

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**

HELOIZA MOURA TERGOLINA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS E EXTRAÇÃO DE SÍLICA AMORFA A PARTIR DE
CINZAS VOLANTES DE CARVÃO**

PORTO ALEGRE - RS

2013

HELOIZA MOURA TERGOLINA
Engenheira Química

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS E EXTRAÇÃO DE SÍLICA AMORFA A PARTIR DE
CINZAS VOLANTES DE CARVÃO**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

PORTO ALEGRE - RS

2013

HELOIZA MOURA TERGOLINA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS E EXTRAÇÃO DE SÍLICA AMORFA A PARTIR DE
CINZAS VOLANTES DE CARVÃO**

**Dissertação de mestrado apresentada
ao programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Porto Alegre

2013

HELOIZA MOURA TERGOLINA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS E EXTRAÇÃO DE SÍLICA AMORFA A PARTIR DE
CINZAS VOLANTES DE CARVÃO**

Este trabalho foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de mestre em engenharia e aprovado em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Aprovada em: 16/01/2013

BANCA EXAMINADORA

Dra. Eng. Gelsa Edith Navarro Hidalgo – UFRGS _____

Dr. Geól. Gerson Lius Miltzarek – UFRGS _____

Prof. Dr. Rubem Müller Kautzmann – UNILASALLE _____

AGRADECIMENTOS

À minha grande amiga Prof. Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo pelo incentivo, paciência e inabalável entusiasmo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio pela oportunidade, cordialidade e flexibilidade.

Ao querido colega Gerson Miltzarek pela eficiência e boa vontade.

A Alexandra Liendo pelos bons momentos no laboratório e pela boa companhia.

A todos os colegas do LAPROM e em particular a Glaydson Simões, Cláudia Barbieri, Marcos Batistella e a Gustavo Munhoz.

Aos professores, colegas e funcionários do PPGEM.

Aos integrantes da banca examinadora.

Ao apoio institucional do LAPROM, PPGE3M, UFRGS, CNPq e Rede Carvão.

E a todos que direta e indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

Agradeço também a meu marido e a meus filhos pelo apoio e interesse que souberam demonstrar sobre tema tão específico.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS.....	18
1.1.1. OBJETIVO GERAL	18
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	18
2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO DE CANDIOTA-Rio Grande Do Sul.....	19
2.2 CINZAS VOLANTES DE CARVÃO	19
2.3 SILICATOS	21
2.4 ZEÓLITAS.....	25
2.4.1 Estrutura cristalina e classificação das zeólitas	26
2.4.2 Propriedades físico- químicas	33
2.4.3 Estrutura das zeólitas mais comuns: zeólitas A, X e/ou Y	38
2.4.4 Zeólitas Naturais	40
2.4.5 Zeólitas sintéticas	46
2.4.6 Síntese de zeólitas	47
2.4.7 Extração da sílica amorfa	59
2 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 MATERIAIS.....	61
3.2 MÉTODOS.....	61
3.2.1 Síntese de Zeólitas	64
3.2.2 Extração da sílica amorfa	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES	66
4.2 ZEÓLITA.....	72
SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS	94
ANEXOS	105
ANEXO A – PRINCIPAIS COMPOSTOS DETECTADOS POR DRX DAS AMOSTRAS OBTIDAS COM A PROPORÇÃO CINZA/NaOH de 1:2	105
ANEXO B – DRX DAS AMOSTRAS OBTIDAS COM A PROPORÇÃO CINZA/NaOH de 2:1	106

INDICE DE FIGURAS

Figura 1- Esquema das diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão. (Kutcho e Kim,2006).....	21
Figura 2 - Estrutura da sílica (a) cristalina e (b) amorfa.(Van Vlack,1970)	24
Figura 3- Esquema de cargas na estrutura da zeólita, onde X ⁺ representa o cátion de compensação (Petkowicz,2009).....	27
Figura 4 - Cavidades características das estruturas zeolíticas (Aguiar,2002).	27
Figura 5 - Esquema do crescimento de zeólitas partindo do tetraedro TO ₄ (Petkowicz2009).	29
Figura 6 - Unidades de construção secundária (SBU) (Petkowicz, 2009).....	32
Figura 7 - a) Introdução de íon Al ³⁺ em um sítio tetraédrico na rede do silicato gerando desbalanceamento de carga; b) a substituição do cátion C ⁺ por prótons H ⁺ , gerando sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. C) Perda da molécula de água (Moreno,2002).....	34
Figura 8 - Sítios ácidos em zeólitas (Luana,2001).	34
Figura 9 - (a) caixa sodalita e (b) cubo simples (Reus, 2009).	39
Figura 10 - Estruturas das zeólitas: (a) Zeólita A e (b) Zeólita X e Y (Reus, 2009) ...	40
Figura 11 - Solubilidade da sílica e da alumina em função do pH. (Mason,1966).....	49
Figura 12 - Relações de energia livre esquemática entre várias fases zeolíticas (Fernandes,2006).....	51
Figura 13 – Análise por difração de raios X das cinzas volantes.	70
Figura 14 - Imagem obtida por MEV das cinzas volantes. 7000X e 15000X.....	71
Figura 15 – Imagens feitas por MEV: cinzas volantes.....	72
Figura 16 – DRX- Amostra obtidas a 350°C em tempo de aquecimento de 5 horas (1 A 5).....	73
Figura 17- DRX- Amostra obtida a 350°C em tempo de aquecimento de 8 horas (1A8).	74
Figura 18 - DRX –Amostra obtida a 600°C em tempo de aquecimento de 3 horas(1B3).....	75
Figura 19- DRX- Amostra obtida a 600°C em tempo de aquecimento de 5 horas(1B5).....	75
Figura 20 - DRX-Amostra obtida a 600°C em tempo de aquecimento de 8 horas (1B8).	76

Figura 21- DRX –Amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 3 horas (1C3).	77
Figura 22– DRX-Amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 5 horas (1C5).	78
Figura 23–DRX- Amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 8 horas(1C8).	78
Figura 24 - Produtos obtidos pela fusão das Cinzas volantes com NaOH a 300, 600 e 800 °C, respectivamente, em 8h.	82
Figura 25- Imagem feita por MEV da amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 3horas (1C3) - 7000X.	83
Figura 26-Imagem feita por MEV do produto obtido a 800C em tempo de aquecimento de 5 horas (1C5) - 7000x	84
Figura 27- Gel formado após adição de HCl a 25% ao produto obtido por fusão das cinzas com NaOH na temperatura de 800°C e tempo de 5 horas (1C5).....	85
Figura 28 – Depósito sólido (sílica amorfa)formado por precipitação após adição de HCl a 25% ao produto obtido por fusão das cinzas com NaOh na temperatura de 800°C e tempo de 5 horas.(1C5.....	85
Figura 29 - Difractometria de raios x da amostra de sílica amorfa.	86
Figura 30- Imagem obtida por MEV da sílica amorfa (12000X).....	88
Figura 31- EDS- Sílica amorfa.....	89
Figura 32- Polimerização do ácido monossilícico (Olweiller,1974).....	91
Figura 33- DRX : Amostra obtida a 350°C em tempo de 3 horas (2A3).	106
Figura 34 - DRX : Amostra obtida a 350°C em tempo de 8 horas (2A8).	107
Figura 35- DRX : Amostra obtida a 600°C em tempo de 3 horas (2B3.).....	107
Figura 36 - DRX : Amostra obtida a 600°C em tempo de 5 horas (2B5).	108
Figura 37- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 8 horas (2B8).	109
Figura 38- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 3 horas (2C3).	109
Figura 39- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 5 horas(2C5).	110
Figura 40- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 8 horas (2C8).	110

INDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanho da abertura dos poros da zeólita em função do número de oxigênios que os formam (Gianetto et al, 2000).....	30
Tabela 2 – Classificação de zeólitas de acordo com o tamanho dos poros (Gianetto et al, 2000).....	30
Tabela 3 - Grupos estruturais das zeólitas. (US Bureau of Mines IC-9140).....	31
Tabela 4 - Relação entre propriedade da zeólita e sua função catalítica. (Ferret, 2004)	37
Tabela 5 - Características gerais das zeólitas (Gianetto,2000)	38
Tabela 6 - Áreas favoráveis contendo acumulações de zeólitas no Brasil (Monte, 2013)	42
Tabela 7 - Principais zeólitas naturais (Monte, 2013).....	43
Tabela 8 - Fontes de silício, Alumínio e cátions usados como matéria prima para a síntese de zeólitas (Petkowicz,2009)	57
Tabela 9 - Matérias primas alternativas e respectivas zeólitas sintetizadas	58
Tabela 10 - Zeólitas formadas a partir de diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Izidoro,2013)	59
Tabela 11 - Cinzas volantes e NaOH. Variáveis: tempo, temperatura e proporção. ..	65
Tabela 12 - Medidas de umidade e perda por calcinação.	66
Tabela 13 - Concentração mássica de N, C, S, H das cinzas volantes.....	67
Tabela 14 - Distribuição granulométrica para as cinzas volantes da Unidade-B da UTPM.	67
Tabela 15 - Análise por FRX das cinzas volantes in natura.	68
Tabela 16 - Propriedades físicas dos óxidos constituintes.....	69
Tabela 17- Principais compostos detectados a partir da DRX a 600°C	76
Tabela 18- Principais compostos detectados a partir da DRX a 800°C.	79
Tabela 19 - FRX Amostra obtidas a 350°C	79
Tabela 20 - FRX: amostras obtidas a 600°C.....	80
Tabela 21 - FRX: amostras obtidas a 800°C	80
Tabela 22 - Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR).	81
Tabela 23- BET nitrogênio.....	84

Tabela 24– Análise- FRX. Composição do sólido obtido após adição de HCl(25%) ao produto obtido por fusão alcalina das cinzas volantes com NaOH a 800°C em tempo de 5 horas (1C5)	87
Tabela 25– Análise –FRX. Composição do gel formado após adição de HCl(25%)ao produto obtido por fusão alcalina das cinzas volantes com NaOH a 800°C em tempo de 5 horas(1C5).....	87
Tabela 26- Principais compostos detectados a partir da DRX: amostras obtidas a 600°C	105
Tabela 27- Principais compostos detectados a partir da DRX: amostras obtidas a 800°C.	105

LISTA DE ABREVIações

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunnauer, Emmet and Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CHNS	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre
CV	Cinza volante
DAM	Drenagem ácida de mina
DRX	Difração de Raios X
EPA	Environmental Protection Agency
FRX	Fluorescência de Raios X
IMA	Associação Mineralógica Internacional
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	Associação Internacional de Zeólitas
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SAR	Sílica/alumina ratio
SBU	Unidade de Construção Secundária
UTPM	Usina Termoelétrica Presidente Médici
1A3	Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 300 °C e tempo de 3 horas.
1A5	Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 300°C e tempo de 5 horas.
1A8	Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 300°C e tempo de 8 horas
1B3	Amostra correspondente à proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 600°C e tempo de 3 horas
1B5	Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1
1B8	Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 600°C e tempo de 8 horas
1C3	Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 800°C e tempo de 3 horas
1C5	Amostra correspondente a proporção NaOH/cinza de 1/1, temperatura

- de 800°C e tempo de 5 horas
- 1C8 Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 1/1, temperatura de 800 °C e tempo de 8 horas
- 2A3 Amostra correspondente a proporção NaOH/Cinza de 2/1, temperatura de 300°C e tempo de 3 horas
- 2A5 Amostra correspondente à proporção NaOH/cinza de 2/1, temperatura de 300°C e tempo de 5 horas
- 2A8 Amostra correspondente à proporção NaOH/Cinza de 2/1, temperatura de 300°C e tempo de 8 horas
- 2B3 Amostra correspondente à proporção NaOH/cinza de 2/1, temperatura de 600°C e tempo de 3 horas
- 2B5 Amostra correspondente à proporção NaOH/Cinza de 2/1, temperatura de 600°C e tempo de 5 horas
- 2B8 Amostra correspondente à proporção NaOH/cinza de 2/1, temperatura de 600 °C e tempo de 8 horas.
- 2C3 Amostra correspondente à proporção NaOH/Cinza de 2/1, temperatura de 800 °C e tempo de 3 horas
- 2C5 Amostra correspondente à proporção NaOH/cinza de 2/1, temperatura de 800 °C e tempo de 5 horas.
- 2C8 Amostra correspondente à proporção NaOH/cinza de 2/1, temperatura de 800 °C e tempo de 8 horas

RESUMO

Neste trabalho foram testados métodos de obtenção de zeólitas e sílica amorfa a partir das cinzas volantes do carvão utilizado na Usina Termoelétrica Presidente Médici, Candiota, RS, tendo como objetivo principal a transformação de um resíduo sólido de grande impacto ambiental em materiais com maior valor agregado e uma ampla gama de aplicações. As matérias primas, assim como os produtos obtidos foram caracterizados por um conjunto de técnicas, a saber: Difratomia de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (XFD), CHNS elementar, área superficial específica (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a síntese das zeólitas foi utilizado o processo em duas etapas que consiste em fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico. Visando a comparação entre as estruturas formadas, os parâmetros avaliados neste processo foram: natureza da fonte de silício e alumínio, tempo de reação, temperatura de reação e proporção cinza/NaOH. As temperaturas utilizadas foram de 350°C, 600°C e 800°C .em tempos de 3h, 5h e 8h e as proporções cinza/NaOH de 1:1 e 1:2.

As análises por difração de raios X dos produtos obtidos por fusão alcalina indicaram estruturas zeolíticas naqueles em que foram usadas as proporções cinza/NaOH de 1:1 em todas as temperaturas utilizadas neste processo variando os tempos de reação. Com a proporção cinza/NaOH de 1:2, não foram obtidas estruturas com características zeolíticas. Para a obtenção da sílica amorfa, as cinzas foram submetidas à fusão alcalina com NaOH seguida de lixiviação com HCl a 25%, sendo obtidos dois produtos: um a partir da fase gel e outro da fase precipitada. Os produtos obtidos, analisados por difração de raios X apresentaram valores de 2θ (26,6) característicos da sílica amorfa. Uma avaliação semiquantitativa feita por fluorescência de raios X indica que a sílica amorfa precipitada apresentou pureza acima de 95% e a sílica amorfa obtida a partir do gel, apresentou pureza de 75%.

Palavras-chave: zeólitas, sílica amorfa, fusão alcalina, lixiviação ácida

ABSTRACT

In this essay, methods of obtaining amorphous silica and zeolites from coal fly ash Presidente Médici Thermoelectric Power Plant have been tested, having as main objective the transformation of a large solid waste environmental impact in high value applicable materials. The raw materials, and the products were characterized by a set of techniques: particle size analysis, X-ray diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XFD), CHNS elemental (BET) Scanning electron microscopy (SEM), Microscope bench. For the synthesis of zeólitas, the process was done in two steps. It consisted in alkaline fusion followed by hydrothermal treatment. The parameters evaluated in this process were the origin of the source of silicon and aluminum; reaction time, reaction temperature, proportion fly ash/ hydroxide.

The temperatures used were 350 °C, 600 °C and 800 °C. To time of 3h, 5h and 8h and cinza/ NaOH proportion of 1:1 and 1:2 .

The products obtained by alkaline fusion those in witch were subjected the proportion fly ash /NaOH 1:1 showed zeolitic structures at all temperatures used in this process by varying the reaction time. With the ratio fly ash/NaOH 1:2 not zeolitic structures were obtained..

To obtain amorphous silica, ash was subjected to alkali fusion with NaOH and treated with hydrochloric acid (25%). Two products were obtained: one from the gel phase and other from the the precipitated phase,

The x-ray diffraction patterns shows a amorphous band in the 2θ region in the range between 20° and 40° which is related to the amorphous silica. A semi quantitative evaluation by X-ray fluorecence shows that the amorphous precipitated silica had purity of above 95%, and amorphous silica obtained from gel showed 75% purity .

Keywords: zeolite, amorphous silica, alkaline fusion, acidic leachate.

1.INTRODUÇÃO

Mundialmente, a maior parte da energia consumida hoje é obtida por meio dos combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, com pequena contribuição de outras fontes, como a hídrica, nuclear e eólica.

Em termos globais, o carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis, com reservas provadas da ordem de 826 milhões de toneladas, ou duzentos anos, com os níveis de aproveitamento atuais, de acordo com BP Statistical Review of World Energy (2009). Assim, o carvão mineral coloca-se como fonte privilegiada entre os recursos energéticos não renováveis, sendo, a longo prazo, a mais importante fonte energética mundial.

Em termos de participação na matriz energética mundial, segundo o Balanço Energético Nacional (2010), o carvão é atualmente responsável por cerca de 8,8% de todo o consumo mundial de energia e de 41,5% de toda a energia elétrica gerada.

No Brasil, onde o minério também constitui a maior fonte de energia não renovável, as reservas totais, levantadas desde 1985, encontram-se em cerca de 32 milhões de toneladas e concentram-se nos três estados da Região Sul (Santana et al, 2011).

Embora fontes renováveis, como biomassa, solar e eólica venham ocupar uma parcela significativa na matriz energética mundial, o carvão deverá continuar sendo, por muitas décadas, o principal insumo para geração de energia elétrica, especialmente nos países em desenvolvimento (Pires,2002).

Esta situação decorre principalmente da abundância e distribuição geográfica das reservas e das vantagens econômicas, associadas à construção das usinas térmicas apoiadas neste combustível, que necessitam um menor custo de operação e transmissão e um menor risco de déficit de energia, não dependendo de fatores climáticos (ANEEL, 2013).

A mineração é uma das atividades econômicas mais importantes do Brasil e embora traga benefícios importantes, gera graves impactos ambientais. Estes acarretam grandes passivos ambientais tais como cavas não recompostas, formando lagoas ácidas, e rejeitos piritosos gerando drenagem ácida por décadas após o fechamento das atividades extrativas.

A oxidação dos rejeitos de mineração de carvão contendo pirita e, em menores quantidades, esfalerita, galena e calcopirita, é um processo corrosivo, autoalimentado, e que produz efluentes denominados drenagem ácida de minas (DAM), enquanto houver matéria prima a ser lixiviada, o que pode durar décadas.

A drenagem ácida de minas é a solução que resulta da oxidação natural de minerais sulfetados presentes em rochas, quando expostos à ação combinada de água e oxigênio atmosférico (Mello et al,1998). Está associada geralmente à mineração de carvão ou de sulfetos polimetálicos. Uma vez gerada, a DAM tende a migrar para outros locais, causando uma série de reações que podem alterar o meio ambiente (Marques et al,1997).

Já na geração de eletricidade, as usinas termoelétricas usando carvão como combustível são consideradas uma das maiores fontes de poluição ambiental devido aos resíduos sólidos gerados. A combustão do carvão para a produção de energia elétrica se dá à temperatura de 1000°C a 1200°C, em ambiente gasoso e oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante, em média de 2 segundos, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral. Neste tipo de queima, 3/4 das cinzas produzidas são leves o bastante para serem arrastadas com os gases de combustão. Esta é chamada cinza leve ou volante.

De acordo com Levandowski & Kalkreuth, 2009, sete usinas termoelétricas localizadas nos três estados do sul do Brasil produzem três milhões de toneladas de cinzas por ano. A Usina Termoelétrica Presidente Médici, Candiota, RS, produz aproximadamente 1000000 ton/ano de cinzas. Estas são compostas de 65 a 85 % de cinzas volantes e 15 a 35% de cinzas pesadas.

Apenas uma parcela das cinzas é aproveitada como aditivo em cimentos e cerâmicas, fabricação de blocos e tijolos, ladrilhos e refratários. O restante é

acumulado em pilhas, disposto em bacias de rejeitos ou tamponando poços de minas esgotadas.

Vários estudos vêm sendo feitos para utilização destas cinzas e consequente redução do impacto ambiental causado: extração de Al, Si, Fe, Ge, Ga, V e N; extração de carbono não queimado; adsorventes para gases de combustão; produtos cerâmicos especiais; condicionamento de solos; controle de erosão e síntese de zeólitas. Esta última aplicação torna-se atraente devido ao fato das cinzas de carvão serem constituídas basicamente de SiO_2 (quartzo) e $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita) (Ryu, et al, 2006).

As zeólitas sintéticas, que não possuem estruturas similares na natureza, são bastante valorizadas no mercado devido à pureza e eficiência em aplicações específicas de troca iônica, peneira molecular e catálise. E também pelo fato de apresentarem um único tipo de cátion, sendo monominerálicas (Fernandes, 2006).

Entre outros produtos obtidos a partir das cinzas volantes de carvão, está a sílica na sua forma amorfa, que se apresenta como mais uma opção para a reutilização deste resíduo, sendo uma alternativa a ser considerada quando da disposição das cinzas no meio ambiente.

O escopo do presente trabalho envolveu a síntese de zeólitas e a extração da sílica amorfa tendo como fonte de silício e alumínio as cinzas volantes do carvão utilizado na Usina Termoelétrica Presidente Médici, em Candiota, RS.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral o reaproveitamento das cinzas volantes geradas na queima do carvão na Usina Termelétrica Presidente Médici, município de Candiota, estado do Rio Grande do Sul, visando a redução no impacto ambiental e a busca por alternativa econômica a partir de um subproduto ainda pouco utilizado.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar estruturas zeolíticas a partir das cinzas volantes utilizando o processo em duas etapas: a fusão alcalina e o tratamento hidrotermal.

- Comparar estruturas formadas a diferentes temperaturas, tempos de reação e proporção cinza/hidróxido.

- Realizar a extração da sílica amorfa, a partir das cinzas volantes de carvão, por fusão alcalina seguida de lixiviação ácida.

- Caracterizar fisico-quimicamente o material zeolítico e a sílica obtida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO DE CANDIOTA-RIO GRANDE DO SUL

O Carvão de Candiota, comparado com carvões termoelétricos europeus usuais, apresenta baixo poder calorífico, elevado teor de cinzas, baixo teor de enxofre (dificultando a precipitação), alta umidade, baixa temperatura de ignição, elevado teor de matéria volátil, sua combustibilidade medida como taxa de decremento (MG/s) é razoável, o coeficiente de velocidade de combustão é relativamente baixo. A queima apresenta fenômenos de obscurecimento de câmara de combustão e redução acentuada das taxas de transmissão térmica por radiação, que devem ser tratados com extremo cuidado no projeto, o ponto de orvalho de gases é baixo. É um carvão low grade, podendo ser classificado como sub-betuminoso tipo "B". Sua reatividade é boa, a moabilidade Hardgrave é média (170-130), sua abrasividade muito elevada, assim como a da sua cinza. Queima com resíduos de carbono extremamente baixos (menos de 1%) dificultando a precipitação. Tende a produzir elevado percentual de finos na pulverização.

