



SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZA VOLANTE

Tamiris Cristina de Lima Maues

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientadores: José Antônio da Silva Souza

Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior

Belém

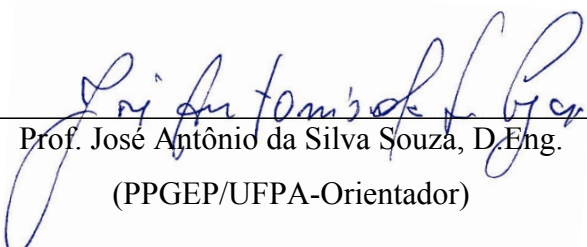
Outubro de 2015

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZA VOLANTE

Tamiris Cristina de Lima Maues

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Examinada por:




Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.

(PPGEP/UFPA-Orientador)

CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JUNIOR

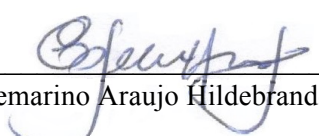
Prof. Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior, Dr.

(PRODERNA/UFPA-Coorientador)



Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.

(PPGEP/UFPA-Membro)



Prof. Edemarino Araujo Hildebrando, D.Eng.

(FEC/UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

OUTUBRO DE 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Maues, Tamiris Cristina de Lima, 2015-
Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinza
volante / Tamiris Cristina de Lima Maues. - 2015.

Orientador: José Antônio da Silva Souza;
Coorientador: Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior.

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade
Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Belém, 2015.

1. Zeólita - síntese. 2. Processos químicos. 3. Cinza
volante. 4. Carvão - pesquisa. I. Título.

CDD 23. ed. 660.28

*À memória da minha amada avó Helena
Lima, um exemplo de mulher e mãe.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Pai Celestial por todos os meus dons, talentos e aptidões que foram melhorados durante a elaboração desta dissertação, apesar de todas as minhas fraquezas. Também agradeço pela minha família e todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente neste trabalho.

Agradeço a toda a minha família pelo amor e apoio incondicional, em especial: aos meus pais, Flavia Lima e Rosenil Maués; a minha irmã, Talita Siqueira; ao meus irmãos, Rosenil Junior, Janaína Freitas, Juliana Freitas e Joice Freitas; e a minha madrasta Nilza Nascimento.

Agradeço a UFPA e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos pela oportunidade e por todo o suporte técnico e estrutural proporcionado, especialmente a secretária Genilda Amaral que atuou com uma amiga.

Agradeço ao meu orientador Dr. José Antônio da Silva pelo apoio acadêmico, por acreditar no meu trabalho e pelo meu coorientador Dr. Carlos Rocha Junior que contribuiu de forma inestimável na conclusão deste e me ensinou muito. Também agradeço ao meu companheiro de pesquisa Emerson Rodrigues.

Agradeço ao Dr. Eduardo Braga pela indicação de bolsista e a FADESPA/UFPA pela concessão da bolsa para a dedicação às atividades de pesquisa que culminaram nesta dissertação.

Agradeço a refinaria de alumínio Hydro Alunorte pela cinza volante. Agradeço ao Dr. Cláudio Lamarão, por permitir a produção das micrografias, e todos os profissionais e técnicos do Instituto de Geociências da UFPA que contribuíram com este trabalho, especialmente Ana Paula, Paula e Paulo.

E, por fim, agradeço a todos os demais amigos e companheiros de pesquisa que motivaram e apoiaram durante essa jornada, especialmente Diego Nery, Camila Konno, Lianne Magalhães, Raimunda Figueiredo e toda a equipe do Laboratório de Materiais Porosos.

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M.Eng.)

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZA VOLANTE

Tamiris Cristina de Lima Maues

Outubro/2015

Orientadores: José Antônio da Silva Souza

Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior

Área de Concentração: Engenharia de Processos

A cinza volante é o principal resíduo industrial gerado pelo uso de carvão mineral na geração de vapor e energia. No Brasil, são produzidos 1,4 milhões de toneladas ao ano. Estas cinzas podem atuar como fonte de silício e alumínio e serem convertidas em produtos zeolíticos por tratamento hidrotérmico alcalino. Este trabalho tem como objetivo principal realizar sínteses zeolíticas, a partir de cinza volante, onde o produto apresente unicamente fases cristalinas zeolíticas. Para tanto realizou-se diversas sínteses alterando o método hidrotérmico utilizado (clássico ou de duas fases), a natureza e a molaridade do reagente cáustico (Na_2CO_3 a 6M e NaOH variável), a temperatura (95 ou 100 °C) e o tempo de reação (8, 24 ou 30 h). As sínteses clássicas com Na_2CO_3 a 6M e NaOH (de 1 a 5 M) foram realizadas por 8 h a 95 °C. As sínteses clássicas com 2,5 M e 5 M de NaOH seguiram por 24h e 30h respectivamente. Estas últimas relações foram aplicadas ao método de duas fases e os melhores resultados foram obtidos em alta concentração de NaOH por 30h. Para a sua caracterização, aplicou-se DRX e MEV a todos os produtos e a matéria-prima e acrescentou-se ATD-TG à análise da cinza in natura e do melhor produto zeolítico obtido. Os resultados demonstraram que é possível sintetizar zeólita hidroxissodalita em todas as sínteses realizadas neste trabalho e que o alto teor de calcita na cinza pode favorecer a formação associada de outra zeólita, a cancrinita. Ainda há a necessidade de mais estudos para alcançar uma cristalização morfológicamente razoável.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M.Eng.)

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZA VOLANTE

Tamiris Cristina de Lima Maues

October/2015

Advisors: José Antônio da Silva Souza

Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior

Research Area: Process Engineering

Fly ash is the main industrial waste generated by the use of coal in steam and power plants. In Brazil, it produced 1,4 million tons per year. These ashes can act as a source of silicon and aluminum and being converted into zeolite products by alkaline hydrothermal treatment. This paper has as main objective to make zeolite synthesis that, from fly ash, produces only zeolitic crystalline phases. For this end, various syntheses changing the hydrothermal method (classical or two stages), the nature and molarity caustic reagent (Na_2CO_3 6M and NaOH variable), temperature (95 or 100 ° C) and the time reaction (8, 24 or 30 h). All syntheses were carried out in the same equipment. The classical syntheses with Na_2CO_3 to 6M and NaOH (from 1 to 5 M) were performed for 8 h to 95 ° C. The classical synthesis 2,5 M and 5 M NaOH followed by 24h and 30h respectively. The latter relationships were applied to the two-phase method and the best results were obtained at high concentration of NaOH for 30h. For its characterization, applied XRD and SEM to all products and raw materials and added ATD-TG for fresh ashes analysis and the best product obtained. The results demonstrated that it is possible to synthesize hydroxy sodalite by all zeolite syntheses carried out in this paper and high calcite content in ash can promote the associated formation of other zeólita, the cancrinite. There is still the need for more studies to achieve a morphologically reasonable crystallization.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	2
1.1.1 - Objetivo geral.....	2
1.1.2 - Objetivos específicos.....	2
1.1.3 - Justificativa.....	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - CARVÃO MINERAL E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS.....	3
2.1.1 - Processo de formação da cinza a partir carvão mineral.....	4
2.1.2 - Características físico-químicas e mineralógicas da cinza volante.....	5
2.1.3 - Utilização de cinza volante.....	6
2.2 - ZEÓLITAS.....	7
2.2.1 - Definições estruturais.....	7
2.2.2 - Propriedades e aplicações.....	9
2.3 - HIDROXISSODALITA.....	11
2.4 - CANCRINITA.....	13
2.5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS.....	14
2.6 - SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS.....	15
2.6.1 - Mecanismo de síntese hidrotérmica (CUNDY E COX, 2005).....	16
2.6.2 - Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinza volante.....	17
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 - CINZA VOLANTE.....	18
3.1.1 - Calcinação da cinza volante.....	19
3.2 - SÍNTESES HIDROTÉRMICAS DE ZEÓLITAS.....	19
3.2.1 - Sínteses com carbonato e hidróxido de sódio.....	19
3.2.2 - Sínteses de baixa e de alta concentração.....	20
3.3 - CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE E PRODUTOS.....	22
3.3.1 - Microscopia eletrônica de varredura.....	22
3.3.2 - Difractometria de raio x.....	23
3.3.3 - Análises termo-diferencial e termo-gravimétrica.....	23
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 - CINZA VOLANTE	24
4.2 - CINZA VOLANTE CALCINADA.....	27
4.3 - PRODUTOS DAS SÍNTESES HIDROTÉRMICAS.....	29
4.3.1 - Síntese com carbonato e hidróxido de sódio.....	29
4.3.2 - O método clássico e o método de duas fases.....	32

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	41
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação da produção de resíduos em uma caldeira de vapor convencional.....	4
Figura 2.2	Organograma representativo do processo de queima do carvão.	5
Figura 2.3	Unidades secundárias de construção.....	7
Figura 2.4	Representação da cavidade β que pode formar a zeólita sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a zeólita X/Y (FAU) ou a zeólita faujasita hexagonal (EMT).....	9
Figura 2.5	A evolução do ordenamento estrutural da fase amorfa primária (a) da fase amorfa secundária (b) e do produto cristalino (c).....	16
Figura 3.1	Fluxograma das etapas da síntese com Na_2CO_3 pelo método clássico.....	19
Figura 3.2	Esquema do equipamento utilizado para a síntese.....	20
Figura 3.3	Fluxograma do método de duas fases.....	21
Figura 4.1	Difratograma da cinza in natura.....	24
Figura 4.2	Micrografia da cinza volante utilizada neste estudo demonstrando a morfologia dos cristais de anidrita ortorrômbica (A), quartzo euédrico (Q) e calcita romboédrica (C).....	25
Figura 4.3	Micrografia da cinza volante demonstrando anidrita (pontos 1, 2, 4 e 6).....	25
Figura 4.4	Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica da cinza volante.....	27
Figura 4.5	Foto da cinza in natura (à esquerda) e calcinada (à direita).....	28
Figura 4.6	Difratograma da cinza calcinada.....	28
Figura 4.7	Difratograma dos produtos zeolíticos apresentando hidroxisodalita (S) e quartzo (Q).....	30
Figura 4.8	Produto da síntese com carbonato a 6 M e hidróxido de sódio a 1 M (SHZ 118).....	31
Figura 4.9	Micrografia do produto da síntese com 5M de NaOH.....	31

Figura 4.10	Difratograma dos produtos do método clássico por 24 h (SCL 24, vermelho), de duas fases por 24 h (SDF 24, azul) e por 30 h (SDF 30, verde).....	32
Figura 4.11	Micrografia do produto do método clássico de 24 h.....	33
Figura 4.12	Micrografia do produto do método de duas fases de 24 h.....	34
Figura 4.13	Produto da síntese de alta concentração pelo método clássico (SCL 230, à esquerda) e pelo método de duas fases (SDF 230, à direita).....	34
Figura 4.14	Produtos zeolíticos das sínteses de alta concentração pelo método clássico (SCL 230, vermelho) e por duas fases (SDF 230, azul).....	35
Figura 4.15	Produto da síntese pelo método clássico de alta concentração por 30 h (SCL 230).....	36
Figura 4.16	Produto da síntese pelo método de duas fases de alta concentração por (SDF 230).....	36
Figura 4.17	Detalhe da textura observada no produto da síntese de duas fases de alta concentração (SDF 230).....	37
Figura 4.18	Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica do produto SDF 230.....	38
Figura 4.19	Produtos zeolíticos pelo método de duas fases a alta concentração.....	39
Figura 4.20	Micrografia do produto do método clássico de alta concentração por 4 h.....	39
Figura 4.21	Micrografia do produto da síntese por duas fases a altas concentrações por 10 h.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Grupos e unidades secundárias de construção de zeólitas.....	8
Tabela 2.2	Poliedros (cavidades) formadas por unidades secundárias de construção.....	8
Tabela 2.3	Composição química da hidroxissodalita.....	11
Tabela 2.4	Propriedades estruturais da hidroxissodalita.....	11
Tabela 2.5	Dados cristalográficos da hidroxissodalita.....	12
Tabela 2.6	Condições de síntese para hidroxissodalita.....	13
Tabela 2.7	Propriedades estruturais da cancrinita.....	13
Tabela 2.8	Dados cristalográficos da cancrinita.....	14
Tabela 2.9	Condições de síntese para cancrinita básica.....	14
Tabela 2.10	Propriedades químicas e cristalográficas das zeólitas.....	15
Tabela 3.1	Análise química da cinza volante por espectrometria de fluorescência de raios x.....	18
Tabela 3.2	Relação dos produtos das sínteses com Na ₂ CO ₃ a 6 M e NaOH.....	20
Tabela 3.3	Produtos do método clássico.....	21
Tabela 3.4	Produtos das sínteses pelo método de duas fases.....	22
Tabela 4.1	EDS do carbono incombusto.....	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- D4R – Anel duplo de 4 tetraedros
- D6R – Anel duplo de 6 tetraedros
- DRX – Difractometria de Raio X
- EDS – Espectrometria de raios X por Dispersão de Energia
- EMT – Zeólita Faujasita Hexagonal
- FAU – Zeólita X/Y
- FRX – Fluorescência de raio x
- HS – Hidroxissodalita
- IEA – International Energy Agency
- IMA – International Mineralogical Association
- LTA – Zeólita sódica tipo A
- MET – Microscopia eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de Varredura
- PDF – Powder Diffraction File
- RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- S4R – Anel simples de 4 tetraedros
- S6R – Anel simples de 6 tetraedros
- SCL – Síntese hidrotérmica pelo método clássico
- SDF – Síntese hidrotérmica pelo método de duas fases
- SHZ – Síntese hidrotérmica com carbonato e hidróxido de sódio
- SOD – Zeólita sodalita
- UFPA – Universidade Federal do Pará
- USC – Unidades Secundárias de Construção

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Zeólita é um mineral microporoso, que pode ser natural ou sintético, com potencial para a sua utilização em processos industriais e para auxiliar no combate á poluição de águas e gases (LUZ, 1995). Suas principais utilizações são como adsorventes, catalisadores e agentes de troca iônica. O Brasil não dispõe de depósitos de zeólitas naturais de valor comercial e sintetiza 25 mil t/ano destes na Fábrica de Carioca de Catalisadores (FCC) da Petrobrás para o craqueamento catalítico de petróleo.

Em relação ao mercado mundial de zeólitas sintéticas, o preço varia conforme sua aplicação. Nos Estados Unidos, o valor de venda destes materiais pode variar entre US\$ 2/kg, quando utilizados como agentes de troca iônica em detergentes, a US\$ 20/kg, como catalisadores especiais (FLANIGEN, 2010 *apud* MAIA, 2011).

A síntese zeolítica pode ser realizada a partir de alguns resíduos industriais aluminossilicatados de granulometria muito fina como rejeito de caulim e cinza volante (ROCHA JUNIOR, 2015; RODRIGUES, 2013; MAIA, 2011; IZIDORO, 2013; PAPROCKI, 2009; FERRET, 2004). Existem estudos sobre esta utilização de cinza em todo o mundo (CUNDY E COX, 2005; QUEROL *et al.*, 2002; WANG, GUO E YANG, 2003; e OJHA, PRADHAN E SAMANTA, 2004).

A cinza volante é tóxica e corresponde a 70% dos resíduos produzidos na geração de vapor e/ou eletricidade a partir de carvão mineral (IZIDORO, 2013). No Brasil, esta produção é 1,4 milhões de toneladas ao ano (REIJNDERS, 2005). O acúmulo e a má disposição deste material pode causar impactos socioambientais além da aplicação de sanções penais contra a empresa emissora (BRASIL, 2005).

A transformação deste resíduo em um material de valor agregado pode ser uma solução para um expressivo passivo ambiental de termelétricas a carvão. Até mesmo porque esta utilização de combustível fóssil é a principal no mundo, corresponde a 41% da produção

total, e esta realidade deve ser mantida até 2038, segundo a *International Energy Agency* (IEA) (BRASIL, 2005).

A hidroxissodalita é uma zeólita que pode ser sintetizada a partir de cinza volante e utilizada como adsorvente de moléculas polares como água, amônia, gás hélio e, até mesmo, gás hidrogênio (dependendo das condições do processo) em misturas fluidas (MAIA, 2011). Esta transformação geralmente utiliza hidróxido de sódio (NaOH) um reagente fortemente alcalino.

1.1 - OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

1.1.1 - Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar sínteses hidrotérmicas a partir de cinza volante que produzam somente fases cristalinas zeolíticas.

