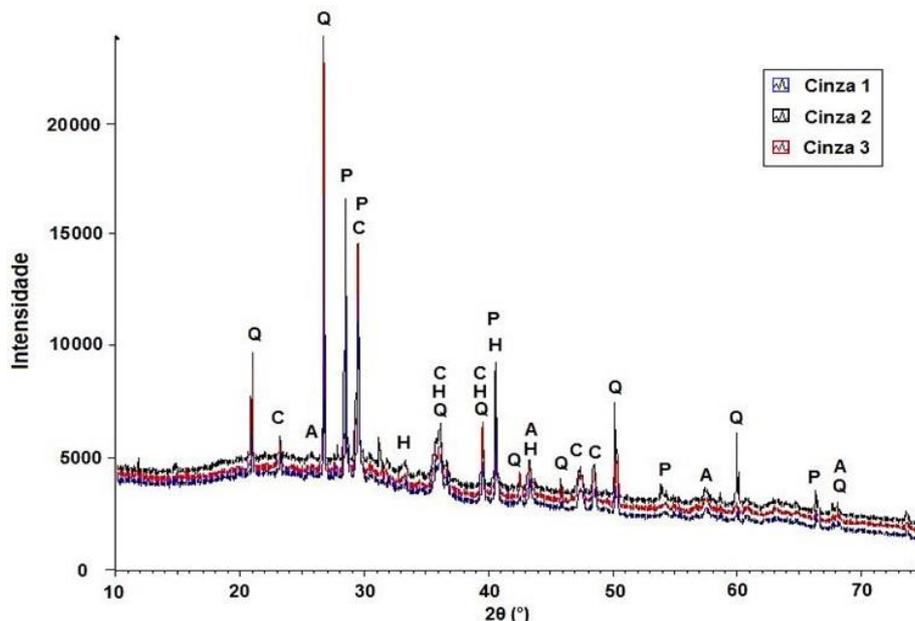


Gráfico 1 - Difratograma de raios X de três amostras de cinzas. Q: Quartzo; C: Calcita; H: Hematita; A: Alumina; P: Pentóxido de fósforo.

Fonte: Dados da pesquisa

As micrografias da Figura 1 revelam partículas de tamanhos e formas bastante variadas, relacionados aos minerais já descritos por DRX. Verificam-se partículas amorfas, cristalinas e com alta porosidade, sendo esta última característica, de acordo com Cordeiro et al. (2009), consequência da liberação da matéria orgânica durante a queima do bagaço.

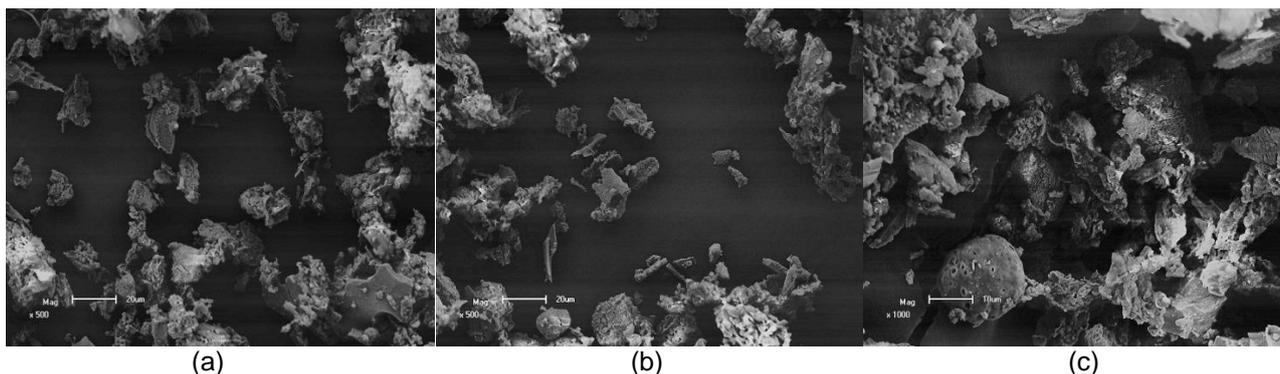


Figura 1 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) cinza 1; (b) cinza 2; (c) cinza 3.
Fonte: Dados da pesquisa

Para obter uma caracterização mais completa das cinzas ainda é necessária a análise química com fluorescência de raios X a fim de determinar, principalmente, a razão silício/alumínio das cinzas, além de compostos que não foram determinados por meio de difração de raios X.

A partir da síntese utilizada neste trabalho com tempo de reação de 24h, foi observada a formação da zeólita hidroxissodalita em todas as amostras e a zeólita NaP1 para a cinza 1, como pôde-se verificar a partir da análise de DRX conforme o Gráfico 2 em (a), (b) e (c). Observa-se ainda, a presença de quartzo e calcita não reagidos em todas as amostras, o que sugere a realização de outra técnica de síntese, como a fusão alcalina seguida de síntese hidrotérmica.

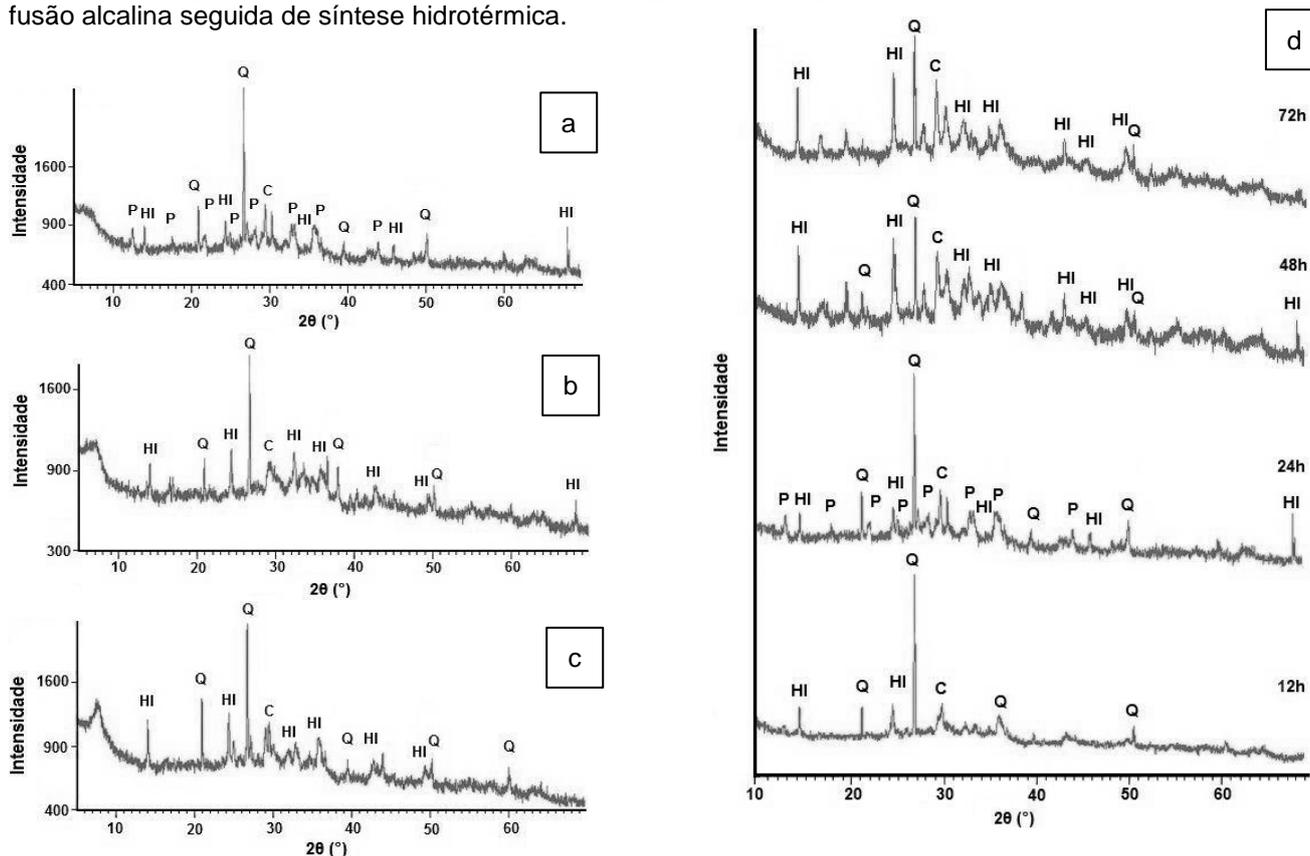


Gráfico 2 - Difratograma de raios X para: (a) cinza 1; (b) cinza 2; (c) cinza 3; (d) Diferentes tempos de reação para a cinza 1. Q: Quartzo; C: Calcita; P: Zeólita NaP1; HI: Zeólita hidroxissodalita.

Fonte: Dados da pesquisa



Variando o tempo de reação verifica-se, pelo Gráfico 2 em (d), que a intensidade dos picos de hidroxissodalita aumentou, enquanto a intensidade dos picos de quartzo diminuiu. Isso evidencia que o quartzo está sendo consumido, formando a zeólita.

Somente para a cinza 1 (Gráfico 2 (a)), com tempo de cristalização de 24h, foi formada a zeólita NaP1. Isso pode ter ocorrido devido ao conteúdo de elementos que inibem a formação de zeólitas, como a hematita, que de acordo com Querol et. al (2002), é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional. Observando o Gráfico 1, a cinza 1 possui picos menos intensos de hematita do que os picos nas cinzas 2 e 3, o que pode indicar uma menor quantidade de hematita na cinza 1. Entretanto, isso só poderá ser confirmado a partir de uma caracterização química.

4 CONCLUSÃO

Embora o objetivo fosse sintetizar zeólita A, os resultados demonstraram que as cinzas da indústria agroindustrial da região norte do Paraná podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólita do tipo NaP1 e hidroxissodalita, utilizando o processo de síntese hidrotérmica. Além disso, conforme o aumento do tempo de reação, houve um aumento da intensidade dos picos característicos da zeólita hidroxissodalita para a cinza 1.

Portanto, a utilização de cinzas para a produção de zeólitas é uma alternativa interessante para o uso deste resíduo, minimizando os impactos gerados no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 82-86. 2009.

FERRET, L. S. *Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso*. Porto Alegre: UFRGS, 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

GIANNETTO, G.; **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; SOLER, A. L.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; S. SANTOS, C. A.; SOUZA, C. A. G.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

SESSA, T. C. *Avaliação da utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar em concreto usando construções residenciais de menor impacto*. 2013. Monografia - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. Disponível em <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10006514.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2015.