A lavabilidade do carvão é muito baixa, por estar a matéria estéril estreitamente entremeada com a matéria carbonosa na sua formação. (REF)

2.2 CINZAS VOLANTES DE CARVÃO

São materiais de textura mais fina arrastados pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e abatidos por precipitadores eletrostáticos, com rendimento teórico entre 95 e 99%. As características estruturais e a composição química destas cinzas, que vão determinar as suas propriedades tecnológicas, estão relacionadas diretamente às condições de queima e características do carvão mineral. Cinzas volantes são heterogêneas, complexas, constituídas de fase amorfa e cristalina e compostas predominantemente (70 a 90%) de partículas pequenas, vítreas e ocas (cenosferas), com granulometria variando entre 0,01 a 100 μm . Sua fase mineral é constituída de aluminossilicatos ferrosos com baixos teores de ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. São pobres em nitrogênio e têm pH entre 4,5 e 12, e apresentam uma pequena porção de carbono não queimado (1 a 2 %) (Pires et al, 2002).

A matéria mineral que dá origem às cinzas corresponde por um lado a impurezas inerentes que estão intimamente ligadas a matéria carbonosa e por outro, as impurezas introduzidas. No processo de combustão estes minerais são parcialmente fundidos formando as partículas de cinzas nas quais as fases cristalinas como quartzo e mulita permanecem no núcleo enquanto o alumínio silicato, em fase vítrea, cobre a superfície. Em adição a estes minerais, podem ainda ocorrer gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4). Segundo estudos feitos pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP-1984), a cinza é de precipitação muito difícil e muito abrasiva, tem atividade pozolônica, contração em autoclave muito baixa, boa reatividade com cimento, não é aglomerante e não mostra tendência de escorificação (*slagging*). O ponto de deformação inicial da cinza é 1035 °C, o de amolecimento da ordem de 1310 °C, de fusão 1500 °C e de fluidez 1520 °C, não se prestando para fornalhas ciclone.

As cinzas volantes, via de regra, apresentam baixo teor de umidade, o que se deve ao fato de serem coletadas diretamente dos precipitadores eletrostáticos a temperaturas elevadas (Ferret, 2004). A faixa de porcentagem por perda por calcinação também apresenta um valor baixo (0,27%). Desta forma, os teores de umidade e perda por calcinação não afetam o processo de síntese proposto neste trabalho. A faixa de variação da composição da matriz das cinzas volantes de Candiota, ou seja, dos seus elementos maiores e menores, reflete a composição original da matéria mineral do carvão, uma vez que as reações que se estabelecem durante a combustão são basicamente de oxidação e decomposição gasosa e as temperaturas de combustão não são suficientes para significarem perdas consideráveis desses elementos por volatilização (Rohde et al, 2006).

Quanto à origem e composição dos elementos traços, estas são bem mais complexas, não só porque esses elementos têm relação tanto com a matéria orgânica quanto com a inorgânica. Na Figura 1 podem-se observar as diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer em um processo de combustão do carvão.

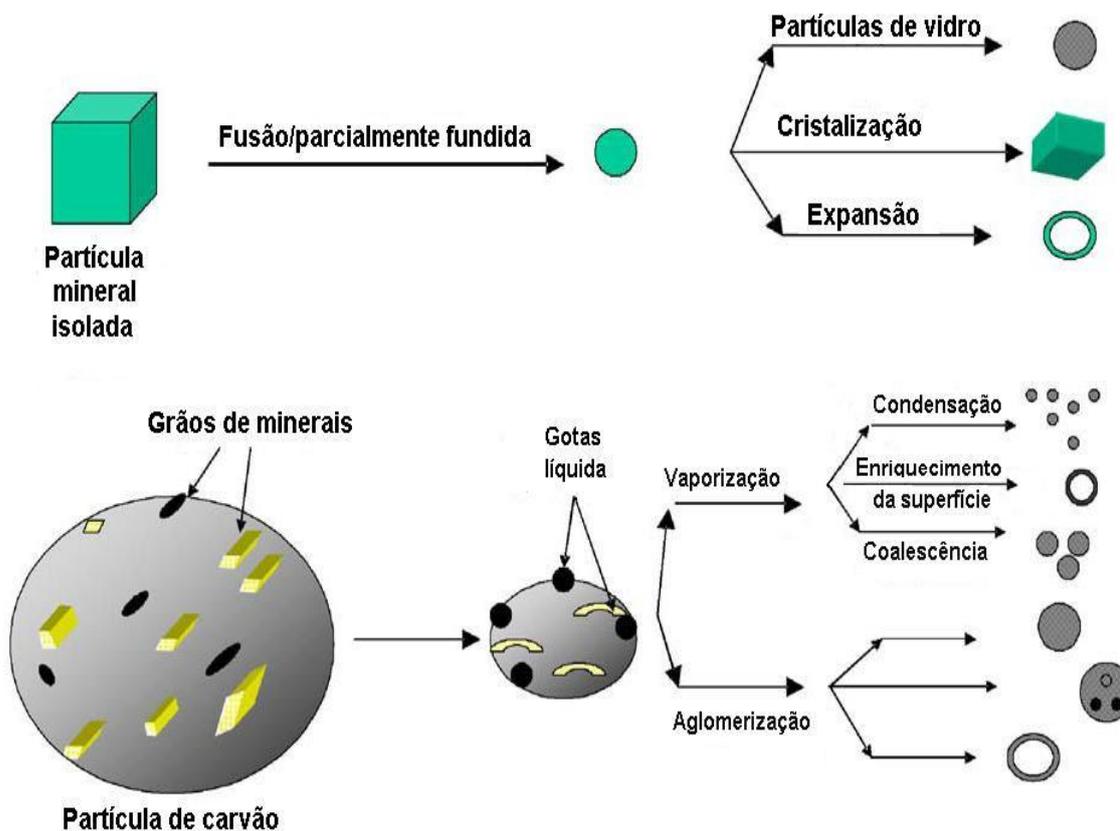


Figura 1- Esquema das diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão. (Kutcho e Kim,2006)

SILICATOS

Segundo Van Vlack (1970), esta classe mineral é de grande importância, pois aproximadamente 30% dos minerais conhecidos são silicatos. Com algumas exceções de menor significação, todos os minerais que formam as rochas ígneas são silicatos, constituindo, assim, bem mais de 90 % da crosta terrestre.

Na ligação entre os átomos que os formam, a relação do raio do íon silício tetravalente (Rad 0,42 Å) para o do íon oxigênio (Rad 1,32 Å) é de 0, 318. Esta razão indica que a coordenação quatro será o estado estável dos grupamentos silício-oxigênio. A unidade fundamental sobre a qual se baseia a estrutura de todos os silicatos consiste em quatro íons de oxigênio no vértice de um tetraedro regular rodeando o íon de silício tetravalente e coordenado por este. A ligação que une estes íons pode ser explicada segundo o conceito de eletronegatividade de Pauling

como 50% iônica e 50% covalente, pois embora a ligação se origine em parte de atrações entre íons de cargas opostas, ela implica também a participação de elétrons e a interpenetração das estruturas eletrônicas dos íons envolvidos.

Embora a participação eletrônica esteja presente na ligação silício-oxigênio, a energia total de ligação dos íons silício está ainda distribuída igualmente entre seus quatro vizinhos oxigênios mais próximos. Em consequência, a força de qualquer ligação silício-oxigênio isolada é a metade exata da energia total de ligação disponível no íon de oxigênio. Cada íon de oxigênio tem, portanto, a potencialidade de ligar-se com outro íon de silício e de entrar em outro agrupamento tetraédrico, unindo assim, os grupos tetraédricos através do oxigênio compartilhado. Esta participação pode envolver um, dois, três ou todos os quatro íons de oxigênio no tetraedro, dando origem a uma diversidade de configurações estruturais. A esta capacidade que os tetraedros têm de se ligar entre si por compartilha de átomos de oxigênio, dá-se o nome de polimerização sendo esta capacidade de polimerização, a origem da grande variedade da estrutura dos silicatos (Hurlbut, 1970). Existem seis tipos principais de estruturas de silicatos que são:

a) Estruturas em ilha

O tetraedro SiO_4^{-4} existe com diferentes íons. São conhecidos como ortossilicatos e mesossilicatos. Os quatro átomos de oxigênio não estão ligados a nenhum outro átomo de silício. Apresentam a fórmula MSiO_4 onde M tem carga +4.

b) Estruturas de grupos isolados

Dois estruturas SiO_4^{+4} podem se conectar formando grupos com a divisão do oxigênio da quina. São pirossilicatos ou dissilicatos. Apresentam fórmula $\text{M}(\text{SiO}_7)^{-6}$, onde M tem carga +6.

c) Estruturas em cadeia

Os tetraedros são conectados por duas quinas, isto é, dois oxigênios divididos. Isto aproxima o centro dos cátions, gerando uma repulsão coulombiana que diminui a estabilidade da estrutura. São chamados de metassilicatos e

compreendem três grandes grupos: os de cadeias simples (os piroxênios), os de cadeia dupla (os anfibólios) e os de cadeia cíclica.

d) Estruturas lamelares

Conectando três vértices de cada tetraedro com o tetraedro vizinho é formada uma rede bidimensional que forma infinitos anions $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$.

e) Estruturas tridimensionais

Nesta estrutura, todos os oxigênios no tetraedro são divididos com outros tetraedros de silício e alumínio ocorrendo uma armação estrutural que cresce nas três dimensões. As estruturas do tipo $\text{M}[\text{AlSiO}_3\text{O}_8]$ e $\text{N}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ onde M tem carga +1 e N tem carga +2, são responsáveis pelos grupos de minerais: feldspatos, ultramares e zeólitas.

f) Vidros

De acordo com o modelo de rede randômica, os vidros são vistos como redes tridimensionais com deficiência de simetria e periodicidade, no qual nenhuma estrutura é repetida a intervalos regulares. No caso de vidros de óxidos esta rede é composta por poliedros de oxigênio. Adotando a hipótese de que o vidro deve ter uma quantidade de energia similar ao cristal correspondente, foi considerada a condição para a construção de uma rede randômica, como mostrado na Figura 2.

Os silicatos alcalinos formam vidros facilmente, e supostamente, é o íon alcalino que ocupa posições randômicas distribuídas através da estrutura, de forma a prover a neutralidade de cargas(Kingery et al,1976).

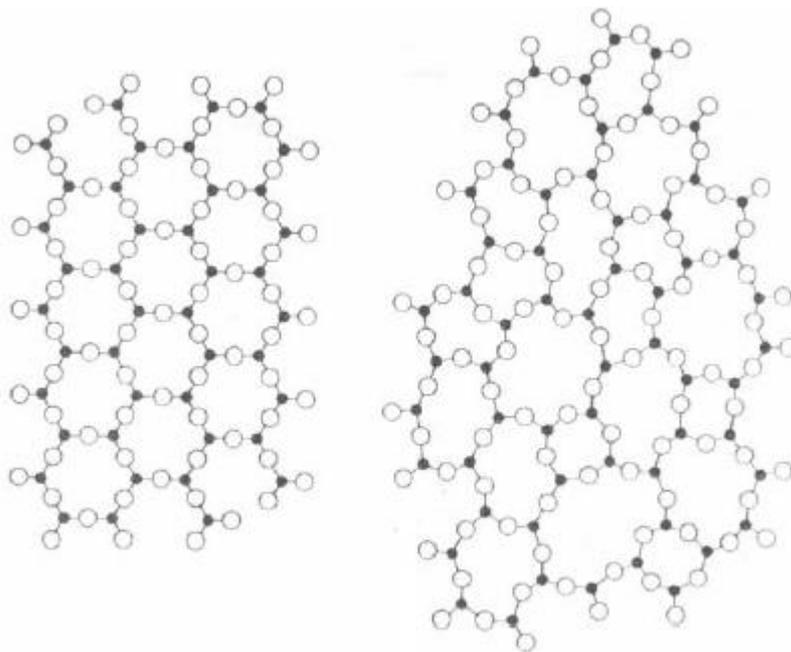


Figura 2 - Estrutura da sílica (a) cristalina e (b) amorfa. (Van Vlack, 1970)

Círculos pretos são átomos de silício e círculos brancos átomos de oxigênio . O caráter randômico do vidro SiO_2 resulta essencialmente da variação da distância Si-Si (o ângulo das ligações Si-O-Si). Analisando através dos diferentes ângulos que ligam os tetraedros, pode-se dizer que a estrutura da sílica fundida é completamente randômica.

A sílica é um exemplo clássico de material que, em condições especiais, pode exibir o processo de cristalização e formar quartzo. Por outro lado, se o resfriamento da sílica, a partir do líquido, ocorre em condições normais, a estrutura resultante é amorfa. Como as fases amorfas não tem ordem em grandes distâncias, seus arranjos atômicos são menos definidos e permitem maiores diferenças na composição que as fases cristalinas. Entretanto esta flexibilidade reduz o número de possíveis fases amorfas que podem coexistir em um material (Vlack, 1970).

Em função de sua estrutura, a sílica amorfa vem sendo utilizada em uma vasta gama de aplicações. Entre elas podem ser mencionadas as suas atividades como dessecante, adsorvente, componente catalisador, modificador reológico e aditivo antidesgaste na indústria de termoplásticos. Como aerogel se apresenta como um sólido poroso no qual a fase dispersa é um gás conforme definido pela

IUPAC podendo ser usado como material isolante de baixa densidade ($1,1 \text{ mg/cm}^3$) de acordo com Fricke e Emmerling (1992).

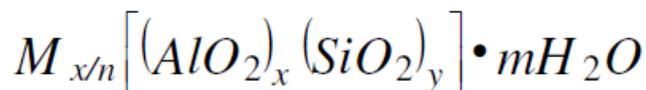
Além disso, comercialmente, a sílica é fonte do elemento silício e quer seja em forma de sílica ou de outros compostos, vem sendo largamente utilizada nas indústrias cerâmicas e da construção civil. Outra forma de utilização seria a produção de pigmentos cerâmicos, abrasivos, cimentos, argamassas, zeólitas (Ferret,2004) e materiais avançados como carbetos de silício (SiC), Si_3N_4 , Mg_2Si . Na indústria metalúrgica, o silício é usado como agente redutor e liga metálica no aço, latão e bronze. Em estado purificado é usado em dispositivos fotoelétricos, transistores e chips, sendo muito importante na indústria eletrônica como semicondutor devido a sua estrutura eletrônica ($[\text{Ne}]s^23p^2$). Em lasers é utilizado para obtenção de luz com comprimento de onda de 456 nm.

ZEÓLITAS

Como primeira definição, segundo a Associação Mineralógica Internacional (IMA), zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina e aberta. Mais recentemente, a definição do termo zeólita foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que são estruturalmente semelhantes, mas que contenham em sua composição, outros elementos além do silício e do alumínio, tais como, boro, berílio, cobalto, germânio, ferro, fósforo e zinco.

A definição que aparece na quinta edição revisada do Atlas de Estruturas do Tipo Zeólitas, editado por Meile, Olson e Baerlocher, em nome da comissão de estruturas da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) diz que qualquer estrutura de rede tridimensional composta por átomos tetraedricamente coordenados unidos entre si por átomos de oxigênio e com densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente (átomos T) por 1000 \AA^3 , podem ser considerados como sendo materiais semelhantes às zeólitas. Desta forma, silicatos puros, aluminofosfatos, silicaluminofosfatos, contendo metais e assim por diante, todos são considerados zeólitas, sendo sua composição química e fórmula geral expressa

como:



Onde: M = Cátion de valência n

n = valência do cátion M

m = Número de moléculas de água

$x + y$ = Número de total de tetraedros por malha elementar

y/x = Razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito
(regra de Loewenstein*)

A terceira edição do Atlas of Zeolite Structure Types descreve 85 tipos diferentes de estruturas de zeólitas que podem ser encontradas com centenas de composições químicas distintas. Em 1998 o número de estruturas descritas já chegava a 105. Este trabalho se restringirá a zeólitas tipo aluminossilicatos.

2.4.1 Estrutura cristalina e classificação das zeólitas

Estruturalmente as zeólitas são caracterizadas por uma rede tridimensional de tetraedros conectados, sendo cada um, constituído de quatro átomos de oxigênio ao redor de um cátion. Cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros TO_4 ($T=Si, Al$).

A substituição de átomos de Si por Al cria um desequilíbrio eletrônico, pois o íon Si apresenta carga +4 enquanto o íon Al apresenta carga +3. Assim, a estrutura inicial fica carregada negativamente e para preservar a neutralidade eletrônica, cátions extra-estruturais se mantêm ligados eletrostaticamente à estrutura da zeólita conforme esquema apresentado na Figura 3.

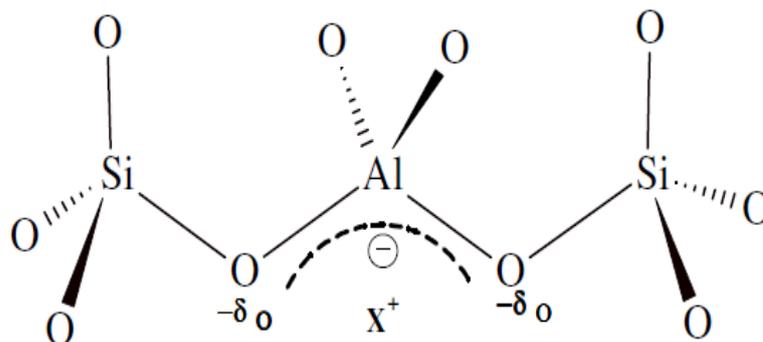


Figura 3- Esquema de cargas na estrutura da zeólita, onde X^+ representa o cátion de compensação (Petkowicz,2009).

Este “arcabouço” contém cavidades na forma de canais conforme mostrado na Figura 4. Estes canais e cavidades são interconectados, de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos. A estrutura da zeólita permite transferência de matéria entre os espaços intercrystalinos, mas esta transferência é limitada pelo diâmetro do poro da zeólita, só podendo entrar e sair do espaço intercrystalino (poro), moléculas cujas dimensões sejam inferiores a certo valor que varia de uma zeólita para outra.

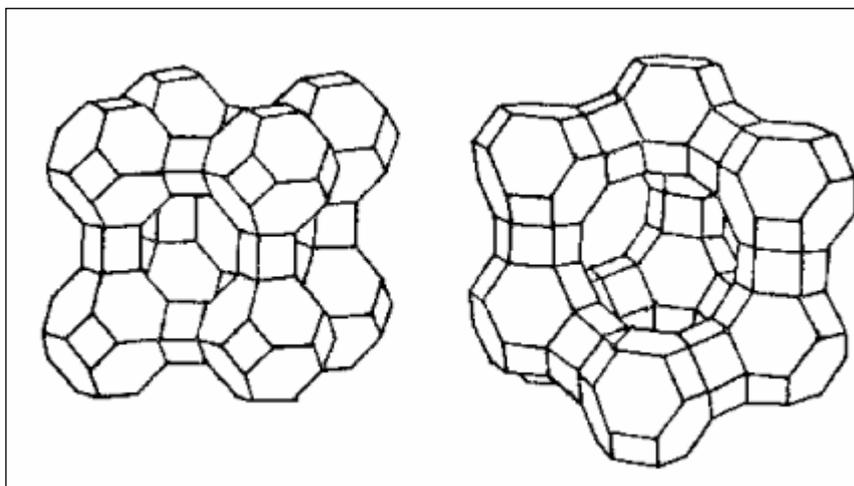


Figura 4 - Cavidades características das estruturas zeolíticas (Aguiar,2002).

Na fase hidratada, a desidratação ocorre à temperatura quase sempre abaixo de 400 °C e é na maior parte das vezes, reversível. A desidratação ocorre sem que ocorra mudança na estrutura cristalina. O desprendimento das moléculas de água pode ser preenchido também por outros cátions e substâncias. A rede pode ser

interrompida por grupos OH^- ou átomos de F^- que ocupam vértices dos tetraedros e que não são compartilhados com os tetraedros adjacentes.

Resumidamente, um aluminossilicato é considerado uma zeólita, quando tem mais de um íon de Al por célula unitária do material e SiO_4 e AlO_4 conectados por átomos de oxigênio dos vértices. E seu processo de crescimento estrutural, parte de um tetraedro TO_4 isolado até a estrutura final. A união de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção, como por exemplo, anéis formados por quatro ou seis tetraedros, anéis duplos, ou até estruturas poliédricas. A terceira e última ramificação é obtida através das várias maneiras com que as unidades secundárias se unem entre si, e finalmente, uma estrutura tridimensional é formada, contendo canais e poros interconectados. Desta maneira é possível estabelecer uma relação estrutural entre as distintas zeólitas em função do número de unidades secundárias de construção que as constituem.

A Figura 5 representa esquematicamente o crescimento de materiais zeolíticos, partindo da unidade básica primária (TO_4) de três importantes zeólitas.

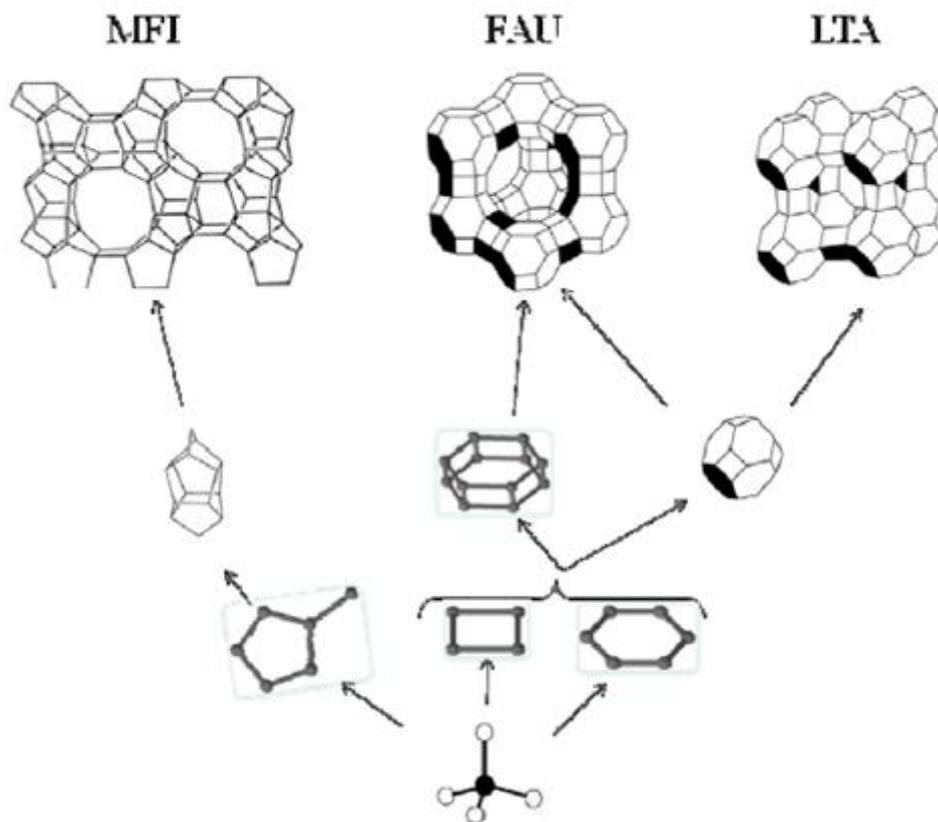


Figura 5 - Esquema do crescimento de zeólitas partindo do tetraedro TO_4 (Petkowwicz2009).