1.1.2 - Objetivos específicos

De forma mais específica, buscou-se os seguintes objetivos:

- Verificar a temperatura de calcinação interessante para a cinza volante utilizada neste trabalho;
- Utilizar o carbonato e o hidróxido de sódio como reagentes da síntese;
- Observar a formação dos cristais de zeólita diante da variação de concentração do hidróxido de sódio mantendo a concentração da solução de carbonato;
- Analisar a influência do método de síntese na cristalização do produto zeolítico;
- Verificar as melhores condições experimentais, dentre as sínteses estudadas, para promover a dissolução dos componentes da cinza, disponibilizar os íons de silício e alumínio no meio reacional e, conseqüentemente, favorecer a zeolitização.

1.1.3 - Justificativa

A realização deste trabalho é justificável, pois há a necessidade de desenvolvimento e/ou otimização de processos de baixo custo que agreguem valor a cinza volante e promovam a redução dos impactos socioambientais causados pela má disposição deste resíduo largamente produzido pela utilização do carvão mineral, como combustível da geração de vapor e/ou energia.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - CARVÃO MINERAL E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS

O carvão mineral é um mineralóide rico em carbono de origem fóssil que pode ser utilizado como combustível, pois, ao entrar em contato com uma fonte de ignição e o oxigênio do ar, sofre reações químicas que liberam energia térmica (TEIXEIRA E LORA, 2004). Esta reação pode acontecer na fornalha de uma caldeira de vapor.

Caldeira de vapor é um equipamento, composto principalmente por uma fornalha e superfícies de aquecimento, que utiliza a energia térmica gerada pela combustão do carvão mineral na fornalha para promover a mudança de fase da água do estado líquido para o estado de vapor, a uma pressão muito maior que a pressão atmosférica. Sendo que o vapor resultante pode acionar máquinas térmicas, tanto para a geração de potência mecânica e elétrica como para fins de aquecimento em processos industriais (LORA *et al.*, 2004).

Existem vários tipos de fornalhas, com seus respectivos mecanismos de queima que influenciam na quantidade de resíduos gerados pelo processo. Em geral, a queima do carvão produz três tipos de resíduos com diferentes aspectos físicos. Kreuz (2002) classifica as três parcelas distintas da seguinte forma (Figura 2.1):

Cinza volante (cinza leve ou cinza seca), parcela da cinza constituída por partículas extremamente finas (granulometria inferior a 0,10 mm) que são arrastadas pelos gases de combustão e podem ser lançadas na atmosfera ou em um sistema de limpeza de gases, onde podem coletadas por precipitação mecânica ou eletrostática, segundo Siqueira (2011);

Cinza pesada (cinza úmida ou de fundo), parcela da cinza, de granulometria mais grossa que a cinza volante, que cai no fundo das fornalhas e é retirada pelo selo de água e conduzida até a bacia de decantação;

Escória (cinza grossa) é a parcela da cinza originada na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis, apresenta granulometria grosseira e blocos sinterizados,

tem de 10 a 20 % de carbono não queimado e é retirada pelo fundo da fornalha após ser resfriada com água.

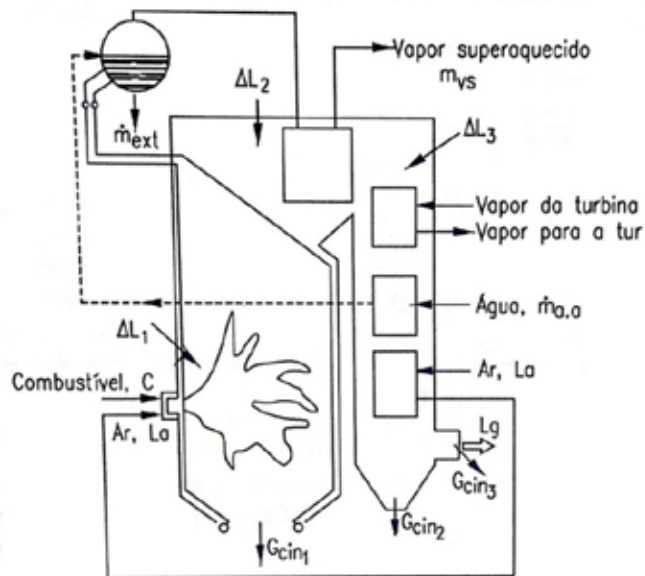


Figura 2.1 - Representação da produção de resíduos em uma caldeira de vapor convencional (G_{cin1} representa a saída de escória, G_{cin2} representa a saída de cinza grossa e G_{cin3} representa a saída de cinzas volantes).

Fonte: Lora *et al.*(2004).

2.1.1 - Processo de formação da cinza a partir carvão mineral

Durante o processo de combustão do carvão mineral ocorre: o desprendimento da água superficial do carvão a 100 °C; a liberação do enxofre (decomposição da pirita), carbono residual e da água de portlandita, eventualmente formada, a 550 °C; a descarbonatação da calcita ou dolomita a 850 °C; a eliminação de materiais não-combustíveis e da água de constituição das argilas a 1050 °C; e a liberação de SO_x pela decomposição de anidrita ($CaSO_4$) (SANTANA, 2002) (Figura 2.2).

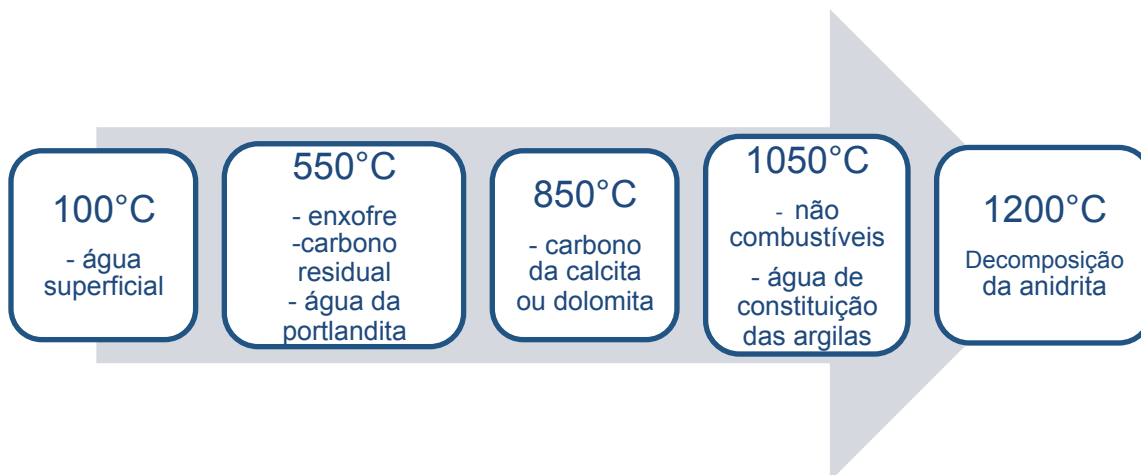


Figura 2.2 - Organograma representativo do processo de queima do carvão.

Segundo Pires (2002), uma parte da cinza volante é formada pelas inclusões minerais do carvão precursor que ficam expostas após o desprendimento dos voláteis e o consumo do carbono, a uma temperatura entre 1100 e 1300 °C, e fundem formando pequenas gotículas que, por sua vez, formam gotículas maiores. Rocha Junior (2011) acrescenta que a parte restante é formada a partir de componentes não-combustíveis e partículas de carvão não queimado.

2.1.2 - Características físico-químicas e mineralógicas da cinza volante

As características físico-químicas e mineralógicas das cinzas volantes dependem de fatores como: a composição do carvão precursor, as condições de combustão, do tipo e eficiência do sistema de controle de emissões, e os métodos de disposição utilizados (ORTIZ E TEIXEIRA, 2002 *apud* PAPROCKI, 2009). No entanto, de forma geral, é possível inferir sobre algumas de suas propriedades como: granulometria, morfologia, composição química e mineralógica.

Cinza volante é um pó de granulometria muito fina (entre 0,5 µm e 100 µm) constituído basicamente por fases amorfas e cristalinas de tamanhos variados (FUNGARO E BRUNO, 2009). As formas amorfas podem ser esféricas compactas, ocas ou com outras partículas menores em seu interior ou irregulares (IZIDORO, 2013; ROCHA JUNIOR, 2011; PAPROCKI, 2009). As formas cristalinas podem ser remanescentes do carvão precursor, como argilominerais (caulinita, montmorilonita, muscovita), óxidos (quartzo, hematita, magnetita, etc.) e silicatos (cloritas, etc.) ou originadas pelo processo de dessulfuração interna, como carbonatos e sulfatos (gesso, anidrita, calcita, etc.) (SILVA *et al.*, 1999).

De forma geral, os principais elementos químicos presentes neste tipo de cinza são: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Como elementos secundários, pode-se citar magnésio, cálcio, titânio, fósforo, sódio, potássio e metais pesados como chumbo.

Em termos de óxidos, a cinza volante pode apresentar teores de: SiO₂ entre 38 e 63 %; Al₂O₃ entre 14 e 33 %; Fe₂O₃ entre 5 e 11 %; Na₂O entre 0,7 e 2 %; CaO entre 2 e 17 % (FRANUS, WDOWNIN E FRANUS, 2014; IZIDORO, 2013; ROCHA JUNIOR, 2011; TANDREDI, 2010). Ou seja, este material é composto de 70 % de aluminossilicatos, em média, e baixos teores de ferro.

2.1.3 - Utilização de cinza volante

Além da síntese de zeólitas, existem muitos estudos sobre a utilização de cinzas volantes em processos industriais para minimizar os impactos ambientais de deste resíduo. Izidoro (2008) exemplifica alguns destes estudos:

- Adsorção de gases como SO_x, NO_x, Hg, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos;
- Remoção de íons metálicos tóxicos como Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Cr, Hg, As, Cs e Sr;
- Remoção de fosfato de águas residuárias;
- Adsorção de fluoretos de águas residuárias;
- Adsorção de corantes em soluções aquosas;
- Remoção de fenol em água;
- Estabilização de solos;
- Síntese de materiais para remediação de solos;
- Extração de metais valiosos;
- Extração de carbono não queimado;
- Desenvolvimento de tijolos maciços;
- Desenvolvimento de blocos e tijolos;
- Preenchimento de minas de carvão exploradas;
- Ladrilhos e refratário;
- Aditivos em cimento e cerâmicos.

Na Universidade Federal do Pará (UFPA) existem trabalhos realizados sobre a utilização desta cinza na produção de argamassa (SIQUEIRA, 2011; CARDOSO, 2014; FERREIRA, 2014; SILVA, 2015), como aditivo em cimento portland (LACERDA, 2005) e em concreto (TANCREDI, 2010) e na síntese de zeólitas (ROCHA JUNIOR, 2011; ROCHA

JUNIOR, 2012). A última utilização citada é parte de uma série de estudos de aproveitamento de resíduos industriais do Instituto de Tecnologia, através do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (CORREA, 2006; MORAES, 2010; MORAIS, 2011; RODRIGUES, 2013; SENA, 2013), e do Instituto de Geociências, pelo Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (CASTRO, 2003; MAIA, 2007; PICANÇO, 2011; PICANÇO, ANGÉLICA, BARATA, 2011; SANTOS, 2011; MENEZES, 2013; ROCHA JUNIOR, 2015).

2.2 - ZEÓLITAS

Uma definição atualizada e abrangente indica que zeólita é toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, onde cada tetraedro consiste em quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion, não necessariamente metais alcalinos e alcalinos terrosos. Esta definição, que extrapola o universo dos tectossilicatos, foi dada pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association (IMA), Commission on New Minerals and Mineral Names* (MONTE E RESENDE, 2005).

2.2.1 - Definições estruturais

Estas unidades tetraédricas características das zeólitas, conhecidas como unidades primárias de construção, podem se agrupar em unidades secundárias de construção (USC, ou SBU, do termo em inglês *Secondary Building Unit*) de até 16 tetraedros formando anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (Figura 2.3) (LUZ, 1994). A partir das USC é possível classificar as zeólitas em 7 grupos (BRECK, 1974) (Tabela 2.1) onde a complexidade das USC das zeólitas varia de forma crescente do grupo 1 até o grupo 7.



Figura 2.3 - Unidades secundárias de construção. Fonte: Breck (1973)

Tabela 2.1 - Grupos e unidades secundárias de construção de zeólitas. Fonte: Luz (1994) (com modificações).

Grupo	Unidade de construção secundária	Exemplos
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	analcima, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	erionita, offretita, hidroxissodalita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	Complexa 4-1 [T ₅ O ₁₀]	natrolita, thomsonita
6	Complexa 5-1 [T ₈ O ₁₆]	mordenita, epistilbita
7	Complexa 4-4-1 [T ₁₀ O ₂₀]	heulandita, stilbita

As USC, por sua vez, agrupam-se em poliedros, também conhecidos como cavidades (*cage*) (Tabela 2.2). Alguns destes poliedros são característicos de algumas famílias de zeólitas, como a β -cavidade, que também é conhecida como cavidade sodalita (MASCARENHAS, OLIVEIRA E PASTORE, 2001).

Tabela 2.2 - Poliedros (cavidades) formadas por unidades secundárias de construção. Fonte: Breck (1974).

Representação	Designações diversas	Representação	Designações diversas
	Cavidade α ou cubo-octaedro truncado		Anel duplo de 6 tetraedros ou prisma hexagonal
	Cavidade β ou octaedro truncado ou cavidade sodalita*		Cavidade γ Ou cavidade gmelinita*
	Anel duplo de 8 tetraedros		Cavidade ϵ ou cavidade cancrinita*

*Designação acrescentada por Mascarenhas, Oliveira e Pastore (2001)

Segundo Payra e Dutta (2003), os poliedros formados pelas USC, por sua vez, podem formar diferentes tipos de zeólitas. Por exemplo, a cavidade β pode formar a zeólita sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a zeólita X/Y (FAU) ou a zeólita faujasita hexagonal (EMT) (Figura 2.4).

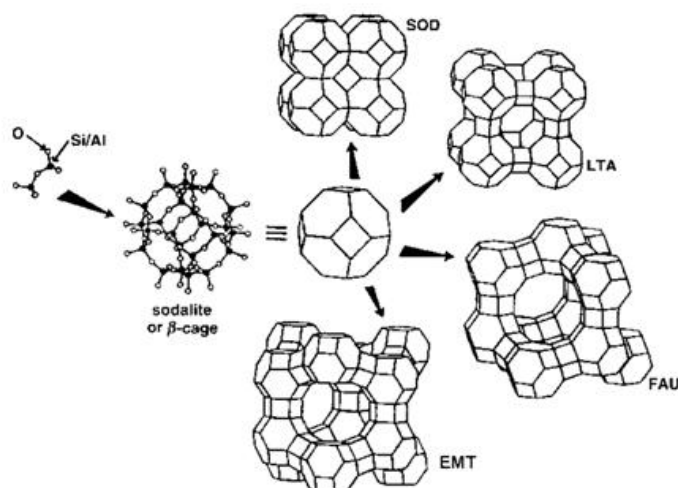


Figura 2.4 - Representação da cavidade β que pode formar a zeólita sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a zeólita X/Y (FAU) ou a zeólita faujasita hexagonal (EMT). Fonte: Payra e Dutta (2003).

Segundo Luz (1994), a fórmula química da célula unitária das zeólitas pode ser representada como:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m H_2O \quad (2.1)$$

Onde M é um cátion de valência n (Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr), m é o número de moléculas de água e a soma de x e y indica o número de tetraedros de alumínio e silício por célula unitária.

2.2.2 - Propriedades e aplicações

A estrutura peculiar das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para diversos processos industriais, como: alto grau de hidratação; baixa densidade; grande volume de vazios, quando desidratada; estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais uniformes nos cristais, quando desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores; e propriedades catalíticas (LUZ, 1997).

Segundo Payra e Dutta (2003), as zeólitas têm, basicamente, três aplicações: adsorvente, catalisador e agente de troca iônica. Luz (1997) acrescenta a função de suporte de catalisadores.

Adsorvente

A aplicação de zeólitas como adsorvente é comum para a purificação e separação de gases pela remoção de pequenas moléculas polares ou polarizáveis e para *bulk separations* por peneiramento molecular (PAYRA E DUTTA, 2003). Esta capacidade de adsorção está relacionada à estrutura microporosa das zeólitas, com poros de tamanhos bem definidos, que permite uma seletividade por forma (FERRET, 2004).

Como adsorvente, as zeólitas podem ser aplicadas em: purificação de gás natural ou de combustão, pela remoção de dióxido de carbono (CO₂); descontaminação de águas com metais pesados como mercúrio (Hg); fracionamentos de gás; remoção de SO_x; recuperação de águas poluídas por compostos orgânicos e inorgânicos de iodo (PAYRA E DUTTA, 2003).

Em *bulk separations*, as zeólitas podem ser aplicadas em: filtragem do ar, para remoção de sólidos suspensos; separação de aminoácidos; separação de solventes orgânicos; *bulk separation* do O₂ do ar; separação de CO₂, SO₂, NH₃ (PAYRA E DUTTA, 2003).

