

Formação de sodalita e cancrinita a partir de cinzas volantes: análise por Rietveld e química racional

(Sodalite and cancrinite formation from fly ash: Rietveld and rational chemical analyzes)

F. K. de Medeiros¹, A. M. T. Rodrigues², H. C. Silva², J. B. de B. Alves¹, H. S. Ferreira³

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais;

²Departamento de Engenharia Química;

³Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba,
João Pessoa, PB, Brasil 58051-900

*fabiana_medeiros2@hotmail.com, aymtrodrigues@gmail.com,
hevairsilva@gmail.com, joelmabba@hotmail.com, hebersivini@gmail.com*

Resumo

Zeólitas são sólidos porosos compostos majoritariamente por alumínio e silício sob a forma de aluminossilicatos cristalinos hidratados. Estes materiais possuem propriedades particulares inerentes às suas características estruturais que os tornam úteis em diversas aplicações industriais. A síntese de zeólitas a partir de resíduos e fontes naturais de silício e alumínio tem se destacado devido aos benefícios ambientais e econômicos. Neste trabalho, cinzas volantes provenientes de termoeletricas foram convertidas em zeólitas através da ativação alcalina com hidróxido de sódio (NaOH). Esta técnica caracteriza-se pelo baixo custo e por se tratar de alternativa tecnológica com grande agregação de valor por transformar materiais existentes em larga escala em um material de grande aplicação tecnológica. Objetivou-se estudar a síntese de zeólitas do tipo sodalita e cancrinita a partir de cinzas volantes através da quantificação de fases e análise química racional de forma a evidenciar a influência das condições de processo. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X com quantificação de fases a partir do método de Rietveld, fluorescência de raios X com realização ainda de análise racional de fases cristalinas e microscopia eletrônica de varredura. Foram obtidas zeólitas do tipo sodalita e cancrinita a partir da transformação de cinza volante, por síntese com concentrações de 3,5, 5,25 e 7,0 M NaOH por 24, 36 e 48 h. **Palavras-chave:** cinza volante, síntese de zeólitas, sodalita, cancrinita, fases cristalinas.

Abstract

*Zeolites are porous solids composed mainly of aluminum and silicon in the form of hydrated crystalline aluminosilicates; they have special properties inherent to their structural characteristics that make them useful in many industrial applications. The synthesis of zeolites from natural and residual sources of silicon and aluminum has become more important due to both environmental and economic benefits. In this work fly ash from power plants were converted to zeolite by alkaline activation with sodium hydroxide (NaOH). The technique is characterized by low cost, and great value added; a technological alternative that transforms existing materials on a large scale into an innovative material for applications relevant to the industrial sector. This work aimed to study the sodalite and cancrinite (zeolites) synthesis process from fly ash using phase quantification and rational chemical analysis, in order to highlight the influence of process conditions. The samples were characterized by X-ray diffraction with phase quantification by Rietveld method, X-ray fluorescence method with rational analysis of crystalline phases, and scanning electron microscopy. Sodalite and cancrinite zeolites from fly ash were obtained by synthesis with concentrations of 3.5, 5.25 and 7.0 M NaOH for 24, 36 and 48 h. **Keywords:** fly ash, synthesis of zeolites, sodalite, cancrinite, crystalline phases.*

INTRODUÇÃO

A definição de zeólitas foi objeto de estudo do Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission of New Minerals and Mineral Names [1], e entende-se por zeólita uma estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros ligados entre si por átomos de oxigênio e envolvendo um cátion compensador de cargas. Geralmente são formadas

por alumínio e silício, aceitas quando outras propriedades zeolíticas prevalecem. Diferentes tipos de zeólitas já foram identificados levando em consideração não apenas a razão Si:Al mas as diferentes simetrias dos grupos espaciais e ornamento da estrutura. A disposição dos elementos silício e alumínio sob forma de tetraedros possibilita a organização primária para obtenção da estrutura das zeólitas. Estudos comprovam a possibilidade de participação de outros átomos, além dos átomos de silício e alumínio, na rede formada pelos

tetraedros. Dentre os elementos têm-se o germânio, titânio, boro e gálio, elementos tri ou tetravalentes [2].

As características apresentadas pelas zeólitas naturais, dentre as quais destacam-se a troca de íons e microporosidade [3], proporcionaram a ampliação dos estudos acerca desse material a fim de sintetizá-las em larga escala para disponibilizá-las ao âmbito industrial [4]. O tamanho e a forma dos poros são características que distinguem as zeólitas de outros tipos de materiais porosos. A presença de porosidade, a troca de íons, a capacidade catalítica, dentre outras propriedades, despertaram o interesse industrial, proporcionando o advento das pesquisas para obtenção de zeólitas sintéticas [5]. Tanto a propriedade catalítica como de troca de íons é possibilitada pelo balanceamento requerido a partir da imposição de cargas negativas resultantes na zeólita devido às ligações do alumínio, silício e oxigênio [6], beneficiada ainda pela estrutura física das zeólitas, a qual é rígida com estabilidade a elevadas temperaturas, oxidação e radiação [7]. As zeólitas são fisicamente caracterizadas pela presença de canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais [8]. São os poros e cavidades que conferem às zeólitas elevada superfície interna quando comparada à sua superfície externa [9]. O diâmetro dos poros ou cavidades é condicionado pelo tipo de zeólita obtida e esta é dependente do tipo de cavidade que a constitui; dentre as mais conhecidas tem-se a cavidade- β , também denominada de SOD, constituinte das zeólitas sodalita, tipo A e faujasita, e a cavidade- ϵ , também denominada como CAN, constituinte da zeólita cancrinita [10].

A rota comumente empregada para produção de zeólitas sintéticas baseia-se na conversão hidrotermal alcalina da matéria-prima, a cinza volante, composta majoritariamente dos elementos alumínio e silício. A técnica de conversão de materiais sílico-aluminosos em zeólitas é explicada através da ativação alcalina por meio de hidróxido de sódio (NaOH), técnica que se caracteriza pelo baixo custo e por se tratar de alternativa tecnológica com grande agregação de valor por transformar materiais existentes em larga escala em um material inovador destinado a aplicações relevantes para o âmbito industrial [3]. Henmi [11] utilizou o tratamento alcalino convencional cuja solução precursora foi adicionada em um erlenmeyer, posteriormente acoplado a um condensador onde a solução foi aquecida através de uma placa térmica; comprovou a eficiência do tratamento hidrotérmico por meio da obtenção de zeólitas do tipo hidroxissodalita, faujasita e philipsita usando os parâmetros: concentração 3,5 M de NaOH entre 80 e 90 °C por 24 h usando cinza volante de carvão mineral. O método de síntese geralmente empregado para obtenção de zeólitas é baseado em condições hidrotérmicas porque a estrutura aberta desses aluminossilicatos deve ser estabilizada durante o seu crescimento, através da ocupação dos canais e das cavidades formadas por moléculas hospedeiras [12].

Dentre as matérias-primas alternativas mais comumente requeridas para esse processo têm-se a cinza de casca de

arroz, resíduos da cana de açúcar, metacaulim e cinza volante. Este último foi usado no presente trabalho como material de partida para síntese de zeólitas [13]. Franus [14] ressalta que o uso de cinza volante para transformação em zeólitas se dá pela semelhança entre a composição mineralógica destes materiais. Essa matéria-prima pode ser obtida em diversas áreas da indústria, dentre as quais destacam-se as siderúrgicas e usinas termoeletricas que utilizam o carvão mineral como matéria-prima para geração de energia que viabiliza o processo produtivo. O presente trabalho teve por objetivo estudar o processo de síntese de zeólitas do tipo sodalita e cancrinita a partir de cinzas volantes através da quantificação de fases e análise química racional de forma a evidenciar as influências das condições de processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram a cinza volante, cedida por usina termoeletrica do estado de Pernambuco, caracterizada como classe C segundo a ASTM C618 [15], cuja origem foi omitida a pedido da empresa cedente, e o hidróxido de sódio 97% do fabricante Química Moderna, para realização do tratamento hidrotérmico. A cinza volante foi separada individualmente em duas frações, sendo a primeira reservada sem peneiramento (S/P) e a segunda fração peneirada em malha 325 (45 μm). A separação foi promovida visando identificar a influência da granulometria dos materiais precursores na transformação de zeólitas. Após a preparação inicial, foram iniciadas as etapas experimentais.

Cada fração de cinza volante, sem peneiramento ou peneirada em malha 325, foi submetida ao tratamento alcalino sob condições de processamento distintas, com concentração de hidróxido de sódio de 3,5, 5,25 e 7,0 M e tempo de tratamento hidrotérmico em meio alcalino (NaOH) de 24, 36 e 48 h, a uma temperatura média de 80 °C, totalizando 18 amostras. Para cada condição 40 g de cinza volante foram adicionados a 45 g (3,5 M) ou 67,2 g (5,25 M) ou 89,6 g (7,0 M) de NaOH, individualmente pesadas, sendo estes posteriormente diluídos em 320 mL de água destilada. A mistura foi transferida para um balão 24/40 fundo chato 1000 mL disposto sobre uma placa aquecedora por intermédio de um recipiente vítreo revestido por uma manta de areia. O balão foi conectado a um sistema de condensação para que não houvesse eliminação de vapores de água participantes do processo. A contagem do tempo de tratamento teve início com o alcance da temperatura de 80 °C pelo material no interior do balão, o que durou em média 30 min para cada experimento. Com o término do tempo de exposição (24, 36 ou 48 h) do material ao tratamento hidrotérmico em meio alcalino (NaOH), foi realizada a filtração com 1 L de água destilada com auxílio de bomba de vácuo, sem controle de pH. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24 h. Após secas, todas as frações de amostras tratadas hidrotérmicamente foram peneiradas em malha 200 (75 μm).

As amostras foram caracterizadas por difração de raios

X (DRX) utilizando radiação CuK α com varredura entre 5° e 60°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 3 s, com quantificação das fases pelo método de Rietveld usando o programa X'pert HighScore Plus 3.0, com padrão interno de Si e modelos estruturais disponíveis na biblioteca do ICSD. Para identificação das fases cristalinas por DRX, foram utilizados os arquivos JCPDS n°: PDF-841265 para o hidróxido de cálcio, PDF-850794 para o quartzo, PDF-150776 para a mulita, PDF-50586 para calcita, PDF-420216 para zeólita do tipo sodalita, PDF-50776 para zeólita do tipo cancrinita e PDF-720038 para pirsonita. Também foram realizadas análises por fluorescência de raios X (FRX) com realização de análise racional para quantificar o percentual de fases cristalinas e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 está apresentado o difratograma de raios X da amostra de cinza volante usada como matéria-prima para a síntese de zeólitas. A cinza foi constituída por picos cristalinos referentes ao quartzo (SiO₂), mulita (Al₆O₁₃Si₂) e hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂]. Essa composição foi similar à descrita em [14] ao abordar a síntese de zeólitas a partir de cinza volante. Foi possível observar a presença de elevação entre 15° e 35° devido à presença de elevada quantidade de fase amorfa. A mulita presente nas cinzas foi resultante das reações que ocorreram durante a combustão do carvão. O quartzo, por sua vez, estava presente no carvão precursor e não fundiu nas condições de queima nas usinas termoeletricas [16, 17]. O cálcio também se encontrava no carvão e permaneceu na cinza volante, transformando-se em hidróxido devido ao contato do cálcio com os vapores resultantes do processo de combustão.

Na Tabela I são apresentados os resultados de

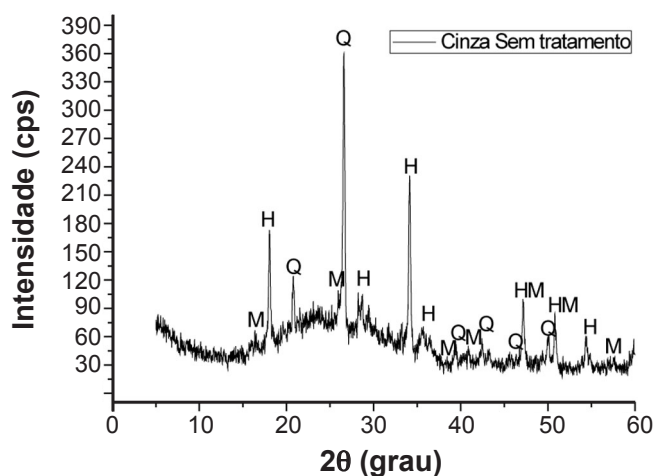


Figura 1: Difratograma de raios X da amostra de cinza volante com apresentação de picos referentes a M - mulita, Q - quartzo, H - hidróxido de cálcio.