No esquema apresentado na Figura 5 cada vértice está ocupado por um átomo de silício e/ou alumínio. O diâmetro da abertura dos poros está relacionado diretamente com o número de átomos de oxigênio presentes na estrutura.

Para a maioria das aplicações ainda é comum classificar as zeólitas conforme o tamanho dos poros que dão acesso ao espaço intercrystalino. A abertura dos poros está relacionada com o número de tetraedros T ($T=Si$ ou Al) que a forma. A Tabela 1 ilustra esta situação.

Tabela 1 - Tamanho da abertura dos poros da zeólita em função do número de oxigênios que os formam (Gianetto et al, 2000).

Número de oxigênios no anel	Diâmetro do anel (Å)
4	1,2
5	2,0
6	2,8
8	4,5
10	6,3
12	6,0

A Tabela 2 apresenta a classificação das zeólitas conforme o tamanho dos poros.

Tabela 2 – Classificação de zeólitas de acordo com o tamanho dos poros (Gianetto et al, 2000).

Zeólita	Número de átomos de Oxigênio presentes na abertura	Diâmetro de poros (°A)	Exemplos
Poros extragrandes	>12	$\Theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \Theta < 9$	γ, β, Ω
Poros medianos	10	$5 < \Theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequenos	8	$3 < \Theta < 5$	Erionita, A

Com base na topologia da estrutura, Breck (1983) classificou as zeólitas em sete grupos, segundo a Tabela 3.

Tabela 3 - Grupos estruturais das zeólitas. (US Bureau of Mines IC-9140)

Grupo	Unidade de construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples 4 tetraedros(S4R)	Analcima,Phillipsita
2	Anel simples 6 tetraedros(S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo 4 tetraedros(D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo 6 tetraedros(D6R)	Faujasita,Chabazita
5	Complexa 4- 1 T5O10	Natrolita,Thomsonita
6	Complexa 5-1 T8O16	Modernita,Epistilbita
7	Complexa 4-4 1 T10O20	Heulandita,Stilbita

As estruturas das zeólitas também podem ser representadas através de formas poliédricas. As unidades secundárias de construção (SBU) são utilizadas em uma classificação simples e útil que descreve todas as estruturas conhecidas de zeólitas. Ao todo são 18 SBU, conforme mostrado na Figura 6. Esta representação é somente do esqueleto do aluminossilicato e exclui cátions adsorvidos e água. Os vértices nas estruturas representam a posição dos átomos de oxigênio.

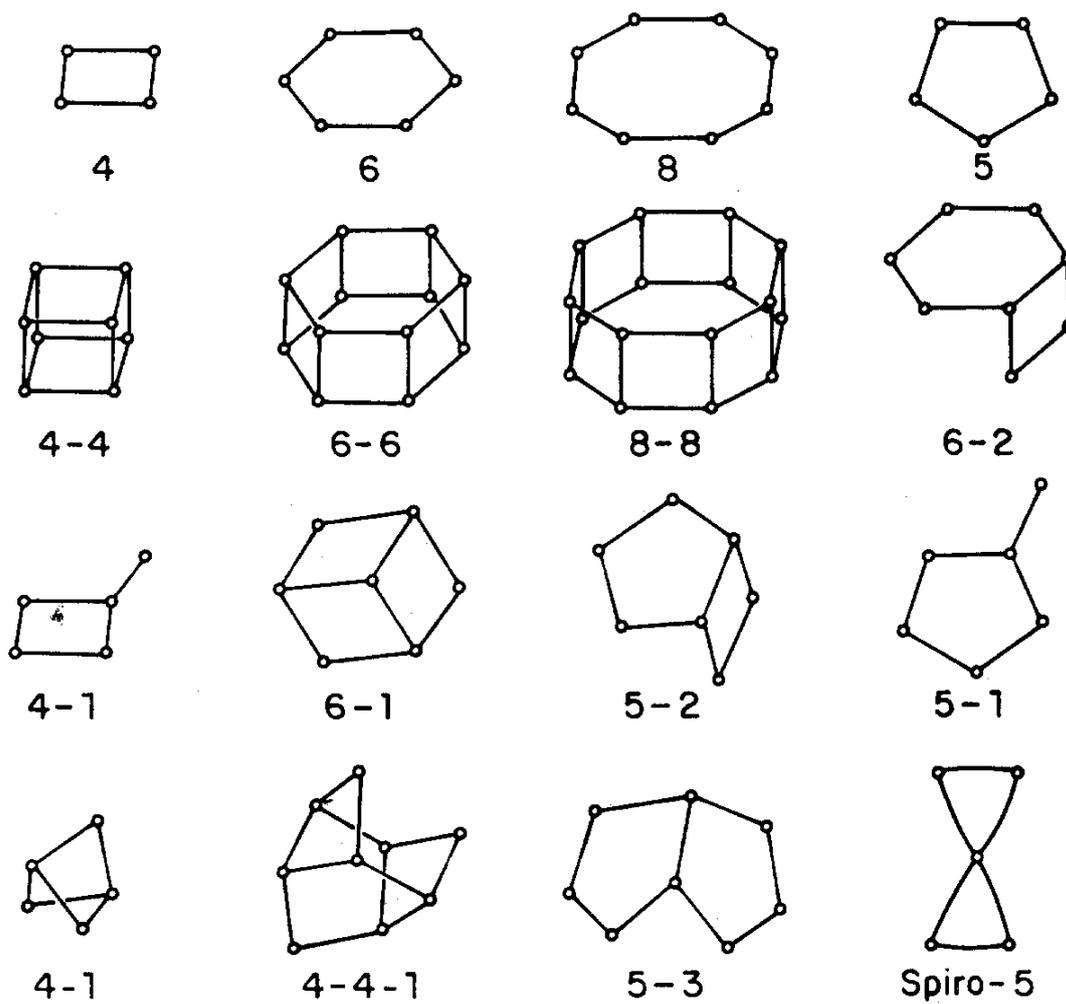


Figura 6 - Unidades de construção secundária (SBU) (Petkowicz, 2009)

2.4.2 Propriedades físico- químicas

Estrutura e acidez - Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si : Al que pode variar de 1 : 1 até infinito ∞ : 1, de acordo com a regra de Löwenstein . Em aluminofosfatos, a razão Al : P é igual a 1, ou um pouco maior se houver defeitos na estrutura. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si : Al sendo possível obter zeólitas com uma acidez de Bronsted elevada. Além da acidez de Bronsted, os aluminossilicatos possuem acidez de Lewis associada ao Al substituído isomorficamente pelo Si. Neste caso, o próprio alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície da zeólita quando submetido à desidratação. A acidez destes materiais depende essencialmente da localização do conteúdo de alumínio na estrutura do silicato, além do estado de coordenação do Al, sendo frequentemente desejável, no caso das zeólitas, a coordenação tetraédrica (AlO_4^-).

Assim, a quantidade de sítios ácidos está relacionada à razão Si:Al ou SiO_2/Al_2O_3 (ou SAR-Silica/Alumina ratio). Quanto menor esta razão, mais Al está presente na estrutura e maior é a quantidade de cátions de compensação implicando em maior número de sítios ácidos, no caso de estar na forma protônica (Thomas, 1992). No entanto, como a geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes, quanto maior for o número de átomo de Al, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se a SAR da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino. No caso de haver baixa densidade de sítios ácidos de Bronsted, a força do ácido é elevada, pois os prótons não dissociados pouco interagem entre si.

Na Figura 7 pode-se observar um esquema da substituição de um átomo de silício por um átomo de alumínio, alterando o sistema de cargas da estrutura e sua SAR assim como, a geração de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. A Figura 8 por sua vez, mostra de forma sintética os sítios ácidos em zeólitas.

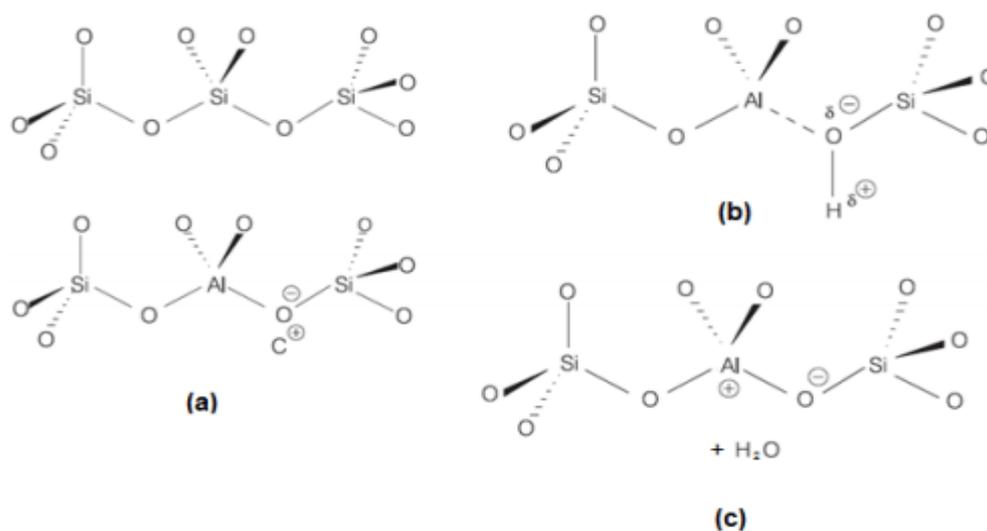


Figura 7 - a) Introdução de íon Al³⁺ em um sítio tetraédrico na rede do silicato gerando desbalanceamento de carga; b) a substituição do cátion C⁺ por prótons H⁺, gerando sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. C) Perda da molécula de água (Moreno,2002)

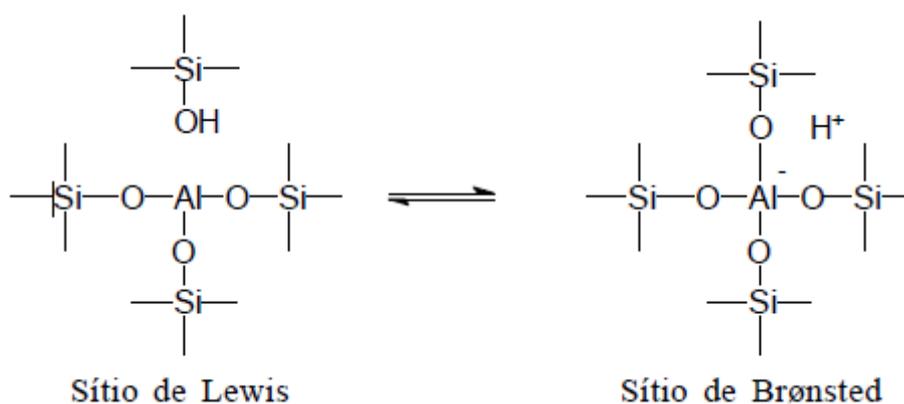


Figura 8 - Sítios ácidos em zeólitas (Luana,2001).

Com a finalidade de aumentar a força dos sítios ácidos e a estabilidade da estrutura, são preparadas zeólitas com baixo teor de Al (processo de desaluminização).

As zeólitas são exemplo de capacidade de controle da quantidade (densidade) e natureza (força) de sítios ácidos em sólidos. É importante citar que

estudos sobre a acidez nos sólidos apontam para um problema que é a dificuldade de escala (Moreno, 2002). A topologia da superfície do sólido é usualmente complexa, podendo promover vários tipos de interações ácido-base. E havendo diferentes espécies presentes, podem coexistir sítios ácidos de diferentes forças, seja de Bronsted ou de Lewis e com densidades de distribuição variadas. Acrescente-se ao fato que as energias de solvatação na superfície de um sólido são diferentes da dos líquidos. Por isto, a estimativa da força nos meios líquidos e sólidos não é compatível, mesmo com a obtenção dos mesmos produtos e afirmações comparativas entre a acidez de uma zeólita e a do ácido sulfúrico concentrado, sem que se esclareça que estas estimativas geralmente levam em conta somente parâmetros termodinâmicos da solução, podem induzir a erros de avaliação química.

Não há, portanto, um modelo simples que forneça um valor representativo para a caracterização e entendimento da acidez nos sólidos em geral. Existem, porém, diversas técnicas (complementares) que se habilitam a quantificá-la e qualificá-la. Estas técnicas são: (1) medida de densidade de sítios ácidos; (2) caracterização da natureza dos sítios ácidos; (3) reações modelos para estimar a acidez (Shriver, 1994).

A complexa rede de canais das zeólitas lhe confere diferentes tipos de seletividade e forma, seletividade de reagente, de produto e estado transição que estão diretamente relacionadas às propriedades citadas a seguir:

Adsorção - Relacionada com a estrutura microporosa com poros de dimensões definidas. Também responsável pela seletividade da forma. Entram moléculas menores e não entram moléculas maiores. A facilidade de entrada na estrutura cristalina depende das seguintes variáveis: tamanho e forma das aberturas dos canais e das aberturas das zeólitas, tamanho e forma das moléculas a serem adsorvidas, número, tipo de sítios e tamanho dos cátions trocáveis, presença ou ausência de defeitos na estrutura cristalina, presença de resíduos deixados nos canais durante a síntese ou introduzidos subsequentemente, presença de outras moléculas fortemente adsorvidas (como água).(Luz,1995)

Troca iônica - De uma maneira geral, a troca de cátions pode ser influenciada por fatores como: a) natureza, tamanho e carga do cátion; b) estrutura cristalina da zeólita e relação Si/Al. Quando o silício que tem número de oxidação +4 é substituído por um átomo de alumínio, cujo número de oxidação é +3, há geração de uma carga negativa. Esta carga é compensada por um cátion que pode ser Na⁺, K⁺ ou outro cátion monovalente; c) temperatura da solução; d) concentração de cátions em solução; e) ânions associados a cátions em solução; f) pH da solução.

A capacidade de troca iônica é expressa pelo número de cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca (Luz,1995)

Catálise - Propriedade relacionada à substituição do Si pelo Al nas suas estruturas cristalinas com consequente formação de sítios ácidos, bem como a seletividade de forma de suas estruturas.

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas. Quando zeólitas são usadas como catalisadores heterogêneos em meio líquido, o solvente da reação exerce influência sobre o tipo de substrato que terá acesso ao sítio ativo no interior dos canais e cavidades. Neste caso a zeólita funciona extraindo da fase líquida as moléculas de substrato somente se houver compatibilidade entre as características físico-químicas da zeólita com o substrato.

Portanto, além do tamanho de poro apropriado, as afinidades por água do substrato e da zeólita devem ser coincidentes. Sendo a polaridade fator importante no uso de zeólitas em catálise. Outro fator importante na eficiência das zeólitas como catalisadores é que a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob influência de fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades baixa a energia de ativação necessária ao fenômeno da catálise. Além disso, o acesso de moléculas do solvente ao sítio ativo é dificultado porque este se localiza dentro de uma cavidade de dimensões moleculares, de forma a isolar praticamente as moléculas dos reagentes no interior do sítio ativo, em condições semelhantes às de reações em fase gasosa, que são mais rápidas do que as reações em solução(Silva,2004).

Na Tabela 4 estão relacionadas as propriedades das zeólitas e suas funções catalíticas.

Tabela 4 - Relação entre propriedade da zeólita e sua função catalítica. (Ferret, 2004)

Propriedade	Funcionalidade catalítica
Vazios cristalinos e canais	Grande superfície interna
Variação de tamanho do poro	Cria seletividade de reagentes e produtos
Troca iônica	O cátion controla o tamanho do poro criando sítios ativos
Oclusão de sais	Controla o tamanho do poro
Modificação da estrutura cristalina	Varia a carga do retículo (por síntese ou modificação) para melhorar a criação de sítios ativos e a estabilidade térmica

Estabilidade hidrotérmica - As zeólitas possuem elevada estabilidade térmica, que varia em uma ampla faixa de temperatura em função da composição química. A temperatura de decomposição dos materiais com baixo teor de sílica é cerca de 700°C, enquanto que nas zeólitas com alto teor de sílica, este valor pode chegar a 1300°C (Payra & Dutta, 2003). As estruturas zeolíticas, em geral, apresentam baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada.

A Tabela 5 apresenta algumas das características gerais das zeólitas, sendo que estas dependem essencialmente da sua estrutura e da sua composição química.

Tabela 5 - Características gerais das zeólitas (Gianetto,2000)

Diâmetro de Poro:	2 a 14 Å
Diâmetro de Cavidade	6 a 14 Å
Superfície Interna	Centenas de m ² /g (Y: 1200m ² /g)
Capacidade de Troca Catiônica	0 a 650 meq/100g
Capacidade de Adsorção	<0,35 cm ³ /g
Estabilidade Térmica	de 200 a mais de 1000°C

2.4.3 Estrutura das zeólitas mais comuns: zeólitas A, X e/ou Y.

2.4.3.1 Zeólita A

A zeólita A, normalmente sintetizada na forma sódica, apresenta razão Si/Al = 1 e pertence ao sistema cúbico. Quando está completamente hidratada e na forma sódica, tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å. A fórmula da célula unitária é: Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄.27H₂O. Sua estrutura cristalina pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros: um cubo simples (4-4) formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e, um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, melhor conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita (Figura 9). A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como "supercavidade α" de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å. e um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α, acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (Reus et al,2009)

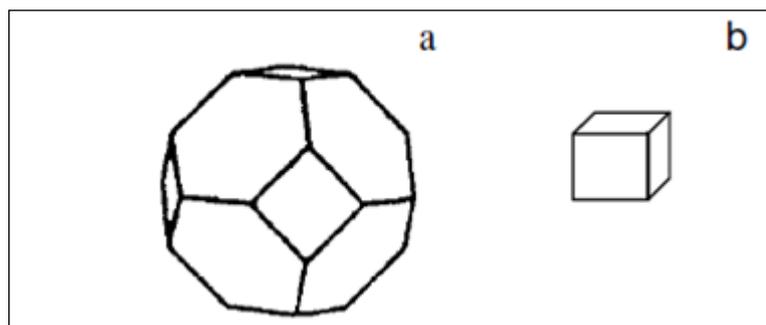


Figura 9 - (a) caixa sodalita e (b) cubo simples (Reus, 2009).

2.4.3.2 Zeólitas X e Y

Embora estas zeólitas apresentem nomes diferentes, elas topologicamente apresentam a mesma estrutura cristalina. A diferença está na razão Si/Al intrarreticular. Enquanto a zeólita X apresenta razão Si/Al compreendida entre 1,0 e 1,5, esta razão é superior a 1,5 para a zeólita Y. Estas zeólitas pertencem ao sistema cúbico, quando hidratadas e na forma sódica apresentam parâmetros de célula unitária que variam entre 25 Å e 24,2 Å dependendo da razão Si/Al da estrutura cristalina, possuindo 102 tetraedros por célula unitária. A estrutura cristalina destas zeólitas pode ser descrita basicamente da mesma forma que a zeólita A. A diferença consiste em que, no lugar de unidades secundárias de construção 4-4, são anéis duplos de seis tetraedros 6-6 com quatro das faces hexagonais da caixa sodalita forma-se um poliedro, o qual forma uma grande cavidade, a supercaixa α , mas agora com um diâmetro interno igual a 12,4 Å, acessível através de aberturas ou poros delimitados por anéis de 12 membros, com uma abertura livre de aproximadamente 8 Å. Em analogia à zeólita A, a combinação da supercaixa α entre si como caixa sodalita originam a estrutura final da zeólita X ou Y.

Na Figura 10 são mostradas as estruturas básicas das zeólitas A, X e Y.

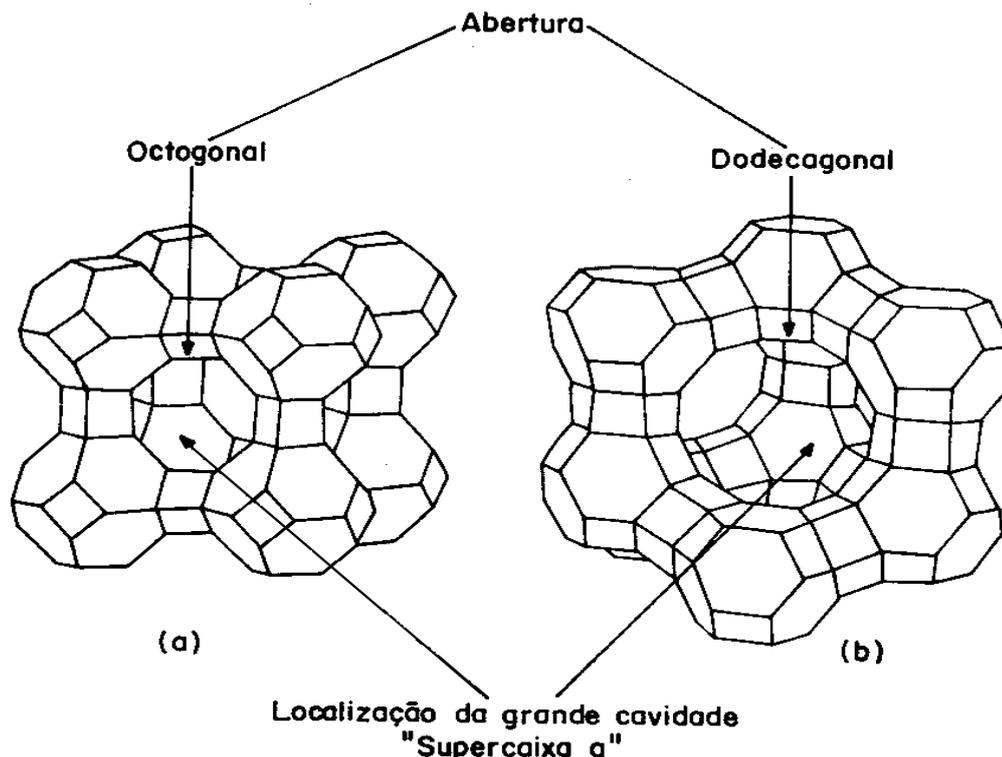


Figura 10 - Estruturas das zeólitas: (a) Zeólita A e (b) Zeólita X e Y (Reus, 2009)

2.4.4 Zeólitas Naturais

São formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros existentes nas rochas sedimentares, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor d água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (Luz 1995). Ocorrem de modo característico em vesículas e fendas, principalmente em rochas vulcânicas básicas. Encontram-se também em filões e outros ambientes da fase hidrotermal tardia. Em algumas rochas eruptivas, ocorrem como produtos de alteração de aluminossilicatos. Formam-se em locais onde a camada de rocha vulcânica e cinza vulcânica reagem com água alcalina. Estes locais são pós-deposicionais.