Catalisador

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas a substituição do Si pelo Al nas estruturas cristalinas, que formam sítios ácidos, além da seletividade por forma que confere a propriedade de peneira molecular (FERRET, 2004)

Luz (1997) destaca o uso comercial de zeólitas sintéticas nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. As zeólitas podem ser utilizadas, como catalisador e suporte de catalisadores em: craqueamento; hidrocraqueamento; hidroisomerização; transformação de metanol em gasolina; alquilação; isomerização de aromáticos; polimerização; síntese orgânica. Payra e Dutta (2003) acrescentam reações inorgânicas, como oxidação de H₂S, hidrogenação do CO₂, decomposição da água em O₂ e H₂.

Agente de troca iônica

Segundo Ferret (2004) a capacidade de troca iônica está relacionada com a razão entre Si e Al, pois a carga negativa gerada pela troca desses íons é compensada por um cátion que é livre e pode migrar para dentro e para fora da estrutura zeolítica. A preferência de uma zeólita por um determinado cátion é própria das suas características de peneira molecular ou

da competição entre a zeólita e os cátions presentes na fase aquosa na qual elas estejam imersas.

Como agente de troca iônica, as zeólitas podem ser aplicadas em: substituição de fosfatos em detergentes; fertilizantes e condicionamento de solos; tratamento de drenagens ácidas de minas; Redução da lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo (PAYRA E DUTTA, 2003; MONTE E RESENDE, 2005).

Outras aplicações

As zeólitas também podem ser utilizadas como pozolanas, na indústria do cimento, na produção de agregados leves (MONTE E RESENDE, 2005).

Payra e Dutta (2003) citam algumas aplicações de zeólitas: na agricultura, para o melhoramento de solos; na pecuária, para favorecer o ganho de peso de animais; na biomedicina, como desintoxicante; e na avicultura, prevenindo o controle de odores e retendo a umidade dos viveiros.

2.3 - HIDROXISSODALITA

Hidroxissodalita (HS, ou sodalita básica, BS, ou sodalita hidratada HS) é uma família de zeólitas sintéticas de composição variável da classe sodalita (SOD) (PAZ, ANGÉLICA E NEVES, 2010). Esta apresenta o ânion hidroxila (OH^-) inserido na sua estrutura para estabilizar cargas estruturais e pode ser representada em fórmula de óxidos ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$), ou não ($\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$) (Tabela 2.3) (BRECK, 1974).

Tabela 2.3 - Composição química da hidroxissodalita. Fonte: Breck (1974).

Composição química	
Fórmula de óxidos típica	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da célula unitária (<i>unitcell</i>)	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot 7,5 \text{H}_2\text{O}$
Variações	Pode haver variações de NaOH

O framework desta sodalita hidratada é estruturado por um sistema tridimensional de cavidades- β interligadas, suas USC são anéis simples de 6 tetraedros (S6R), sua densidade relativa é de $1,72 \text{ g/cm}^3$, seu volume vazio é de 0,35 e seu diâmetro cinético é de $2,6 \text{ \AA}$ (Tabela 2.4) (BRECK, 1974).

Tabela 2.4 - Propriedades estruturais da hidroxissodalita. Fonte: Breck (1974).

Propriedades estruturais	
<i>Framework</i>	Unidades de S6R conectados em sequência ABCABC.
SBU	Estruturado com cavidades- β . S6R
Volume vazio	0,35 cc/cc
Densidade do <i>framework</i>	1,72 g/cc
Sistema de canais	Tri-dimensional de cavidades- β interconectados
Maior molécula adsorvida	H ₂ O
Diâmetro cinético, σ , A	2,6

As células unitárias desta zeólita básica têm simetria cúbica, constante de 8,86 Å, volume de 702 Å³, densidade de 2,03 g/cc (Tabela 2.5). Suas pequenas aberturas de poros podem permitir a sua utilização na separação de pequenas moléculas como: amônia (NH₃, 2,55 Å), hélio (He, 2,6 Å); água (H₂O, 2.65 Å); e, dependendo das condições de processo, gás hidrogênio (H₂, 2,95 Å). Esta separação pode ser feita a partir de uma mistura de gases ou de líquidos (BRECK, 1974).

Tabela 2.5 - Dados cristalográficos da hidroxissodalita. Fonte: Breck (1974).

Dados cristalográficos	
Simetria	Cúbica
Grupo espacial (spacegroup)	P $\bar{4}3n$
Constante da célula unitária	a = 8,86 Å
Densidade	2,03 g/cc
Volume da célula unitária	702 Å ³

A hidroxissodalita, quando é a única fase bem cristalizada, apresenta altos valores de capacidade de troca catiônica (CTC) e pode ser utilizada como trocador iônico inorgânico ou agente adsorvente iônico no melhoramento de solos e no tratamento de águas residuais de indústrias e de esgotos (HENMI, 1987).

Segundo Breck (1974), é possível sintetizar hidroxissodalita utilizando-se como reagente sílica em gel contendo: 2,8 mols de Na₂O por mol de Al₂O₃; 3,0 mols de SiO₂ por mol de Al₂O₃; e 34 mols de H₂O por mol de Al₂O₃. A temperatura de síntese deve ser de 100

°C. O produto zeolítico sintetizado desta forma deve ter a seguinte composição: 1,16 mols de Na₂O por mol de Al₂O₃; 2,1 mols de SiO₂ por mol de Al₂O₃; e 2,8 mols de H₂O por mol de Al₂O₃ (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 - Condições de síntese para hidroxissodalita. Fonte: Breck (1974).

Síntese de Hidroxissodalita (HS)		
Composição típica dos reagentes (mols/Al ₂ O ₃)	Na ₂ O SiO ₂ H ₂ O	2,8 3,0 34
Reagentes	Sílica em gel	
Condição típica de temperatura (°C)	100	
Composição da zeólita (mols/Al ₂ O ₃)	Na ₂ O SiO ₂ H ₂ O	1,16 2,1 2,8

2.4 - CANCRINITA

A cancrinita é uma zeólita que pode ocorrer associada a hidroxissodalita. Sua fórmula química pode ser representada por |Na₆Ca (H₂O)₂ CO₃| [Al₆Si₆O₂₄]-CAN (CANCRINITE, 2007).

O framework desta zeólita sódica é estruturado por um sistema tridimensional de cavidades-e interligadas, suas USC podem ser anéis 6 tetraedros interligados em sequência ABAB, sua densidade é de 16.7 T/1000 Å³ e seus diâmetros cinéticos são 2,53 Å e 5,96 Å (Tabela 2.7) (CANCRINITE, 2007).

Tabela 2.7 - Propriedades estruturais da cancrinita. Fonte: Cancrinite (2007).

Propriedades estruturais	
<i>Framework</i>	Unidades de S6R conectados em sequência AB. Estruturado com cavidades-c.
SBU	S6R ou S4R ou D6R
Densidade do <i>framework</i>	16.7 T/1000 Å ³
Diâmetro cinético, σ, Å	2,53 e 5,96

As células unitárias da cancrinita têm simetria hexagonal, constantes 12,494 Å (a e b), e 5,254 Å (c), volume de 710.28 Å³ (Tabela 2.8) (CANCRINITE, 2007).

Tabela 2.8 - Dados cristalográficos da cancrinita. Fonte: Cancrinite (2007).

Dados cristalográficos	
Simetria	Hexagonal
Constante da célula unitária	a = 12,494 Å, c = 5,254 Å
Volume da célula unitária	710,28 Å ³

Segundo Breck (1974), é possível sintetizar cancrinita básica utilizando-se como reagentes contendo: 3,0 mols de Na₂O por mol de Al₂O₃; 2,0 mols de SiO₂ por mol de Al₂O₃; e H₂O em excesso. A temperatura de síntese deve ser de 390 °C. O produto zeolítico sintetizado desta forma deve ter a seguinte composição: 1,0 mol de Na₂O por mol de Al₂O₃; 2,4 mols de SiO₂ por mol de Al₂O₃ com 0,6 mol de NaOH (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 - Condições de síntese para cancrinita básica. Fonte: Breck (1974).

Síntese de Cancrinita básica		
Composição típica dos reagentes (mols/Al ₂ O ₃)	Na ₂ O	3,0
	SiO ₂	2,0
	H ₂ O	Em excesso
Condição típica de temperatura (°C)		390
Composição da zeólita (mols/Al ₂ O ₃)	Na ₂ O	1,0
	SiO ₂	2,1
		(0,6 NaOH)

2.5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS

A caracterização de zeólitas pode ser microestrutural e físico-química. A caracterização microestrutural de zeólitas, em termos gerais, busca a determinação da estrutura cristalina, da composição química e da morfologia das fases presentes. E a caracterização físico-química consiste na determinação das propriedades físico-químicas específicas das zeólitas como superfície específica, volume de vazios, índice de refração, massa específica, capacidade de adsorção e capacidade de troca catiônica (LUZ, 1995).

As principais técnicas de caracterização aplicáveis a análise micro-estrutural de zeólitas são: a difração de raio x (DRX); a fluorescência de raio x (FRX); e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). Luz (1995) acrescenta a

espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), que pode ser utilizada para obter informações sobre o estado da molécula de água nas zeólitas hidratadas (Tabela 2.10). E alguns autores também utilizam a análise termodiferencial para produtos zeolíticos (ROCHA JUNIOR, 2011; SANTOS, 2014; MORAES, 2008).

Tabela 2.10 - Propriedades químicas e cristalográficas das zeólitas. Fonte: Luz (1994).

Propriedade	Técnica
Composição química semi-quantitativa	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ⁽¹⁾
Estrutura cristalina	Difratometria de raio x (DRX)
Cristalinidade	Espectroscopia de infravermelho (complemento ao DRX)
Morfologia	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)
Estado de hidratação	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

2.6 - SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEÓLITAS

Síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser definida como uma reação química de adição onde duas ou mais substâncias reagem para se transformar em zeólitas por cristalização, sob condições elevadas e constantes de temperatura e pressão e excesso de água. Sendo que há a possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita, pois a fase menos estável cristaliza primeiro, para então se transformar nas outras fases mais estáveis (Regra de Ostwald das transformações sucessivas).

O termo “hidrotérmico” é de origem puramente geológica e diz respeito à ação da água a elevadas temperaturas e pressões que levou a formação de vários minerais e rochas na crosta terrestre (FERRET, 2004). Apesar das condições utilizadas em laboratório serem extremamente inferiores às condições de formação de minerais na natureza, Breck (1974) indica que é possível realizar a síntese de zeólitas a partir de reagentes em sistema fechado e utilizando baixas temperaturas (entre a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição da água).

As condições genéricas para uma síntese de zeólitas são: hidrogel aluminossilicatado supersaturado ou sólidos amorfos, como matéria-prima; pH elevado por hidróxido de metais alcalinos ou outra base forte; baixa temperatura; sistema fechado a pressão constante. Sendo

que este hidrogel pode ser de solução aquosa, sólido reativo, solução coloidal (*colloidal sols*) ou aluminossilicatos reativos (BRECK, 1974).

2.6.1 - Mecanismo de síntese hidrotérmica (CUNDY E COX, 2005)

O mecanismo de síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrito em três fases: período de iniciação, nucleação e cristalização.

O período de iniciação começa quando a mistura dos reagentes alcança a temperatura de trabalho da síntese e termina com o surgimento dos primeiros cristais. Durante este período a distribuição de íons silicato e aluminato é estabelecida, há a formação de núcleos estáveis e a cristalização destes até um tamanho detectável pela técnica de caracterização adotada. As interações são mediadas por pequenas unidades da solução, como silicatos monômeros (CUNDY E COX, 2005).

A nucleação é o resultado de uma cadeia de eventos, desde a formação de uma estrutura aleatória até a formação de uma estrutura regular. Após o início da reação, a mistura de reagentes concebe um material de partida não homogêneo, um gel que pode ser coloidal e invisível a olho nu (a primeira fase amorfa), e ao atingir o equilíbrio químico, toma uma forma semi-organizada estruturalmente (a segunda fase amorfa). Após esta fase, ocorre a nucleação propriamente dita, acontece o estabelecimento de estruturas suficientemente regulares sem uma distribuição espacial ordenada (Figura 2.5).

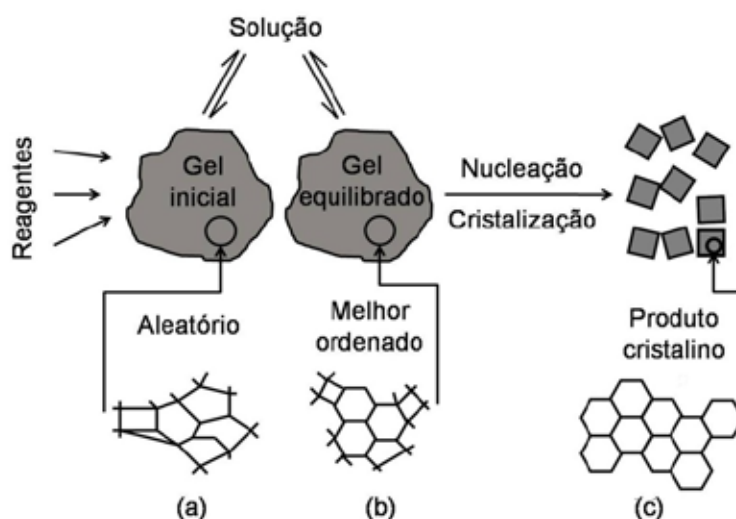


Figura 2.5 - A evolução do ordenamento estrutural da fase amorfa primária (a), da fase amorfa secundária (b) e do produto cristalino (c).

Fonte: Cundy e Cox (2005) (como modificações).

A cristalização das zeólitas é lenta, em relação à cristalização iônica ou molecular, e ocorre principalmente por absorção de camadas que se integram às superfícies de núcleos já formados, se espalham lateralmente, sofrem nucleação de uma nova camada. Sendo que a integração entre camadas é mais lenta que a integração núcleo-camada.

O mecanismo de formação de zeólitas depende de um processo localizado de construção, não de uma montagem de grandes unidades pré-formadas, como afirmam algumas teorias de crescimento. Nem todas as unidades formadas serão um produto cristalino.

2.6.2 - Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinza volante

A cinza volante é um sólido fino amorfo que pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de zeólitas atuando como fonte de alumínio e silício. Sendo que, dependendo das condições experimentais e da composição da cinza utilizada, podem ser obtidos diferentes tipos de zeólitas (PAPROCKI, 2009).

Os principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão são: tipo e composição das cinzas, tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas; uso de promotores (como sementes e/ou direcionadores) (PAPROCKI, 2009); e a agitação (IZIDORO, 2013).

Existem basicamente três métodos hidrotérmicos de conversão de cinza volante em zeólitas: o método em uma etapa (ou tratamento hidrotérmico clássico); método precedido de fusão da mistura cinza-álcali (processo de duas etapas); e o método precedido da extração de silício da cinza por agitação em solução alcalina e a inserção de alumínio de fonte externa (IZIDORO, 2013).

Izidoro (2013) indica que o método hidrotérmico clássico tem um rendimento médio de 50 % e produz um mistura de diferentes tipos de zeólitas. E o método precedido de fusão tem resultado em produtos com maior pureza e com maior taxa de conversão que método clássico.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será exposta a metodologia de realização das sínteses hidrotérmicas realizadas e das análises realizadas sobre a cinza volante utilizada (*in natura* e calcinada) e os produtos obtidos, enumerando os materiais e equipamentos utilizados e os procedimentos seguidos.

3.1 - CINZA VOLANTE

A cinza volante utilizada neste estudo é um dos resíduos produzidos pela queima de carvão mineral na fornalha de leito fluidizado circulante da caldeira de vapor de média pressão e alta capacidade da termoelétrica de autoprodução da refinaria HydroAlunorte. A fornalha tem a temperatura de combustão entre 850 e 950 °C (ROCHA JUNIOR, 2011; TEIXEIRA E LORA, 2004). A composição química desta cinza foi analisada por Rocha Junior (2011) (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Análise química da cinza volante por espectrometria de fluorescência de raios x. Fonte: Rocha Junior (2011).

Composto	Concentração (%)
SiO ₂	33,72
Al ₂ O ₃	13,32
Fe ₂ O ₃	5,75
TiO ₂	0,73
CaO	14,44
MgO	1,49
Na ₂ O	0,76
K ₂ O	1,31
SO ₃	6,48
PF*	22,20
Total	100,20

3.1.1 - Calcinação da cinza volante

A calcinação da cinza volante, como forma de preparação, procedeu-se em forno tipo mufla pré-aquecido a 650 °C por 2 h.

3.2 - SÍNTESES HIDROTÉRMICAS DE ZEÓLITAS

Neste trabalho foram realizadas sínteses hidrotérmicas onde alterou-se os seguintes parâmetros experimentais: a natureza e a molaridade dos reagentes; a temperatura e o tempo de reação; e o método de síntese.

3.2.1 - Sínteses com carbonato e hidróxido de sódio

A síntese hidrotérmica com carbonato e hidróxido de sódio foi realizada através do método clássico em um equipamento aberto, com agitação mecânica e a pressão atmosférica. Este tratamento hidrotérmico foi composto pelas seguintes operações: reação principal; lavagem; secagem; e armazenamento (Figura 3.1).

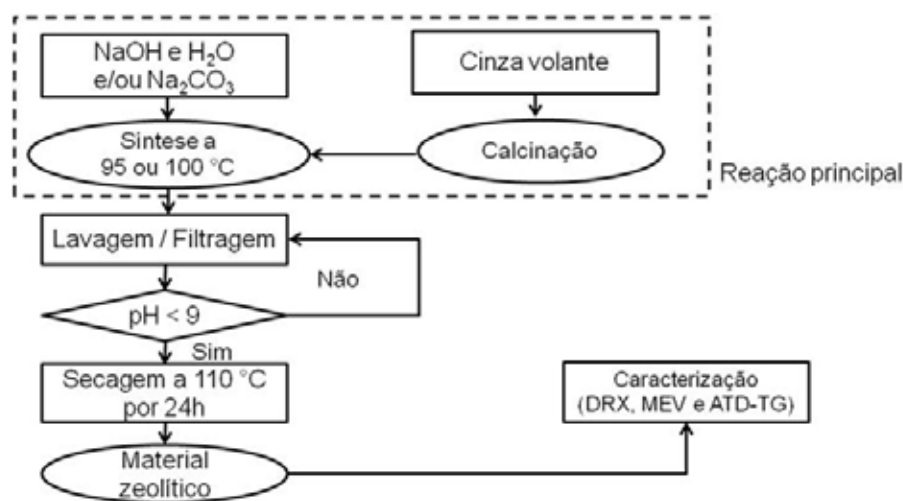


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas da síntese com Na₂CO₃ pelo método clássico.

A reação principal consistiu na mistura dos reagentes no equipamento montado para a realização da síntese (Figura 3.2). Os procedimentos foram: aqueceu-se 500 mL de solução de NaOH até 95 °C, no balão de fundo redondo de três vias, sobre a manta aquecedora e sob agitação mecânica constante; adicionou-se a solução aquecida 500 mL da solução de Na₂CO₃ a 6 M e 125 g de cinza calcinada; e, a partir desta adição, manteve-se a temperatura e a agitação constante por 8 h.

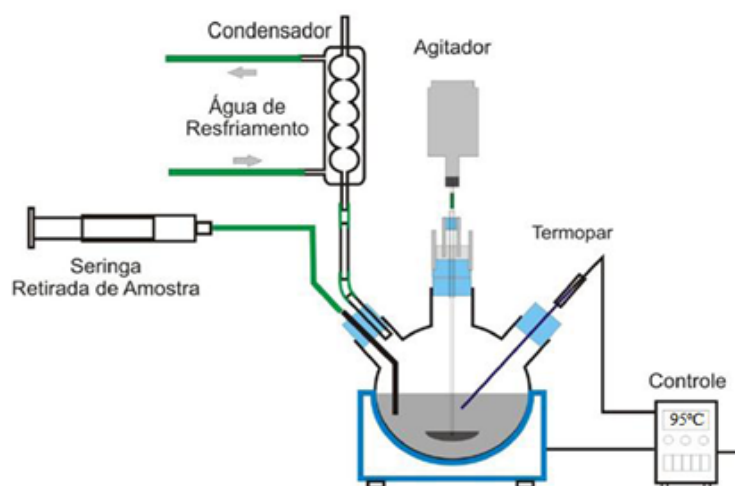


Figura 3.2 - Esquema do equipamento utilizado para a síntese. Fonte: Santos (2011).

O produto de cada síntese (Tabela 3.2) foi submetido a lavagem com água destilada por filtração a vácuo sobre papel filtro quantitativo, até atingir o pH inferior a 9. Após esta operação, a secagem de cada material foi realizada em estufa a 110 °C por 24 h, e o armazenamento em recipientes de polietileno com tampa.

Tabela 3.2 - Relação dos produtos das sínteses com Na_2CO_3 a 6 M e NaOH.

Nomenclatura	NaOH (M)
SHZ 118	1
SHZ 218	2
SHZ 318	3
SHZ 418	4
SHZ 518	5

3.2.2 Sínteses de baixa e de alta concentração

As sínteses hidrotérmicas de baixa e de alta concentração de NaOH foram realizadas no mesmo equipamento utilizado nas sínteses com carbonato. Os parâmetros experimentais que foram mantidos: temperatura de 100 °C; 80 g de cinza volante calcinada; 660 mL de água; e tempo de envelhecimento de 16 h, quando houve.

As reações realizadas sob o método clássico seguiram basicamente os procedimentos das sínteses com carbonato (Figura 3.1), com exceção da forma de utilização do NaOH. Optou-se por adicionar o hidróxido em pérolas, não em solução, para que a elevação de

temperatura da reação exotérmica desta base com a água auxiliada no alcance da temperatura de reação. Por este método, realizou-se duas sínteses: uma de baixa concentração por 24 h, com 65,8 g de NaOH; e outra de alta concentração por 30 h, com 132 g de NaOH. Os produtos receberam nomenclaturas específicas (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Produtos do método clássico.

Nomenclatura	Tempo de reação (h)	Massa de NaOH (g)
SCL 24	24	62,8
SCL 230	30	132

As sínteses realizadas sob o método de duas fases seguiram a metodologia adaptada de Izidoro (2013) com algumas adaptações (Figura 3.3). A fusão da cinza calcinada com o NaOH foi realizada em forno tipo mufla a 550 °C por 1 h. O material fundido foi cominuído e submetido ao envelhecimento em água destilada a temperatura ambiente e agitação constante no próprio equipamento de síntese. Então iniciou-se o aquecimento deste equipamento até a temperatura de reação e manteve-se assim por todo o tempo de síntese. Os procedimentos de lavagem, secagem e armazenamento foram mantidos como citados anteriormente. Foram obtidos sete produtos por este método (Tabela 3.4)

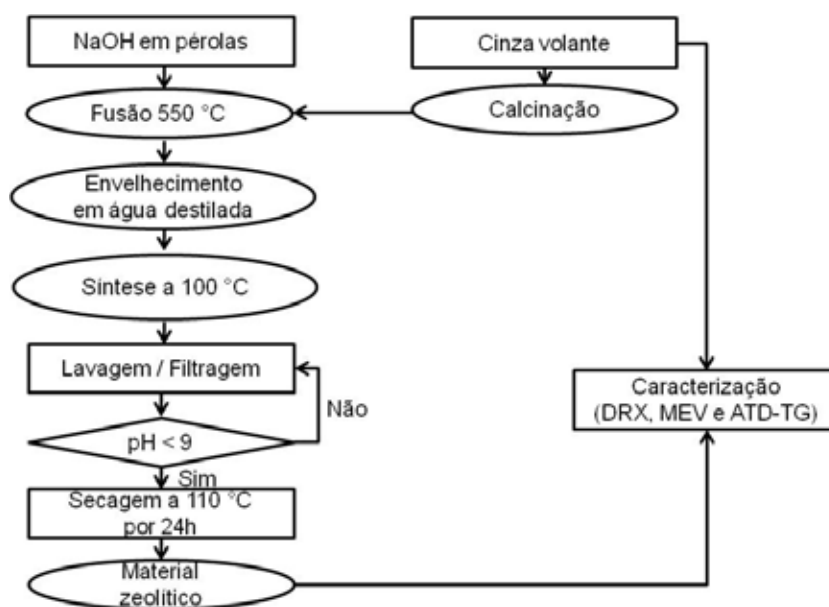


Figura 3.3 - Fluxograma do método de duas fases.

Tabela 3.4 - Produtos das sínteses pelo método de duas fases.

Nomenclatura	Tempo de reação (h)	Massa de NaOH (g)
SDF 24	24	65,8
SDF 30	30	65,8
SDF 204	4	132
SDF 208	8	132
SDF 210	10	132
SDF 224	24	132
SDF 230	30	132

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DA CINZA VOLANTE E PRODUTOS

Todos os produtos citados anteriormente (14) e a cinza volante utilizada, *in natura* e calcinada, foram submetidos à análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e à análise mineralógica por difratometria de raios x (DRX). Além destas análises, o produto da síntese SDF 230 e a *cinza in natura* foram submetidos à análise termo diferencial e gravimétrica (ATD/TG).

3.3.1 - Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada sobre as amostras em pó. Todas amostras foram preparadas sobre uma fita adesiva dupla-face de carbono e analisadas por elétrons secundários de um filamento de tungstênio com voltagens de 5 kV. As amostras SHZ foram analisadas sem metalização pelo MEV de bancada da marca HITAGHI (modelo TM3000) e analisados com voltagens de 5 kV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Engenharia Química. Já as demais amostras foram metalizadas por platina de aproximadamente 15 nm de espessura e visualizadas através de um microscópio Zeiss modelo LEO1430. Também utilizou-se espectrometria de raios x por dispersão de energia sobre a cinza *in natura* para identificar fases com feições não específicas.

3.3.2 - Difratometria de raio x

A análise mineralógica por difratometria de raios x (DRX) foi realizada sobre aproximadamente 0,5 g de cada amostra. A preparação dos materiais consistiu em sua pulverização em gral de ágata e sua alocação em portas-amostra de aço inox que funcionam como suporte para a análise. O equipamento utilizado foi o Difratomômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1}=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de K_{α} de Ni, potência de 2200W, ddp de 60kv e com detector do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) X'Celerator. Sendo a aquisição de dados feito com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

3.3.3 - Análises termo-diferencial e termo-gravimétrica

As análises Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD-TG) foram realizadas sobre aproximadamente 10 mg de cada amostra em um cadinho de alumina. O equipamento utilizado foi o modelo *PL Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno cilíndrico e vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh. Sendo este submetido a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera estática.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - CINZA VOLANTE

A DRX da cinza volante *in natura* demonstrou a presença das seguintes fases mineralógicas: quartzo (SiO_2); anidrita (CaSO_4); calcita (CaCO_3); albita ($\text{Na}_{1-0,9}\text{Ca}_{0,0,1}\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1},\text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8$); e gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Figura 4.1). Outros estudos, que também caracterizaram cinzas volantes da HydroAlunorte por DRX, observaram a presença das três primeiras fases, além de hematita e muscovita (ROCHA JUNIOR, 2011; SIQUEIRA, 2011).

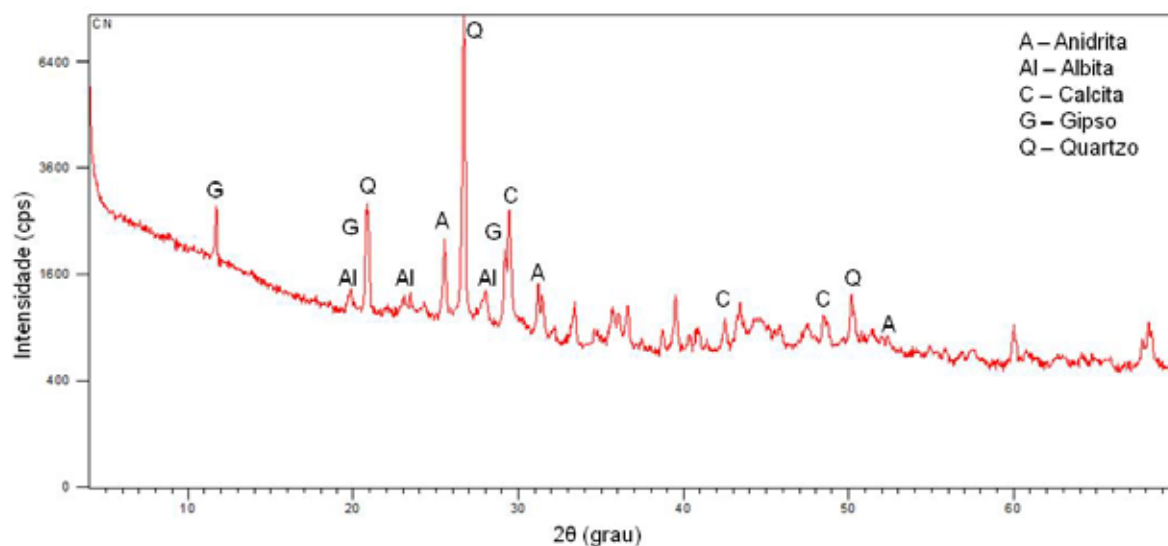


Figura 4.1 - Difratograma da cinza in natura.

A análise morfológica da cinza volante (Figura 4.2 e 4.3) utilizada neste estudo demonstrou a presença de cristais ortorrômbicos de anidrita (A), cristais euédricos de quartzo (Q), cristais romboédricos de calcita (C). Não foi possível encontrar cristais de albita nem de gipso, o que pode ser devido à amostragem. Apesar da homogeneização da amostra de cinza, a quantidade de material submetida a análise pode não ter sido representativa.

A análise por MEV (Figura 4.3), em conjunto com a EDS (Tabela 4.1), demonstrou a presença de carbono incombusto. Como é possível perceber, este material não apresenta morfologia característica.

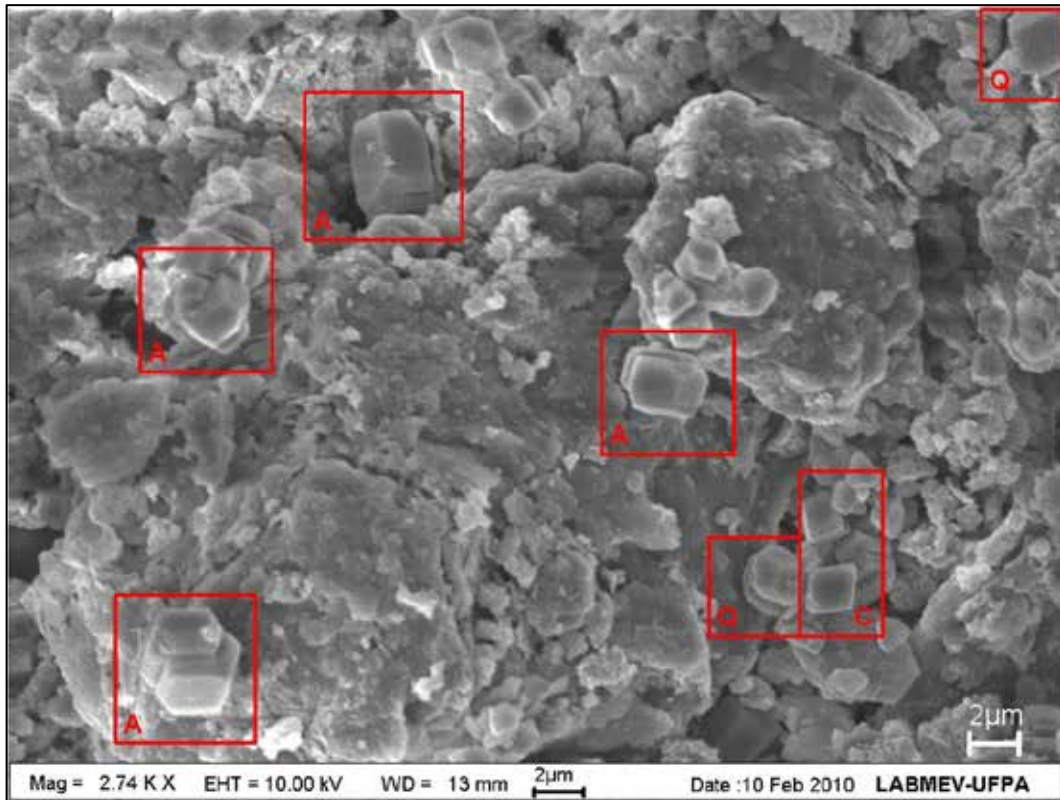


Figura 4.2 - Micrografia da cinza volante utilizada neste estudo demonstrando a morfologia dos cristais de anidrita ortorrômbica (A), quartzo euédrico (Q) e calcita romboédrica (C).

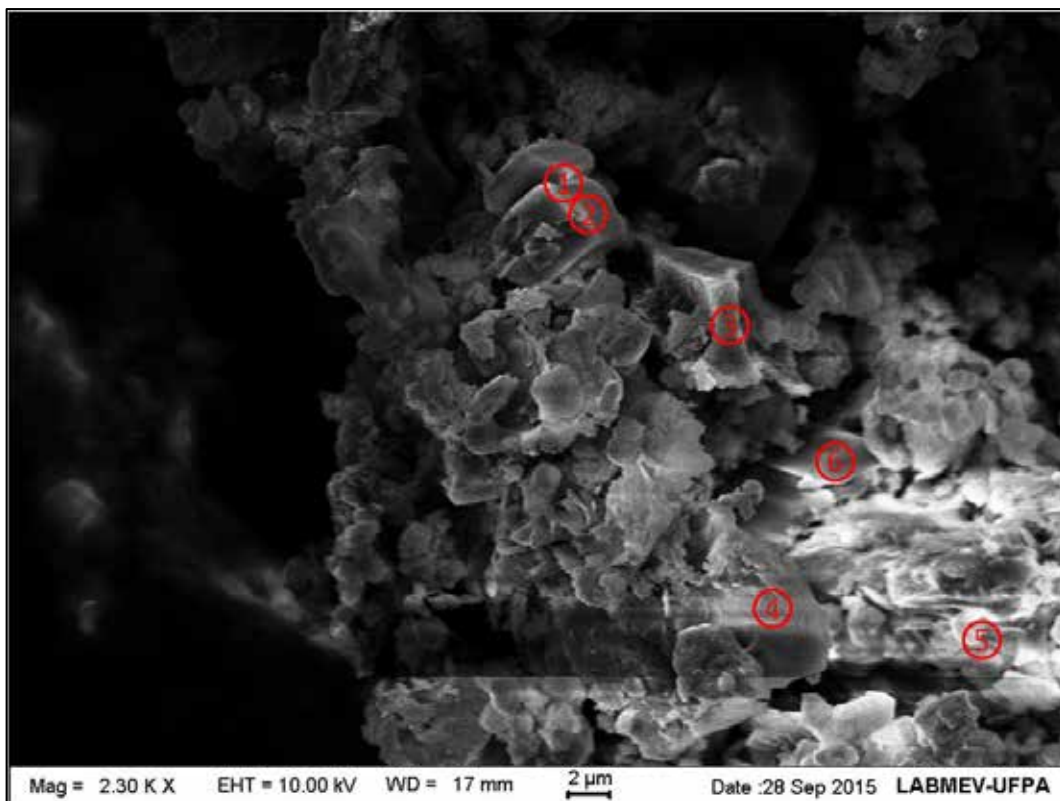


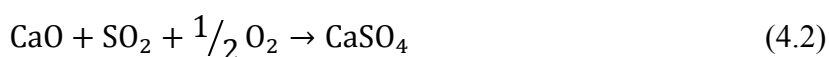
Figura 4.3 - Micrografia da cinza volante demonstrando anidrita (pontos 1, 2, 4 e 6) e carbono incombusto (ponto 5 e 3).

Tabela 4.1 - EDS do carbono incombusto.

Elemento	Concentração (%)	
	Ponto 3	Ponto 5
C	28,669	21,868
O	40,252	42,117
Mg	0,76	0,731
Al	4,895	5,897
Si	10	15,168
S	3,089	2,82
K	0,607	0,818
Ca	9,587	8,576
Fe	2,142	2,005
Total	100	100

A presença de quartzo e albita, hematita e muscovita pode está relacionada com a composição do carvão precursor da cinza volante. Apesar da cinza analisada por Rocha (2011) e Siqueira (2011) também ter sido cedida pela Alunorte, provavelmente o carvão precursor não foi o mesmo.

Calcita e anidrita estão relacionadas ao sistema de controle de emissões de gases, que ocorre no interior da fornalha. Segundo Rocha Junior (2011), a presença de anidrita na cinza é devida ao processo de dessulfuração interna utilizado durante a queima do carvão mineral para o controle de emissões de gases SO_x para a atmosfera. A dessulfuração interna acontece através da sulfuração do CaO proveniente da decomposição do calcário (principalmente de calcita, $CaCO_3$) queimado com o carvão mineral. O $CaCO_3$ é decomposto e o CaO reage com o SO_2 e oxigênio e forma a anidrita ($CaSO_4$) (Equação 8 e 9).



A presença de calcita (Figura 4.2) pode ser reflexo de um excesso de calcário utilizada na dessulfuração do carvão, em relação a quantidade de gases de enxofre emitidos pelo mesmo.

A presença do gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figura 4.2) pode está relacionada ao método de disposição da cinza volante, que possivelmente permitiu a hidratação de parte da anidrita (CaSO_4) formando tal fase mineralógica.

Segundo Paprocki (2009), é possível identificar cenosferas ou pleuroesferas inerentes ao processo de formação da cinza, no entanto as imagens por MEV realizadas não demonstraram a presença destas feições.

A análise termo-diferencial e termo-gravimétrica (ATD-TG) (Figura 4.4) realizada sobre a cinza in natura demonstrou dois picos endotérmicos (End) e um pico exotérmico (Exo). O pico endotérmico aproximadamente a 130 °C indica que havia muita umidade superficial na amostra enquanto o outro pico (a 800 °C) está relacionado a decomposição da calcita, uma reação endotérmica. O pico exotérmico pode ser atribuído a queima de carvão incombusto de 400 a 750 °C

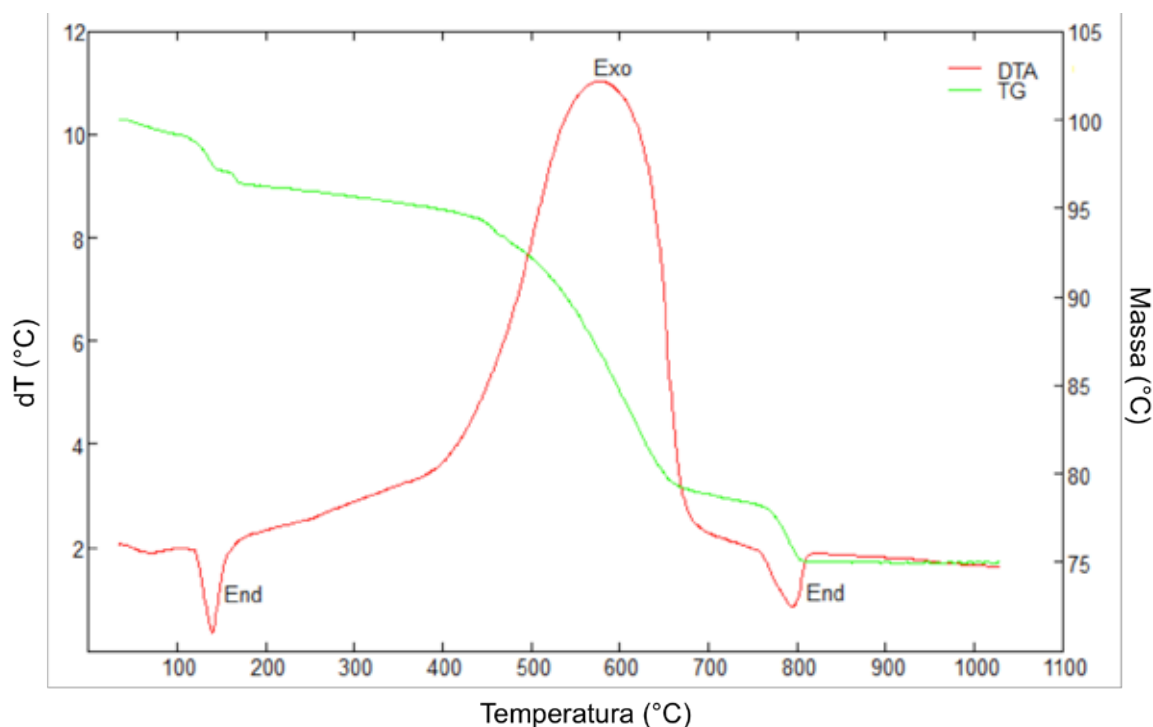


Figura 4.4 - Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica da cinza volante.

4.2 - CINZA VOLANTE CALCINADA

A calcinação da cinza volante foi realizada para a eliminação do carbono residual (carbono do carvão que não entrou em combustão na fornalha) e dos materiais orgânicos, que podem ser considerados como não reativos. Estudos mostram que os altos teores de fases não

reativas dificultam a zeolitização da matéria-prima durante a síntese (PAPROCKI *et al.*, 2008).

A alteração da cor da cinza volante após a calcinação demonstra que houve uma mudança no material (Figura 4.5), esta pode estar relacionada à queima do carbono incombusto. A análise por DRX (Figura 4.6) da cinza calcinada mostrou que não houve uma modificação da maioria das fases mineralógicas, com exceção do desaparecimento do gipso.



Figura 4.5 - Foto da cinza *in natura* (à esquerda) e calcinada (à direita).

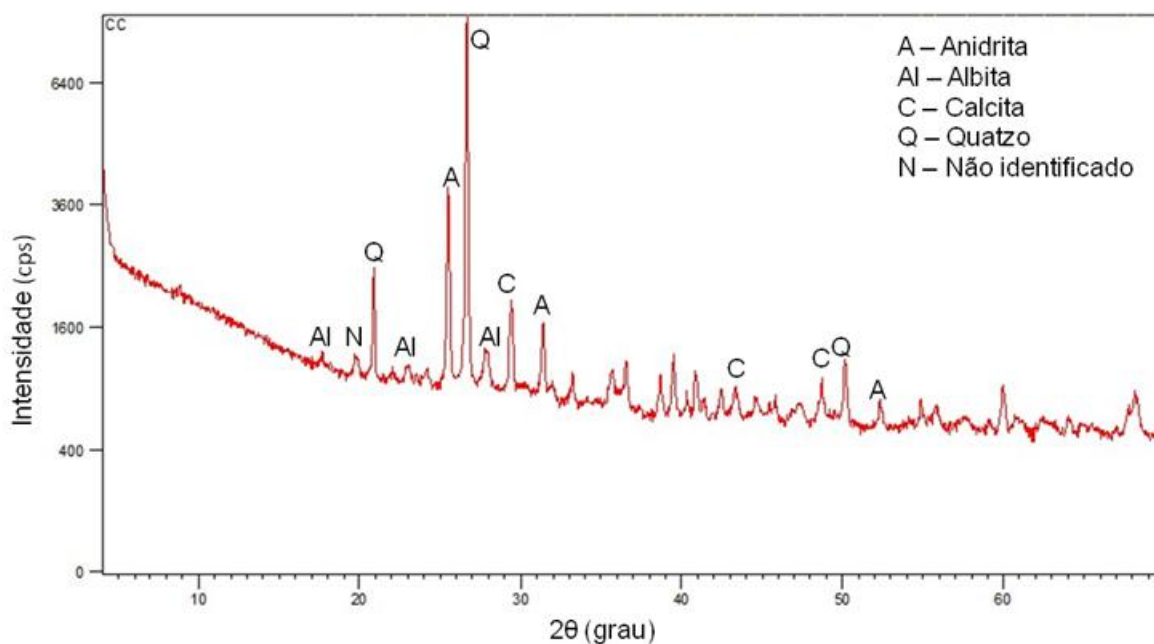
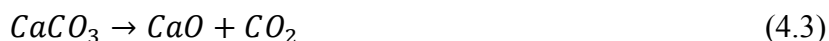


Figura 4.6 - Difratoograma da cinza calcinada.

Segundo Baltar, Bastos e Luz (2005), o gipso desidrata sob temperaturas entre 300 e 700 °C e forma a anidrita II, que é insolúvel e semelhante à anidrita natural. Este fato explica o desaparecimento dos picos característicos do gipso na análise por DRX da cinza calcinada (Figura 4.6).

A temperatura de calcinação adotada (650 °C) não proporcionou o desprendimento de gás carbônico (CO₂) e a alteração estrutural da calcita, como relatado por Maues *et al.* (2015) quando está mesma cinza foi calcinada a 800 °C. Segundo Rocha Junior (2011) esta reação acontece entre 674 °C e 774 °C (Equação 10).



4.3 - PRODUTOS DAS SÍNTESES HIDROTÉRMICAS

4.3.1 - Síntese com carbonato e hidróxido de sódio de NaOH

A metodologia deste trabalho foi baseada em Henmi (1987). Manteve-se a razão de 125 g de cinza para cada mL de solução utilizada pelo autor, ou 8 mL de solução para cada g de cinza. Apesar de Paprocki (2009) indicar que sínteses com altos rendimentos são obtidas a partir de relações entre 10 e 20 mL/g por tempos de residência entre 12 e 24 h.

A solução de NaOH foi previamente aquecida até a temperatura de reação para então ser inserida a cinza e o carbonato. Afim de promover a rápida dissolução da cinza, minimizar o tempo de aquecimento de todo o sistema e favorecer o processo de zeolitização em um meio dinâmico. Este procedimento foi utilizado por Ferret (2004).

A análise por DRX dos produtos zeolíticos (Figura 4.7) demonstrou a presença de fases mineralógicas de zeólita hidroxissodalita (S) e a permanência do quartzo. A formação desta zeólita foi percebida claramente a partir da reação que utilizou a solução de NaOH a 2 M. Quando esta concentração foi de 1 M, a análise morfológica por MEV demonstrou a existência de feições esféricas que podem ser precursores amorfos de zeólitas citados por Ferret (2004) (Figura 4.8).

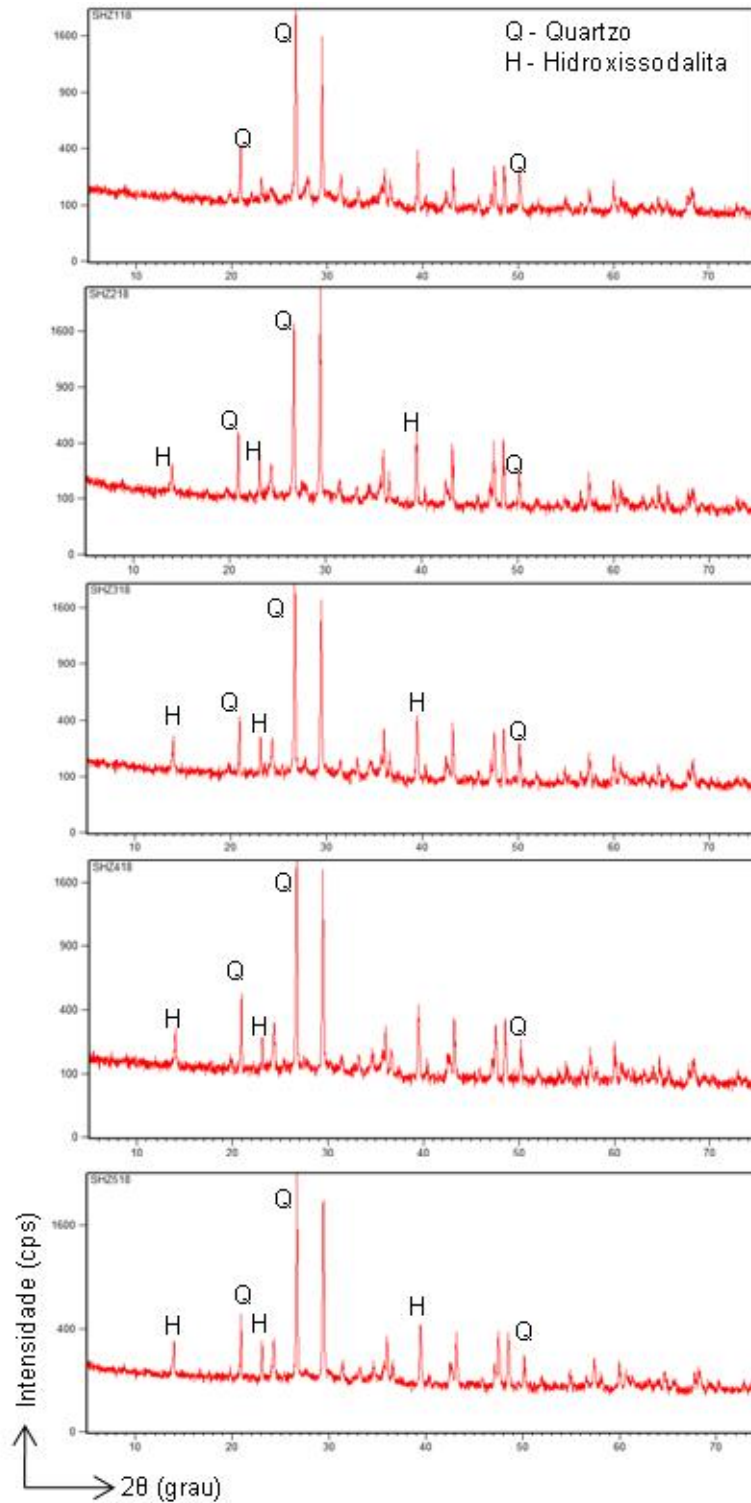


Figura 4.7 - Difratoograma dos produtos zeolíticos apresentando hidroxisodalita (H) e quartzo (Q).

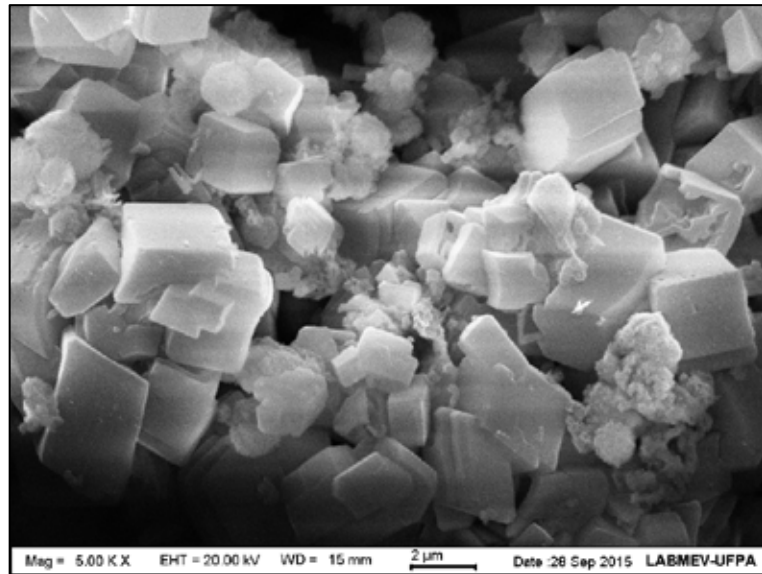


Figura 4.8 - Produto da síntese com carbonato a 6 M e hidróxido de sódio a 1 M (SHZ 118).

O aumento da concentração da solução de NaOH até 5 M não representou um aumento significativo na intensidade dos picos característicos da zeólita hidróxi-sodalita. E a análise morfológica destes produtos também demonstrou a presença marcante de material amorfo (Figura 4.9).

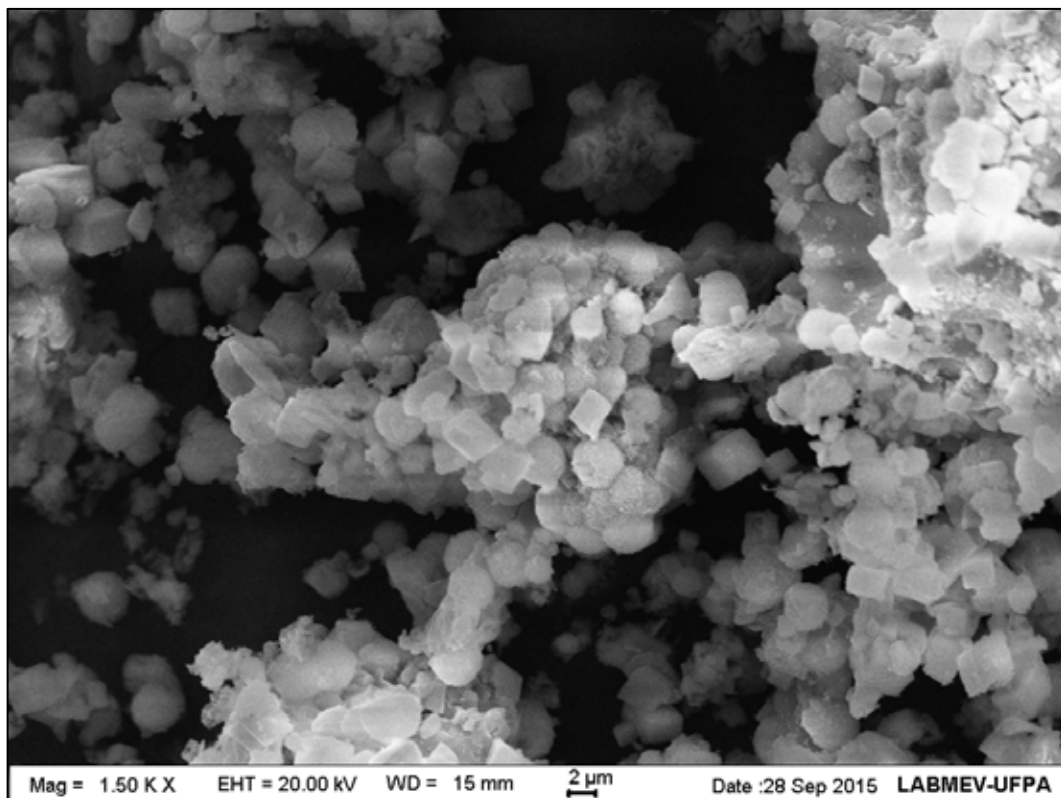


Figura 4.9 - Micrografia do produto da síntese com 5M de NaOH.

A análise morfológica por MEV dos produtos zeolíticos que obtiveram a formação de hidróxi-sodalita também revelou a existência de hábitos romboédricos (Figura 4.9), semelhantes a cristais de calcita, mas a presença deste mineral não foi apontada por DRX (Figura 4.5). É possível que este mineral estivesse a uma concentração menor que o limite de detecção do difratômetro utilizado para as análises.

4.3.2 - O método clássico e o método de duas fases

Sínteses de baixa concentração

As sínteses de baixa concentração (2,5 M de NaOH), pelos métodos clássico e duas fases foram realizadas com base nas razões molares de Na₂O, Si₂O e H₂O, em relação ao número de moles de Al₂O₃, que podem compor os reagentes de uma reação que produza hidróxissodalita a 100 °C (BRECK, 1974).

Os dois métodos produziram duas fases zeolíticas, a sodalita e a cancrinita, mantendo a fase cristalina do quartzo. Apesar da presença de material cristalino ter sido identificada por DRX (Figura 4.10), não foi possível observar cristais morfológicamente bem definidos por MEV.

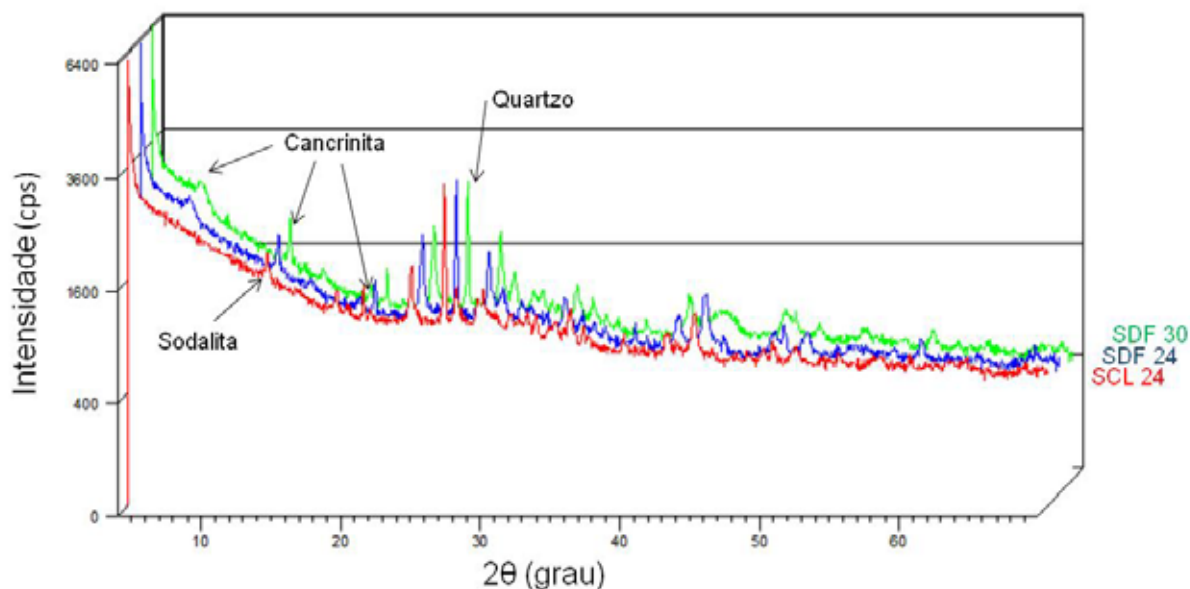


Figura 4.10 - Difratograma dos produtos do método clássico por 24 h (SCL 24, vermelho), de duas fases por 24 h (SDF 24, azul) e por 30 h (SDF 30, verde).

Os picos da sodalita e da cancrinita são mais intensos no método de duas fases em relação ao método clássico, mas não aumentaram consideravelmente com o tempo (de 24 h a 30 h). Em relação aos picos característicos do quartzo, nota-se uma sutil redução que pode

está relacionada a destruição de alguns cristais deste mineral em função do aumento do tempo de reação ou pode ser somente uma variação proporcionada pela preparação das amostras analisadas.

Através da MEV percebeu-se a presença de feições esféricas modificadas superficialmente e a formação de cristalizações aciculares que podem estar ligados às fases zeolíticas (Figuras 4.11 e 4.12). Estas feições foram observadas por Moraes (2008) e Santos *et. al.* (2014) associadas à cancrinita.

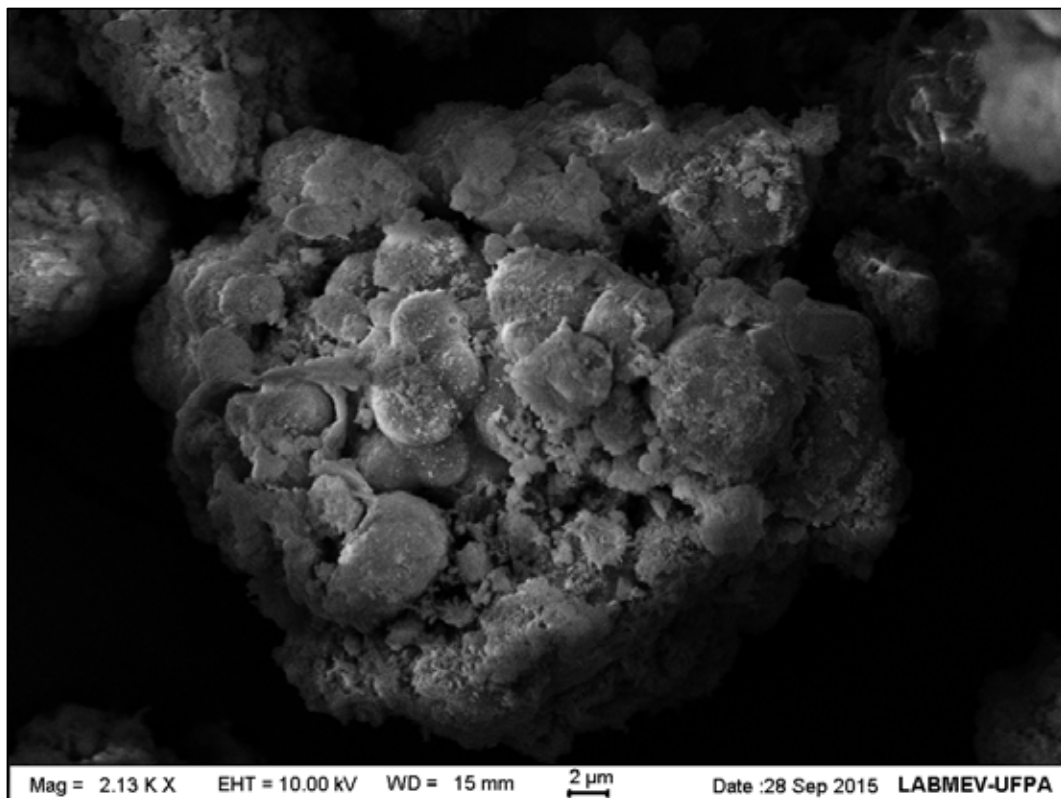


Figura 4.11 - Micrografia do produto do método clássico de 24 h.

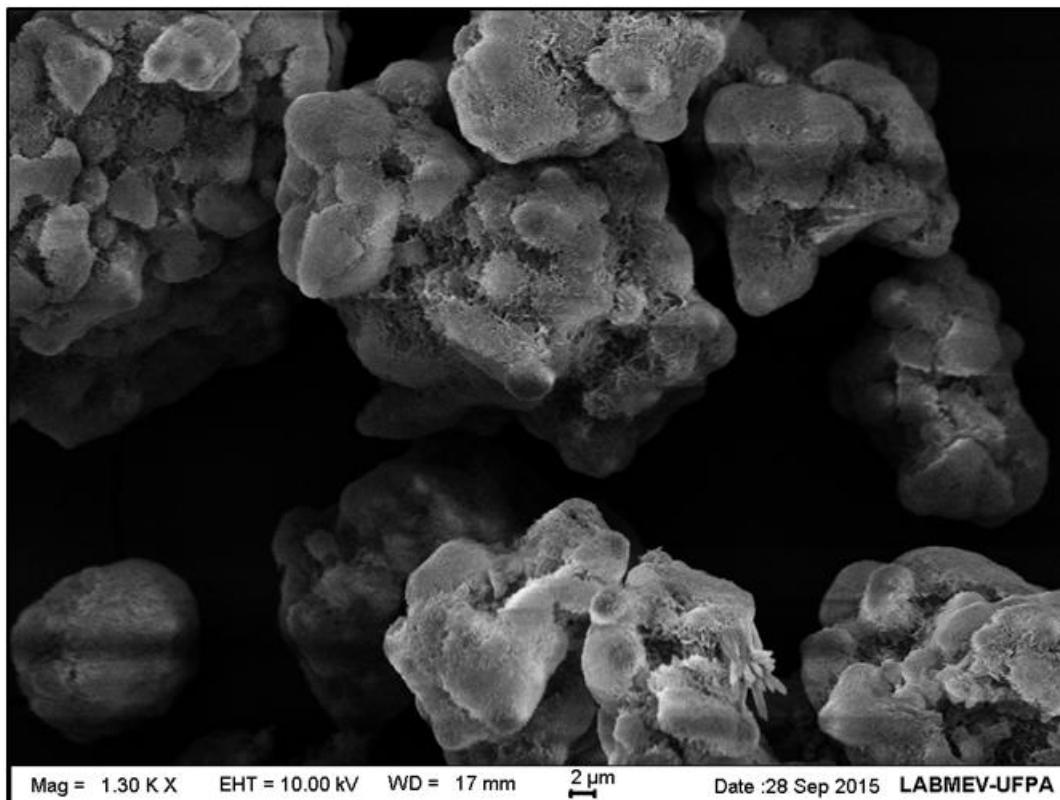


Figura 4.12 - Micrografia do produto do método de duas fases de 24 h.

Sínteses a alta concentração

As sínteses de alta concentração de NaOH, que foram realizadas pelos dois métodos por 30 h produziram as mesmas fases zeolíticas que as sínteses de baixa concentração, mas os produtos apresentaram algumas diferenças, inclusive de coloração (Figura 4.13). O produto do método de duas fases tem uma coloração mais clara. Outra diferença é referente ao desaparecimento da fase cristalina do quartzo e a intensificação dos picos característicos da sodalita e da cancrinita (Figura 4.14) no produto do método de duas fases.



Figura 4.13 - Produto da síntese de alta concentração pelo método clássico (SCL 230, à esquerda) e pelo método de duas fases (SDF 230, à direita).

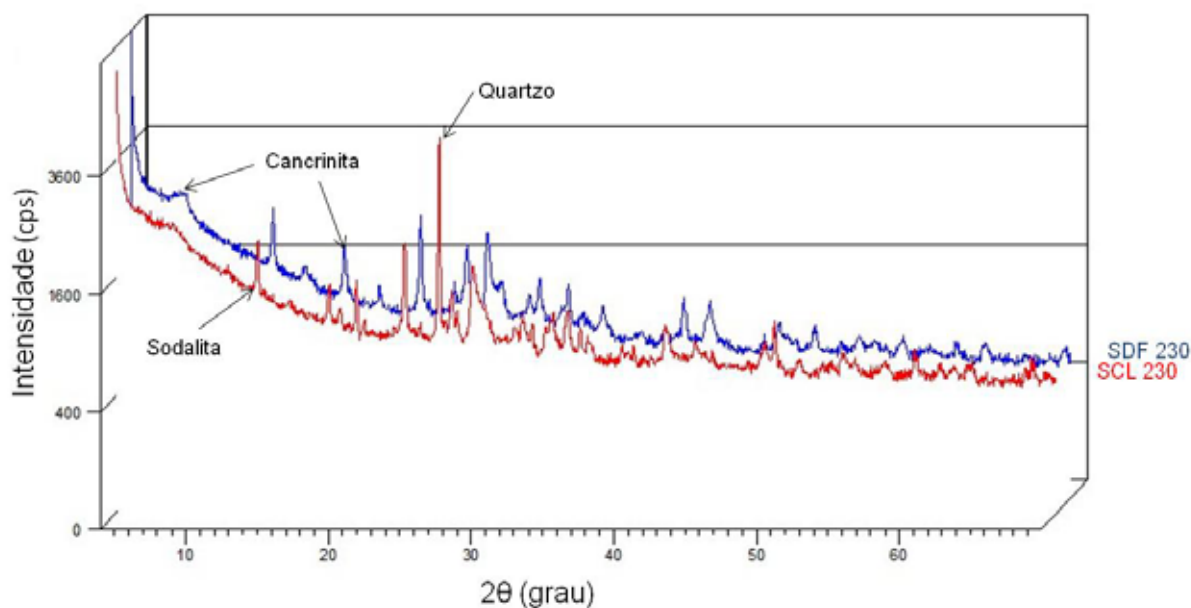


Figura 4.14 - Produtos zeolíticos das sínteses de alta concentração pelo método clássico (SCL 230, vermelho) e por duas fases (SDF 230, azul).

O desaparecimento da forma cristalina do quartzo pode não estar relacionado a apenas um parâmetro reacional. Não foi possível identificar uma relação direta deste evento com a alta concentração de NaOH, pois isto não ocorreu através do método clássico na mesma concentração. Assim como, segundo Ferret (2004), o envelhecimento, por si só, não aumenta a solubilização do quartzo nem favorece a formação da sodalita. Desta forma, tal solubilização pode ser atribuída à combinação do método de síntese adotado, da alta concentração de NaOH e do envelhecimento.

A partir da mesma cinza utilizada neste trabalho, Rocha Junior (2011) conseguiu promover esta destruição do quartzo somente a uma elevada temperatura (190 °C) e alta concentração de NaOH (5 M) utilizando a metodologia de síntese clássica em modo estático.

A cristalização de cancrinita é associada a altas temperaturas, entre 200 e 390 °C, e altas concentrações de NaOH, entre 3 e 5 M (BRECK, 1974; PEÑA E CARLOS, 2002; LIN E HSI, 1995 *apud* PAPROCKI, 2009) porém, o trabalho de Ferret (2004) também obteve esta zeólita pelo método de duas fases a 100 °C.

A alta concentração de calcita na cinza utilizada pode ter contribuído com os íons de cálcio e de carbonato para a formação da cancrinita a partir da sodalita (FERRET, 2004).

A análise por MEV do produto do método clássico de alta concentração (Figura 4.15) revelou um material intensamente modificado com feições aciculares, similares à síntese de

baixa concentração deste método, e inúmeras placas irregulares. O produto do método de duas fases demonstrou somente feições similares a placas (Figura 4.16 e 4.17).

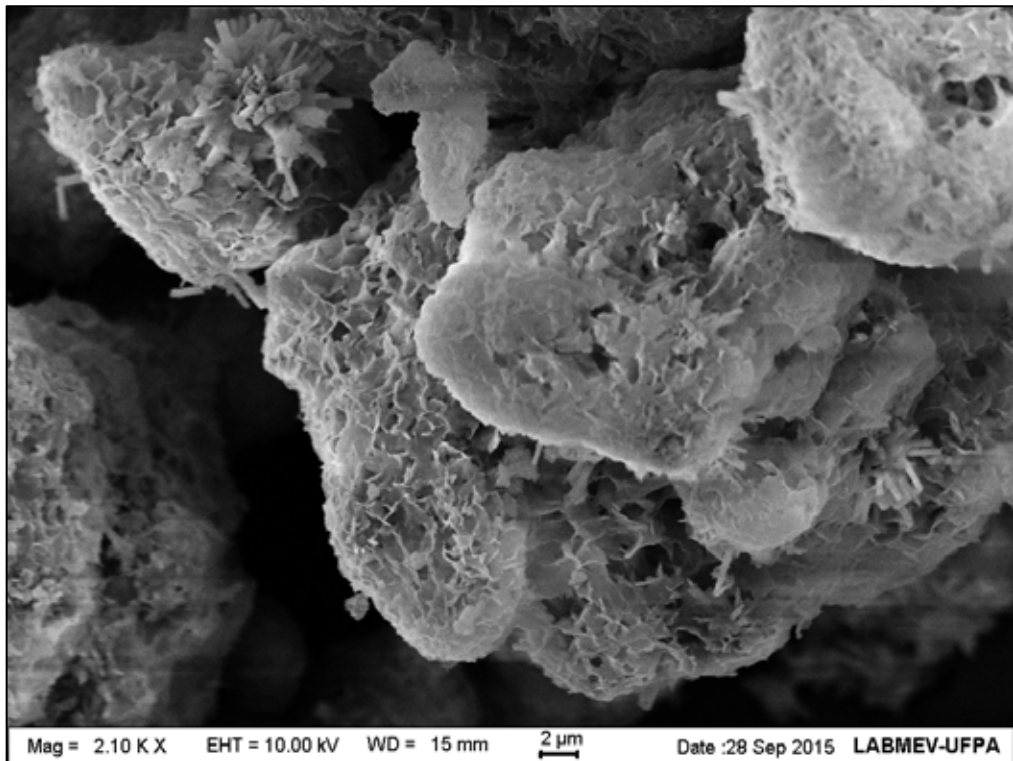


Figura 4.15 - Produto da síntese pelo método clássico de alta concentração por 30 h (SCL 230).

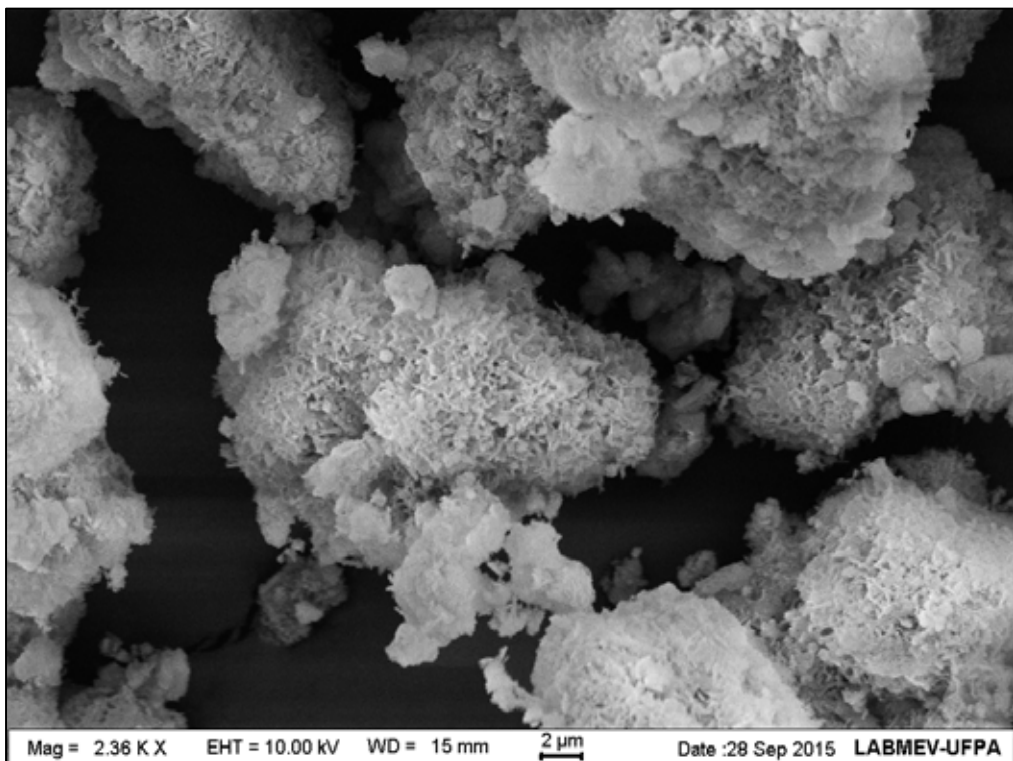


Figura 4.16 - Produto da síntese pelo método de duas fases de alta concentração por (SDF 230).

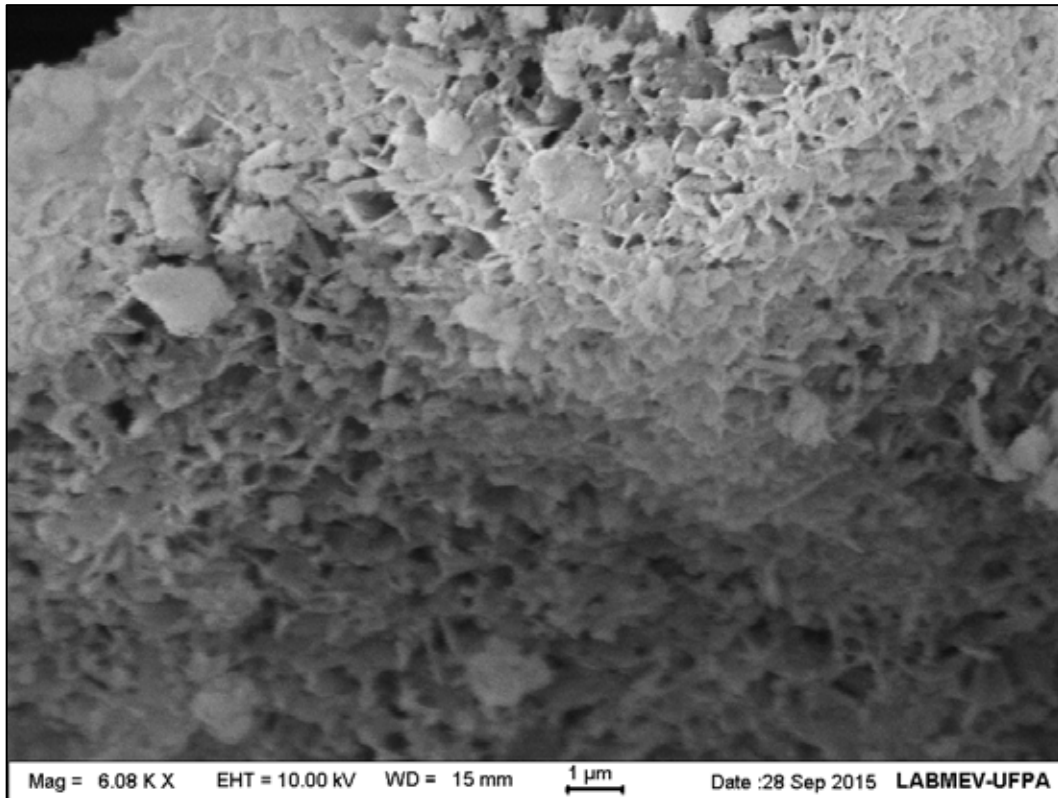


Figura 4.17 - Detalhe da textura observada no produto da síntese de duas fases de alta concentração (SDF 230).

A ATD-TG realizada sobre uma amostra do produto SDF 230 (Figura 4.18) mostrou a existência de 3 picos endotérmicos (End) e um pico exotérmico (Exo). O primeiro pico endotérmico (a 70 °C) corresponde à perda de água adsorvida superficialmente pela amostra. O segundo pico endotérmico (a 400 °C) corresponde a dessorção da água adsorvida e aprisionada nos poros das zeólitas. O terceiro pico endotérmico pode ser atribuído à perda da água de cristalização do material. E o pico exotérmico corresponde a degradação da estrutura cristalina. Também foi possível perceber por esta análise a perda de aproximadamente 15 % de massa.

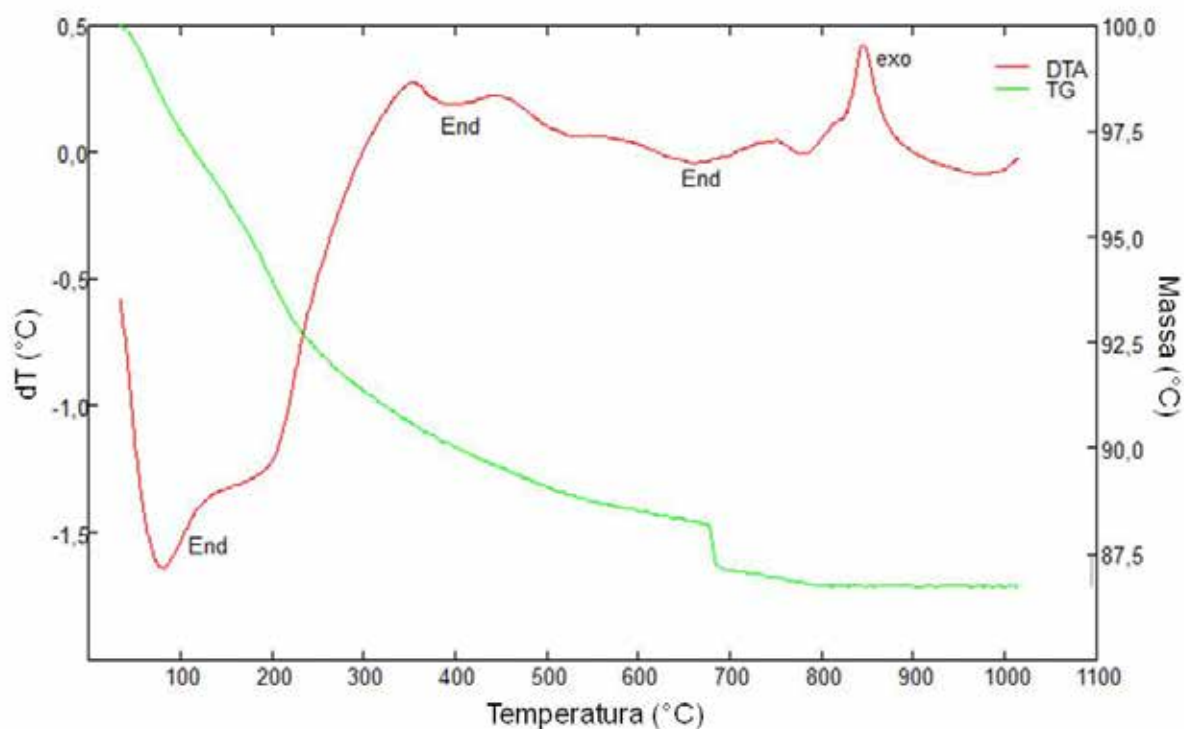


Figura 4.18 - Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica do produto SDF 230.

Síntese por duas fases de alta concentração em função do tempo

Os DRX (Figura 4.19) das alíquotas da síntese de duas fases de alta concentração em função do tempo demonstraram que a cristalização da cancrinita acontece a partir de 4 h de reação, como foi possível verificar por MEV (Figura 4.20). As feições características desta zeólita foram mais evidentes por MEV (Figura 4.21) da alíquota de 10 h.

Os picos característicos da cancrinita neste método aumentam com o tempo de reação (Figura 4.19). Como é possível observar através de 3 picos característicos desta fase zeolítica: no plano (1 0 0); no plano (1 0 1); e no plano (2 1 1).

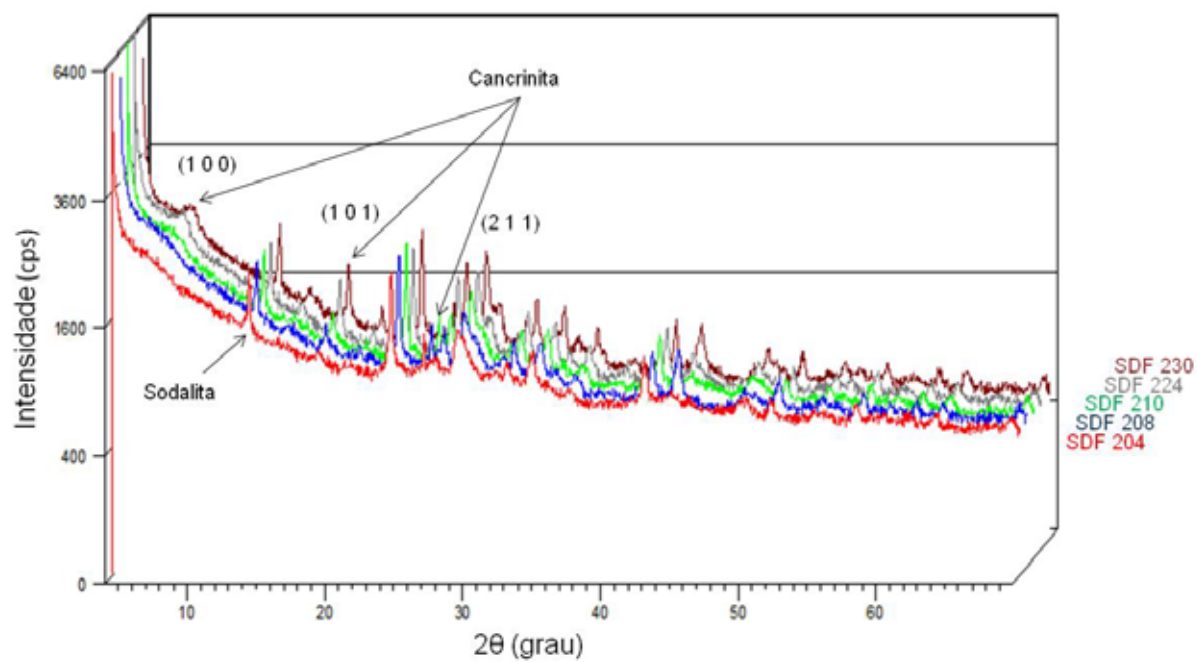


Figura 4.19 - Produtos zeolíticos pelo método de duas fases a alta concentração.

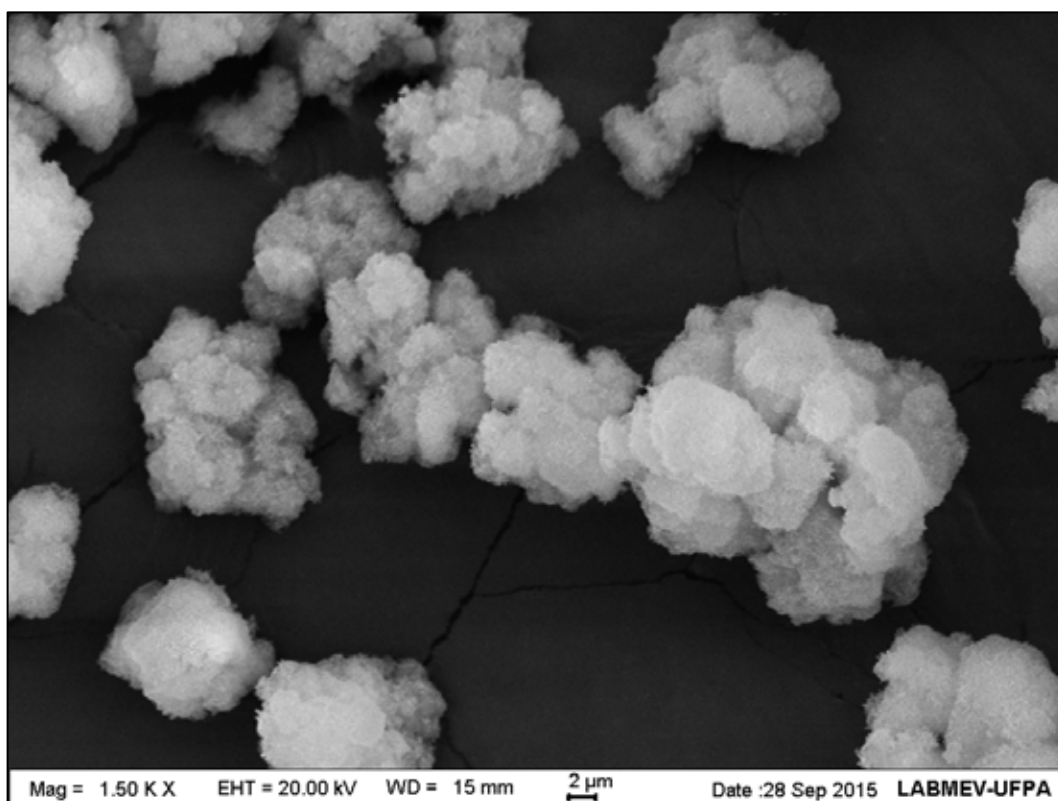


Figura 4.20 - Micrografia do produto do método clássico de alta concentração por 4h.

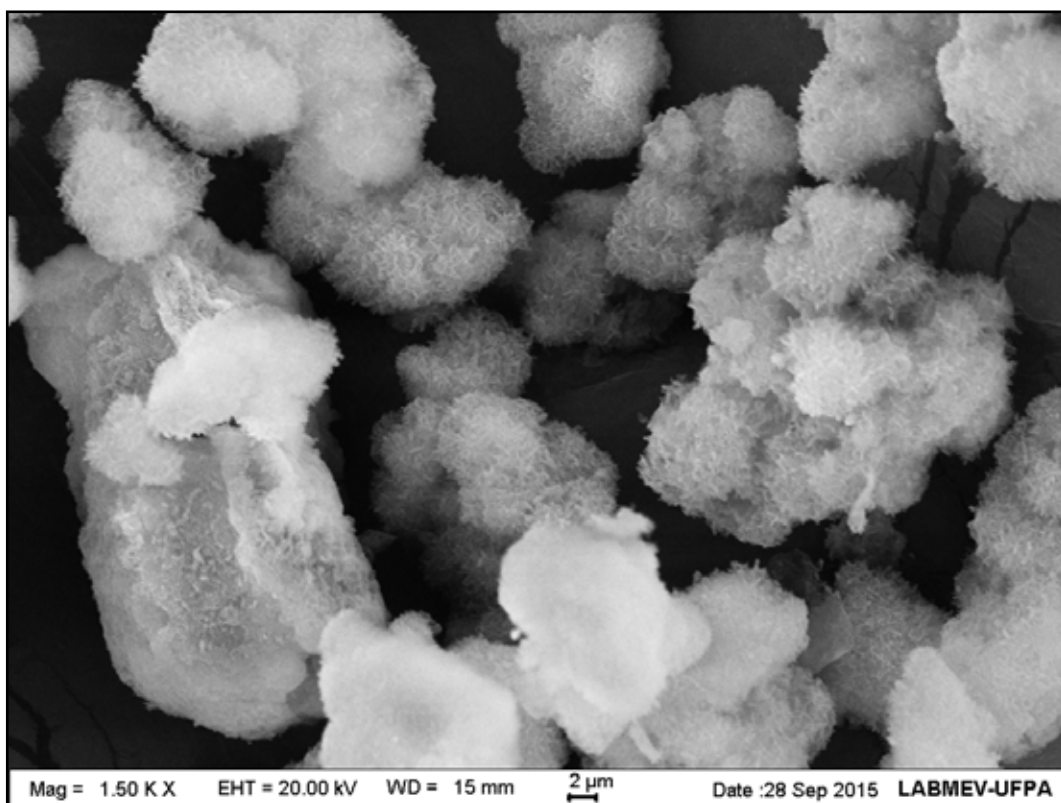


Figura 4.21 - Micrografia do produto da síntese por duas fases a altas concentrações por 10 h.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com base na revisão bibliográfica realizada e nos resultados obtidos foi possível concluir:

- A calcinação da cinza volante a 650 °C alcançou objetivo de eliminar materiais não reativos (carbono incombusto, matéria orgânica e outros) e conservar a estrutura cristalina da calcita.
- O alto teor de calcita nesta cinza influencia a cristalização de zeólitas favorecendo a formação de estruturas cristalinas contendo íons de cálcio e/ou carbonato, como a cancrinita.
- As sínteses com carbonato e hidróxido de sódio apresentaram formação de zeólitas, espécie hidroxissodalita, mas não foi perceptível um desempenho diferenciado dos produtos que poderiam ser obtidos somente com o uso do hidróxido.
- A mudança do método não influenciou nas espécies zeolíticas formadas quando a concentração dos reagentes não foi alterada.
- A síntese em alta concentração por duas etapas se diferenciou da síntese clássica correspondente, pois promoveu a destruição dos cristais de quartzo e favoreceu a formação das zeólitas, hidroxissodalita e cancrinita.
- As melhores condições experimentais, dentre as sínteses estudadas, para favorecer a zeolitização foram referentes às sínteses realizadas pelo método de duas fases a 5 M de NaOH, com fusão prévia a 550 °C, 16 h de envelhecimento, pois promoveram a dissolução da cinza e disponibilização dos íons de alumínio e silício no meio reacional.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar o método de duas fases para a cinza *in natura* utilizada neste trabalho.
- Utilizar os produtos deste trabalho em processos de adsorção ou outras aplicações.
- Investigar a influência de maiores razões de silício e alumínio através de fontes externas de silício, como silicato de sódio, diatomito, aerosil e outros.
- Verificar a possibilidade e a viabilidade da remoção do cálcio da cinza afim de estudar a produção de diversos tipos zeolíticos.
- Utilizar, como fonte de sódio, o carbonato deste metal em detrimento do hidróxido de sódio no método de duas fases.
- Investigar a influência da temperatura de fusão no processo de síntese de duas fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANIDRITA. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/sulfatos/anidrita.html>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B. Gipsita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. *Rochas e Minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 699-720.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. “Carvão mineral”. In *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 2. ed. Brasília: ANEEL, 2005. 129-142 p. Disponível em:
<<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>>. Acesso em: 08 abr. 2015.

BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves - structure, chemistry, and use*. New York: A Wiley-interscience Publication, 1973. 29-133, 245-257 p.

CALCITA. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/carbonatos/calcita.html>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

CANCRINITE. Disponível em:
<http://www.webmineral.com/data/Cancrinite.shtml#.Vh62E9KrTIU>. Acesso em: 28 set. 2015.

CARDOSO, D. N. P. *Influência do teor de cinza volante na reologia de argamassa de assentamento, fabricado com reciclagem de resíduos*. 2014. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2014. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

CASTRO, E. A. S. *Síntese, caracterização físico-química e aplicação de aluminossilicatos como adsorventes*. 2003. 67 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

CHAUHAN, Y. P.; TALIB, M. “A novel and green approach of synthesis and characterization of nano-adsorbents (zeolites) from coal fly ash: a review”. *Scientific reviews e chemical communications*. 2 v., 2012. 12-19 p.

CORREA, E. S. *Síntese e caracterização de analcina obtida a partir de rejeito caulim com aplicação em adsorção*. 2006. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2006. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. “The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 1-78, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura - aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 55-57 p.

FERREIRA, K. C. *Estudo de parâmetros físicoquímicos para a produção de argamassas utilizando resíduo industriais e da construção civil*. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2014. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

FERRET, L. S. *Zeólitas de cinzas carvão: síntese e uso*. 2004. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FLANIGEN E. M., BROACH R. W., WILSON S. T. 2010. “Introduction”. In: S. Kulprathipanja (ed.) *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 1-26.

FRANUS, W.; WDOWIN, M.; FRANUS, M. “Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash”. *Springerlink*. 186:5721–5729. 2014

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 955, 2009.

GHELFI, L. R. 2007. *Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. 44p.

HADDAD, Jamil *et al.* “Setor elétrico brasileiro e geração termelétrica”. In: LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. (Coord.). *Geração termelétrica - planejamento, projeto e operação*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. Cap. 1. 1-30 p.

HECK, N. C. *Calcinação*. 2004. 3 p. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Calcinacao.pdf>>. Acesso em: 31 abr. 2015.

HEMATITA. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/hematita.html>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

HENMI, T. "Synthesis of hydroxy-sodalite ("zeolite") from waste coal ash". *Soil Science and Plant Nutrition*, v. 33, n. 3, p. 517-521, 1987.

HYDRO. *Conheça a Hydro Alunorte - a maior refinaria de alumina do mundo*. Disponível em: <<http://www.hydro.com/pt/A-Hydro-no-Brasil/Sobre-o-aluminio/Ciclo-de-vida-do-aluminio/Refino-da-alumina/>>. 2013. Acesso em: 08 abr. 2015.

IZIDORO, J. C. *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. 2008, 93 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo, 2008.

IZIDORO, J. C. *Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinza volante de carvão*. 2013. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

KREUZ, A. L. *Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos*. 2002, 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LACERDA, D. I. S. *Avaliação da reatividade de adições minerais em pasta de cimento portland utilizando calorimetria de fluxo de calor (Heat Flow Calorimetry)*. 2005. 84 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica.

LINNERT, H. V. *Adsorção de solução*. 2009. Disponível em: <<http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/adsorcao.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2015.

LORA, E. E. S. *et al.* “Caldeiras de vapor convencionais e de recuperação”. In: LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. (Coord.). *Geração termelétrica - planejamento, projeto e operação*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. Cap. 4. 171-231p.

LUZ, A. B. *Zeólitas - propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1995. 35 p. (Série Tecnologia Mineral). Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/291-serie-tecnologia-mineral>>. Acesso em: 08 abr. 2015.

MAGNETITA. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/magnetita.html>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

MAIA, A. Á. B. *Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de Caulim da Amazônia com aplicações em adsorção*. 2011. 148 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

MAUES, T. C. L.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; RODRIGUES, E. C.; BARBOSA, C. L. R. “Síntese hidrotérmica de hidroxí-sodalita a partir de cinza volante”. In: *Encontro de profissionais da química da Amazônia*, 14, 2015, Belém. Anais do evento. Belém: Conselho Regional de Química. Disponível em: < <http://www.14epqa.com.br/areas-tematicas/materiais/77-P516-523-sintese-hidrotermica-de-hidroxí-sodalita-a-partir-de-cinza-volante.pdf>>.

MENEZES, R. A. *Síntese de pigmentos zeolíticos a partir de zeólita a derivada de rejeito de caulim da Amazônia*. 2013. 56 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2013..

MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. “Zeólitas naturais”. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. (Ed). *Rochas e Minerais industriais - usos e especificações*. Rio de Janeiro: Editora CETEM. 2005. p. 699-720.

MORAES, C. G. *Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio*. 2010. 102 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2010.

MORAES, C. G. *et al.* “Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico”. *Cerâmica*, 352 n., 59 v. 2013. 563-569 p.

MORAIS, M. R. C. Estudo do desenvolvimento de processo da zeólita p: aplicação como adsorvente na secagem de ar. 2011. 102 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2010.

MULLITA. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/nesossilicatos/mulita.HTML>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

MUSCOVITA. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/muscovita.html>>. Acesso em: 24 abr. 2015.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; ALCOVER NETO, A. “Caracterização tecnológica de minérios”. In: LUZ, A. B. *et al.*, (Ed.). *Tratamento de minérios*. 3. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. 55-109 p.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. “Zeolite from fly ash: synthesis and characterization”. *Bulletin of Materials Science*. 27 v., 6 n., 2004, 555–564 pp.

ORTIZ, L.; TEIXEIRA, E. B. “Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais”. In: *Meio ambiente e carvão - impactos da exploração e utilização*. Porto Alegre: FEPAM, 2002, 301-340 p.

PAPROCKI, A. *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina*. 2009, 156f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Porto Alegre, 2009.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. “Zeolites: a primer”. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K.(Ed.). *Handbook of zeolite science and technology*. New York: Marcel Dekker, 2003. Cap. 1. p. 12-30.

PICANÇO, M. S. *Arenito zeolítico com propriedades pozolânicas adicionadas ao cimento Portland*. 2011. 15, 88 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2011.

PICANÇO, M. S.; ANGÉLICA, R. S.; BARATA, M. S. “Avaliação preliminar do emprego de arenito zeolítico da região nordeste do Brasil como material pozolânico para cimento Portland”. *Cerâmica*, 57 v. 2011. 467-473 p.

PIRES, M. *Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas visando a avaliação do impacto ambiental e a síntese de zeólitas - relatório final*. Barcelona: FAPERGS, 2002. 53 p.

QUARTZO. Disponível em:
<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/quartzo.html>>. Acesso em:
24 abr. 2015.

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

REIJNDERS, L. “Disposal uses and treatments of combustion ashes - a review”. *Resources Conservation and Recycling*, v.43, n.3, p.313-336, 2005.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. 2011. *Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}* . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento, caulim duro e tube press - aplicação como adsorvente*. 2015. xiv, 127 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, 2015.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. “Cerâmica”, 58 v. 2012. 43-52 p.

RODRIGUES, E. C. “Estudo da influência do tempo de reação e do teor de “Na” na síntese de zeólitas”. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

RUTHVEN D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*, 1ª edição, New York, John Wiley and Sons, 1984

SANTANA, E. R. R. *Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira*. 2002, 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

SANTOS, C. G. M.; PASSOS, F. A. C. M.; SILVA, A. A. S.; BARBATO, C. N.; SAMPAIO, J. A. ; GARRIDO, F. M. S.; SILVA, F. M. *Estudo de síntese e transição entre as fases zeolíticas sodalita e cancrinita*. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2014.1823>. Acesso em: 01 Out. 2015

SANTOS, S. C. A. *Síntese de zeólitas A e 5A a partir de caulim - uma comparação dos métodos de síntese estático e dinâmico*. 2011, 112 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará, UFPA, Belém, 2011.

SENA, R. S. F. *Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da Região Amazônica*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

SILVA, A. L. M. F. *Influencia de aditivo polimérico no comportamento mecânico e reológico das argamassas produzidas com rejeitos industriais*. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

SILVA, N. I. WARPECHOWSKI da *et al.* “Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico”. *Cerâmica*, São Paulo, v. 45, n. 296, Dec. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131999000600004&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 14 Ago. 2015.

SIQUEIRA, J. S. *Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: produção de argamassas*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

TANCREDI, G. A. H. *Estudo das propriedades do concreto com adição de cinza de carvão mineral de caldeiras de leito fluidizado*. 2010. 98 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

TEIXEIRA, F. N.; LORA, E. E. S. “Suprimento energético para termelétricas”. In: LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. (Coord.). *Geração termelétrica - Planejamento, projeto e operação*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. Cap. 2. 63-74 p.

WANG, Y. ; GUO, Y. ; YANG, Z. “Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters”. *Science in China Series D Earth Sciences – English edition*. 46 v. 2003. 967-976 p.

YANG, R. T. (ed.) 2003. “Adsorbentes - fundamentals and applications”. *Wiley Interscience*.

ZANIN, T. L. *Estudo de adsorção de cátions em cerâmica com zeólita de cinzas de carvão mineral*. 2011, 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2011.