[Figure 1: XRD pattern of fly ash sample with peaks related to M - mullite, Q - quartz, H - calcium hydroxide.]

Tabela I - Quantificação de fases da cinza volante pelo método Rietveld. M - mulita, Q - quartzo, H - hidróxido de cálcio e S_{GOF} - goodness of fit.

[Table I - Fly ash phase quantification by the Rietveld method. M - mullite, Q - quartz, H - calcium hydroxide, and S_{GOF} - goodness of fit.]

M (%)	Q (%)	H (%)	Fase amorfa (%)	S _{GOF}
1,2	24,1	14,6	60,1	1,40

quantificação de fases da composição mineralógica da cinza volante. Como parâmetro para verificar a influência nos percentuais dos compostos minerais com a variação do S_{GOF} (goodness of fit), alguns trabalhos com a realização dessa quantificação foram analisados. Dentre estes, Santos [17] realizou a quantificação de fases de argilominerais a partir do método de Rietveld por meio do programa GSAS e de um programa comercial não denominado. A partir de cinco corridas experimentais de quantificação de um mesmo material, constatou-se que a variação de percentual de fases foi mínima, mesmo com valores de S_{GOF} apresentando disparidade do valor unitário; quando o S_{GOF} variou de 1,20 para 2,90, o percentual do composto mineral em análise na quantificação de fases foi alterado de 15,2 para 15,1 [17]. Logo, variações dessa proporção não comprometem a confiabilidade dos valores obtidos por este método. Devido à mínima variação apresentada pelos percentuais de fases quantificadas quando na disparidade entre o S_{GOF} para um mesmo material analisado, fica confirmada a confiabilidade do método. Para que a reação de transformação do material precursor em zeólita ocorra, os elementos silício e alumínio precisam estar disponíveis, portanto, participam mais facilmente deste processo reativo os elementos constituintes da fase amorfa. A presença de fases cristalinas, tais como mulita, quartzo e hidróxido de cálcio, dificultam o processo reativo por se tratar de fases estruturalmente mais organizadas. O elevado percentual de fase amorfa (60,1%) viabilizou, portanto, a ocorrência da transformação zeolítica.

A Tabela II apresenta os resultados da composição química da cinza volante obtidos por FRX. A sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃) corresponderam a 57,62% dos componentes do material analisado. Os percentuais de 48,62% de sílica e 9,0% de alumina presentes na cinza apresentaram-se na forma amorfa e na forma cristalina como quartzo e mulita. A fração amorfa é a que, teoricamente, participa da reação de síntese e possibilita a obtenção de material zeolítico após tratamento hidrotérmico. O percentual de perda ao rubro (PR), 6,64%, evidenciou a decomposição do resíduo de carbono, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio [18]. Verificou-se elevado percentual também de outros óxidos, como CaO e Fe₂O₃ (14,86% e 8,96%, respectivamente). Percentuais similares foram identificados em [19] ao analisar quimicamente uma cinza volante para síntese de zeólitas, onde foram constatados percentuais de 14,44% e 5,75% de CaO e Fe₂O₃, respectivamente. O elevado teor de CaO é explicado provavelmente devido à cinza volante

Tabela II - Teores de óxidos da cinza volante (% em massa).
 [Table II - Oxides contents in fly ash (wt%).]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	MgO	Outros óxidos	PR
48,62	9,00	14,86	8,96	5,75	1,78	1,57	2,82	6,64

utilizada ser originária do carvão sub-betuminoso. A cinza foi classificada pela ASTM C618 [16] como classe C por apresentar percentual de cálcio superior a 10%.

A análise conjunta da mineralogia e da composição química indicou excesso de SiO₂ e falta de Al₂O₃, sendo esta estequiometria desequilibrada para a formação da maioria das zeólitas. Para produção das zeólitas do tipo sodalita e cancrinita a relação dos elementos Si/Al é igual a 1. A síntese, portanto, foi interrompida quando todo o Al₂O₃ foi consumido. Com a presença de percentual adequado destes elementos houve a continuidade do processo de transformação zeolítica. A adição de mais Al₂O₃ não seria interessante já que o objetivo foi estudar o processo mantendo o baixo custo e a composição química original da cinza. A Fig. 2 apresenta a morfologia obtida da análise por microscopia eletrônica de varredura da cinza volante. A fase vítrea, também denominada de fase amorfa, presente nas cinzas de carvão possuem um aspecto típico caracterizado pela presença de formas esféricas de diferentes diâmetros constituídas de SiO₂ vítreo e partículas irregulares de tamanhos variados. Diferentes estados físicos da sílica presentes em amostras de cinza de carvão são responsáveis pela forma das partículas de tamanho irregulares. A forma esférica apresentada por esses materiais é resultado das forças de tensão superficial atuantes durante a queima do carvão em elevadas temperaturas nas usinas termoeletricas para minimizar a energia livre superficial [17].

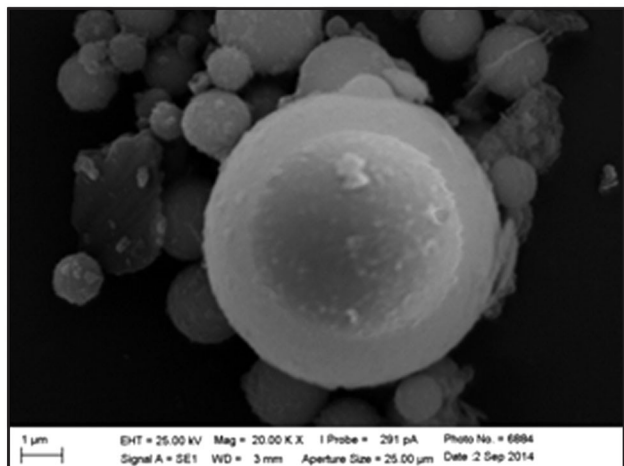


Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da cinza volante.

[Figure 2: SEM micrograph of fly ash.]

A Fig. 3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de cinza sem peneiramento (a, b, c) e peneirada em malha 325 (d, e, f) sintetizadas a 3,5 M NaOH por 24, 36 e 48 h, respectivamente. A partir da análise de DRX do material resultante da transformação de cinza volante a 3,5 M NaOH

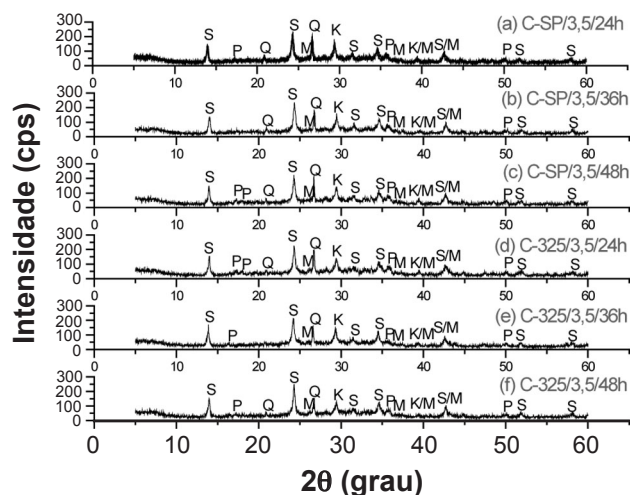


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras de cinza sem peneiramento (a, b, c) e peneirada em malha 325 (d, e, f) sintetizadas a 3,5 M NaOH por 24, 36 ou 48 h, respectivamente, com picos referentes a S - zeólita do tipo sodalita, Q - quartzo, M - mulita, K - calcita, P - pirsonita.

[Figure 3: XRD patterns of unsieved ash (a, b, c) and 325 mesh sieved sample (d, e, f) synthesized with 3.5 M NaOH for 24, 36 or 48 h, respectively, with peaks of S - zeolite sodalite type, Q - quartz, M - mullite, K - calcite, P - pirsonite.]

foi possível constatar a mudança na composição mineralógica quando comparada à cinza volante sem tratamento (Fig. 1). No material sintetizado foram identificados picos de sodalita [Na₆(AlSiO₄)₆·4H₂O], pirsonita [CaNa₂(CO₃)₂(H₂O)₂] e calcita (CaCO₃), ainda com permanência dos picos de quartzo e mulita. A sodalita é um tipo de zeólita resultante da transformação dos aluminossilicatos amorfos em aluminossilicatos cristalinos com compensação de suas cargas negativas pelo metal alcalino sódio usado na reação hidrotérmica sob a forma de NaOH. No que se refere ao hidróxido de cálcio identificado no material de partida, este foi dissociado durante o tratamento formando o óxido de cálcio que provavelmente, quando em estufa para processo de secagem, deu origem à calcita a partir do processo de carbonatação. A pirsonita originou-se da carbonatação dos elementos sódio e cálcio presentes na reação; tal formação foi possibilitada devido ao meio alcalino e temperaturas de processo em torno de 80 °C, condições favoráveis à formação desse composto que se trata de um mineral naturalmente formado em lagos salinos sedimentares. Os picos de quartzo e mulita estavam presentes na cinza sem tratamento e permaneceram presentes nas amostras após a síntese. Segundo [20], a presença significativa desses compostos torna a dissolução do material mais difícil o que reduz o rendimento de síntese para obtenção de zeólita. Para

que a reação de transformação dos materiais precursores em zeólita ocorra, os elementos silício e alumínio precisam estar disponíveis; portanto, participam deste processo reativo os elementos constituintes da fase amorfa.

A Fig. 4a ilustra os difratogramas de raios X das amostras de cinza sem peneiramento (a, b, c) e peneirada em malha 325 (d, e, f) sintetizadas a 5,25 M NaOH por 24, 36 ou 48 h, respectivamente. Quando tratado a concentração de 5,25 M NaOH, o material sintetizado apresentou picos referentes a dois tipos de zeólitas distintos, a sodalita e a cancrinita. Os principais picos de cancrinita $[\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ foram localizados em $2\theta = 19,11^\circ$, $27,76^\circ$ e $32,77^\circ$ com picos coincidentes com os picos da sodalita em $2\theta = 14,09^\circ$ e $24,43^\circ$. Os picos de zeólitas identificados neste trabalho foram similares aos picos identificados em [21]. Os materiais sintetizados a 5,25 M apresentaram também picos referentes à mulita, calcita e pirsonita. Observou-se que o aumento de hidróxido de sódio na reação de síntese foi determinante na formação de uma nova fase, a cancrinita, devido à maior alcalinidade do meio, o que facilitou a dissolução tanto da fase zeolítica inicialmente formada, a sodalita, como dos demais compostos presentes na amostra, para que os elementos estivessem disponíveis a essa transformação de fases. Provavelmente, quando submetido a 36 h de tratamento, ocorreu uma reação reversível que ocasionou a dissolução da fase cancrinita e, com a continuidade do processo, esta fase voltou a ser formada.

A Fig. 4b apresenta os difratogramas de raios X de cinza sem peneiramento (a, b, c) e peneirada em malha 325 (d, e, f) tratadas a 7,0 M NaOH por diferentes tempos. Estas amostras apresentaram as fases sodalita e cancrinita como produtos zeolíticos. Foi possível verificar que a intensidade dos picos de cancrinita aumentou para essa condição específica de

concentração com a elevação do tempo de processo. Para esta condição alcalina, os resultados obtidos corroboraram os resultados apresentados em [10], onde os autores afirmam que um maior tempo de reação promove uma dissolução mais eficaz dos materiais de partida, caracterizada por um aumento da relação de intensidade dos picos de DRX de sodalita e cancrinita. Os autores afirmam ainda que há dificuldade na distinção dos picos e quantificação de fases de sodalita e cancrinita, pois em análise de DRX verifica-se sobreposição destes picos devido à semelhança estrutural [10]. Para que ocorra a formação de cancrinita alguns elementos precisam estar disponíveis para a reação, tais como alumínio, silício e sódio, constituintes químicos desse tipo de zeólita, também constituintes da zeólita do tipo sodalita. O cálcio necessário à formação da cancrinita está presente nas fases pirsonita e calcita. Segundo [10], por se tratar de duas fases estáveis, a fase cancrinita é formada por meio da dissolução da sodalita e posterior precipitação sob a forma de zeólita cancrinita, considerada como sendo quimicamente mais estável que a sodalita. Para que ocorra essa transformação são necessárias condições cinéticas apropriadas. Tais condições foram observadas para amostras tratadas a 5,25 e 7,0 M NaOH devido a uma maior alcalinidade do meio. Verificou-se a partir da análise dos difratogramas que, com a formação da zeólita do tipo cancrinita, ocorreu a redução na intensidade dos picos dos demais minerais como calcita, pirsonita e mulita. Esses minerais são digeridos para que façam parte das reações do sistema as quais resultam na origem de zeólitas. Analisando os difratogramas nas Figs. 3 e 4, percebeu-se a atenuação do pico de calcita principalmente em $2\theta = 29,40^\circ$, quando ocorreu intensificação dos picos de cancrinita.

A Tabela III mostra os resultados de quantificação mineralógica obtidos através da difração de raios X

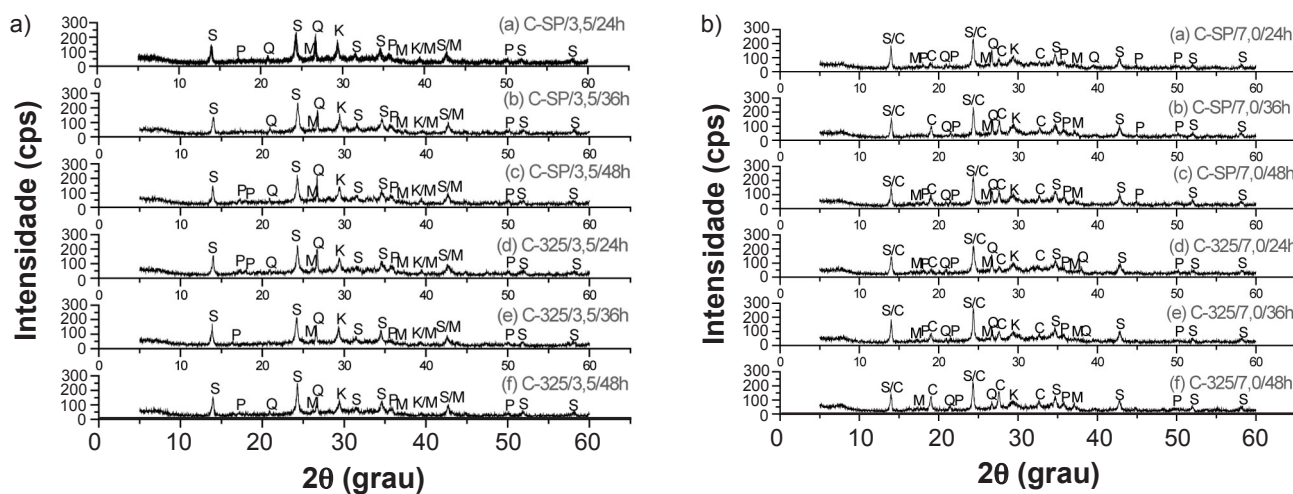


Figura 4: Difratogramas de raios X das amostras de cinza sem peneiramento (a, b, c) e peneirada em malha 325 (d, e, f) sintetizadas a 5,25 M NaOH (a) ou 7,0 M NaOH (b) por 24, 36 ou 48 h, respectivamente, com picos referentes a S - zeólita do tipo sodalita (PDF-420216), C - zeólita do tipo cancrinita (PDF-50776), Q - quartzo (PDF-850794), M - mulita (PDF-150776), K - calcita (PDF-50586), P - pirsonita (PDF-720038).

[Figure 4: XRD patterns of unsieved ash (a, b, c) and 325 mesh sieved sample (d, e, f) synthesized with 5.25 M NaOH (a) or 7.0 M NaOH (b) for 24, 36 or 48 h, respectively, with peaks of S - zeolite sodalite type (PDF-420216), C - zeolite cancrinite type (PDF-50776), Q - quartz (PDF-850794), M - mullite (PDF-150776), K - calcite (PDF-50586), P - pirsonite (PDF-720038).]

Tabela III - Quantificação de fases pelo método de Rietveld das amostras sintetizadas a partir de cinza volante.
 [Table III - Phase quantification of samples synthesized from fly ash using the Rietveld method.]

Amostra	S (%)	C (%)	Q (%)	M (%)	K (%)	P (%)	Fase amorfa (%)	S _{GOF}
C-SP/3,5/24h	30,06	0,0	2,49	0,53	12,62	< 0,1	54,20	1,89
C-SP/3,5/36h	24,86	0,0	5,61	< 0,1	9,42	< 0,1	60,10	1,57
C-SP/3,5/48h	25,56	0,0	3,73	< 0,1	10,63	3,17	56,90	1,78
C-325/3,5/24h	25,87	0,0	5,92	< 0,1	< 0,1	< 0,1	68,20	2,07
C-325/3,5/36h	26,03	0,0	2,36	< 0,1	< 0,1	< 0,1	71,60	1,94
C-325/3,5/48h	33,94	0,0	4,64	< 0,1	< 0,1	1,01	60,40	1,76
C-SP/5,25/24h	24,27	21,10	4,81	< 0,1	< 0,1	< 0,1	49,80	1,85
C-SP/5,25/36h	26,42	16,02	3,64	< 0,1	< 0,1	< 0,1	53,90	1,61
C-SP/5,25/48h	17,20	22,24	3,55	< 0,1	< 0,1	< 0,1	57,00	1,76
C-325/5,25/24h	11,70	22,14	2,85	< 0,1	< 0,1	< 0,1	63,30	1,87
C-325/5,25/36h	22,77	7,10	3,91	< 0,1	< 0,1	< 0,1	66,20	1,46
C-325/5,25/48h	13,04	18,14	2,90	< 0,1	< 0,1	< 0,1	65,90	2,00
C-SP/7,0/24h	23,94	2,55	2,09	< 0,1	< 0,1	< 0,1	71,40	2,00
C-SP/7,0/36h	22,68	14,98	1,23	< 0,1	< 0,1	< 0,1	61,09	1,86
C-SP/7,0/48h	13,02	24,92	0,86	< 0,1	< 0,1	< 0,1	61,00	2,30
C-325/7,0/24h	21,56	8,76	4,08	< 0,1	< 0,1	< 0,1	65,40	1,83
C-325/7,0/36h	22,54	14,56	1,10	< 0,1	< 0,1	0,10	61,60	1,76
C-325/7,0/48h	14,94	29,33	0,53	< 0,1	< 0,1	< 0,1	55,00	2,01

Nota: percentuais menores que 0,1% não foram detectados pelo método; para cada mineral que apresentou pico no difratograma, mas devido à elevada intensidade do elemento padrão (silício) não possuiu percentual quantificado, foi atribuído um valor menor que 0,1%; este valor foi somado com os demais percentuais quantificados pelo método Rietveld para obtenção do percentual total de elementos identificados no DRX (100%).

utilizando o método Rietveld. As fases identificadas foram S - sodalita, C - cancrinita, Q - quartzo, M - mulita, K - calcita e P - pirsonita. A quantificação de fases foi feita pelo método do padrão interno usando 20% de elemento silício na amostra, como padrão cristalino. Os valores assumidos pelo S_{GOF}, parâmetro que representa a adequação de ajuste, para as amostras sintetizadas a partir da cinza volante ficaram entre 1,46 e 2,3, valores que mesmo superiores ao valor unitário, requerido como ideal, indicaram de forma satisfatória a quantificação de fases, com valores que representam de forma real os percentuais das fases cristalina e amorfa. Como já verificado em [17], essa variação do S_{GOF} foi considerada de pequeno valor e assegurou a confiabilidade do método. O percentual de quartzo apresentado foi alterado após o tratamento alcalino das amostras de cinza volante. Com a dissolução da fase cristalina, o SiO₂ esteve disponível para transformação em zeólita. Segundo [22], o excesso de sílica tende a produzir géis que formam um subproduto amorfo juntamente com as fases zeolíticas, o que explica o elevado percentual de fase amorfa apresentado na tabela de quantificação de fases pelo método Rietveld. Para que o silício possa reagir e produzir zeólita, precisa haver estequiometria favorável, com presença de percentual adequado de todos os elementos necessários, a depender do tipo de zeólita requerida e sabia-se que não havia Al₂O₃ suficiente para continuidade do processo. A partir da Tabela III pôde-se

perceber que as amostras sintetizadas por 36 h apresentaram maior percentual de fase amorfa. Provavelmente, a condição alcalina quando em 36 h proporcionou uma dissolução das fases cristalinas como etapa de uma transformação reversível a qual tornou a cristalizar-se quando sintetizado durante 48 h. A modificação na concentração alcalina de processo proporcionou a obtenção de tipos de zeólitas distintos. Para 3,5 M NaOH foi obtida zeólita do tipo sodalita, para 5,25 e 7,0 M NaOH foram obtidas as zeólitas do tipo sodalita e cancrinita. A modificação no tempo de processo alterou o percentual de fases zeolíticas de forma distinta a depender da concentração. Esse modelo de zeolitização com a alteração de sodalita para cancrinita, a partir da elevação da concentração de hidróxido de sódio, foi também observado em outros estudos [10].

A Tabela IV apresenta os resultados de FRX com percentuais de óxidos constituintes da cinza volante. Uma importante característica a se avaliar a partir da análise química da cinza volante para fins zeolíticos é a presença de algumas impurezas, como Fe₂O₃ e CaO, que atuam de forma negativa durante a formação deste material. O óxido de ferro é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas, bem como a redução da dissolução do silício e alumínio no meio reacional, uma vez que este óxido ocupa preferencialmente a superfície das partículas da cinza, dificultando o processo difusivo entre estas e o meio

Tabela IV - Percentual de óxidos do material sintetizado a partir da cinza volante.
 [Table IV - Oxide percentages of synthesized material starting from fly ash.]

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Outros óxidos
C-SP/3,5/24h	45,45	10,54	16,78	12,72	9,21	1,88	1,75	1,67
C-SP/3,5/36h	44,22	9,95	19,46	11,45	9,23	1,73	2,15	1,81
C-SP/3,5/48h	44,64	8,48	18,85	13,34	9,38	1,75	1,65	1,91
C-325/3,5/24h	43,27	9,51	21,36	10,16	9,88	1,69	1,86	2,27
C-325/3,5/36h	44,70	9,73	17,95	11,99	9,99	1,89	1,77	1,98
C-325/3,5/48h	43,74	9,42	19,22	12,03	10,05	1,74	1,76	2,04
C-SP/5,25/24h	39,04	10,22	25,14	11,80	8,29	1,63	2,40	1,48
C-SP/5,25/36h	41,68	11,37	19,65	12,46	8,87	1,78	2,30	1,89
C-SP/5,25/48h	40,50	10,78	22,34	11,89	8,42	1,70	2,72	1,65
C-325/5,25/24h	39,57	10,44	25,37	10,40	8,58	1,68	2,39	1,57
C-325/5,25/36h	42,15	10,75	19,89	11,68	9,87	1,88	1,97	1,81
C-325/5,25/48h	41,11	11,16	20,71	11,18	9,34	1,87	2,53	2,10
C-SP/7,0/24h	39,81	10,52	23,06	12,15	8,87	1,72	1,99	1,88
C-SP/7,0/36h	40,67	10,67	21,47	12,22	9,07	1,44	2,55	1,91
C-SP/7,0/48h	39,17	10,88	24,90	10,65	8,76	1,65	2,17	1,82
C-325/7,0/24h	38,05	11,13	25,92	10,58	8,98	1,73	1,69	1,90
C-325/7,0/36h	39,36	10,69	23,28	10,92	9,68	2,19	2,22	1,66
C-325/7,0/48h	38,77	11,51	23,62	10,73	9,04	1,79	2,57	1,97

Tabela V - Análise racional de fases cristalinas.
 [Table V - Rational analysis of the crystalline phases.]

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	H ₂ O	CO ₂	Fase cristalina	Fase amorfa
C-ST	24,34	0,86	-	11,05	3,55	-	39,80	60,20
C-SP/3,5/24h	14,36	10,32	6,07	7,09	2,36	0,04	40,24	59,76
C-SP/3,5/36h	15,33	8,29	5,02	5,30	1,95	0,04	35,94	64,06
C-SP/3,5/48h	13,72	8,53	5,95	6,69	2,47	1,14	38,50	61,50
C-325/3,5/24h	16,04	8,63	5,23	0,08	2,03	0,04	32,04	67,96
C-325/3,5/36h	12,54	8,68	5,26	0,08	2,05	0,04	28,64	71,36
C-325/3,5/48h	17,90	11,30	7,08	0,29	2,80	0,36	39,74	60,26
C-SP/5,25/24h	21,27	13,99	8,47	2,20	2,60	1,72	50,25	49,75
C-SP/5,25/36h	19,26	13,28	8,03	1,69	2,60	1,32	46,18	53,82
C-SP/5,25/48h	17,63	11,97	7,25	2,30	2,09	1,82	43,06	56,94
C-325/5,25/24h	14,75	10,13	6,13	2,30	1,66	1,81	36,77	63,23
C-325/5,25/36h	15,16	9,57	5,79	0,80	2,03	0,60	33,95	66,05
C-325/5,25/48h	14,00	9,45	5,72	1,90	1,63	1,49	34,19	65,81
C-SP/7,0/24h	12,30	8,69	5,25	0,30	1,97	0,24	28,78	71,22
C-SP/7,0/36h	15,05	11,75	7,11	1,60	2,28	1,23	39,02	60,98
C-SP/7,0/48h	14,19	11,35	6,87	2,58	1,85	2,03	38,86	61,14
C-325/7,0/24h	15,41	9,64	5,83	0,96	1,99	0,74	34,56	65,44
C-325/7,0/36h	14,72	11,59	7,01	1,54	2,25	1,20	38,31	61,69
C-325/7,0/48h	16,06	13,21	8,00	3,02	2,15	2,38	44,83	55,17

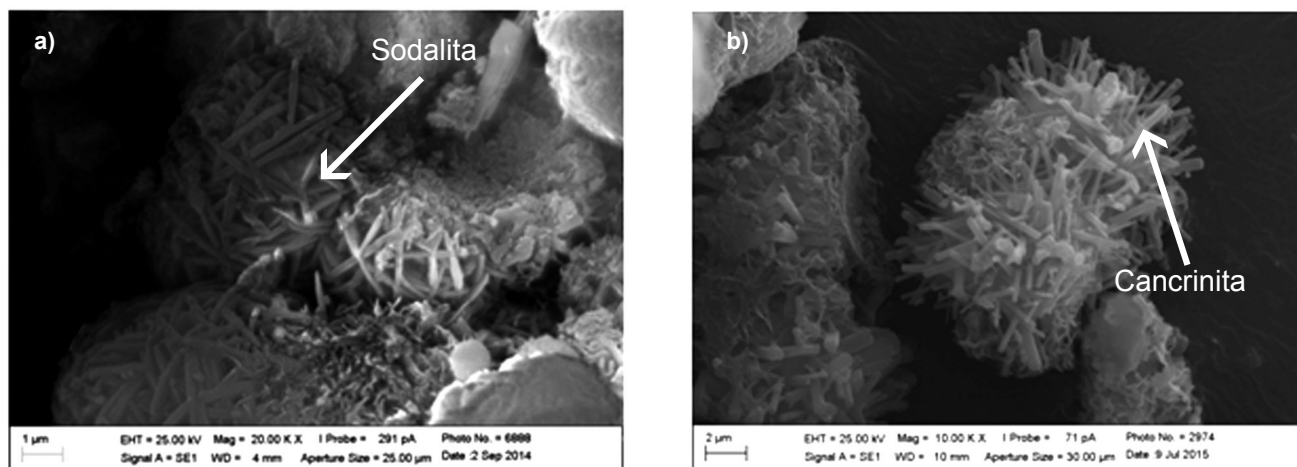


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de material sintetizado a partir de cinza peneirada em malha 325 em: (a) 3,5 M NaOH por 24 h; e (b) 7,0 M NaOH por 36 h.

[Figure 5: SEM micrographs of material synthesized from 325 mesh sieved ash at: (a) 3.5 M NaOH for 24 h; and (b) 7.0 M NaOH for 36 h.]

[19]. A síntese de zeólitas mais puras e com maior grau de cristalinidade é favorecida pela remoção de óxido de ferro (Fe_2O_3) presente na composição, pois, quando em solução alcalina quente, este composto reage com o NaOH e produz o hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que atua na redução de álcalis [23]. Foi possível verificar a partir dos resultados de FRX (Tabela IV) que não houve alterações significativas nos percentuais de CaO e Fe_2O_3 nas amostras sintetizadas, quando comparado com o material precursor, pois o CaO permaneceu nas fases calcita, pirsonita e cancrinita após as reações de zeolitização e o Fe_2O_3 permaneceu provavelmente sem participar das reações ocorridas. Ressalta-se que o CaO, assim como Fe_2O_3 , tende a diminuir o rendimento do processo de síntese de zeólitas [19]. Quando comparado com o material precursor, em análise de FRX, foi identificado incremento no percentual de sódio das amostras obtidas a partir da sintetização de cinza volante. O alto conteúdo de sódio apresentado foi relacionado à incorporação deste elemento no material zeolítico pela síntese hidrotérmica, onde se utilizou solução de hidróxido de sódio como agente ativador.

O percentual dos óxidos presentes nas fases cristalinas das amostras foi quantificado a partir da análise racional dos compostos identificados por difração de raios X. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela V. A análise racional mostrou o quantitativo de fases cristalina e amorfa da amostra de cinza volante e das amostras sintetizadas a partir desta matéria-prima. Estas fases foram também quantificadas pelo método de Rietveld. Os percentuais obtidos por ambos os métodos apresentaram similaridade, conforme esperado. Comparando os resultados de FRX (Tabela IV) com a análise racional (Tabela V), constata-se que o alumínio identificado nas amostras por FRX participou das reações de zeolitização, sendo consumido para a formação de sodalita e cancrinita. Com o consumo majoritário do alumínio presente nas amostras ocorreu a paralização do processo de zeolitização. Desta forma,

um elevado percentual de óxidos residuais, SiO_2 , Na_2O e CaO, permaneceu na forma amorfa. A partir dessa análise, pôde-se perceber que as concentrações de 3,5, 5,25 e 7,0 M NaOH excederam a necessidade do elemento sódio no processo de zeolitização, sabendo que este é requerido para compor quimicamente a sodalita e a cancrinita e, entretanto, ele se faz necessário para dissolução das fases cristalinas no material precursor. Na análise racional constou ainda percentual de alumina levemente superior ao identificado por FRX na amostra precursora, provavelmente resultante da dissolução dos balões volumétricos usados no processo de síntese, os quais precisaram ser trocados, em média, a cada cinco reproduções dos experimentos.

A Fig. 5a apresenta a micrografia da zeólita do tipo sodalita, obtida a partir de cinza volante a 3,5 M NaOH por 24 h. As amostras sintetizadas a 3,5 M NaOH sem peneiramento ou peneirada em malha 325, tratadas a 24, 36 ou 48 h, quando analisadas por MEV apresentaram a estrutura morfológica da sodalita (Fig. 5a). Esta morfologia foi semelhante à estrutura formada em [21], onde as partículas esféricas são dotadas de policristais que crescem e aglomeram-se sob a forma de novelos. A zeólita apresentada é, de modo geral, formada principalmente por conjuntos de microesferas aglomeradas de diâmetro similar e recobertas por partículas de formatos semelhantes. Em [13, 24], explica-se que esse aspecto está relacionado com o fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das partículas de cinzas que não reagiram durante a síntese hidrotérmica alcalina. Nos trabalhos [21, 25], os autores observaram morfologia semelhante. A Fig. 5b mostra a imagem da zeólita cancrinita; esta morfologia ocorreu com a elevação da concentração alcalina para 5,25 e 7,0 M NaOH, que ocasionou uma modificação parcial da estrutura de sodalita para cancrinita. A cancrinita é caracterizada pela presença de bastões cilíndricos originados na superfície das esferas características da fase vítrea da cinza volante, após o tratamento alcalino. Estes bastões apresentam-se soltos, sob a forma de agulhas individuais. Já a sodalita caracteriza-

se por um conjunto de cristais interligados que assumem a forma de novos. Segundo [10], as condições experimentais resultaram na cocristalização de sodalita e cancrinita, sendo a cristalização da cancrinita dependente da dissolução parcial da sodalita para liberação de elementos que fazem parte da formação desse tipo de estrutura.

CONCLUSÕES

Como base nos resultados obtidos pôde-se concluir que a cinza volante utilizada como material precursor mostrou-se adequada para a obtenção de material zeolítico, por dispor em sua composição de elementos essenciais à obtenção de zeólitas, silício, alumínio e o cátion compensador de carga, que para este trabalho foi disponibilizado o sódio por meio do tratamento hidrotérmico alcalino. Com a quantificação de óxidos presentes nas fases cristalinas, pôde-se verificar que com o esgotamento do alumínio presente na reação ocorreu o término das reações de zeolitização. Não foi verificada influência da separação granulométrica para os resultados de zeolitização. Logo, considerando que o peneiramento é uma etapa que requer tempo e consumo energético, entende-se que o custo-benefício de sua realização não compensaria para o processo. Considerando as amostras sintetizadas, a elevação da concentração alcalina conduziu a diferentes fases zeolíticas. A concentração de 3,5 M NaOH apresentou a fase sodalita e as concentrações de 5,25 e 7,0 M NaOH apresentaram as fases sodalita e cancrinita. Constatou-se, portanto, a viabilidade de obtenção de zeólitas a baixo custo a partir da ativação alcalina de cinza volante.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, proc. nº. 444050/2014-0) pelo apoio financeiro a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinald, M. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzolini, *Can. Mineral.* **35** (1997) 1571.
 - [2] H.V. Bekkum, H.W. Kouwenhoven, in “Heterogeneous catalysis and fine chemicals”, Eds.: J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, M. Guisnet, G. Péro, Elsevier, Amsterdam (1988) 45.
 - [3] G. Giannetto, *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas (1990).
 - [4] R.M. Barrer, *Zeolites* **1**, 3 (1981) 130.
 - [5] P. Payra, P.K. Dutta, in “Handbook of zeolite science and technology”, Eds.: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Marcel Dekker, New York (2003) 1.
 - [6] A.A. Ismail, R.M. Mohamed, I.A. Ibrahim, G. Kini, B. Koopman, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **366**, 1-3 (2010) 80.
 - [7] J.D. Sherman, in “Zeolites: science and technology”, Eds.: F. Ribeiro, D. Rollmann, C. Naccache, Martinus Nijhoff, Boston (1984) 583.
 - [8] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2004).
 - [9] A.B. Luz, *Zeólitas: propriedades e usos industriais*, CETEN, Rio de Janeiro (1995).
 - [10] C.A.R. Reyes, C. Williams, O.M.C. Alárcon, *Mater. Res.* **16**, 2 (2013) 424.
 - [11] T. Henmi, *Clay Sci.* **6** (1987) 277.
 - [12] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.* **103** (2003) 663.
 - [13] J.C. Izidoro, D.A. Fungaro, F.S. Santos, S. Wang, *Fuel Proc. Techn.* **97** (2012) 38.
 - [14] W. Franus, *J. Environ. Studies* **21**, 2 (2012) 337.
 - [15] Am. Soc. Test. Mater., “Specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete”, ASTM C 618-03 (1994).
 - [16] G.M. Rohde, O. Zwonok, F. Chies, N.I.W. Silva, *Cinzas de carvão fóssil no Brasil: aspectos técnicos e ambientais*, Vol. 1, CIENTEC, Porto Alegre (2006).
 - [17] C.M.F. Santos, “Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld”, Tese Dr., Univ. Fed. Santa Catarina, Florianópolis, SC (2013).
 - [18] R.C. Mackenzie, “The differential thermal investigation of clays”, Mineral. Soc., London (1966).
 - [19] C.A.F. Rocha Júnior, S.C. A. Santos, C.A.G. Souza, R.S. Angélica, R.F. Neves, *Cerâmica* **58**, 345 (2012) 43.
 - [20] C.R. Nascimento, E.M.O. Sobrinho, R.B. Assis, R.F. Fagundes, L. Bieseki, S.B.C. Pergher, *Cerâmica* **60**, 353 (2014) 63.
 - [21] C.G.M. Santos, F.A.C.M. Passos, A.A.S. Silva, C.N. Barbato, J.A. Sampaio, F.M.S. Garrido, F.A.N.G. Silva, *Holos* **3** (2014) 299.
 - [22] J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* **28**, 2 (1968) 315.
 - [23] H. Song, N. Zheng, F. Xue, F. Cheng, *J. Nanomater.* **2014** (2014) 1.
 - [24] K. Ojha, N.C. Pradhan, A.N. Samanta, *Bull. Mater. Sci.* **27**, 6 (2004) 555.
 - [25] V.A.A. Freitas, J.S.V. Lima, P.R.C. Couceiro, *Cerâmica* **57**, 343 (2011) 281.
- (Rec. 28/06/2016, Rev. 27/10/2016, 28/11/2016, Ac. 14/02/2017)