Há quatro tipos de ocorrências: hidrotermal, diagenética, magmática e geodos e vesículas de rochas. Muito raramente são puras, sendo contaminadas, em grau variável, por outros minerais, metais, quartzo e outras zeólitas. Podem formar agregados cristalinos, com uma ou mais espécies. A Tabela 6 apresenta as áreas

com acúmulo do material zeolítico, bem como sua formação e período. Podem ser encontradas em uma ampla diversidade de ambientes, podendo variar quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (Schobbenhaus,1997).

A produção de zeólita natural está estimada em 2,5 a 3 milhões de toneladas. Os principais produtores são: China, República da Coreia, Japão, Estados Unidos, Turquia, Eslováquia, Nova Zelândia, Bulgária, África do Sul e Austrália (Virta,2002).

No Brasil, as jazidas que revelam potencialidade de exploração econômica e aquelas cujos condicionamentos geológicos podem servir como guias de prospecção regional, destacam-se em três ocorrências no cenário nacional: 1) Formação Corda - Bahia do Parnaíba (MA/TO); 2) Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP) e 3) Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS) (Monte,2013). Em Santa Catarina, elas repetem o padrão de distribuição encontrada no Rio Grande do Sul. A faixa de maior concentração que começa na região de Lajeado (RS) e se estende para NE, atravessa a divisa de dois Estados e continua em São Joaquim e Bom Jardim da Serra. Fora desta área de afloramento da Formação de Serra Geral, principalmente entre Macieira e Buriti (SC), com presença menor nos tipos petrográficos ácidos ou intermediários. Em todos os casos, são encontrados heulendita, estilbita, laumontita, esolecita e modernita em ordem decrescente de abundância.

Tabela 6 - Áreas favoráveis contendo acumulações de zeólitas no Brasil (Monte, 2013)

Unidade	Idade	Localização	Litologia de interesse
Ilha de Trindade	Terciário / Quaternário	Ilha Oceânica	Lavas e piroclásticas alcalinas
Ilha de Fernando de Noronha	Terciário	Ilha Oceânica	Lavas, tufo e piroclásticas alcalinas
Formação Boa Vista	Terciário	PB	Basaltos, cineritos e bentonitas
Bacia do Paraná	Cretáceo	MG, PR	Arenitos, tufo, argilas (alteritos)
Formação Bauru			
Formação Serra Geral	Cretáceo	PR, MS, SP, SC, RS, GO, MG	Lavas vitreas, sedimentos intercalares
Formação Caiuá	Cretáceo	PR, MS, SP	Arenitos róseos, arroxeados e avermelhados, origem eólica e fluvial
Formação Uberaba	Cretáceo/Terciário	MG	Arenitos tufaceos
Bacia Sanfranciscana,	Cretáceo	MG	Vulcanitos, vulcanoclásticas e rochas sedimentares associadas
Formação Mata da Corda			
Bacia do Takutu	Jurássico/Cretáceo	RR	Vulcânicas e sedimentos sobrepostos
Grupo Pernambuco:	Cretáceo	PE	Vulcânicas e vulcanoclásticas
Formação Ipojuca			
Formação Cabo	Terciário	PE	Conglomerados com fragmentos de vulcânicas

Existem cerca de 40 tipos de zeólitas naturais conhecidas, sendo apenas algumas espécies amplamente utilizadas. Dentre elas se incluem: modernita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita. A Tabela 7 apresenta algumas das principais zeólitas naturais existentes.

Tabela 7 - Principais zeólitas naturais (Monte, 2013).

ZEÓLITAS	FÓRMULA QUÍMICA
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Philipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujazitita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

2.4.4.1 Usos das zeólitas naturais

A seguir são apresentados em ordem de importância, os principais usos das zeólitas naturais segundo Luz (1995).

1. Uso em Construção

a) Bloco de rocha- Os tufo vulcânicos zeolíticos têm baixa densidade aparente, alta porosidade e podem ser cortados ou serrados facilmente em blocos. Por isto, muitas catedrais e prédios da Europa foram construídos de tufo zeolíticos.

b) Cimento pozolônico e concreto- Cerca de 95 % das zeólitas naturais podem ser usadas como material ativo na produção de cimento com 5 a 20% de zeólita. As zeólitas conferem propriedades pozolônicas importantes para o cimento

hidráulico, onde o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo.

c) Agregados leves- Pesquisas realizadas na Jugoslávia (1970) mostraram que tufo rico na zeólita clinoptilolita, quando calcinados a altas temperaturas (1200-1400 °C), formam agregados de baixa densidade e alta porosidade, com características adequadas para utilização no campo de agregados leves.

2. Carga na indústria de papel- A clinoptilolita, após moagem e classificação, resulta num produto com alvura de 80%, índice de abrasão abaixo de 3% e granulometria em torno de 10 µm. Essas características permitem utilizar este produto como carga na indústria de papel, em substituição ao caulim tradicionalmente utilizado.

3. Uso dependente das propriedades de troca iônica.

Cada zeólita tem suas características de seletividade e capacidade de troca iônica. Essas características podem ser mudadas por fatores, tais como pH, temperatura, presença de outros íons na solução e outros. A seguir são apresentados os diferentes usos das zeólitas, apropriando-se de sua capacidade de troca iônica.

a) Agricultura- A capacidade de troca iônica das zeólitas favorece a retenção de nutrientes, tais como K e N pelo solo. Por outro lado, devido à sua alta capacidade de retenção de água, também é utilizada como condicionador de solo.

Sua alta capacidade de troca iônica faz das zeólitas efetivos suportes para herbicidas e fungicidas.

b) Detergentes- A clinoptilolita é adicionada em detergentes de lavanderia, visando amolecer a água através de troca iônica. Mas seu uso principal em detergentes é na redução do uso de tripolifosfato.

c) Tratamento de águas e efluentes- São usadas no tratamento de efluentes, águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia. A zeólita pode ser regenerada com salmoura e a amônia recuperada é usada na agricultura.

Íons metálicos tóxicos, tais como de Cd, Pb, As e outros podem ser removidos por zeólitas.

d) Tratamento de licores radioativos- As zeólitas clinoptilolita e chabazita têm sido usadas para a remoção de íons radioativos de Cs e Sr provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares nos EUA, Alemanha, Ex União Soviética, Canadá e França.

Quando o trocador (zeólita) fica saturado, são substituídas e encapsuladas em depósitos de cimento.

4. Usos em função da propriedade de adsorção

a) Dessecação/aquecimento solar/refrigeração- Controle de umidade a níveis onde outros dessecantes, tais como géis de sílica e alumina, são menos eficientes.

A clinoptilolita e a chabazita são usadas como armazenadores e fornecedores de calor proveniente da energia solar. A desidratação durante o dia e sua hidratação durante a noite podem resultar numa troca de calor suficiente para resfriar ou aquecer ambientes.

b) Purificação e separação industrial de gases- A chabazita tem sido usada para purificar metano através da remoção de contaminantes, tais como água, óxido sulfuroso, gás carbônico.

Desde 1968 que os EUA estão utilizando industrialmente a modernita na adsorção de gás carbônico de gás natural.

c) Controle de odor- As zeólitas têm sido utilizadas para controlar o odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico em áreas onde se pratica a criação de animais confinados.

d) Catálise- As reações de catálise ocorrem no interior das cavidades dos minerais de zeólita. As mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande, entretanto, zeólitas com essa característica, tal como faujasita, não ocorrem na natureza em quantidades que justifiquem uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso de zeólitas sintéticas.

e) Nutrição animal- A utilização de 5 a 10% de clinoptilolita na dieta alimentar dos animais (galinha, porco, bezerro) mostrou-se eficaz no ganho de peso e controle das doenças intestinais. Trabalhos realizados parecem indicar que a propriedade

adsorvente da zeólita faz com que as moléculas do nutriente sejam retidas no sistema de digestão animal por um período mais prolongado permitindo assim, um uso mais eficiente em alimentação.

f) Para adsorção de corantes visando redução de cor, toxidade e mutagenicidade.

2.4.5 Zeólitas sintéticas

As zeólitas sintéticas são aquelas feitas a partir de vários processos como a partir de soluções aquosas saturadas de composição definida, sob condições de temperaturas que podem variar de 25 °C a 120 °C e pressões pré-determinadas, ou por um processo de fusão alcalina usando temperaturas mais elevadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução num processo hidrotérmico ou as quantidades usadas numa fusão alcalina, assim como as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Izidoro, 2013).

A produção de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que cerca de 1/3 se destina aos processos catalíticos (Virta, 2002). No Brasil são fabricadas cerca de 25mil t/ano para o uso em processos catalíticos (Silva, 1999). As fontes de produção são muitas e variadas, sendo que vem aumentando em função de numerosos testes para sua obtenção. As fontes mais comuns são: cinzas volantes oriundas da queima de carvão mineral; xisto; caulim; vidro vulcânico; cinzas derivadas da queima do bagaço da cana e cinzas derivadas da casa de arroz.

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- Craqueamento;
- Hidrocraqueamento;
- Hidroisomerização;
- Transformação de metanol em gasolina;
- Alquilação;

- Isomerização de aromáticos;
- Polimerização;
- Síntese orgânica;
- Síntese inorgânica.

As zeólitas sintéticas apresentam vantagens em relação às zeólitas naturais como o fato de serem monominerálicas, apresentarem um único tipo de cátion com capacidade de troca catiônica prevista, ter poucas impurezas e apresentarem canais e cavidades com dimensões pré-estabelecidas. Apresentam, no entanto, alguns problemas, pois quando usadas nas unidades petroquímicas em especial, como catalisadores, estas se tornam poluentes (Afonso, 2004). Deste modo, a EPA (Agencia Norte Americana de Proteção ao Meio Ambiente) que antes os havia classificado como resíduos não perigosos, reavaliou uma listagem de produtos no ano de 1996 e dois anos depois publicou uma listagem final revisada em 2002. Nesta, estes produtos são caracterizados como resíduos perigosos devido a três fatores básicos: a) teor geralmente elevado de metais pesados; b) presença de compostos cancerígenos presentes nos inevitáveis depósitos carbonáceos que se alojam na sua superfície com o uso; c) elevada acidez-basicidade destes materiais.

2.4.6 Síntese de zeólitas

A síntese das zeólitas é um processo que envolve um grande número de combinação entre as variáveis. A mistura reacional inicial é um sistema complexo fora do equilíbrio e muitas vezes com várias fases (Sefcik et al,1999).

Atualmente o mecanismo de formação de cristais de zeólita é considerado aquele onde os cristais são produzidos na solução. Desta forma, o surgimento de germes cristalinos e seu posterior crescimento resultam das reações de condensação entre algumas espécies presentes na solução. Estas espécies migram para a solução pela dissolução da fase sólida da mistura reacional que atua como reservatório de reagentes. No processo de síntese das zeólitas, a velocidade de cristalização, o tipo de zeólita formada e suas propriedades particulares dependem de um grande número de parâmetros.

Os parâmetros mais importantes nos processos de zeolitização são: a composição química da cinza, a concentração e tipo do agente de ativação, a relação líquido/sólido, a temperatura, o tempo de reação e a intensidade de agitação (Umanã, 2002). No que se refere ao tipo e composição das cinzas, o conteúdo de Si e Al do material precursor controla o tipo de zeólitas formadas principalmente para soluções de hidróxidos inorgânicos em baixas concentrações (menores que 1N). A razão Si/Al no gel (SAR) reacional coloca uma restrição na composição da estrutura da zeólita a ser produzida. O aumento da SAR melhora a resistência a ácidos e a estabilidade térmica, propriedades fundamentais para a aplicação catalítica. A diminuição da SAR (Si/Al) faz aumentar o teor de cátions produzindo um adsorvente hidrofílico. A SAR deverá ser alcançada por um ajuste desta razão na mistura de síntese. Variando-se a SAR, pode-se causar não só uma variação na concentração de alumínio na estrutura zeolítica, mas também, pode resultar na obtenção de um produto diferente. O tipo e concentração do meio reacional utilizado tem influência direta no tipo de zeólita gerada. A alcalinidade do sistema de partida é um dos parâmetros mais importantes para o controle de cristalização da zeólita. Ele determina a composição e é em grande parte responsável pelo tipo de fase no produto cristalizado (Lechert, 2000).

O aumento da alcalinidade aumenta a velocidade de nucleação e conseqüentemente a velocidade de cristalização, pois aumenta a concentração de silicatos reativos e espécies de aluminossilicatos na fase líquida do sistema de cristalização. Conforme citado em literatura os hidróxidos de sódio e potássio tem bom resultados como agentes mineralizantes (Ferret, 2004) na síntese de zeólitas, sendo que os íons Na^+ apresentam elevada mobilidade dentro do SiO_2 (Saul, 2004). Outros meios alcalinos como o KOH, podem ser usados na síntese de zeólitas como citado em literatura por Ferret. (2004).

O pH, por sua vez, influencia a supersaturação cinética, a morfologia, o tamanho e a cristalinidade do material, com os ânions OH^- preenchendo um papel fundamental como agente mineralizador. Um aumento na concentração das hidroxilas geralmente irá acelerar o crescimento do cristal e diminuir o período de indução na formação de um núcleo viável (Byrappa, 2001).

É importante, portanto, considerar a relação da solubilidade do óxido de silício e do óxido de alumínio em função do pH. Esta pode ser verificada no gráfico mostrado na Figura 11 em estudo realizado por Mason (1966). Pode-se observar que a sílica é altamente solúvel em meio básico. O óxido de alumínio é solúvel nos extremos tanto em meio ácido quanto em meio básico, apresentando baixa solubilidade em meio neutro.

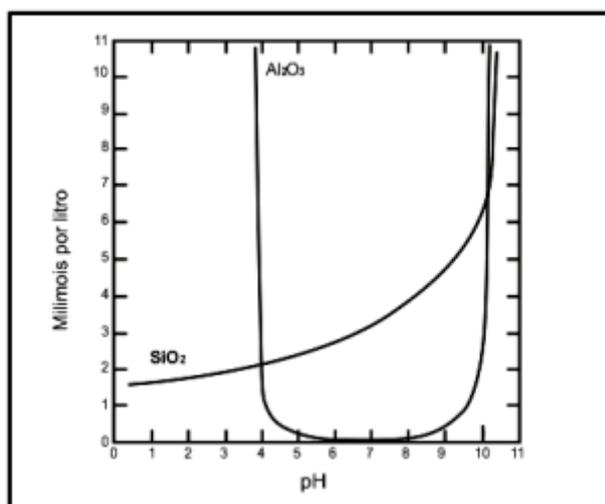


Figura 11 - Solubilidade da sílica e da alumina em função do pH. (Mason,1966)

Na síntese das zeólitas o pH que apresentou melhores resultados está entre 8 e 12 sendo que ,geralmente, diferentes zeólitas cristalizam dentro de estreitas faixas de pH (Severo, 2013; Ferret, 2004). Focando as cinéticas das reações observa-se que uma menor concentração de reagentes ocasiona menor taxa de crescimento cristalino.

Outro fator que deve ser levado em consideração é a água, pois esta também promove a ruptura das ligações Si-O-Si aumentando a reatividade do sistema e a mobilidade das espécies e a dissolução de componentes sólidos e diminuição de viscosidade. A água também pode reagir com os cátions em solução, tornando-se ela própria, parte do direcionador. Alta quantidade de água na mistura reacional pode formar fases mais instáveis assim como a baixa, fases mais estáveis (Gianetto, 2000)

Uma atenção especial deve ser dada à temperatura e ao tempo de reação, pois estes fatores têm consequência direta na formação ou não da zeólita. Na grande maioria dos casos estes fatores estão diretamente relacionados. Dependendo da zeólita que se deseja sintetizar e das condições operacionais aplicadas, o tempo de cristalização pode variar de algumas horas (zeólita alfa) até várias semanas (zeólita beta).

A temperatura de cristalização tem uma larga faixa de variação dependendo do processo utilizado. O tempo também é importante em sistemas onde uma fase é metaestável em relação à outra. De acordo com a regra de Ostwald, muitas substâncias podem existir sob várias formas polimórficas, mas tendem a cristalizar-se para outras estruturas mais estáveis (de menor energia) por transformações sucessivas (Breck,1983)

A cristalização de silicatos oriundos de géis reativos pode ser discutida em termos das relações de energia livre. Como é mostrado na Figura 12, a mistura reacional inicial tem componentes que primeiro formam a fase a, que pode se converter a fase b ou c com o tempo. Na região em que a temperatura é tal que a ou b podem se formar, a nucleação e taxa de crescimento podem ser importantes. A fase meta estável “a” se forma preferencialmente e pode se transformar nas fases “b” e “c” mais estáveis.

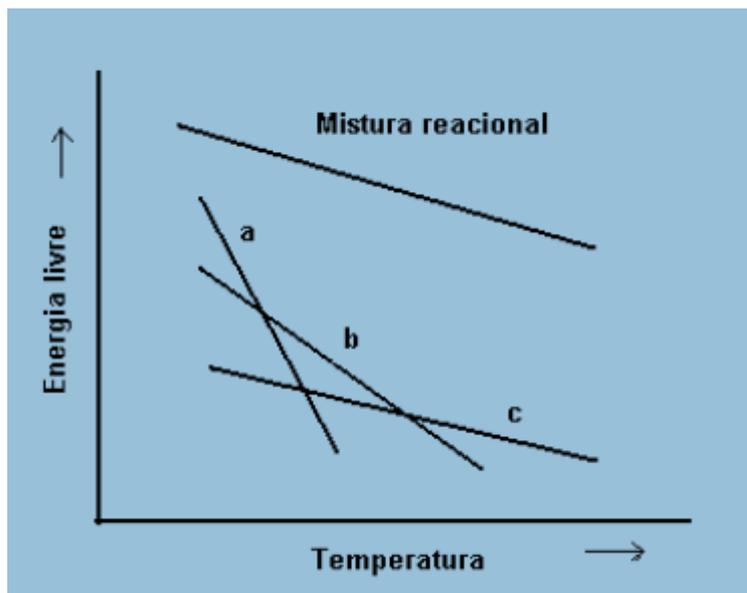


Figura 12 - Relações de energia livre esquemática entre várias fases zeolíticas (Fernandes,2006).

Um aumento na temperatura leva a cristalização de fases mais densas porque a fração de água na fase líquida, que estabiliza o produto preenchendo os poros, irá sair. Por esta razão, a existência de um limite máximo na formação de zeólitas pode ser previsto.

O efeito da composição total da mistura reacional na zeólita final está usualmente presente na forma de diagrama de cristalização. Tem sido especulado que as regiões nestes diagramas correspondem à composição necessária para a nucleação de uma fase particular. Se de fato apenas uma zeólita pode nuclear a uma dada composição, então a dinâmica de da cristalização competitiva poderia ser totalmente determinada pelo processo de nucleação. Durante o crescimento da zeólita a composição da mistura reacional pode mudar e eventualmente pode entrar na região de nucleação de outra zeólita. Então um segundo produto pode aparecer e crescer causando a dissolução do primeiro (Sefcik,1999) É provável que muitas zeólitas sintéticas, que não tem sua versão natural, são fases fora do equilíbrio, e que não existem quando as condições de equilíbrio são alcançadas.

Outro fator importante é a agitação da mistura reacional, responsável pela homogeneização embora nem sempre seja recomendada, pois interfere no tipo de zeólita formada. As zeólitas X e Y, por exemplo, são formadas em géis estáticos e a

zeólita A em géis formados sob agitação (Mignoni,2007). O uso de promotores-direcionais (cristais de zeólitas) deve ser feito quando se deseja direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita. A Presença de cátions inorgânicos é outro fator que deve ser levada em consideração nos processos pois estes agem como compensadores no equilíbrio das cargas eletrônicas e como fator dominante, determinando qual estrutura será obtida. Podem também, influenciar o caminho do processo de cristalização e alterar a morfologia da zeólita cristalizada de modo a favorecer a nucleação de um novo cristal ou aumentar a seletividade do crescimento cristalino em uma determinada direção (Duxson et al,2005). Há ainda, a influência de outros constituintes sobre a zeolitização. No caso de cinzas volantes o teor de CaO: tem como limite máximo 4,5%. Acima disto, o CaO é inibidor da formação de zeólita (Izidoro,2013)

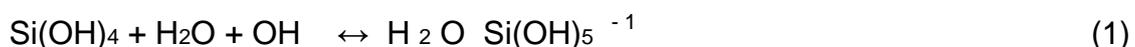
2.4.6.1 Tipos de tratamentos

Existem basicamente três métodos para converter cinzas de carvão em zeólitas. O primeiro método consiste no tratamento hidrotérmico em uma única etapa (ou tratamento hidrotérmico clássico), no qual obtém-se somente cerca de 50% de conversão de cinza em zeólita, resultando em um produto que contém basicamente zeólita e fases não reativas das cinzas (Izidoro,2013) Segundo Murayama et al. (2002), o mecanismo de reação hidrotérmica envolve etapas de dissolução, condensação ou gelatinização e cristalização, onde: a) a dissolução da cinza ocorre entre 20°C – 120°C. Neste estágio, a sílica amorfa, quartzo e mulita, que são as fases de Al e Si presentes na cinza são dissolvidas. A velocidade é bastante dependente da concentração de OH⁻, que é o responsável por dissolver os reagentes e mantê-los em solução, propiciando sua saturação para que ocorra a formação de zeólitas (Jansen, 1991); b) a condensação ou gelatinização é a fase onde ocorre a reação entre os íons aluminato e silicato com a formação de gel aluminossilicato (hidrogel); c) cristalização: o hidrogel se transforma em um cristal de zeólita nesta etapa, a velocidade de reação é dependente da quantidade de Na⁺ presente. A cristalização é um fenômeno bastante complexo que envolve polimerização–despolimerização, solução-precipitação, nucleação-cristalização e outros fenômenos encontrados numa dispersão coloidal aquosa (Wilson, 2001).

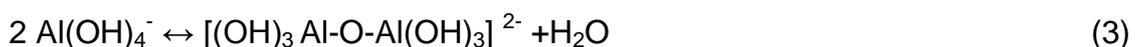
Neste processo, com a dissolução das cinzas volantes, há um aumento na concentração de Si e Al em solução fazendo com que a taxa de dissolução decresça gradualmente. A cristalização inicia quando a solução fica supersaturada em Si e Al.

Embora na síntese das zeólitas as variáveis termodinâmicas a serem controladas sejam, temperatura, pressão e composição dos reagentes, nas reações hidrotérmicas devido as fases reagentes serem heterogêneas, a nucleação parece ser controlada cineticamente e só o controle das variáveis acima relacionadas não determina os produtos a serem obtidos (Tome et al.1995)

Segundo Murayama et al. (2002), durante o processo de ativação hidrotérmica clássica, complexos monoméricos de sílica e alumina são formados e a reação se processa por meio de íons complexos carregados negativamente segundo a equação (1) e (2)



Os complexos Al(OH)_4^- são sujeitos à etapas de desidratação segundo a equação (3)



A zeolitização a partir da cinza de carvão representa, portanto, um equilíbrio de reação entre a solução alcalina e a fase sólida. Pela elevação da temperatura, a solubilidade dos íons de sílica e alumina aumentam, e reações de condensação pelas neoformações de núcleos de cristais são iniciadas. O crescimento de cristais leva a uma completa dissolução de material original amorfo pela formação de diferentes fases de zeólita.

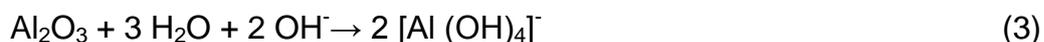
O tratamento hidrotérmico clássico descrito anteriormente requer grandes tempos de reação, além de obter um produto final impuro com misturas de diferentes zeólitas e grandes quantidades de cinzas (Izidoro,2013).

O segundo método consiste na fusão prévia da mistura cinza-álcali, seguida do tratamento hidrotérmico. A primeira etapa de fusão tem o objetivo de converter as fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis, sendo o NaOH presente na mistura, o ativador desta reação (Mondragon et al, 1990). Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água e segue a dinâmica de um tratamento hidrotérmico.

Para que o estudo das reações químicas possa ser eficaz, uma atenção especial deve ser dada à solubilidade do reagente no meio reacional como já citado neste trabalho ;sendo que a solubilidade da sílica e do óxido de alumínio em meio alcalino pode ser estudadas sob diferentes, porém complementares enfoques químicos.

Segundo Glukhovsky (1980), a ativação alcalina das cinzas volantes ocorre através de um processo exotérmico de dissolução, durante o qual há o colapso das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al. Quando o pH aumenta há quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al de modo que estes grupos são transformados em uma fase coloidal. Os produtos gerados devido à destruição das ligações começam a acumular por um período e, finalmente ocorre a condensação produzindo uma estrutura pouco organizada com alta resistência mecânica. O processo ocorre em três fases: 1) coloidal; 2) acumulação dos produtos da quebra das ligações que simultaneamente interagem entre eles para formar uma estrutura coagulada e 3) geração de uma nova estrutura condensada, que com o tempo e a temperatura pode desenvolver cristalização.

Rahier (2007) em uma análise do processo inicial da reação de ativação alcalina sugere que este é governado pela dissolução de partículas sólidas de aluminossilicatos em solução alcalina. Levando em consideração apenas um balanço de carga e massa foi demonstrado que a dissolução e hidrólise de aluminossilicatos, após condições alcalinas, podem ser esquematizadas segundo as reações apresentadas:





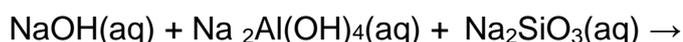
Estas reações sugerem que moléculas de água e íons hidroxila são consumidas em dissolução contínua. De acordo com as reações 3, 4 e 5 a concentração de OH^- tem importante influência sobre a taxa de dissolução da sílica e da alumina. No entanto, a temperatura e a reatividade da matéria prima em si, são também, fatores determinantes (Sagoe et al, 2007)

Complementando o estudo das reações que ocorrem durante o processo Ojha et al. (2004) dividem-nas em duas etapas distintas; a etapa em que ocorre a fusão dos reagentes e a etapa em que os produtos recebem o tratamento hidrotérmico:

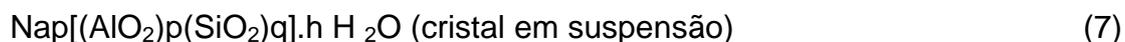
Fusão



Temperatura ambiente



50-350°C



Como alternativa para melhorar a reatividade das cinzas em alguns procedimentos, inicialmente pode ser feito o seu tratamento com ácido clorídrico com a finalidade de reduzir a concentração de ferro e alcalinos, os quais são concentrados principalmente na superfície das partículas. Com o abaixamento do pH, deverá haver maior concentração de silício e alumínio, disponíveis no meio reacional (Mondregon et al, 1990)

O método de duas etapas resulta em uma elevada conversão de cinzas de carvão em zeólitas quando comparado ao método convencional de uma etapa, e

pode ser direcionado para a síntese de um único tipo de zeólita mediante a variação dos parâmetros de ativação na etapa do tratamento hidrotérmico (Izidor, 2013; Elliot, 2006; Wilson, 2004).

O terceiro método consiste na síntese de zeólita também em duas etapas. Na primeira etapa o silício das cinzas de carvão é extraído por meio de agitação com solução alcalina e reage hidrotérmicamente com alumínio de fonte externa na segunda etapa. Esse método também produz material zeolítico de alta pureza (Elliot, 2006), porém não são apontadas aplicações para o resíduo sólido gerado quando essa metodologia é utilizada. Dependendo das condições experimentais e da composição química das cinzas utilizadas, obtêm-se diferentes tipos de zeólitas por qualquer que seja o método de síntese aplicado. As pesquisas mais recentes têm focado os processos que geram zeólitas puras ao invés de uma mistura de materiais.

Geralmente, as novas melhorias estão relacionadas à introdução da etapa de fusão antes do tratamento hidrotérmico e/ou à extração de soluções alcalinas das cinzas, processos esses citados anteriormente. Mas, em todos os tipos de tratamento, existem outros fatores não termodinâmicos influenciando o processo como: tratamento dos reagentes antes da reação, natureza física e química dos reagentes, mineralizadores, aditivos e modeladores (templates) que são cátions que vão servir de suporte na ordenação na cristalização da zeólita (Thompson, 2001)

De um modo geral, pode-se dizer que conhecendo os fatores que influenciam o produto final, as propriedades das zeólitas podem ser modeladas para um propósito específico. A composição do gel de síntese combinada com as condições de cristalização influencia na fase e nas características da zeólita cristalizada. Existe uma grande variedade de fontes que podem ser usadas como reagentes na síntese hidrotérmica das zeólitas. Convém observar que quando são usadas fontes naturais ou resíduos, para a síntese das zeólitas, além do Si e Al vários elementos participam das reações, sendo que alguns permanecem insolúveis durante a cristalização, podendo ocasionar a formação de espécies indesejáveis durante a síntese.

Caovilla et al (2009) estudaram o efeito de diferentes fontes de silício no tamanho do cristal e concluíram que o raio crítico para o crescimento do núcleo é dependente da fonte de silício usada.

Na Tabela 8 são mostradas algumas das fontes de silício, alumínio e cátions utilizados como matéria prima na síntese de zeólitas.

Tabela 8 - Fontes de silício, Alumínio e cátions usados como matéria prima para a síntese de zeólitas (Petkowicz,2009)

Fontes de silício	Silicatos e silicatos hidratados Vidros solúveis Géis de sílica Vidros sintéticos e de sílica Minerais, argilominerais, feldspatos e outras zeólitas Basalto e misturas de minerais Sedimentos Combinações de dois ou mais dos itens Acima
Fontes de alumínio	Aluminatos de metais alcalinos Óxidos de alumínio Sais de alumínio Vidros Minerais, argilominerais, feldspatóides, e outras zeólitas.
Fontes de cátions	Hidróxidos de metais alcalinos e de alcalinos terrosos Óxidos de metais alcalinos terrosos Sais (F^- , Cl^- , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2}) Bases orgânicas e NH_4OH

Vários pesquisadores vêm estudando alternativas como matérias-primas para a síntese de zeólitas, visando além de um menor custo, soluções para problemas ambientais criados pela constante geração de resíduos por alguns segmentos da indústria, mineração e outras atividades. Na Tabela 9 é apresentada uma lista de fontes alternativas juntamente com o tipo de zeólita sintetizada.

Tabela 9 - Matérias primas alternativas e respectivas zeólitas sintetizadas

Matéria prima	Tipo de zeólita	Referência
LUDOX® AS-40	A	Alfaro, et al., 2007.
Casca de arroz	A e Y BEA X ZSM-5 ZSM-48	Hamdan, et al., 1997 Prasetyoko, et al., 2006 Dalal, A.K. et al., 1985 Kordatos et al., 2008 Mohamed et al., 2008 Katsuki et al., 2005 Wang et al., 1998
Caulim	A SOD, CAN, JBW MOR	Moraes et al., 2003 Alkan et al., 2005 Rios et al., 2009 Youssef et al., 2008 Lin et al., 2004 Mignoni et al., 2008
Cinza de Carvão	NaP1 A e Y ANA	Fungaro et al., 2002 Fungaro et al., 2002 Hui et al., 2006; Chang et al., 2000; Tanaka et al., 2004.

Na Tabela 10 podem-se ver diferentes tipos de zeólitas obtidas a partir de cinzas volantes de carvão com diferentes relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabela 10 - Zeólitas formadas a partir de diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Izidoro,2013)

Tipo de zeólita	Relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pesquisador
Na-X e CAN	2,06	Rios et al.,2009
NaX e Na-A	3,72	Shigemoto et al.,1993
Na-X,Na-A e Na-P	3,83	Chang e Shin,1998
Na-X ,Na-X e Na-A	3,41	Rayalu et al.;2000
Na-X	3,12	Ojha et al.,2004
Na-X(mistura)	3,21	El-Naggar et al.,2008
Na-A	2,53	Wang et al.,2008
Na-P1,Na-X e Na-A	3,22	YaPing et al,2008
Na-A e Na-X	4,18	Tanaka et al.,2009
Na-X e Na-A	3,83	Chang e Shin,2000

2.4.7 Extração da sílica amorfa

Entre os métodos de obtenção de sílica é conhecido o trabalho de Silva(2009) que avaliou a obtenção de sílica contida na casca de arroz. Para isso o processo foi dividido em três etapas: calcinação da casca de arroz, lixiviação com NaOH a baixa temperatura (90°C) e lixiviação ácida, a temperatura ambiente. É conhecido que o aumento de pH acima de 10 aumenta a solubilidade da sílica amorfa, que aparentemente fica em solução. O posterior abaixamento do pH diminui a solubilidade da sílica amorfa, precipitando-a como um sólido facilmente separável de acordo com Kalapathy et al (2000).

A extração da sílica pode ser abordada de duas maneiras: enquanto a produção da sílica gel é um processo de gelificação do material em meio ácido,na sílica precipitada, o processo de precipitação é conduzido em meio alcalino,obtido com excesso de silicato de sódio. Isto faz com que os materiais apresentem diferenças significativas em sua propriedades físico-químicas.

Convém salientar que os métodos de obtenção da sílica podem afetar a sua estrutura morfológica, que podem influenciar a sua reatividade (Hamdan et al ,1997).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a síntese das zeólitas e da sílica amorfa foram usadas cinzas volantes de carvão retiradas dos precipitadores eletrostáticos de Usina Presidente Médici-UTPM. Com a finalidade de efetuar os tratamentos hidrotermal e de fusão alcalina foi utilizado hidróxido de sódio 99,5% (NaOH) P.a da Merck em diferentes proporções relativo à quantidade de cinza. A solução de HCl a 25% foi preparada a partir de um ácido clorídrico P.a 12 Molar. Os ensaios de fusão foram realizados em mufla da marca Jung, modelo 2312 que permite trabalhar a temperaturas acima de 1000°C. Os cadinhos de porcelana, previamente limpos foram utilizados para a fusão alcalina Para o preparo dos ensaios hidrotermais, das soluções e também como água de lavagem, foi utilizada água deionizada. A secagem foi efetuada em estufa, usando geralmente copos de Bequer. Nos processos de filtração foram utilizados filtros de 0,45µm e as medidas de pH foram realizadas utilizando potenciômetros com eletrodos combinados de pH.

Para a caracterização física e química foram utilizados os seguintes equipamentos: conjunto de peneiras, vibrador de peneiras BERTEL, granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1064,o Equipamento Elemental Vario Macro desenvolvido pela ELEMENTAR Analysen systeme, Fluorescência de Raios X da Shimadzu modelo EDX 720, difração de Raios-X (DRX). A morfologia das fases estruturais deste trabalho foi feita por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Philips modelo XL 30. As medidas das áreas superficiais foram obtidas através do método BET para nitrogênio usando equipamento do laboratório de siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2 MÉTODOS

O primeiro procedimento ao receber a matéria prima foi o quarteamento. O material foi vertido sobre mesa limpa e com a ajuda de uma régua, se procedeu à obtenção de uma quantidade representativa da amostra de 250 g para iniciar os

ensaios. Imediatamente foi iniciado o processo de peneiramento para obter uma amostra com tamanho de partícula da ordem de microns após ter passado pelas peneiras de 60, 150 e 200 Mesh. Neste procedimento se contou com a ajuda de um agitador vibratório BERTEL. A distribuição granulométrica foi conseguida com um granulômetro a laser da marca Cilas, modelo 1064, disponível no laboratório de Processamento Mineral da UFRGS (LAPROM), que determina a distribuição granulométrica de amostras com partículas inferiores a 500 micra em 50 frações distintas. Para medida do teor de umidade e voláteis serão utilizados métodos sugeridos pela norma ASRM C 311-96 a.

A amostra de cinza peneirada e quarteada foi caracterizada inicialmente para determinar as concentrações de C, H₂, N₂ e S através do equipamento ELEMENTAR VARIO MACRO que determina as concentrações através das medidas de condutividade térmica usando com padrão a sulfadiazina segundo a norma ASTM 5375-02. Para esta análise, assim como para as outras determinações químicas, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 105 °C durante uma hora.

A composição química das cinzas, das zeólitas e da sílica amorfa foi determinada por fluorescência de Raios X (FRX) utilizando-se um equipamento da Shimadzu modelo EDX 720 com fonte de radiação de Ródio. A análise é feita com as amostras previamente secas e peneiradas abaixo de 200 Mesh. Estas são colocadas em suporte de polietileno, cobertas com filme de polipropileno. Os elementos são analisados pelo software sendo analisados pela intensidade das linhas (níveis) K α e os resultados dados na forma de óxidos. As análises foram semiquantitativas e multielementares. Convém observar que este método de análise não é muito sensível para elementos leves.

A caracterização química das espécies presentes tanto na matéria prima quanto nos produtos obtidos foi feita por difração de Raios-X (DRX), cuja fonte de radiação é a do CuK α e a avaliação espectral foi realizada utilizando-se as fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffractions Standers) e com auxílio do programa de computador Jade Plus 5 MDI 2000. Na técnica de difratometria pelo método do pó, utilizada neste trabalho, um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a

intensidade de difração é medida quando um detector é movido em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados do sistema ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS) da International Union of Crystallography (Atkins & Jones, 2001; Scapin, 2003). Sendo assim, a difratometria de raios X pelo método do pó fornece uma impressão digital da amostra. Também pode ser utilizada para identificar o tamanho e o tipo da cela unitária medindo-se o espaçamento das linhas no padrão da difração (Atkins e Jones, 2001).

A morfologia das fases estruturais deste trabalho foi feita por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Philips modelo XL 30 acoplado a um sistema EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) para análises elementares qualitativas, utilizando o software EDAX.

Por outro lado, foram obtidas medidas das áreas superficiais através do método BET para nitrogênio. Para que a técnica de BET forneça bons resultados, as impurezas da superfície da amostra devem ser removidas por meio do processo de degaseificação, que consiste no aquecimento da amostra sob pressão reduzida ou sob uma baixa vazão de gás inerte. O processo de degaseificação pode ser acoplado ao equipamento medidor de área específica ou ocorrer em um degaseificador propriamente dito (Quantachrome Instruments, 2010).

No equipamento para as medidas de adsorção/dessorção, um frasco contendo a amostra é inserido em uma câmara que contém nitrogênio líquido. Em seguida, são determinadas as condições de medida. Uma temperatura fixa é determinada mediante um banho de circulação externo, e em seguida, o gás é introduzido na amostra em pequenas quantidades. As moléculas de gás se aderem aos poucos à superfície do sólido adsorvente, formando uma monocamada que a recobre. À medida que as pressões parciais do gás (adsorbato) se aproximam do ponto de saturação, os poros são completamente preenchidos pelo gás e então são traçadas as isotermas de adsorção do gás adsorvido. O gás é removido da superfície da amostra aos poucos, gerando as isotermas de dessorção (Quantachrome Instruments, 2010). Um software próprio da instrumentação calcula,

por meio da teoria de BET, a quantidade de moléculas adsorvidas e dessorvidas da superfície do adsorbato e utiliza esse dado para calcular a área da superfície do adsorvente. Os dados são avaliados para P/P° entre 0,01 e 1,0, mas os resultados para a avaliação da área superficial se situam entre 0,05 e 0,3, sendo estes valores obtidos em m^2/g . (Quantachrome Instruments, 2010).

Neste trabalho, as cinzas volantes foram tratadas com metodologias distintas para obtenção de produtos diferentes. A obtenção de zeólitas utilizando o método em duas etapas consistindo em fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico e a extração da sílica amorfa por fusão alcalina com posterior lixiviação ácida para sílica.

3.2.1 Síntese de Zeólitas

As cinzas volantes foram utilizadas na síntese de acordo com metodologia adaptada da literatura (Ferret, 2004 ;Izidoro, 2013).

No processo específico de síntese alcalina, a metodologia seguida foi compor uma mistura em massa de hidróxido de sódio e cinzas na proporção de 1:1 e de 2:1 em béqueres. Após a homogeneização das misturas as porções foram vertidas em cadinhos de porcelana para serem aquecidos às temperaturas de 350°C, 600°C e 800°C durante 3, 5 e 8 horas. Ao final dos tempos pré-determinados e à temperatura ambiente, as amostras foram moídas em gral de porcelana para então ser adicionada água destilada, sob agitação suficiente para melhorar a mistura formada, elevando o pH para 12. A amostra então foi deixada em repouso por sete dias, sendo então filtrada e secada. O produto resultante sofreu então lavagens sucessivas até atingir um valor de pH 7. Após as lavagens, todas as amostras foram filtradas em membranas Millipore de 0,25 μm . Uma secagem final foi realizada a uma temperatura de 105 °C para eliminar a umidade residual durante duas horas. O produto foi novamente moído em gral de porcelana e mantido em dessecador até o envio para as análises químicas.

Para melhor visualização das variáveis experimentais utilizadas neste trabalho se apresenta na tabela 11 um resumo das mesmas. O número à frente da letra indica a proporção cinza/NaOH que foi utilizada, a letra A representa a

temperatura de 350 °C, a letra B representa a temperatura de 500 °C e a letra C representa a temperatura de 800 °C. Os números após as letras indicam os tempos de aquecimento na mufla isto é: 3h, 5h e 8h.

Tabela 11 - Cinzas volantes e NaOH. Variáveis: tempo, temperatura e proporção.

Nome	Nome	Temperatura	Tempo (h)	NaOH/cinza	NaOH/cinza
1 A 3	2 A 3	350 C°	3h	2:1	1:1
1 A 5	2 A 5	350 C°	5h	2:1	1:1
1 A 8	2 A 8	350 C°	8h	2:1	1:1
1 B 3	2 A 3	600 C°	3h	2:1	1:1
1 B 5	2 A 5	600 C°	5h	2:1	1:1
1 B 8	2 A 8	600 C°	8h	2:1	1:1
1 C 3	2 C 3	800 C°	3h	2:1	1:1
1 C 5	2 C 5	800 C°	5h	2:1	1:1
1 C 8	2 C 8	800 C°	8h	2:1	1:1

3.2.2 Extração da sílica amorfa

Para a extração da sílica amorfa, foi separada uma porção de 2 g da massa obtida por fusão alcalina a 800 °C por 5 horas (amostra 1C5) para adicionar 50 ml de HCl a 25% em um béquer que se manteve sob agitação durante 30 minutos. A mistura permaneceu em repouso por 24 horas apresentando um valor de pH 2,0.

O produto resultante foi separado em parte sólida e líquida. O sólido foi retirado e filtrado em membrana Millipore de 0,25 µm. Durante a filtração, este produto foi lavado com água destilada até a solução atingir um valor de pH 7,0 sendo posteriormente seco a 105 °C para eliminação da água residual e então encaminhado para análise química. A parte líquida foi separada e deixada em repouso por 48 horas até a formação do gel. Após este período, e na forma de gel, foi secada a 105 °C por 3 horas. O produto seco foi então filtrado em membrana Millipore de 0,25µm, sendo lavado durante a filtração, com água destilada até atingir um valor de pH 7,0. Depois deste procedimento o produto obtido foi seco a temperatura de 105 °C por 1 hora e encaminhado para análise química.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES

É muito importante saber o teor de umidade e de perda por calcinação, pois um elevado teor de ambos tem uma influência negativa no processo de conversão em zeólita, pois implicará em maior presença de fases não reativas durante o processo de síntese.

A Tabela 12 mostra a umidade e perda por calcinação para as cinzas volante da planta de incineração B (UB) de Candiota. A amostra apresentou um baixo teor de umidade é devido ao fato das amostras serem coletadas diretamente dos precipitadores eletrostáticos a temperatura elevada.

Tabela 12 - Medidas de umidade e perda por calcinação.

Amostra UTPM	Umidade (%)	Perda por calcinação(%)
Unidade B	0,14	0,27

Como a porcentagem por calcinação pode ser um indicador da eficiência de combustão de uma central termoelétrica, pode-se supor que a Unidade B da UTPM é bastante eficiente.

Os baixos valores de umidade e perda por calcinação indicam que a presença dos mesmos não afetará o processo de síntese de zeólitas.

Nos resultados da análise elementar de CHNS mostrado na Tabela 13, não se observam valores fora do padrão ao se comparar com valores já medidos (Ferret,2004). No que se refere ao enxofre, as cinzas apresentaram concentrações menores que as encontradas no carvão. Estes baixos teores são esperados devido a altas temperaturas utilizadas no processo de combustão, responsáveis pela volatilização do elemento. As análises de Hidrogênio e Nitrogênio mostraram

resultados muito baixos, o que também já era esperado devido às características do carvão de Candiota.

Tabela 13 - Concentração mássica de N, C, S, H das cinzas volantes

% N ₂	% C	% S	% H ₂
0,10	0,79	0,80	0,23

Outro parâmetro de grande importância é o tamanho das partículas, pois é sabido que quanto menores forem as partículas, maior é a superfície de contato que estas oferecem em uma reação química e conseqüentemente, maior será a velocidade desta reação.

A Tabela 14 mostra o resultado da análise granulométrica encontrado para as cinzas da unidade B.

Tabela 14 - Distribuição granulométrica para as cinzas volantes da Unidade-B da UTPM.

Frações	Tamanho de partícula
10%	1,87µm
50%	12,25µm
90%	38,1µm
Médio	16,73µm

Por extrapolação dos dados apresentados na tabela 14 o diâmetro médio em particular para as cinzas da Unidade B é 16,73 μm . Este valor é inferior ao indicado na literatura para as cinzas volantes de Candiota, reportado com valor médio de 50 μm nas investigações de Pires et al .(2004)Tal fato pode ser atribuído em parte aos diferentes métodos utilizados para a análise granulométrica de cinzas volantes.

A medida da área superficial das cinzas volantes , utilizando o método BET indicou uma área superficial de 3,84m²/g.

A análise química das cinzas feita por fluorescência de raios X apresentada na tabela 15 em forma de óxidos mostra uma composição variada e formada por elementos químicos tais como: Al, Si, Fe, S, K, Ca, Mn e Ti. Os elementos denominados outros correspondem a: V, Zr, Sr, Zn, Y, Rb. Os óxidos de silício e de alumínio são os componente majoritários correspondendo a aproximadamente 90% em peso do material, levando a uma razão SiO₂/Al₂O₃ de 1,2 e de Si/Al de 1,07 indicando uma tendência a formação de zeólita tipo X (Luz,1995) Outros dois constituintes importantes são os óxidos de ferro e de cálcio, sendo que estes são considerados como interferentes, pois se encontram na superfície das cinzas impedindo a cristalização das zeólitas e diminuindo a reatividade do meio, uma vez que interferem na dissolução do silício e alumínio. A porcentagem de Cálcio não deve ultrapassar 4 % para se obter um resultado significativo na síntese de zeólitas (Rohde et al,2006). Nesse trabalho o teor de cálcio detectado por fluorescência de raios X está dentro dos parâmetros favoráveis à reação proposta.

Tabela 15 - Análise por FRX das cinzas volantes in natura.

Constituintes	% em massa
SiO ₂	52,3
Al ₂ O ₃	42,9
Fe ₂ O ₃	1,84
SO ₃	1,06
K ₂ O	0,85
CaO	0,58
TiO ₂	0,30
Outros	0,17

Observando os pontos de fusão dos compostos existentes nas cinzas volantes (tabela16), pode-se deduzir que nas temperaturas utilizadas neste trabalho, os óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e titânio mantiveram-se em estado sólido durante a fusão do hidróxido de sódio (323 °C) e provavelmente os óxidos de silício e alumínio só reagiram quimicamente após se solubilizarem neste meio então alcalino.

Tabela 16 - Propriedades físicas dos óxidos constituintes.

Óxidos	Ponto de Fusão °C	Ponto de Ebulição °C
SiO ₂	1600	2230
Al ₂ O ₃	2054	3000
Fe ₂ O ₃	1566	2230
S pirítico	1063	
K ₂ O	490	
CaO	2572	2850
TiO ₂	1843	1855

O padrão de difração de raios X para as cinzas, mostrado na Figura 13 apresentou fases amorfas e cristalinas. As fases cristalinas mais importantes foram a mulita e o quartzo. A mulita presente nas cinzas volantes é resultante das reações que ocorrem durante a combustão do carvão. O quartzo está presente no carvão precursor e não funde nas condições apresentadas nas usinas termoelétricas.

A presença de hematita e magnetita nas cinzas é decorrente da oxidação de sulfetos de ferro na forma de pirita presente no carvão (Rohde et al,2006). O difratograma apresentou uma sinuosidade devida à parte amorfa aluminossilicosa das cinzas como mostrou o trabalho de Paprocki (2009) . Estes resultados de XRD estão de acordo com difratogramas de outras cinzas volantes publicados na literatura (Gross et al , 2007)

Cinza Natura

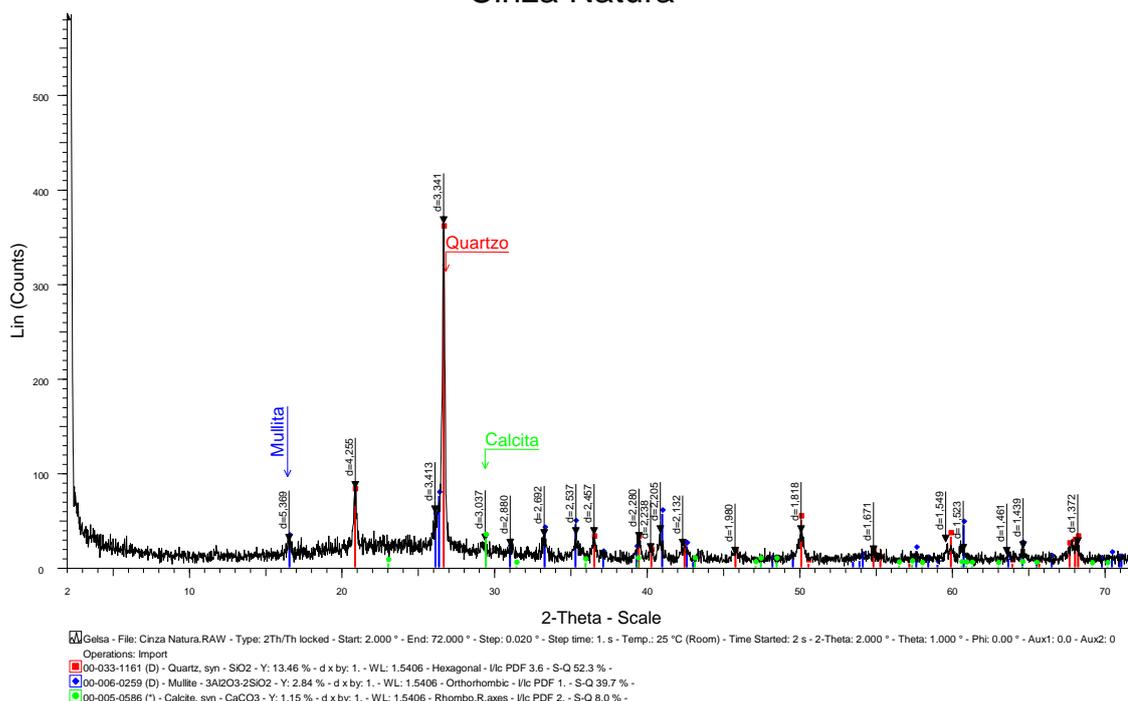


Figura 13 – Análise por difração de raios X das cinzas volantes.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) foi utilizada para representar algumas fases minerais identificadas na difração de raios X. Nas imagens obtidas, a amostra revelou ser constituída principalmente de grãos transparentes que englobam os grãos vítreos, de aspecto esponjoso, esféricos, e grãos opacos que podem estar relacionados a material carbonoso ou metálico.

Os grãos vítreos de aspecto esponjoso apresentam coloração escura e formas irregulares. Alguns apresentam certa opacidade que podem ser atribuídos ao material carbonoso associado. A constatação de que em sua grande maioria, os grãos são esféricos (cenosferas), confirma o fato de que as condições de queima do carvão nas usinas determinam a morfologia das partículas de cinzas volantes. Quando a queima do carvão ocorre na forma pulverizada, as cinzas resultantes contêm predominantemente partículas esféricas (Rohde et al, 2006).

A forma esférica apresentada por esses materiais é resultado das forças de tensão superficial atuantes durante a queima do carvão em elevadas temperaturas nas usinas termelétricas para minimizar a energia livre superficial (Izidoro, 2013)

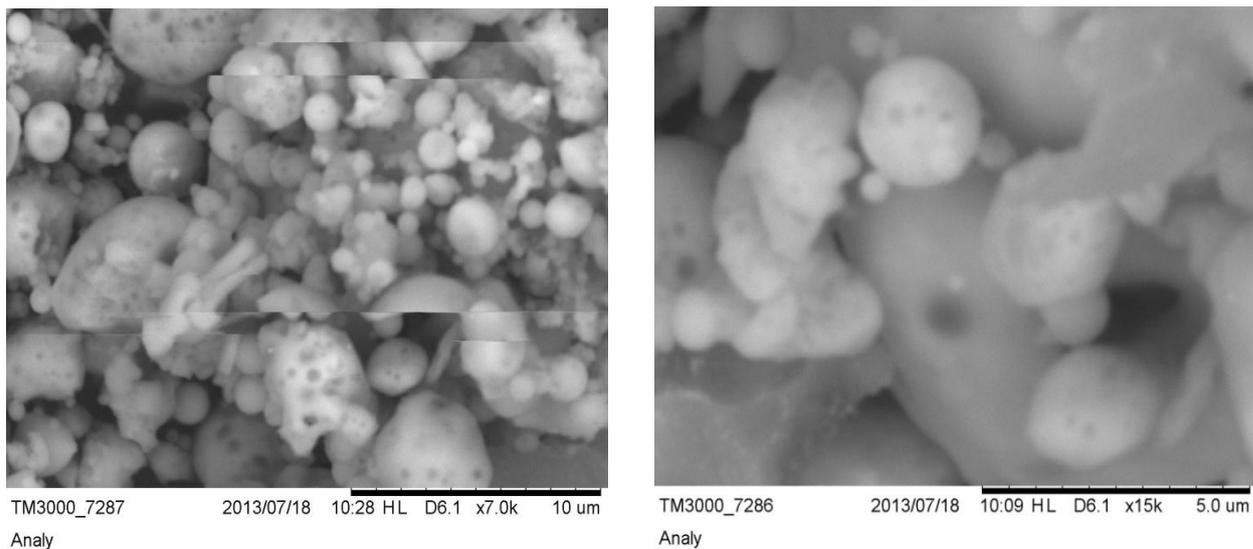


Figura 14 - Imagem obtida por MEV das cinzas volantes. 7000X e 15000X.

As imagens obtidas por MEV em regiões específicas da amostra (Figura 15) indicam uma densidade de silício maior que a de alumínio, confirmando análises feitas por fluorescência de raios X. O oxigênio aparece com densidade relativamente alta nos pontos onde ocorreu a análise.

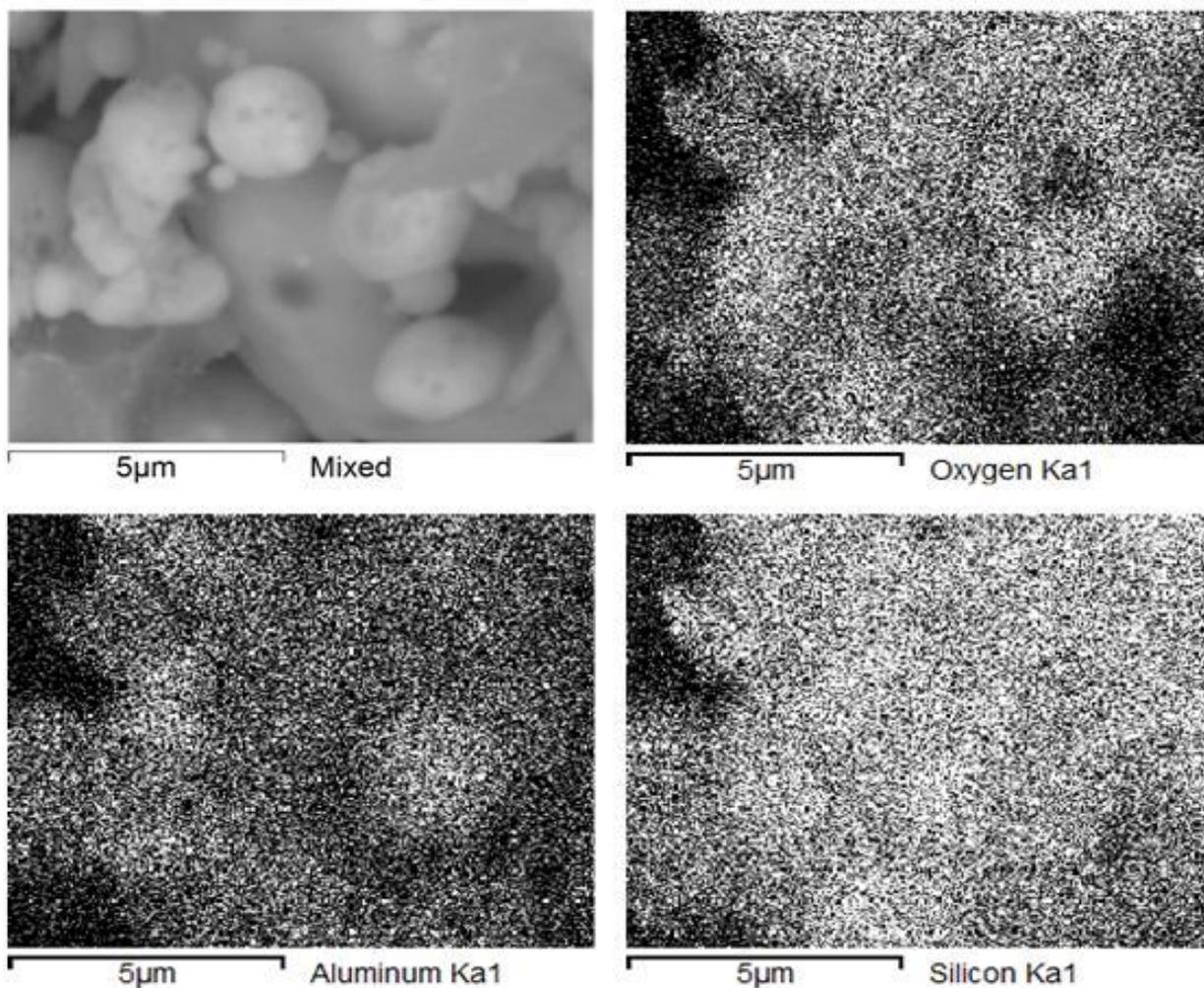


Figura 15 – Imagens feitas por MEV: cinzas volantes.

4.2 ZEÓLITA

As análises feitas por difração de raios X dos produtos obtidos por fusão alcalina a 350°C (Figura 18 e 17) mostrou estruturas com características zeolíticas apenas na amostra 1A5 e 1A8 sendo que ambas apresentaram uma composição química $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})2\text{NaF}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Foi observada a presença de quartzo não reagido, devido provavelmente à saturação do meio líquido reacional com Si e Al advindos da dissociação preferencial do material amorfo como o trabalho de Ferret (2004) mostrou. Pode-se observar a presença de silicato de sódio, resultante da reação em meio alcalino e do cloreto de magnésio dihidratado que provavelmente é oriundo de minerais como piroxênio, também detectados por esta análise. Sendo este um metassilicato contendo estrutura $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$, apresentará tendência em agregar íons Na^{+1} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , $\text{Fe}^{+2,+3}$, Al^{+3} , Ti^{+5} , Mn^{+3} (Morimoto, 1990)

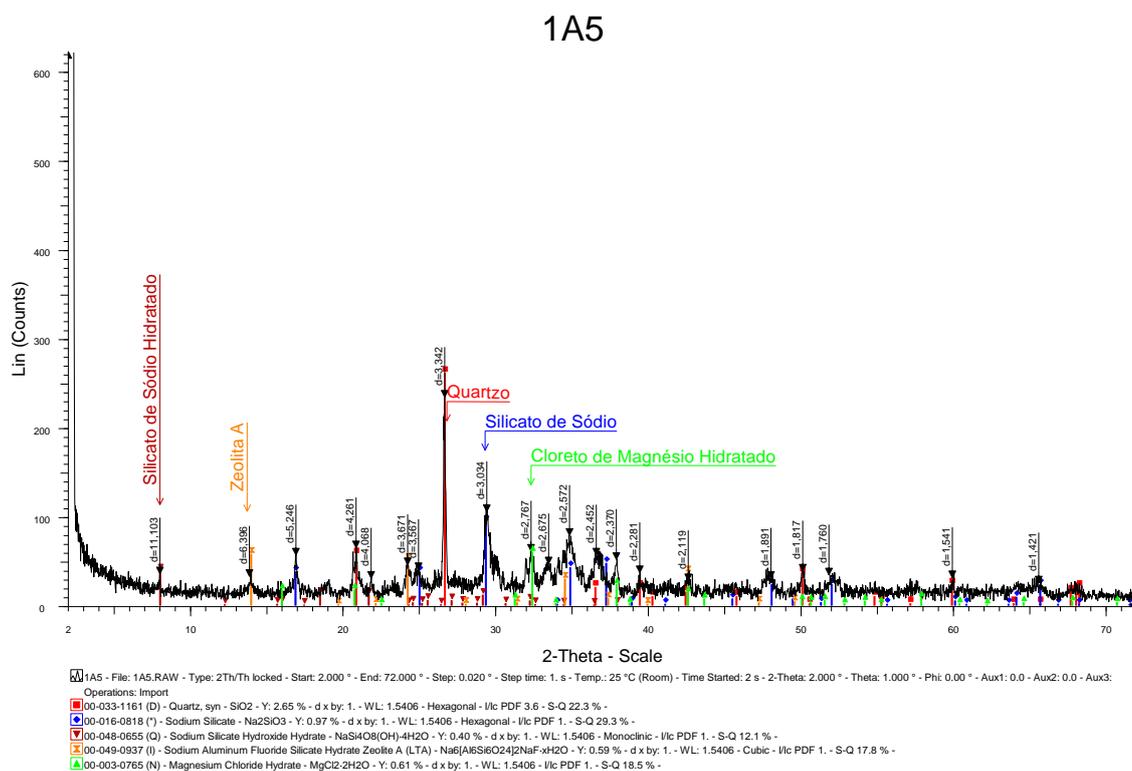


Figura 16 – DRX- Amostra obtidas a 350°C em tempo de aquecimento de 5 horas (1 A 5)

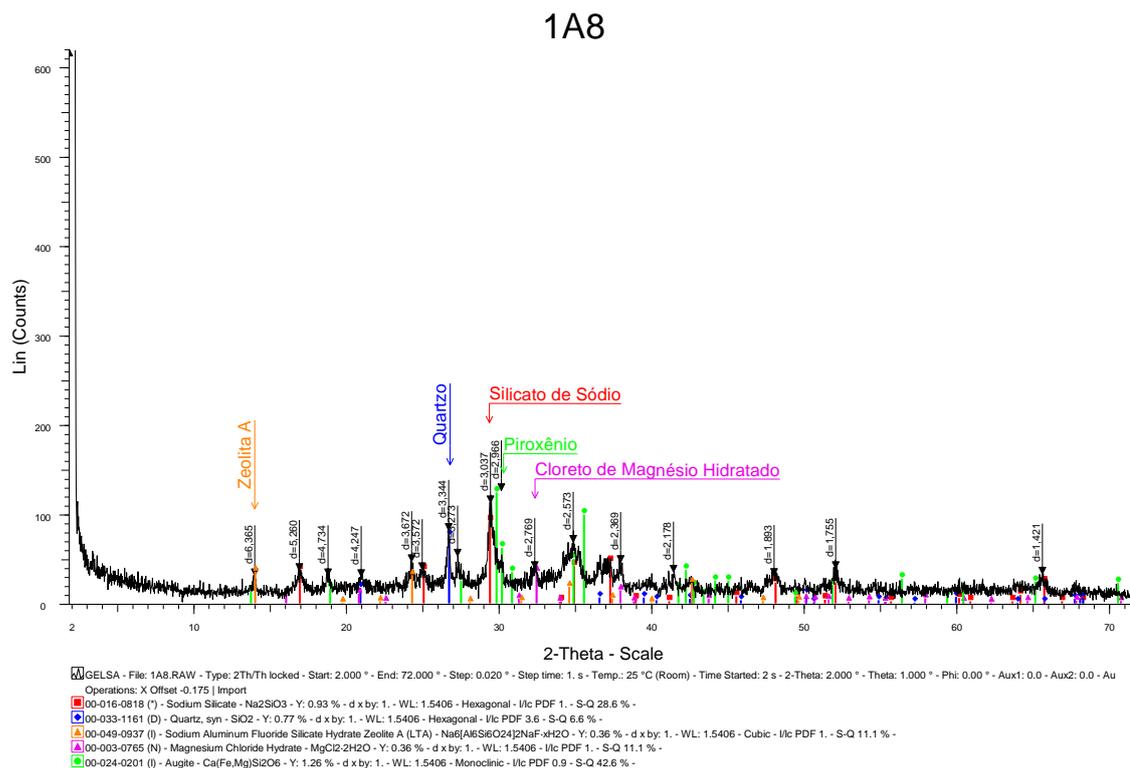


Figura 17- DRX- Amostra obtida a 350°C em tempo de aquecimento de 8 horas (1A8).

Os resultados das análises feitas por difração de raios X dos produtos obtidos a 600 °C, mostram estruturas com características zeolíticas de composição Na₈(AlSiO₄)₆(OH)₂4H₂O nas amostras obtidas nos tempos de 3h, 5h e 8h conforme mostrado na figuras 18, 19 e 20. Observa-se também uma maior uniformidade no tipo de produto obtido. Este é o produto mostrado em suas fórmulas químicas na tabela 17. A presença de quartzo não reagido ainda é detectada a esta temperatura. O silicato de sódio também se encontra presente no produto obtido conforme previsto, assim como o cloreto de magnésio dihidratado. A grande quantidade de silicatos formados, induz a ligações com diversos tipos de cátions, justificando provavelmente, presença de minerais como Wollastonita (CaSiO₃) na análise por difração de raios X

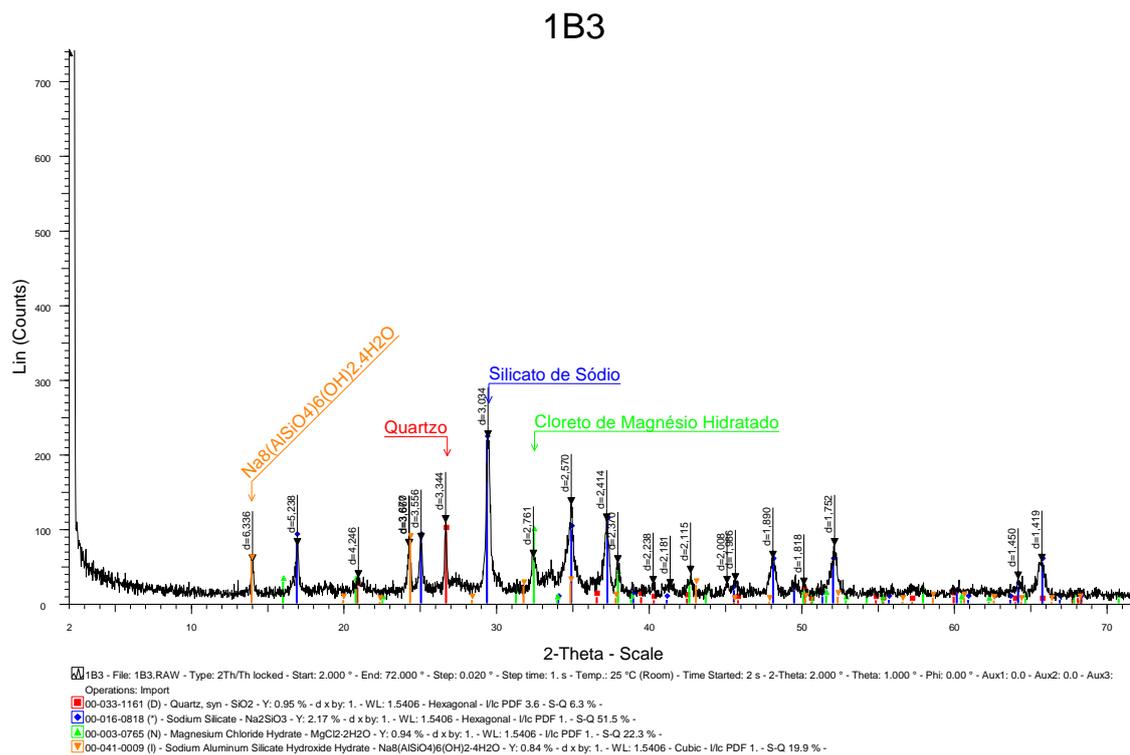


Figura 18 - DRX –Amostra obtida a 600°C em tempo de aquecimento de 3 horas(1B3).

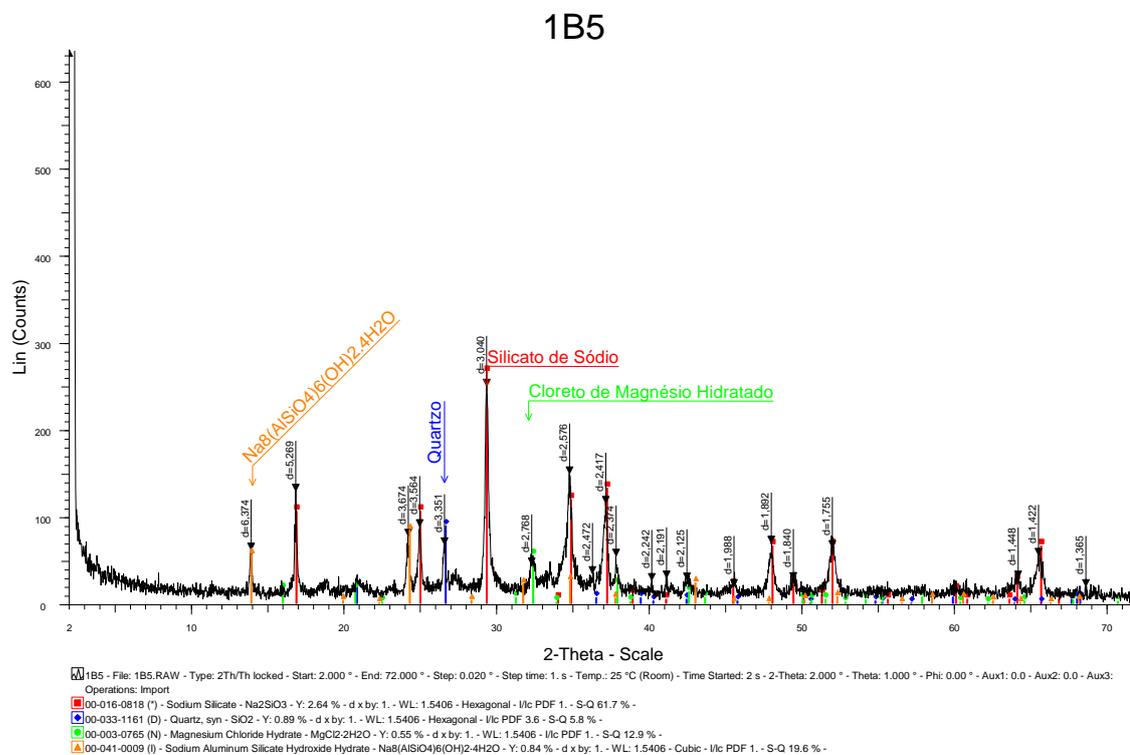


Figura 19- DRX- Amostra obtida a 600°C em tempo de aquecimento de 5 horas(1B5).

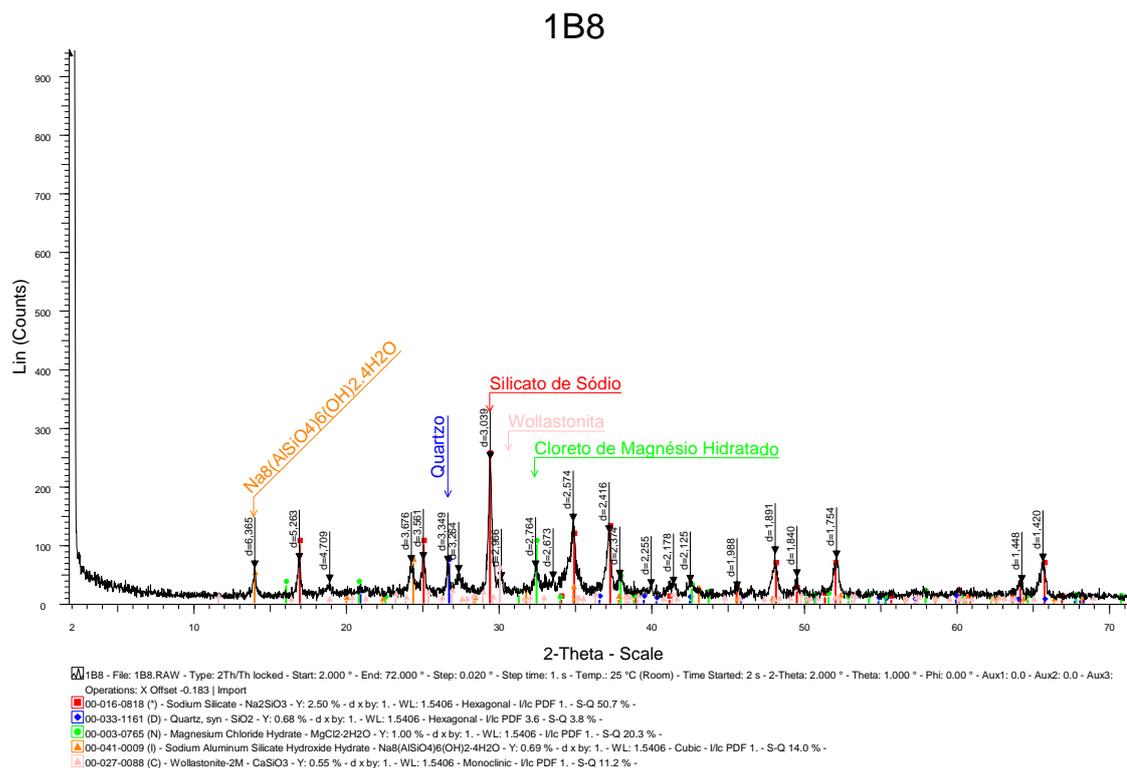


Figura 20 - DRX-Amostra obtida a 600°C em tempo de aquecimento de 8 horas (1B8).

Tabela 17- Principais compostos detectados a partir da DRX a 600°C

1B3(3h)	1B5(5h)	1B8(8h)
Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O
Quartzo	Quartzo	Quartzo
Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃
MgCl ₂ 2 H ₂ O	MgCl ₂ 2 H ₂ O	MgCl ₂ 2 H ₂ O
		Wollastonita

A análise por difração de raios X dos produtos obtidos a 800°C mostrada nas Figura 21, 22 e 23 indica a presença de estruturas zeolíticas de composição Na₈(AlSiO₄)₆(OH)₂·4H₂O nas amostras sintetizadas nos tempo de 3h, 5h e 8h observando-se também uniformidade no tipo de produto obtido. Estes estão mostrados na tabela 18. Pode-se observar a presença de silicato de sódio e do cloreto de magnésio. Porém não é observada a presença de quartzo não reagido nas amostras.

A mulita cuja dissolução é fortemente dependente da temperatura (Ferret, 2004) certamente se dissolveu no meio reacional às temperaturas utilizadas neste trabalho no processo de fusão alcalina, sendo provavelmente uma das matéria primas que fornecem Al e Si para o processo de formação das estruturas zeolíticas (Izidoro, 2013).

Convém observar que a presença de outros compostos presentes nos produtos obtidos, não foram detectados pela técnica de difração de raios X, por estarem na forma amorfa e em pequenas quantidades. Estes compostos, entretanto, foram identificados pela técnica de fluorescência de raios X cujos resultados serão mostrados adiante.

Os produtos obtidos com uma proporção cinza/NaOH de 1:2 não indicaram estruturas com características zeolíticas conforme indicado pela análise por difração de raios X e fluorescência de raios X e não serão discutidos neste trabalho. Os resultados são mostrados nos Anexo A e B, neste trabalho.

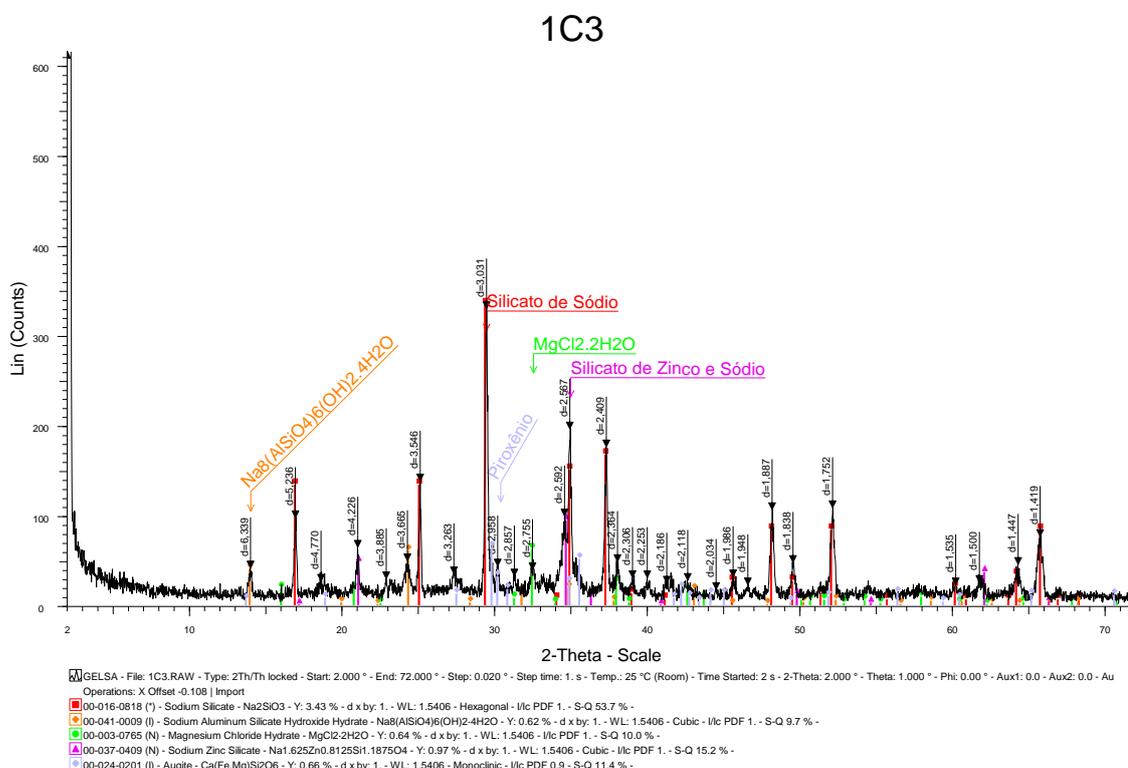


Figura 21- DRX –Amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 3 horas (1 C3).

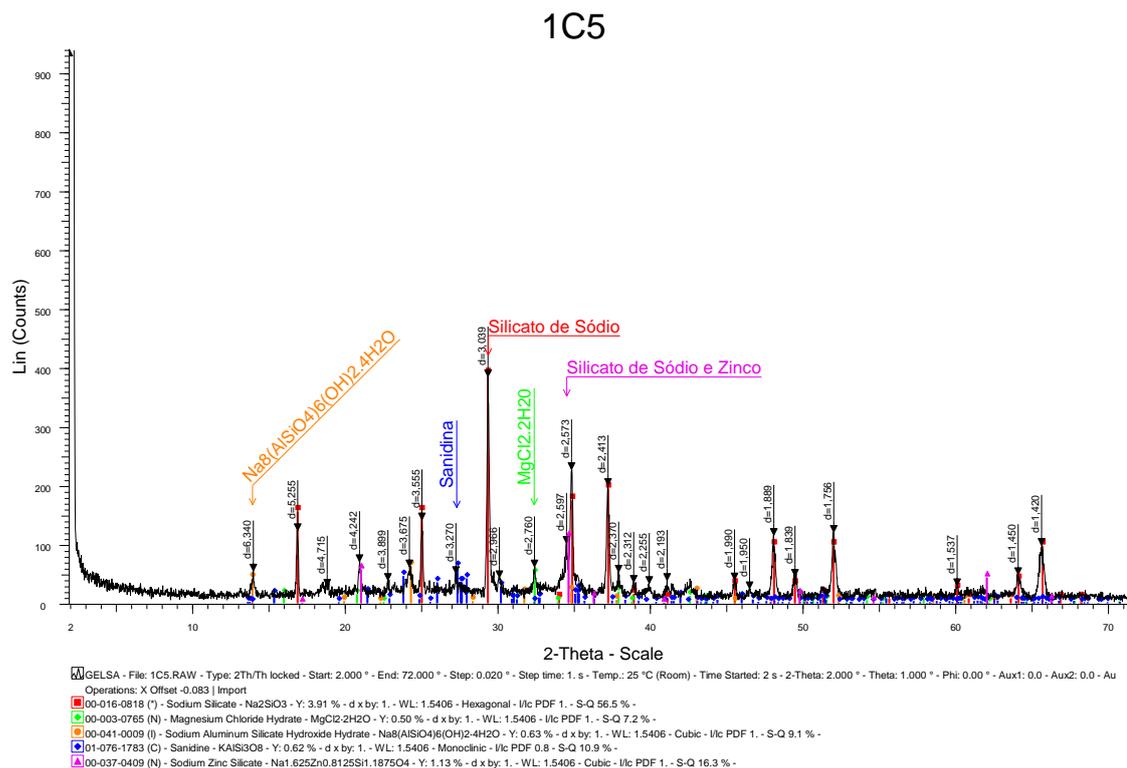


Figura 22– DRX-Amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 5 horas (1C5).

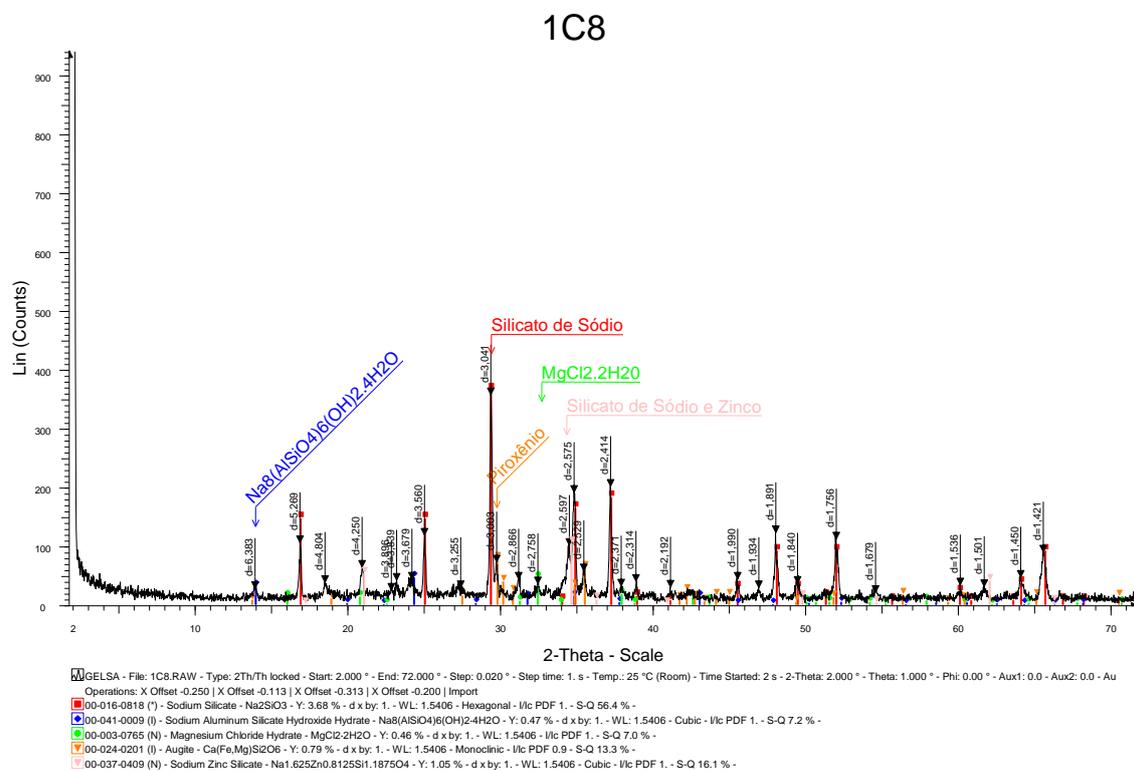


Figura 23– DRX- Amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 8 horas(1C8).

Tabela 18- Principais compostos detectados a partir da DRX a 800°C.

1C3(3h)	1C5(5h)	1C8(8h)
Z	Z	Z
Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃
MgCl ₂ 2 H ₂ O	MgCl ₂ 2 H ₂ O	MgCl ₂ 2H ₂ O
pSilicato de sódio e zinco	Silicato de sódio e zinco	Silicato de sódio e zinco
Piroxênio		

A análise por fluorescência de raios X indicou pequenas variações nas composições químicas das amostras conforme mostrado nas tabelas 19, 20 e 21. Este resultado (expresso em forma de óxidos) indicou tendências semelhantes nas amostras realizadas em condições semelhantes de temperatura, tempo e proporção cinza:hidróxido.

Tabela 19 - FRX Amostra obtidas a 350°C

Óxido	1 A 5(5h)	1A8(8h)
Al ₂ O ₃	39,71	40,945
SiO ₂	39,23	38,495
Fe ₂ O ₃	4,32	4,03
K ₂ O	1,37	1,47
SO ₃	1,65	1,65
CaO	1,54	1,,44
Na ₂ O	11,2	10,22
Outros	0,980	0,60

Tabela 20 - FRX: amostras obtidas a 600°C

Óxido	1B3(3h)	1B5(5h)	1B8(8h)
Al ₂ O ₃	40,820	41,44	42,37
SiO ₂	39,653	38,74	37,94
Fe ₂ O ₃	5,217	5,23	5,32
K ₂ O	1,294	1,45	1,43
SO ₃	1,604	1,60	1,72
CaO	1,455	1,90	1,84
Na ₂ O	8,155	7,69	5,32
TiO ₂	0,679	0,84	0,78

Tabela 21 - FRX: amostras obtidas a 800°C

Elemento	1C3 (3 horas)	1C5 (5 horas)	1C8 (8 horas)
Al ₂ O ₃	43,841	38,759	44,181
SiO ₂	34,912	38,133	31,483
Fe ₂ O ₃	5,307	5,487	5,969
K ₂ O	1,332	0,979	1,538
SO ₃	1,524	1,46	1,585
CaO	1,381	1,631	1,256
Na ₂ O	10,117	15,8	13,489
TiO ₂	0,21	0,23-	0,373

Pode-se observar que as amostras, de um modo geral, apresentaram uma elevação no teor de alumínio com o aumento de temperatura. No que se refere ao SiO₂, os dados obtidos mostraram que a elevação de temperatura de 350° para 600°C ocasionou pequena variação no seu teor. Mas a elevação de temperatura para 800°C já indica uma redução significativa deste componente, com consequente diminuição da relação entre os óxidos de silício e de alumínio (SAR).

Observa-se também que entre as estruturas obtidas a uma mesma temperatura, houve diminuição da SAR com o aumento do tempo de aquecimento (exceto na amostra obtida a 800°C em 5 horas-1C5).

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) mostrada na tabela 21 indica a tendência à formação de zeólitas com uma SAR menor que 1, nas amostras obtidas a 350 °C e a 600°C e 800°C. O fato das amostras 1A5,(350°C/5horas) 1A8(350°C/8 horas), 1B3(600°C/3horas),1 B5(600°C/5 horas), 1B8(600°C/8horas),1 C3(800°C/3horas), 1 C5(800°C/5horas) e 1C8(800°C/8horas), apresentarem uma razão entre os óxidos de silício e alumínio (SAR) menor que 1, implica em uma estrutura menos estável. Esta deverá apresentar maior quantidade de cátions de compensação e maior número de sítios ácidos fracos conforme já citado neste trabalho. Considerando ainda que as zeólitas formadas apresentaram baixo teor de sílica, pode-se supor que estas apresentam menor estabilidade hidrotérmica.

Tabela 22 - Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR).

Amostra	SAR
1 A 5	0,96
1 A 8	0,94
1 B 3	,0,97
1 B 5	0,93
1 B 8	0,89
1 C 3	0,79
1 C 5	0,98
1 C 8	0,71

Esta redução no valor da relação Si/Al observada, discorda com dados de literatura (Ferret et al, 2004) para zeólitas sintetizadas a partir do processo hidrotermal. É importante, no entanto, salientar que as temperaturas utilizadas neste trabalho foram bem mais elevadas do que as utilizadas em um processo hidrotermal clássico.

É sabido que a temperatura favorece uma maior disponibilização dos elementos formadores das estruturas zeolíticas, já que há uma maior dissolução das cinzas. Uma vez que a análise por fluorescência de raios X das cinzas utilizadas como fonte de silício e alumínio indicaram um teor de óxido de silício maior que o de óxido de alumínio, o aumento no teor de alumínio após o tratamento neste caso, está provavelmente relacionado a faixa de pH em que este se encontra solúvel.

À medida que a fusão do NaOH ocorre, há mais alumínio disponível em solução durante a maior parte do tempo de reação já que o óxido de alumínio é solúvel em extremos de pH, conforme citado neste trabalho.

Convém ainda observar que os valores da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não podem ser considerados como absolutos pois os átomos detectados por fluorescência de raios X podem ou não fazer parte da rede cristalina das zeólitas formadas. Portanto a SAR, relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrada bem como os cátions trocáveis são da amostra e não necessariamente da rede cristalina (Izidoro,2013)

No que se refere a coloração das mostras, estas apresentam coloração cinza escuro a 350 °C , bege a 600 °C e a verde claro a 800 °C, conforme mostrado na figura 24. Esta diferença se deve provavelmente aos elementos químicos presentes nas amostras a estas temperaturas. Acima de 323°C, o hidróxido de sódio está em fase líquida e embora os pontos de fusão da maioria dos óxidos não tenham sido atingidos alguns destes estão solúveis no meio alcalino, e suas quantidades provavelmente definirão a cor das amostras.

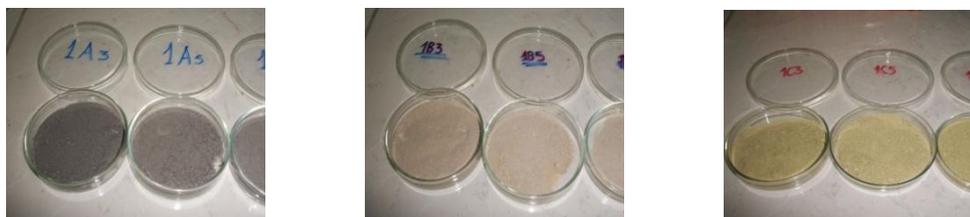


Figura 24 - Produtos obtidos pela fusão das Cinzas volantes com NaOH a 300, 600 e 800 °C, respectivamente, em 8h.

Comparando-se a figura 25 e figura 26 das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura das zeólitas e das cinzas precursoras, observa-se que houve uma mudança morfológica nestes materiais após o tratamento.

As figuras 25 e 26 das amostras obtidas a 800°C num tempo de 3h(1C3) e 5 horas(1C5) mostram a abundância de fases amorfas devido ao fato de ser uma característica dos materiais zeolíticos assim formados (Ferret,2004).As estruturas formadas se apresentam em sua maioria, como microesferas aglomeradas e recobertas por partículas de formatos semelhantes. Esse aspecto está relacionado também com o fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das partículas de cinzas que não reagiram após a síntese hidrotérmica (Singh et al,2002;Ojha et al,2004) o que provavelmente ocorreu também no método utilizado neste trabalho. Observam-se também diferenças morfológicas entre as amostras analisadas. Convém esclarecer que estas diferenças podem ser o resultado da seleção de diferentes regiões a serem ampliadas pelo microscópio eletrônico de varredura quando a análise de morfologia estava sendo realizada.

Confirmando os resultados da DRX deste trabalho, se constata a presença de outros compostos obtidos juntamente com a estrutura zeolítica, sendo que, a fração de zeólitas obtida não pode ser quantificada com exatidão.

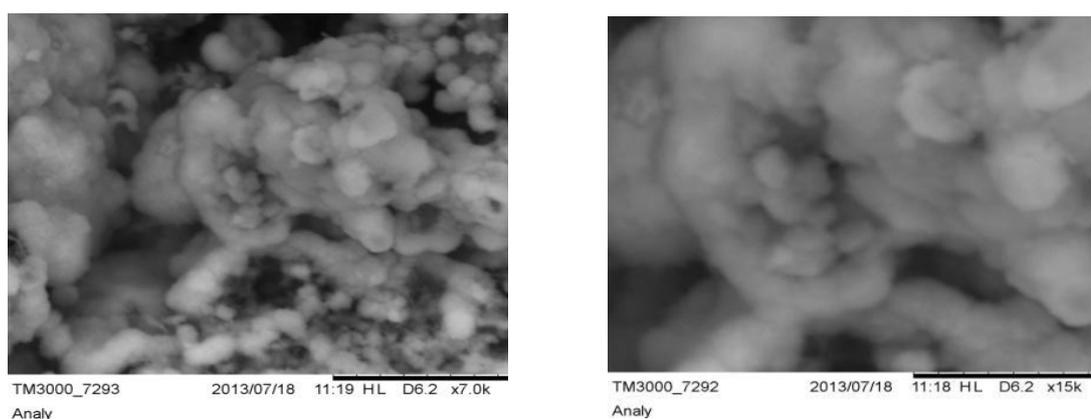


Figura 25- Imagem feita por MEV da amostra obtida a 800°C em tempo de aquecimento de 3horas (1C3) - 7000X.

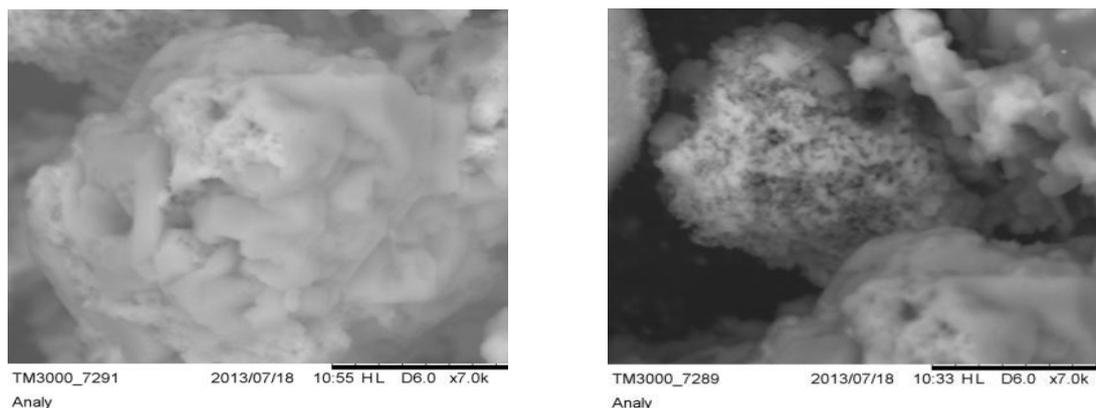


Figura 26-Imagem feita por MEV do produto obtido a 800C em tempo de aquecimento de 5 horas (1C5) - 7000x

Observando-se medidas de área superficial feitas nas amostras 1B3, 1B5 e 1C5(tabela 23) pode-se constatar um aumento destas áreas em relação à matéria prima de origem o que já era esperado num processo de zeolitização.

Tabela 23- BET nitrogênio.

Área superficial m ² /g	Amostras
4,118	1B3
13,159	1B5
8,586	1C5

O resultado da análise granulométrica das amostras apresentou um diâmetro médio de 33,67 μ m, estando acima do esperado, uma vez que esta análise apresentou resultados menores para a cinza volante utilizada neste trabalho.

4.4 SÍLICA AMORFA

Da adição do ácido clorídrico (25%) ao produto obtido por fusão alcalina a temperatura de 800°C num tempo de 5 horas, resultou dois produtos: um na forma de gel (figura 27) e outro na forma de depósito sólido que após a secagem se apresenta como um produto de coloração branca, sem grãos aglomerados (figura 28).



Figura 27- Gel formado após adição de HCl a 25% ao produto obtido por fusão das cinzas com NaOH na temperatura de 800°C e tempo de 5 horas (1C5).

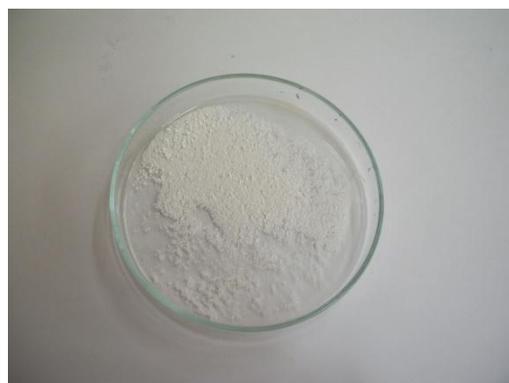


Figura 28 – Depósito sólido (sílica amorfa) formado por precipitação após adição de HCl a 25% ao produto obtido por fusão das cinzas com NaOH na temperatura de 800°C e tempo de 5 horas.(1C5)

O espectro de difração de raios-X dos produtos obtidos, mostra uma característica de material amorfo, pois apresentou uma banda larga na região 2θ entre 20° e 30° relacionado ao estado amorfo da sílica (figura 29) cujo pico de maior intensidade se situa ao redor de $2\theta=26,6$.A comparação do difratograma da sílica

obtida da cinzas volante com o difratograma de uma sílica amorfa, reforça a indicação de que a sílica obtida das cinzas volantes pelo método utilizado neste trabalho, não tem estrutura cristalina.

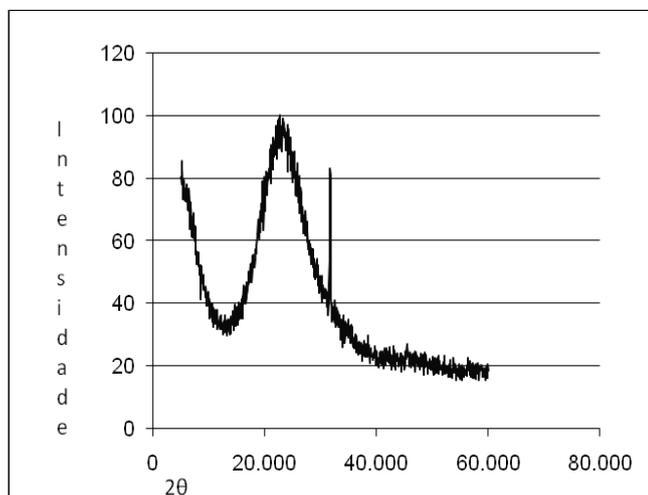


Figura 29 - Difratometria de raios x da amostra de sílica amorfa.

A comparação dos resultados das análises por fluorescência de raios X dos produtos obtidos, mostradas na Tabela 24 e 25 indicaram diferenças em suas composições químicas. O produto obtido por precipitação apresentou basicamente óxido de silício em sua composição (96,6%), enquanto produto obtido a partir da formação de um gel, apresentou 75,09% de óxido de silício podendo-se constatar ainda neste produto a presença significativa de óxido de alumínio. Isto se deve provavelmente ao fato deste estar dissolvido no gel no pH em que a reação ocorreu já que este óxido é solúvel em faixas de pH extremas, tanto baixas quanto elevadas, conforme já citado neste trabalho (Mason, 1966). Os outros compostos presentes em menores proporções encontram-se provavelmente dissolvidos no gel. Cabe, no entanto, observar que pode haver perdas significativas do óxido de alumínio advindas do processo de filtração, influenciando na análise final do produto obtido.

Tabela 24– Análise- FRX. Composição do sólido obtido após adição de HCl(25%) ao produto obtido por fusão alcalina das cinzas volantes com NaOH a 800°C em tempo de 5 horas (1C5)

Constituintes	% em massa
SiO ₂	96,630
Al ₂ O ₃	2,869
Fe ₂ O ₃	0,140

Tabela 25– Análise –FRX. Composição do gel formado após adição de HCl(25%)ao produto obtido por fusão alcalina das cinzas volantes com NaOH a 800°C em tempo de 5 horas(1C5).

Constituintes	% em massa
SiO ₂	75,09
Al ₂ O ₃	18,30
Fe ₂ O ₃	4,52
TiO ₂	0,89
K ₂ O	0,041
SO ₃	0,62
outros	0,53

As imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura foram usadas neste trabalho com o objetivo de complementar os resultados obtidos por difratometria de raios X e fluorescência de raios X. Para isto foi escolhida a amostra obtida por precipitação em função do seu elevado teor de sílica.

Na figura 30 é mostrada a micrografia da amostra da sílica, podendo se ver sua estrutura amorfa com poucas impurezas presentes.

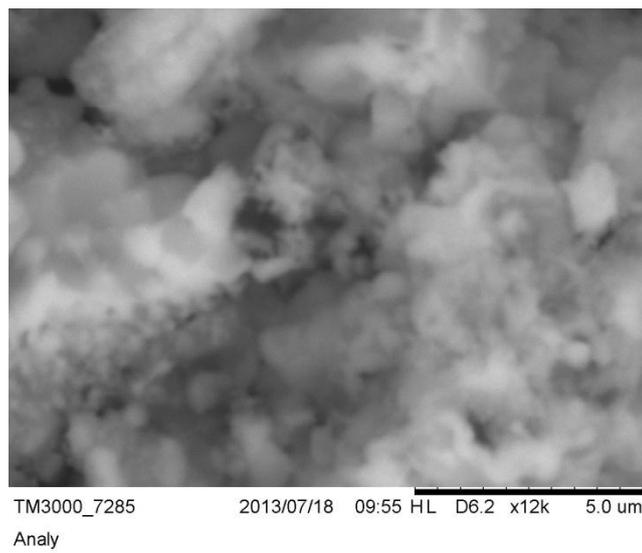
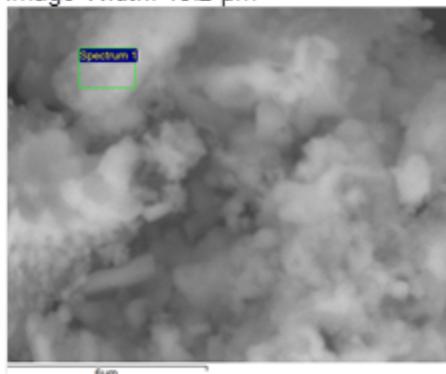


Figura 30- Imagem obtida por MEV da sílica amorfa (12000X).

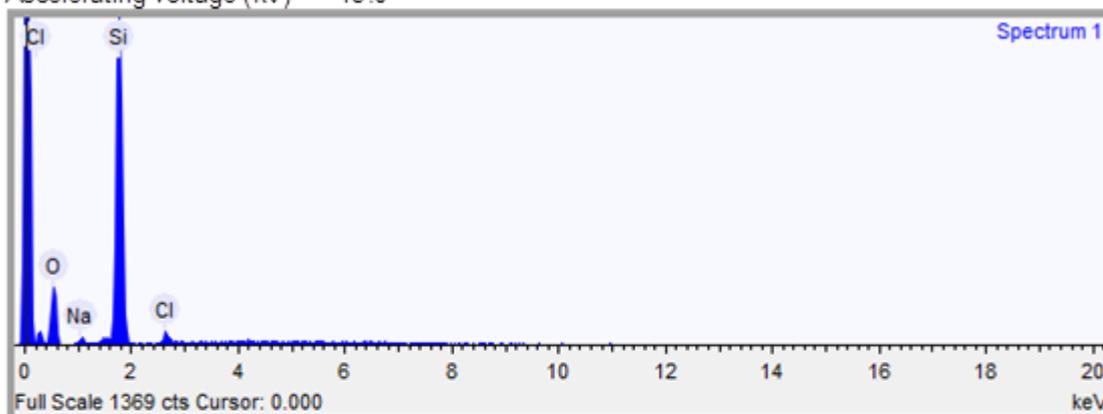
Electron Image

Image Width: 13.2 μm



Acquisition conditions

Acquisition time (s) 60.0 Process time 5
 Accelerating voltage (kV) 15.0



Quantification Settings

Quantification method All elements (normalised)
 Coating element None

Summary results

Element	Weight %	Weight % σ	Atomic %
Oxygen	42.556	1.033	56.682
Sodium	1.285	0.208	1.191
Silicon	53.093	0.985	40.284
Chlorine	3.067	0.326	1.843

Figura 31- EDS- Sílica amorfa.

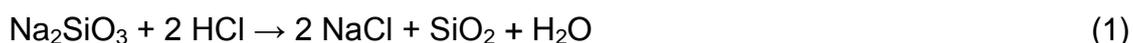
A análise por EDS do produto (Figura 31) comprova o elevado teor de Silício contido na amostra, assim como confirma o resultado da difratometria de raios X e da fluorescência de raios X no que tange à pureza da sílica obtida. Atentando ao fato de que o oxigênio faz parte da estrutura da sílica amorfa, pode-se observar elevados teores destes dois elementos. O valor relativamente alto de cloro detectado na análise, deve-se provavelmente ao cloro não reagido (excesso), já que não houve um

cuidado com a estequiometria do processo por tratar-se de matéria prima composta por um grande numero de elementos que neste caso, agiram como impurezas.

O cruzamento dos resultados obtidos por Fluorescência de raios X e Difração de raios X permite uma análise química mais detalhada das etapas do processo. Na etapa inicial, em que foi misturada a cinza volante de carvão com alto teor de sílica com hidróxido de sódio é de se esperar que ocorra a reação a seguir:



Com a adição do ácido clorídrico (25%) ao silicato de sódio, aconteceram duas reações prováveis: 1) com a formação imediata da sílica (precipitação sem formação de gel); e 2) com formação ácido silícico na forma de gel.



Estas reações mostram o motivo da constatação de silicato no espectro de difração de raios-X, sendo que ao ser tratado tal produto com qualquer ácido deverá se obter o ácido silícico, pois quando soluções de silicatos alcalinos são tratadas com ácidos, há imediata libertação de ácido silícico, que,entretanto,não precipita em seguida. A floculação somente tem início depois de algum tempo. O comportamento descrito deve-se, em parte, ao fato de o ácido silícico poder existir em forma monomolecular solúvel em água, que sofre um processo e condensação, com perda de água,mais ou menos rapidamente conforme as condições,originando agregados polímeros,finalmente insolúveis. Entretanto, mesmo após a completa conversão do ácido silícico à forma insolúvel, a precipitação pode não ocorrer, permanecendo o material disperso como coloide. Este ácido apresenta uma grande tendência à formação de dispersões coloidais. Tais dispersões são estáveis em meios ácidos, neutros ou fracamente básicos. O tempo e a temperatura de reação têm consequência direta na formação do produto intermediário e do produto final.

Em análise mais detalhada das reações de silicato de sódio com ácidos, foi observado que inicialmente forma-se o ácido monossilícico. Este parece polimerizar dando unidades lineares e polímeros espaciais que podem apresentar a estrutura mostrada na Figura 32 como citada na literatura (Ohlweiller,1974)

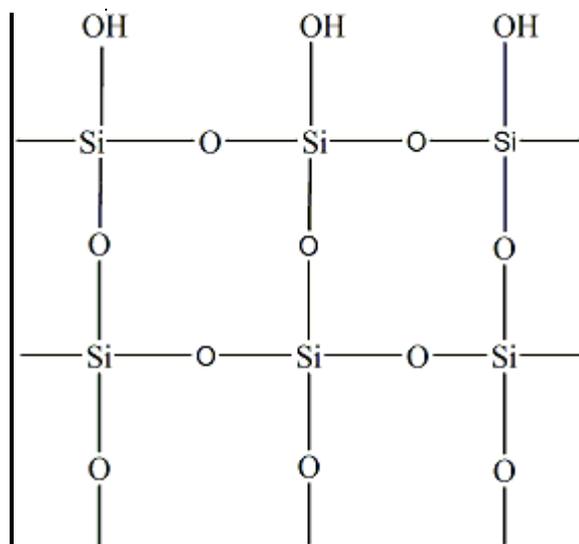


Figura 32- Polimerização do ácido monossilícico (Ohlweiller,1974)

O resultado final da polimerização é um arcabouço tridimensional com ligações Si-O.

6- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos processos utilizados para a síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa, tendo como fonte de silício e alumínio as cinzas volantes do carvão da Unidade B da Usina Termoeletrica Presidente Médici (UTPM) localizada na cidade de Candiota – RS, levam a concluir que a formação das estruturas zeolíticas testadas a temperaturas acima de 300°C, usadas neste trabalho, apresentaram influência maior da proporção cinza: hidróxido do que de fatores como tempo e temperatura, observando-se que nos testes onde a proporção de cinza/ NaOH foi de 1:2 não houve formação de estruturas com características zeolíticas.

À temperatura de 350°C foram obtidas estruturas com características zeolíticas, nas reações envolvendo tempos de aquecimento de 5 horas e 8 horas. O fato de não haver se formado este tipo de estrutura no teste utilizando um tempo de aquecimento de 3 horas indica a influência deste fator na síntese de zeólitas por este processo.

À temperatura de 600°C ocorreu a formação de estruturas zeolíticas em todos os tempos usados como parâmetros neste trabalho, seja, 3h, 5h e 8h. Os produtos apresentaram relativa uniformidade de resultados no que tange ao conteúdo de Si e Al e conseqüentemente no tipo de estrutura formada. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ também apresentou valores menores que 1.

À temperatura de 800°C ocorreu formação de estruturas zeolíticas em todos os tempos de aquecimento usados para efetivar as reações propostas. Também a esta temperatura houve relativa uniformidade de resultados no que se refere ao conteúdo Si e Al das estruturas obtidas. A esta temperatura, também se formaram zeólitas com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor que 1 nos tempos de aquecimento de 3h,5h e 8 h. Na quase totalidade dos ensaios observou-se uma diminuição do teor de óxido de silício com o aumento do tempo de aquecimento (exceto amostra 1C5 que não se enquadrou no comportamento esperado), comprovando sua influência no tipo de estrutura zeolítica formada.

No que se refere aos ensaios efetuados por fusão alcalina seguida de lixiviação ácida das cinzas volantes, as análises por fluorescência de raios X, revelaram que os produtos obtidos apresentaram em sua composição química até 96,6% de SiO_2 , demonstrando desta forma que as cinzas podem servir de matéria prima para obtenção da sílica amorfa por solubilização sob condições alcalinas com subsequente precipitação em baixo pH. Os resultados levam também a concluir que as diferenças nos processo de extração da sílica amorfa podem influenciar na pureza do produto obtido.

Do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que estruturas com um grande leque de aplicações podem ser obtidas a partir das cinzas volantes de carvão, fica claro que estas devem ser cada vez mais utilizadas como matéria prima para produtos de maior valor agregado.

SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS

- 1- Testar a capacidade de adsorção gasosa das zeólitas.
- 2- Otimizar os processos de extração da sílica amorfa.
- 3- Desenvolver método para aproveitamento do óxido de alumínio contido no gel obtido a partir da fase líquida resultante da fusão alcalina seguida de lixiviação ácida das cinzas volantes de carvão.

ABCP. Caracterização mineralógica por microscopia de luz transmitida, difratometria de raios X e análise termodiferencial e termogravimétrica. Relatório nº. 1266. São Paulo, 17 de janeiro de 1984.

Afonso, J. C.; Pontes, A. B.; Santos, E. S.; Menezes, M. S.; Aguiar, R. M. Reciclagem de zeólitas comerciais desativadas. Química Nova vol.27 no.2. São Paulo March/Apr.2004.

Alfar, S. ; Rodrigues, C.; Valenzuela, M.A.; Bosch, P.; Mat. Lett. , Aging time effect on the synthesis of small crystal ita zeólitas in the absence of organic template 2007, 61, 4655.

Alkan, M.; Hopa, C. ; Yilmaz, Z. ; Guler, H. ; Microporous Mesoporous Mat., The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite Na-A from natural kaolinite, 2005, 86, 176.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica -. Banco de informações de geração – BIG, 2013.

Askeland, D. R.: Phulé, P. P. The science and engineering of materials. 4ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003

ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash ou natural Pozzolans for use as a mineral Admixture in Portland-Cement Concrete. C311 – 96a. In: Annual Book of ASTM Standards: Gaseous Fuels; Coal and Coke, v. 13.205.05, West Conshohocken, PA, 1996.

Baerlocher, C.H.; L.B.M.C Cusker.; D.H Olson. Atlas of zeolites structure .Sixth Revised edition, 2007.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. Complete coal Section. Disponível

<http://www.bp.com/productlanding.docategoryId=6848&contentId=703347>>. Acesso em: abril 2011.

Breck, D.W. Zeolitic Molecular Sieves: Structure Chemistry and use, Wiley, New York, 1983.

Byrappa, K; Yoshimu, M "Handbook Hydrothermal Technology". William Andrew Publish, LLC-Norwich, New York, USA; 2001. In Fernandes, Alberto de Andrade. Síntese de zeólita Wolastonita a partir da cinza da casca de arroz. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN). São Paulo, 2006.

Caovilla, A.; Reus T. Rigo; Penha F. G.; Sibela B. C. Pergher. Estudo e caracterização de zeólita OFF tipo T empregando diferentes fontes de silício. Química Nova vol.32 no.7 São Paulo, 2009.

C. G. S. Severo. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. Revista Eletrônica de Materiais e processos. v.8(2013)55-67.

Chang, H. L.; Shih, W. H.; Ind. Eng. Chem. Res., Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and Their Ion-Exchange Behavior with cobalt ions, 2000, 39, 4185.

Chang, H. L.; Shih, W. H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 71-78, 1998.

Chang, H. L.; Shih, W. H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions. