

# Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico

## *(Synthesis and characterization of zeolite from coal ashes modified by cationic surfactant)*

D. A. Fungaro, S. I. Borrely

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP, Av. Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, SP, Brasil 05508-000  
dfungaro@ipen.br

### Resumo

Zeólita sintetizada a partir de cinzas leve de carvão foi modificada com diferentes concentrações (2 e 20 mmol.L<sup>-1</sup>) de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br). A zeólita não modificada (ZNM) e as zeólitas modificadas por surfactante (ZMS) foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIV), microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, entre outros. As ZMS apresentaram carga negativa provavelmente devido à formação de bicamada parcial de HDTMA sobre os sítios ativos trocáveis na superfície externa da ZNM. Um decréscimo da área superficial foi observado para ZMS quando comparada com ZNM, indicando cobertura da superfície da zeólita com moléculas do HDTMA-Br. A natureza cristalina da zeólita permaneceu intacta após a adsorção do surfactante e o aquecimento para secagem. A análise de FTIV indicou que não houve mudanças significativas na estrutura da zeólita após a adsorção do surfactante.

**Palavras-chave:** cinzas leve de carvão, zeólita modificada por surfactante, surfactante catiônico.

### Abstract

Zeolite synthesized from coal fly ash was modified with different concentrations (2 and 20 mmol.L<sup>-1</sup>) of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). The Non-Modified Zeolite (NMZ) and Surfactant-Modified Zeolites (SMZ) were characterized by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, among others. The SMZ presented negative charge probably due to the formation of a partial bilayer of HDTMA on exchangeable active sites on the external surface of NMZ. A decrease in surface area was observed for SMZ as compared to NMZ indicating zeolite surface coverage with HDTMA-Br molecules. The crystalline nature of the zeolite remained intact after adsorption of surfactant and heating for drying. FTIR analysis indicated that there were no significant changes in the structure of the zeolite after adsorption of surfactant.

**Keywords:** coal fly ash, surfactant-modified zeolite, cationic surfactant.

## INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> unidos nos vértices através dos átomos de oxigênio [1]. Esse material possui carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup> na estrutura cristalina, a qual é balanceada pelas cargas positivas de cátions trocáveis. Além da carga negativa que apresentam, as zeólitas são hidrofílicas, e, portanto, têm pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos hidrofóbicos. As propriedades químicas superficiais da zeólita podem ser modificadas pelo processo de adsorção de surfactantes catiônicos. Os surfactantes catiônicos mais

usados para modificar as zeólitas são as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, principalmente o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) devido a sua disponibilidade e baixo custo. Estes compostos possuem carga permanente positiva de nitrogênios pentavalentes e alto grau de hidrofobicidade [2-5].

O processo de adsorção do surfactante catiônico sobre a superfície da zeólita é governado principalmente por mecanismo de troca catiônica e interações hidrofóbicas [6]. Quando a zeólita é misturada com a solução do surfactante em concentração menor do que a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas catiônicas do surfactante formam uma monocamada na superfície externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica. Quando a concentração do surfactante aumenta excedendo a CMC, forma-se uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do

surfactante devido às forças coercivas fracas de Van der Waals. Frequentemente observa-se a formação de monocamadas e/ou bicamadas incompletas antes da formação da bicamada completa [7, 8]. Quando ocorre a formação de bicamada completa, a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva. Além do mais, a bicamada do surfactante aumenta o conteúdo de carbono orgânico total da zeólita por ~ 5% em massa tornando-se um meio similar a um solvente onde compostos orgânicos tendem a dissolver. Devido a esta fração orgânica criada sobre a superfície da zeólita, há uma mudança na propriedade do material de altamente hidrofílico para organofílico (hidrofóbico).

Os surfactantes possuem moléculas de dimensões muito grandes para entrar na estrutura porosa interna das zeólitas e, portanto, os sítios zeolíticos de troca internos permanecem disponíveis para adsorver íons catiônicos. Sendo assim, a zeólita modificada por surfactante (ZMS) é capaz de adsorver as três principais classes de contaminantes em água: ânions, cátions e molécula orgânica apolar, simultaneamente, melhorando o custo-efetividade do produto. Também foi observado que ZMS é capaz de remover organismos patogênicos de água [5].

A zeólita natural clinoptilolita tem sido a mais utilizada em estudos sobre a modificação por surfactante e a aplicação do material modificado [4, 5, 8-10]. Uma alternativa viável a este material é a utilização de zeólita obtida a partir de argilominerais e resíduos de indústrias [11, 12]. No caso do uso de cinzas de carvão como matéria prima da zeólita, a importância reside na transformação do resíduo poluidor gerado em maior quantidade no Brasil (~ 4 ton/ano) em um produto de valor agregado [13-21].

O objetivo do presente trabalho foi examinar o processo de adsorção envolvido na modificação da zeólita de cinzas de carvão por cátions HDTMA para posterior utilização da zeólita modificada como adsorvente. O estudo do mecanismo de adsorção do surfactante e da subsequente conformação do surfactante sobre a superfície do adsorvente é crucial para a compreensão da interação entre o surfactante adsorvido e os compostos orgânicos e inorgânicos em solução, e para prever a estabilidade do surfactante adsorvido.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Materiais*

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As cinzas de carvão retidas no filtro ciclone coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira, PR, foram utilizadas como matéria prima da síntese de zeólitas. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) da Merck foi usado na modificação da zeólita.

### *Síntese da zeólita de cinzas de carvão (ZNM)*

A amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi adicionada a 240 mL de NaOH 3,5 mol.L<sup>-1</sup> (relação cinzas/solução 0,125 g.mL<sup>-1</sup>) e aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h. A suspensão

foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH ~ 11 e seco em estufa a 50 °C [22].

### *Síntese da zeólita modificada por surfactante*

A concentração micelar crítica (CMC) do HDTMA-Br é 0,9 mmol.L<sup>-1</sup> [3]. Objetivando a determinação do efeito da concentração do surfactante sobre as propriedades do adsorvente, as concentrações de 2 mmol.L<sup>-1</sup> (2,2 vezes > CMC) e 20 mmol.L<sup>-1</sup> (22 vezes > CMC) foram usadas para modificação da ZNM. A zeólita modificada com surfactante foi preparada pela mistura de 25 g de ZNM com 0,5 L de HDTMA-Br. A mistura foi agitada por 7 h a 120 rpm e em temperatura ambiente em agitador mecânico. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50 °C. Os materiais obtidos foram denominados ZMS-2 e ZMS-20.

### *Caracterização dos materiais*

A composição química foi determinada em espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku RIX 3000 com sistema de dispersão de comprimento de onda (WDXRF). O método utilizado para determinação quantitativa foi de parâmetros fundamentais (FP). O procedimento de preparação de amostra foi o de pastilha prensada de dupla camada utilizando-se 8 gotas de uma solução de álcool polivinílico (PVA) 5% m/v como aglutinante.

A composição mineralógica foi obtida por difração de raios X no equipamento Rigaku Multiflex, a 40 kV e 20 mA com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ). A velocidade angular foi de 1 °/min e o intervalo de varredura foi de  $2\theta = 5^\circ$  a  $80^\circ$ . Os valores de distância interplanar (d) das amostras foram comparados com padrões disponíveis no sistema ICDD/JCPDS.

A área superficial específica Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi determinada no equipamento BET Surface Área Analyzer 3.11 Quantachrome Nova 1200. Primeiramente, a amostra foi degaseificada por 12 h no banho de areia a 150 °C para retirada de voláteis e gases interferente; em seguida houve adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte e, finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de 0,1 mm Hg.

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada por processo de duas etapas. Na primeira etapa a amostra contendo 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup> e 1 g de zeólita foi agitada por 24 h. A suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com água destilada, recolhido e deixado ao ar para secagem. Na segunda etapa o sólido seco foi pesado e submetido à saturação com de acetato de amônio 1 mol.L<sup>-1</sup>, com relação 0,01 g.mL<sup>-1</sup>, por agitação durante 24 h. A suspensão foi filtrada e no filtrado foi determinada a quantidade de sódio por absorção atômica. Na determinação da capacidade de troca catiônica externa (CTCE) o mesmo procedimento da CTC foi usado, porém na segunda etapa foi usada solução de HDTMA-Br 0,9 mmol.L<sup>-1</sup> no lugar de acetato de amônio 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Para determinação do pH usou-se pHmetro Quimis Q-400 H 1.06. Um grama de amostra foi pesado dentro de um béquer de polietileno, onde foram adicionados 100 mL de água deionizada (Milli-Q Plus, Millipore, >18 M.cm<sup>-1</sup>). A mistura foi agitada por 24 h no agitador mecânico a 120 rpm seguida de centrifugação por 30 min a 2000 rpm. Para a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ), o procedimento consistiu em misturar 0,1 g do adsorvente com 50 mL de solução aquosa de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> sob diferentes condições de pH inicial (2, 4, 10, 11, 12, 13) e determinar o pH final após 24 h de agitação no agitador mecânico a 120 rpm e temperatura ambiente. Os valores de pH iniciais foram ajustados pela adição de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ou NaOH 5 mmol.L<sup>-1</sup>. Os valores da diferença entre o pH inicial e final ( $\Delta$  pH) foram colocados em gráfico em função do pH inicial. O ponto x onde a curva intercepta o eixo y = 0 é o valor do pH do PCZ.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIV) foram obtidos no espectrômetro Bomem MB-100, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e resolução 4 cm<sup>-1</sup>.

A análise termogravimétrica (ATG e DTG) foi feita entre 25 °C a 800 °C, no equipamento Mettler Toledo 851 em cadinho aberto de platina, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento do forno de 10 °C/min.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento FEG-SEM JSM-7401F para verificar a morfologia dos materiais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I é apresentada a composição química obtida por FRX e algumas propriedades físico-químicas da zeólita de cinzas de carvão (ZC) e das zeólitas modificadas com concentração do HDTMA-Br de 20 mmol.L<sup>-1</sup> (ZMS-20) e com concentração de 2 mmol.L<sup>-1</sup> (ZMS-2).

As propriedades da zeólita não modificada estavam dentro da faixa de valores encontrados em outras zeólitas de cinzas de carvão da usina termelétrica de Figueira [20, 21]. Os principais constituintes dos materiais são sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). O alto conteúdo de sódio está relacionado com a sua incorporação no material zeolítico pela síntese hidrotérmica onde se utilizou solução de NaOH como agente de ativação. Encontraram-se os óxidos de cálcio, titânio, enxofre e outros compostos em quantidades  $\leq$  5%. A presença do brometo nas zeólitas organomodificadas foi detectada, já que a carga positiva do cátion HDTMA adsorvido na superfície da zeólita é contrabalanceada pelos anions brometo.

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. O pH<sub>PCZ</sub> de adsorventes depende de vários fatores como natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, etc. e, portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente. A superfície da zeólita não modificada apresentou carga negativa em solução aquosa

Tabela I - Análise química e propriedades físico-químicas da ZNM, ZMS-2 e ZMS-20.

[Table I - Chemical analysis and physicochemical properties of ZNM, ZMS-2 and ZMS-20.]

Parâmetros	ZNM	ZMS-2	ZMS-20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% m/m)	16,6	45,0	45,0
SiO <sub>2</sub> (% m/m)	39,5	28,0	26,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% m/m)	25,0	13,4	11,6
CaO (% m/m)	2,68	5,1	5,0
Br (% m/m)	n.d	0,09	4,2
TiO <sub>2</sub> (% m/m)	1,17	3,0	2,9
SO <sub>3</sub> (% m/m)	1,05	1,0	1,0
Na <sub>2</sub> O (% m/m)	11,8	0,90	0,78
Outros (% m/m)	1,80	1,96	1,76
pH em água	9,23	8,96	8,87
pH <sub>PCZ</sub>	9,04	8,25	8,44
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	39	27,4	14,6
CTC (meq/100 g)	137,6		
CTCE (meq/100 g)	39,7		

porque o valor do pH estava acima do ponto de carga zero (pH > pH<sub>PCZ</sub>).

No caso de adsorvente modificado, entre os fatores que influenciam o pH<sub>PCZ</sub> está também a concentração do surfactante usado na modificação da superfície. A mudança do pH<sub>PCZ</sub> em relação à concentração está relacionada com a transição da configuração do surfactante de monocamada para bicamada na superfície do adsorvente [23]. As cargas negativas observadas para ZMS-2 e ZMS-20 em água indicaram a formação de uma bicamada incompleta do surfactante na superfície dos materiais, a qual exibirá também sítios ativos de troca carregados negativamente disponíveis. Estudos mostraram que o crescimento de uma bicamada de HDTMA pode começar antes da cobertura por monocamada estar completa [7]. Assim, a zeólita de cinzas de carvão deverá ser modificada com uma concentração maior do que 20 mmol.L<sup>-1</sup> para que ocorra a formação de uma bicamada completa do HDTMA e conseqüentemente, o material exiba uma carga superficial positiva. A formação de bicamada completa do HDTMA foi observada quando a zeólita natural clinoptilolita foi tratada com concentração do surfactante  $\geq$  200% da capacidade de troca catiônica externa [7, 24].

A área superficial específica da zeólita não modificada era 1,4 e 2,7 vezes maior do que aquelas da ZMS-2 e ZMS-20, respectivamente indicando a cobertura da sua superfície pelas moléculas do HDTMA. A diminuição do valor foi maior na zeólita modificada com concentração maior do surfactante. A capacidade de troca catiônica (CTC) e a capacidade de troca catiônica externa (CTCE) da zeólita não modificada eram 137,6 e 39,7 meq.g<sup>-1</sup>, respectivamente, onde o valor da CTCE correspondeu a 29% do valor da CTC.

As análises das zeólitas por DRX foram realizadas para confirmar se ocorria uma modificação da estrutura cristalina e da identidade do material após a modificação com surfactante. Os difratogramas de raios X da zeólita não modificada e das organozeólitas estão apresentados na Fig. 1. As espécies cristalinas identificadas para ZNM foram quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) e mulita (ICDD/JCPDS 002-0430) e o produto zeolítico formado foi identificado como hidroxisodalita (ICDD/JCPDS 011-0401). O quartzo e a mulita são provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico.

Os parâmetros estruturais das zeólitas modificadas por surfactante eram muito próximos daqueles da correspondente zeólita não modificada, indicando que a natureza cristalina da zeólita permaneceu intacta após a adsorção das moléculas do HDTMA-Br e o aquecimento para secagem do material adsorvente. A intensidade dos picos sobrepostos do quartzo e da mulita em  $26,65^\circ$  aumentou quando a zeólita foi modificada pelo surfactante. Isto significa que o surfactante foi principalmente adsorvido na fase hidroxisodalita, mas não foi nas fases quartzo/mulita. Isto ocorre porque o surfactante catiônico pode ser adsorvido nas cargas negativas não balanceadas (sítios aniônicos) da fase hidroxisodalita [25].

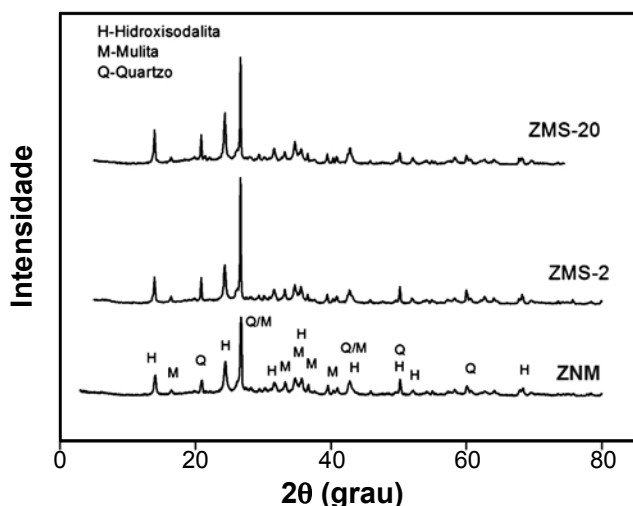


Figura 1: Difratogramas de raios X dos materiais zeolíticos.  
[Figure 1: X-ray diffraction patterns of zeolitic materials.]

A espectroscopia FTIV é uma ferramenta útil para inicialmente confirmar a interação entre HDTMA<sup>+</sup> e o material adsorvente. A Fig. 2 apresenta os espectros de infravermelho da zeólita não modificada, das organozeólitas e do HDTMA-Br.

O espectro vibracional de uma zeólita é formado por uma série de contribuições a partir da estrutura da zeólita, a partir do balanço de carga dos cátions e a partir de grupos relativamente isolados, como por exemplo, a superfície dos grupos OH [26]. As atribuições de infravermelho comum para todas as zeólitas são relatadas em literatura [27]. O espectro da ZNM mostra a banda em  $3441\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações simétricas e assimétricas  $\nu(\text{O-H})$ , sugerindo a presença de material silicato amorfo (vidro) ou possivelmente silicatos de

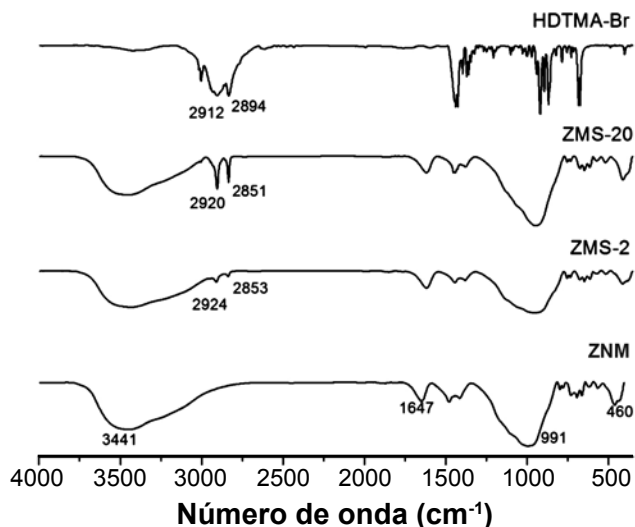


Figura 2: Espectros no infravermelho dos materiais zeolíticos.  
[Figure 2: Infrared spectra of zeolitic materials.]

alumínio hidratado. A banda em  $1647\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença do modo de vibração de flexão da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  e mostra que a completa desidratação do material não foi alcançada durante o tratamento hidrotérmico alcalino. As bandas entre  $991$  a  $460\text{ cm}^{-1}$  correspondem à formação da zeólita hidroxisodalita [28-30]. As bandas de absorção mais intensas em  $2918$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  do espectro FTIR do HDTMA-Br são associadas aos modos de vibração do estiramento C-H, dos grupos metileno, assimétrico ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) e simétrico ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), respectivamente [30]. O deslocamento desses picos ( $\delta$ ) observado após a adsorção de HDTMA<sup>+</sup> sobre as zeólitas pode ser usado como um critério para distinguir mudanças nos ambientes químicos dos modos. Os valores de  $\delta \leq 2\text{ cm}^{-1}$  indicam nenhuma ou pequena mudança no ambiente químico. No espectro da ZMS-2, as bandas em  $2924\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta = +6$ ) e  $2853\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta = +4$ ) foram observadas. Estes valores de deslocamento indicaram que aumentou o número de conformações *gauche* na cadeia do HDTMA adsorvido na superfície do material, ou seja, aumentou a desordem do grupo “cauda” da cadeia hidrocarbônica. O modo de absorção de estiramento simétrico do  $\text{CH}_2$  é menos sensível à conformação da cadeia do que o modo de estiramento assimétrico. No espectro da ZMS-20, o pequeno deslocamento das bandas observadas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta = +2$ ) e  $2851\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta = +2$ ) mostra que não houve uma mudança significativa no ambiente químico após adsorção do HDTMA. Portanto, à medida que a concentração do HDTMA usada para modificar a zeólita aumentou, observou-se um arranjo mais ordenado das cadeias do grupo metileno (conformação *all-trans*-alquil) [8, 31, 32]. Um comportamento similar de deslocamento de picos foi observado no espectro IV da zeólita natural clinoptilolita modificada com HDTMA [10]. O aparecimento dos principais picos do HDTMA-Br nos espectros das zeólitas modificadas comprovou que ocorreu o processo de adsorção do surfactante na superfície do adsorvente, principalmente os picos entre  $2924$ - $2851\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, comparando-se o espectro da ZNM com os

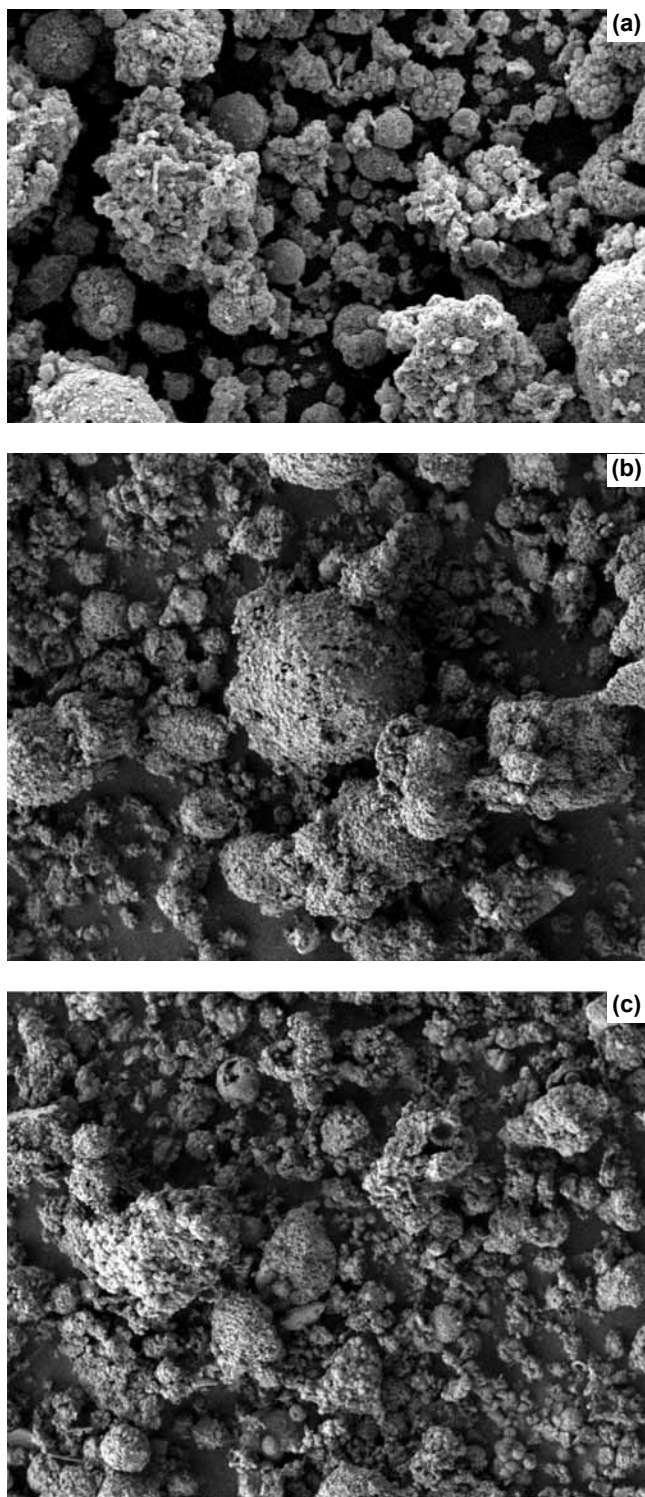


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da ZNM (a); ZMS-2 (b) e ZMS-20 (c).

