

# ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

Marisa Nascimento <sup>1</sup>  
Reiner Neumann <sup>2</sup>  
Emerson Reikdal da Cunha <sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho investiga-se a síntese de fases zeolíticas a partir da mulita, principal componente das cinzas volantes geradas pela queima de carvão mineral. Realiza-se uma análise termodinâmica para investigar as condições de temperatura e concentração necessárias para a síntese e determinar as espécies termodinamicamente mais estáveis. Resultados obtidos pela técnica de difração de raios X (DRX) mostram a formação de diferentes fases zeolíticas como produto da transformação hidrotérmica. Os valores termodinâmicos calculados neste trabalho apresentam similaridade quando comparados a resultados experimentais e de outros autores, possibilitando a definição de regiões de estabilidade das espécies em diagramas de fase. Os resultados experimentais e a análise dos diagramas mostram que a estabilidade das espécies formadas durante o tratamento hidrotérmico da cinza de carvão dependem fortemente da temperatura e da concentração de NaOH, e que a elevação de ambos os fatores favorece a formação de produtos menos nobres, particularmente hidroxicantrinita.

**Palavras-chave:** Cinzas; Carvão; Zeólitas; Análise termodinâmica.

## THERMODYNAMIC STUDY OF ZEOLITE FORMATION FROM COAL ASH

### Abstract

The synthesis of zeolitic phases from mullite, the main component of fly ash generated during burning coal, has been investigated. Thermodynamic analysis is performed in order to assess required temperatures and concentrations for the synthesis, as well as to determine the thermodynamically more stable species. X-Ray Diffraction (XRD) analyses show different zeolitic phases to be crystallized as product of the hydrothermal processing. The thermodynamic values calculated in this study proved similar to the experimental results and of other authors, and enabled the definition of the regions of stability for the species in the reactional environment. The experimental results, combined with the analysis of these diagrams, show that the stability of species to be formed during the hydrothermal treatment of coal ash are strongly dependent on temperature and NaOH concentration. The increase of both factors, however, drives the reaction towards less noble products, particularly hydroxycantrinite.

**Key words:** Ashes; Coal; Zeolites; Thermodynamic analysis.

## I INTRODUÇÃO

As zeólitas englobam um grande número de minerais e produtos sintéticos, cuja estrutura apresenta um desequilíbrio elétrico, pois possui uma carga negativa em excesso para cada átomo de alumínio presente. Portanto, átomos dos metais alcalinos e dos alcalinos terrosos fazem o balanceamento dessa carga, podendo ser facilmente trocados por outros íons. Essa transferência de matéria

entre os espaços intracristalinos é limitada pelo diâmetro dos poros, que varia de uma zeólita para outra.<sup>(1)</sup>

Produtos zeolíticos podem ser utilizados em diversos setores. No setor energético têm grande uso no processo de craqueamento catalítico do petróleo. Outro uso importante está relacionado à capacidade de adsorção de espécies químicas, característica que depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (daí o nome peneiras moleculares). Isto permite que elas sejam

<sup>1</sup>Engenheira Química. DCs., Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Cep 21941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: marisa@cetem.gov.br

<sup>2</sup>Geólogo, D.Sc., Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Cep 21941-908, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: rneuman@cetem.gov.br

<sup>3</sup>Engenheiro Químico, M.Sc., Doutorando, Centro de Tecnologia – CT, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Bloco F, sala F-210, Ilha do Fundão, CP 68505, Cep 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: emerson@metalmat.ufrj.br

utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação.<sup>(1)</sup>

A síntese de zeólitas, a partir de algumas fases minerais, tem sido investigada por diversos pesquisadores. Já é bem estabelecido que as cinzas de carvão, compostas principalmente de fases como quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), podem produzir zeólitas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino.<sup>(2-5)</sup>

Neste estudo, investiga-se o efeito da temperatura reacional para a formação de fases zeolíticas a partir de ataque alcalino de cinzas de carvão. Para tal, foram realizados ensaios experimentais juntamente com uma investigação termodinâmica, onde se estimaram os parâmetros entalpia e entropia de formação das fases zeolíticas, a partir de modelos matemáticos com base nas entalpias e entropias de formação de hidróxidos. Esses dados termodinâmicos de zeólitas não são numerosos. Medidas experimentais de energias livres de formação e entalpias de formação são raras. Assim, métodos de estimativa desses valores vêm sendo desenvolvidos por muitos pesquisadores ao longo dos anos.

Um método para a estimativa de energias livres foi desenvolvido por Sposito,<sup>(6)</sup> a partir de trabalhos preliminares de Nriagu.<sup>(7)</sup> O método, denominado *Polymer Model*, foi elaborado para o cálculo de energias livres padrão de silicatos, propondo que estes podem ser formados a partir de reações de polimerização dos hidróxidos dos cátions envolvidos.<sup>(6)</sup> Posteriormente, Mattigod e McGrail<sup>(8)</sup> utilizaram os fundamentos do *Polymer Model* para desenvolver um método de estimativa de valores de energias livre de formação de zeólitas. A partir da comparação dos valores estimados pelo modelo com os valores medidos experimentalmente (que foram encontrados na literatura), bem como a comparação com os resultados de estimativa de outros modelos, os autores concluem que o modelo polimérico teria uma melhor acurácia na estimativa de energias livres de formação das zeólitas.

Outros métodos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos para as estimativas dos parâmetros termodinâmicos de silicatos, como o proposto por Weber,<sup>(9)</sup> que estima a variação da entropia de formação e a variação da energia livre a 298,15 K para a cancrinita. Esses parâmetros termodinâmicos são calculados pela soma dessas mesmas grandezas dos óxidos dos cátions constituintes na fórmula molecular da substância.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As cinzas de carvão empregadas neste trabalho foram produzidas por uma termoelétrica localizada no estado de Santa Catarina. A amostra utilizada foi caracterizada para determinação de sua composição química (análise por absorção atômica, Varian Spectra 50B) e mineralógica (análise por difração de raios X (DRX)

(Bruker-AXS D4 com detector linear sensível à posição LynxEye, radiação  $\text{CoK}\alpha$  40 kV e 40 mA).

Amostras de 30 g de cinza, tal qual recebidas, foram misturadas com 150 mL de solução de  $\text{NaOH}$  3 mol/L. Essa mistura foi reagida em uma autoclave PARR – 4562, confeccionada em liga de níquel 200, equipada com impelidor tipo turbina, por 2 horas e 350 RPM de agitação, nas temperaturas de 50°C, 100°C, 150°C, 200°C e 250°C. O produto formado após resfriamento foi filtrado, lavado com 2 L de água destilada e, seco em estufa a 60°C por 24 horas.

## 3 RESULTADOS

De acordo com os resultados de difração de raios X, a amostra de cinza é principalmente formada pelas fases mulita ( $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), com alguns traços de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), microclínio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). A análise química realizada apresenta teores de 56,8% $\text{SiO}_2$ , 24,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,32.<sup>(10)</sup>

Até a temperatura de 100°C, as difrações de raios X indicam que nenhuma transformação de fase ocorre.<sup>(13)</sup> De acordo com a literatura, a cinética reacional é altamente dependente da temperatura,<sup>(5,11,12)</sup> e acredita-se que, neste caso, seria requerido um tempo reacional maior. A partir de uma temperatura de 150°C, a zeólita P é identificada nos difratogramas de raios X, sendo substituída por analcima já a 200°C e que, posteriormente, é substituída pela fase hidroxicancrinita a 250°C.<sup>(10)</sup>

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Termodinâmica dos Resultados

A partir dos resultados experimentais, realizou-se um estudo termodinâmico, para a verificação do efeito da temperatura na síntese dessas fases zeolíticas. Para as espécies zeolíticas tratadas nesse trabalho, cujas grandezas termodinâmicas não eram conhecidas, são propostas estimativas. Utiliza-se para esse estudo uma variação da equação desenvolvida por Mattigod e McGrail,<sup>(8)</sup> para as estimativas de entalpias de formação das espécies tratadas neste trabalho, a fim de possibilitar os cálculos das energias livres em diversas temperaturas.

A equação proposta para o cálculo das entalpias de formação das espécies (em kJ/mol) é apresentada na Equação 1, em que  $\beta_1$  é o parâmetro calculado por regressão não-linear feita a partir de dados de entalpias de espécies conhecidas:

$$\Delta H_f^0 = n_{\text{Na}} \Delta H_f^0 [\text{NaOH}] + n_{\text{Al}} \Delta H_f^0 [\text{Al}(\text{OH})_3] + n_{\text{Si}} \Delta H_f^0 [\text{Si}(\text{OH})_4] - (y-x) \Delta H_f^0 [\text{H}_2\text{O}] - \beta_1 n_{\text{Na}} R_{\text{Na}} \quad (1)$$

As grandezas  $n_{Na}$ ,  $n_{Al}$ ,  $n_{Si}$  são os coeficientes estequiométricos dos respectivos íons Na, Al e Si presentes na fórmula molecular de cada espécie. A grandeza  $y$  é o coeficiente estequiométrico do oxigênio;  $x$  é o coeficiente estequiométrico de água incorporada e  $R_{Na}$  é o raio do íon sódio (0,102 nm). Os valores das entalpias de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) e das entropias padrões molares ( $S_f^\circ$ ) das espécies utilizadas nos cálculos são retiradas do banco de dados do programa *HSC Chemistry 7.0*.<sup>(13)</sup>

O cálculo da regressão não-linear permite estimar  $\beta_1$  igual a 613,231, com um coeficiente de correlação de 0,999. A Tabela 1 apresenta os valores estimados pelo modelo e os resíduos em relação aos valores retirados do banco de dados. Pode-se observar que o resíduo máximo é de 3,08% para a espécie andalusita.

A estimativa dos valores de entropia padrão molar ( $S_f^\circ$ ) é realizada por meio de uma regressão simples, levando em consideração somente os coeficientes estequiométricos de cada espécie (Equação 2). São os melhores resultados alcançados, com um coeficiente de correlação para o modelo de 0,97:

$$S_f^\circ = 27,148 + 46,608n_{Na} - 11,32 \ln_{Al} + 5,11 \ln_{Si} + 16,147n_O + 43,487n_{H_2O} \quad (2)$$

Os dados termodinâmicos utilizados para o cálculo, bem como os valores de  $S_f^\circ$  estimados pelo modelo e seus resíduos, encontram-se na Tabela 2.

Para verificar a validade dos modelos levantados, comparam-se os valores de energias padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ) de algumas espécies zeolíticas de sódio, cujos valores de  $\Delta G_f^\circ$  já eram conhecidos.<sup>(8)</sup> Utilizando os valores de  $\Delta H_f^\circ$  estimado pelo modelo desenvolvido e o valor  $S_f^\circ$  a 298 K, calculado pela regressão linear, calculam-se os valores de  $\Delta G_f^\circ$  de cada espécie a ser comparada (Tabela 3).

Esses valores de  $\Delta G_f^\circ$  são estimados com auxílio do programa *HSC 7.0 Chemistry*,<sup>(13)</sup> utilizando-se os valores de entalpia de formação e entropia padrão molar da espécie requerida inseridos no banco de dados do programa, e

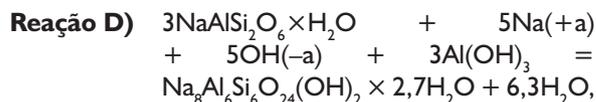
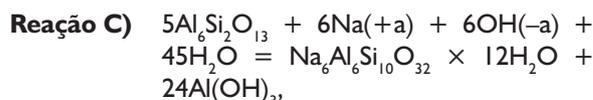
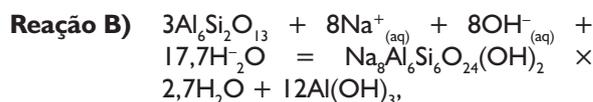
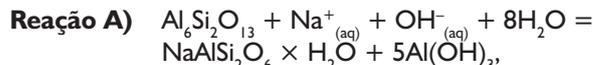
utilizando-se a equação química balanceada, conforme o modelo reacional representado pela Equação 3:



onde **a**, **b**, **c**, **d** e **e** são os respectivos coeficientes estequiométricos. As espécies reagentes do modelo (formas mais estáveis de cada elemento) já se encontravam no banco de dados do programa *HSC Chemistry 7.0*.<sup>(13)</sup> O erro máximo obtido é um pouco maior que 3,0%, mostrando que a estimativa utilizada parece ser adequada.

## 4.2 Cálculo dos Equilíbrios

Utilizando-se os valores estimados de entalpias de formação e de entropia padrão molar das espécies analcima e hidroxicantrinita, calculam-se os valores das energias livres em função da temperatura reacional para as reações de formação de analcima (reação A), hidroxicantrinita (reação B) e zeólita P (reação C) a partir da reação da mulita com hidróxido de sódio. Além disso, também foi prevista a transformação de analcima em hidroxicantrinita (reação D), zeólita P em hidroxicantrinita (reação E) e zeólita P em analcima (reação F). Para cada uma dessas reações estudadas, calculam-se os valores de  $\Delta G$  de reação e constantes de equilíbrio em cada temperatura estudada:



**Tabela 1.** Resultados da primeira estimação para o modelo de entalpia de formação

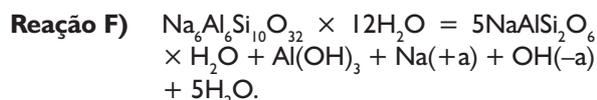
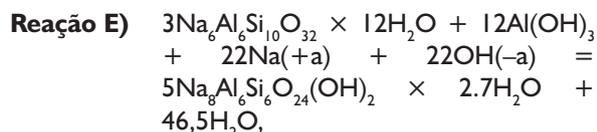
Espécie	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^\circ$ (modelo) (kJ/mol)	Resíduos (%)	Resíduos
Cianita	-2581,097	-2604,19	0,894	23,091
Caulinita	-4119,599	-4085,29	0,832	-34,313
Pirofilita	-5637,900	-5618,33	0,347	-19,568
Paragonita	-5944,209	-5901,83	0,712	-42,374
Analcima1	-3282,348	-3286,31	0,120	3,958
Jadeita	-3032,760	-3011,82	0,690	-20,943
Albita	-3927,659	-3921,25	0,163	-6,404
Analcima2	-3309,841	-3297,65	0,368	-12,194
Metasilicato de sódio	-1561,511	-1600,57	2,501	39,058
Andalusita	-2686,965	-2604,19	3,080	-82,777

**Tabela 2.** Resultados da estimativa de  $S^\circ$  pelo modelo de regressão linear

Espécie	Na	Al	Si	O	H <sub>2</sub> O	$S^\circ_f$ (J/molK)	$S^\circ_f$ (modelo) (J/molK)	Resíduos	Resíduos (%)
Cianita	0	2	1	5	0	86,680	90,353	-7,667	8,845
Caulinita	0	2	2	7	2	205,016	214,744	-6,993	3,411
Pirofilita	0	2	4	11	1	239,171	246,059	-8,905	3,723
Paragonita	1	3	3	11	1	276,833	276,235	0,379	0,137
Analcima1	0,96	0,96	2,04	6	1	226,776	211,822	11,577	5,105
Jadeita	1	1	2	6	0	133,499	169,542	-19,060	14,277
Albita	1	1	3	8	0	226,400	206,948	11,397	5,034
Analcima2	1	1	2	6	1	223,802	213,029	10,129	4,526
Andalusita	0	2	1	5	0	104,600	90,354	-24,169	23,106
Sillimannita	0	2	1	5	0	95,790	90,354	10,778	11,251
Nefelina	1	1	1	4	0	123,000	132,136	2,572	2,091

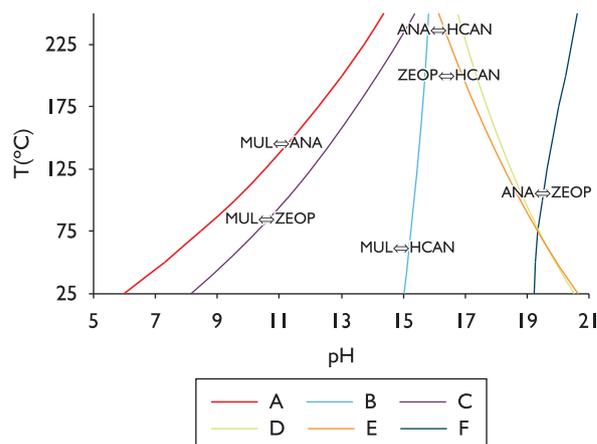
**Tabela 3.** Comparação entre os valores de  $\Delta G_f^\circ$  a 298K (em kJ/mol) calculados a partir dos modelos

Espécie	$\Delta G_f^\circ$ <sup>(8)</sup>	$\Delta G_f^\circ$ (calculado)	Resíduo (%)
Analcima 1	-6144,3	-6138,166	0,100
Analcima 2	-6172,2	-6116,414	0,904
Analcima DH1	-5648,3	-5679,663	0,555
Analcima DH2	-5625,2	-5662,739	0,667
Na-clinoptilolita	-10270,1	-10218,262	0,505
Natrolita	-5330,7	-5384,351	1,006
Na-phillipsita	-7444,2	-7693,379	3,347
Zeólita 4A	-5214,3	-5174,898	0,756
Zeólita 13X	-5767,7	-5711,523	0,974



Consideram-se as atividades das fases sólidas iguais a 1 e que as atividades dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  são iguais.

É possível realizar levantamento de um diagrama de temperatura versus pH como mostrado na Figura 1. Verifica-se, a 25°C, uma grande região de estabilidade da espécie zeólita P, ou seja, da reação da mulita formando zeólita P, em valores de pH entre 8 e 15. Esta região diminui à medida que a temperatura aumenta. A partir de pH 15, a reação forma hidroxiancricnita, ao invés de zeólita P. A região de estabilidade da fase analcima (pH entre 6 e 8 a 25°C) mantém uma largura contante em torno de duas unidades de pH; entretanto, com aumento da temperatura é deslocada a valores de pH também mais elevados. Valores mais altos de pH – portanto, maiores concentrações de NaOH - favorecem a transformação das fases formadas em hidroxiancricnita. Os demais equilíbrios

**Figura 1.** Diagrama de estabilidade das fases zeolíticas formadas a partir da cinza de carvão.

para as reações D, E e F estão presentes em altos valores de pH. Em todos os casos prevalece a estabilidade da fase hidroxiancricnita.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos, é possível concluir que a formação de fases zeolíticas, a partir de cinzas de carvão, é termodinamicamente possível. Os valores termodinâmicos estimados pelos modelos encontrados na literatura e pelos propostos neste trabalho apresentam similaridade, e possibilitam a elaboração de diagramas de equilíbrio que definem regiões de estabilidade termodinâmica das espécies presentes no meio reacional. A análise desses diagramas mostra que a temperatura e a concentração de agente alcalino presente no meio são os fatores que mais afetam a estabilidade das espécies formadas durante o tratamento hidrotérmico da cinza de carvão com solução alcalina de NaOH. Dentre os equilíbrios reacionais estudados, é possível verificar que a fase hidroxiancricnita tende a ser a fase zeolítica mais estável com o aumento da

temperatura reacional e com a concentração de NaOH, em detrimento da formação das fases zeólita P e analcima. Portanto, para se obter fases zeolíticas, como a zeólita P e analcima, são necessárias baixas temperaturas reacionais e baixas concentrações de NaOH.

Estes resultados mostram a existência de um potencial redução de custos de fabricação desses produtos zeolíticos, o que pode futuramente viabilizar a produção de zeólitas a partir de um rejeito industrial como a cinza de carvão.

## REFERÊNCIAS

- 1 Luz, A. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 1995.
- 2 Nascimento, M.; Soares, P. S.; Souza, V. P. Adsorption of heavy metals cations using coal fly ash modified. *Fuel*, v. 88, n. 9, p. 1714-9, Sep. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.007>
- 3 Souza, V. P.; Nascimento, M.; Coelho, C. F. Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21., 2005, Natal, RN. *Anais...* Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005. p. 1714-9.
- 4 Querol, X. et al. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. *Fuel*, v. 76, n. 8, p. 793-9, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00188-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00188-3)
- 5 Murayama, N.; Yamamoto, H.; Shibata, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of Mineral Processing*, v. 64, n. 1, p. 1-17, Feb. 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00046-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00046-1)
- 6 Sposito, G. The polymer model of thermochemical clay mineral stability. *Clay and Clays Minerals*, v. 34, n. 2, p. 198-203, Apr. 1986. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340210>
- 7 Nriagu, J. O. Thermochemical approximations for clays minerals. *American Mineralogist*, v. 60, n. 9-10, p. 834-9, Sep.-Oct. 1975.
- 8 Mattigod, S. V.; McGrail, B. P. Estimating the standard free energy of formations of zeolite using polymer model. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, n. 1, p. 41-47, Jan. 1999.
- 9 Weber, C. F. Phase equilibrium studies of Savannah River tanks and feed streams for the salt waste processing facility. Oak Ridge Nacional Laboratory. 2001. Disponível em: <<http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/rtp/111071.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2003.
- 10 NASCIMENTO, M.; NEUMANN, R.; CUNHA, E. R. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão: efeitos da concentração e temperatura. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 65., 2010, Rio de Janeiro, RJ. *Anais...* São Paulo: ABM, 2010.
- 11 Gross, M. et al. Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: a cost saving process. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 104, n. 1-3, p. 67-76, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.006>
- 12 Querol, X. et al. Syntesis of zeolite from coal ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, v. 50, n. 1-4, p. 413-23, May 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00124-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00124-6)
- 13 Roine, A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows Version 7.0*. Finland: Outokumpu Research, 2009.

Recebido em: 14/02/2011

Aceito em: 04/11/2011