[Figure 3: SEM images of ZNM(a); ZMS-2 (b) and ZMS-20(c).]

espectros das organozeólitas observou-se que são similares indicando estabilidade estrutural da amostra da zeólita após as modificações superficiais com o surfactante.

A morfologia do material inicial (ZNM) e dos produtos modificados por surfactante (ZMS) foi examinada pelas imagens do microscópio eletrônico de varredura (Fig. 3). O

material ZNM caracteriza-se como aglomerados de partículas esféricas rugosas e irregulares com forma esponjosa e de tamanhos variados (Fig. 3a). A superfície é rugosa porque os cristais de zeólita precipitam sobre as partículas das cinzas de carvão durante o tratamento alcalino. Os cristallitos menores são resultado da presença de impurezas nas cinzas de carvão que leva a uma nucleação rápida prejudicando o crescimento do cristal [33]. As formas das ZMS não diferem muito daquela da ZNM exceto que os aglomerados são menos irregulares porque o surfactante está adsorvido na superfície externa dos cristais de zeólita e os poros estão mais densamente empacotados (Fig. 3b e 3c).

A análise termogravimétrica provê informação sobre a quantidade de energia requerida para remover as moléculas do surfactante da superfície da zeólita. Esta energia dependerá se o surfactante está na forma de mono ou bicamada. Assim, as temperaturas nas quais uma perda de massa particular ocorre pode estar relacionada com as estruturas do surfactante na superfície da zeólita. Os gráficos da análise termogravimétrica (ATG) e da termogravimetria derivada (DTG) da zeólita não modificada (ZNM) e das zeólitas modificadas por surfactante (ZMS-2 e ZMS-20) são apresentados nas Figs. 4, 5 e 6, respectivamente. A Tabela II mostra as temperaturas e perdas de massa associadas a cada estágio de decomposição observadas nas curvas ATG para zeólita não modificada e zeólitas modificadas por surfactante. A perda de massa na ZNM é devido principalmente à perda de água da sua estrutura, enquanto, para as organozeólitas a perda ocorre também pela pirólise e dessorção do HDTMA.

Para os três materiais, na análise térmica diferencial são observados picos abaixo da temperatura de 140 °C. A perda inicial da massa nas amostras em temperatura abaixo de 100 °C e por volta de 100-140 °C é causada pela dessorção de água fisicamente adsorvida dentro dos poros da estrutura da zeólita [34]. Esta desidratação pode ocorrer em uma única fase ou em etapas e é típica de zeólitas. A intensidade dos picos decresceu com o aumento do conteúdo de surfactante adsorvido na zeólita e conseqüente, diminuição da água zeolítica. Ou seja, a ZMS-20 tem menos água adsorvida na sua estrutura. Os picos observados na temperatura de 220 °C nas amostras ZNM e ZMS-2 estão relacionados com a dehidroxilação de grupos OH presentes na zeólita hidroxisodalita [30]. E os picos nas temperaturas entre 660-680 °C devem-se à decomposição da calcita presente nas cinzas de carvão do material zeolítico. Na análise térmica diferencial das zeólitas modificadas por surfactante, os picos nas temperaturas de 245 °C, 320 °C e 460 °C podem ser atribuídos à decomposição do surfactante [7]. A decomposição do HTDMA-Br ocorre em 232 °C. Porém, o surfactante adsorvido sobre a zeólita natural clinoptilolita ficou estável até a temperatura de 334 °C. Esta estabilidade foi maior quanto menor era a concentração do surfactante adsorvido sobre a zeólita. Esta diferença na temperatura de decomposição do HTDMA-Br indica que uma ligação mais forte e complexa se forma sobre a zeólita quando a concentração do surfactante é mais baixa. Isto acontece provavelmente por causa da troca catiônica ou de outros

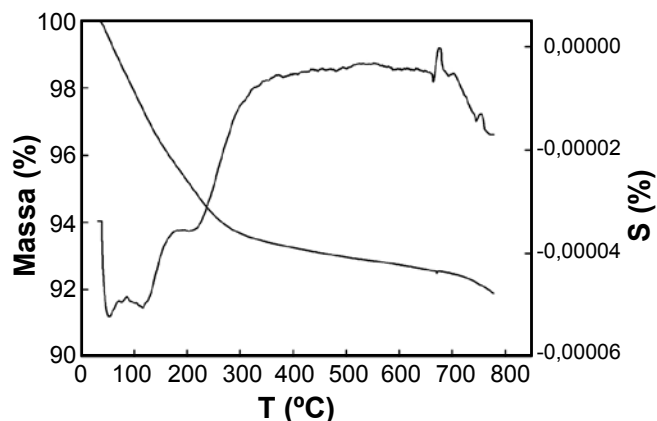


Figure 4: Curvas de ATG e DTG da ZNM.  
[Figure 4: TGA and DTG curves of ZNM.]

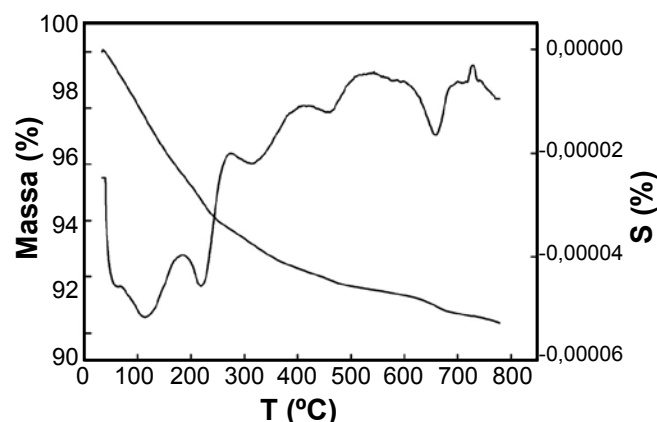


Figure 5: Curvas de ATG e DTG da ZMS-2.  
[Figure 5: TGA and DTG curves of ZMS-2.]

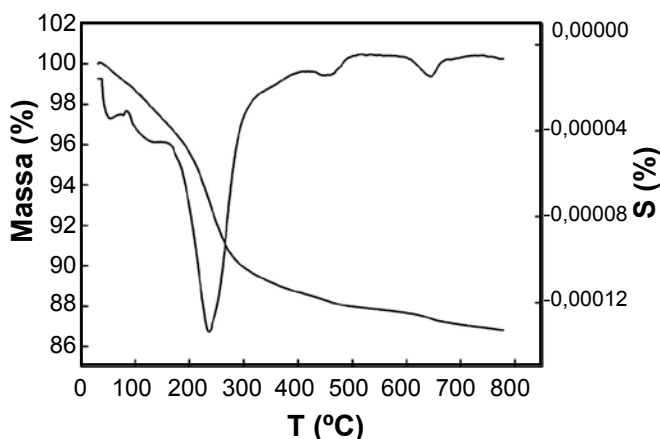


Figure 6: Curvas de ATG e DTG da ZMS-20.  
[Figure 6: TGA and DTG curves of ZMS-20.]

efeitos de ligação química em combinação com forças de Waals [7]. O pico relacionado com a decomposição do surfactante foi observado em temperatura de 320 °C para ZMS-2 e em 245 °C para ZMS-20 confirmando que ocorreu a interação entre os cátions HTDMA<sup>+</sup> com a superfície da zeólita ZNM. A influencia da concentração do surfactante adsorvido sobre a zeólita na estabilidade do HTDMA-Br também foi evidente. O não aparecimento de um pico largo

Tabela II - Temperaturas e perdas de massa associadas a cada estágio de decomposição para os materiais zeolíticos.  
[Table II - Temperatures and weights loss associated with the stages of decomposition for zeolitic materials.]

Estágio de decomposição	T (°C)	Perda de massa (%)
ZNM		
1°	até 192	4,5
Total	800	8,1
ZMS-2		
1°	até 187	4,3
2°	até 316	2,5
3°	até 500	1,2
Total	800	9,6
ZMS-20		
1°	até 163	3,1
2°	até 416	8,3
3°	até 569	0,8
Total	800	13

em ~ 230 °C indicou que não houve a formação de bicamada completa para ambos materiais ZMS-2 e ZMS-20 [7].

## CONCLUSÕES

As caracterizações mineralógica e estrutural de zeólitas de cinzas de carvão modificadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 2,0 mmol.L<sup>-1</sup> e 20 mmol.L<sup>-1</sup> mostraram que ocorreu o processo de adsorção sem que houvesse alteração da natureza cristalina e estrutural da zeólita que serviu como matéria prima. A formação de bicamada incompleta ocorreu no processo de adsorção do HDTMA nas duas concentrações sobre zeólita. Nos resultados da análise por FTIV tem-se que na zeólita modificada com HTDMA-Br 2,0 mmol.L<sup>-1</sup>, as cadeias do surfactante adsorvido exibiram a conformação *gauche* enquanto que no material modificado com HTDMA-Br 20 mmol.L<sup>-1</sup> foi observada a conformação altamente ordenada *all-trans*. A temperatura de decomposição do HTDMA adsorvido foi mais alta na zeólita modificada com menor concentração inicial do surfactante indicando que a troca catiônica em conjunto com a interação hidrofóbica de Van der Waals formaram uma ligação mais forte nessa condição de adsorção. Esses resultados demonstram que a zeólita de cinzas de carvão poderá ser submetida a tratamento organofílico para possível utilização como material adsorvente de baixo custo.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e à Carbonífera do Cambuí Ltda., gerenciadora da Usina termelétrica de Figueira, pelo

fornecimento de amostras de cinzas de carvão.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieve*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York, EUA (1984).
- [2] G. M. Haggerly, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 452.
- [3] Z. Li, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2407.
- [4] Z. H. Li, *Langmuir* **15** (1999) 6438.
- [5] R. S. Bowman, *Microp. Mesop. Mat.* **61** (2003) 43.
- [6] S. Xu, S. A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 3022.
- [7] E. J. Sullivan, D. B. Hunter, R. S. Bowman, *Clays Clay Min.* **45** (1997) 45.
- [8] M. Rozic, D. I. Sipusic, L. Sekovanic, S. Miljanic, L. Curkovic, J. Hrenovic, *J. Colloid Interface Sci.* **331** (2009) 295.
- [9] A. I. P. Cordoves, M. G. Valdés, J. C. T. Fernández, G. P. Luis, J. A. García-Calzón, M. E. D. García, *Microp. Mesop. Mat.* **109** (2008) 38.
- [10] H. D. Guan, E. Bestland, C. Y. Zhu, H. L. Zhu, D. Albertsdottir, J. Hutson, C. T. Simmons, M. Ginic-Markovic, X. Tao, A. V. Ellis, *J. Hazard. Mater.* **183** (2010) 616.
- [11] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **53**, 327 (2007) 319.
- [12] C. R. Melo, H. G. Riella, *Cerâmica* **56**, 340 (2010) 340.
- [13] D. A. Fungaro, M. G. Silva, *Quim. Nova* **25** (2002) 1081.
- [14] D. A. Fungaro, M. S-M. Flues, A. P. Celebroni, *Quim. Nova* **27** (2004) 582.
- [15] D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, R. S. Almeida, *Eclética Quim.* **30** (2005) 31.
- [16] D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, *Quím. Nova* **29** (2006) 735.
- [17] J. C. Izidoro, D. A. Fungaro, *Rev. Bras. Pesq. Des.* **9** (2007) 101.
- [18] D. A. Fungaro, J. E. A. Graciano, *Adsorpt. Sci. Technol.* **10** (2007) 729.
- [19] D. A. Fungaro, M. Bruno, L. C. Grosche, *Desalin. Water Treat.* **2** (2009) 231.
- [20] D. A. Fungaro, M. Bruno, *Quím. Nova* **32** (2009) 955.
- [21] T. E. M. Carvalho, D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, *Quim. Nova* **33** (2010) 358.
- [22] T. Henmi, *Clay Sci.* **6** (1987) 277.
- [23] Z. H. Li, R. S. Bowman, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2278.
- [24] E. J. Sullivan, J. W. Carey, R. S. Bowman, *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 369.
- [25] R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P. E. Diaz-Flores, R. M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M. S. Berber-Mendoza, *Colloids Surf. A* **330** (2008) 35.
- [26] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York (2003) 585.
- [27] K. Ojha, N. C. Pradhan, A. N. Samanta, *Bull. Mater. Sci.* **27** (2004) 555.
- [28] Th. Mouhtaris, D. Charistos, N. Kantiranis, A. Filippidis, A. Kassoli-Fournaraki, A. Tsirambidis, *Microp. Mesop. Mat.* **61** (2003) 57.
- [29] V. S. Somerset, L. F. Petrik, R. A. White, M. J. Klink, D. Key, E. Iwuoha, *Talanta* **64** (2004) 109.
- [30] C. Covarrubias, R. García, R. Arriagada, J. Yáñez, M. T. Garland, *Microp. Mesop. Mat.* **88** (2006) 220.
- [31] H. Hongping, F. L. Ray, Z. Jianxi, *Spectrochim. Acta, Part A* **60** (2004) 2853.
- [32] Z. Li, L. Gallus, *Appl. Clay Sci.* **35** (2007) 250.
- [33] J. C. Jansen, *The preparation of molecular sieves*, in: H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, Eds., *Introduction to Zeolite Science*, Elsevier, Amsterdam, Holanda (1991).
- [34] C. Kosanovic, B. Subotic, A. Cizmek, *Thermochim. Acta* **276** (1996) 91.
- (*Rec. 14/04/2011, Rev. 21/06/2011, Ac. 23/08/2011*)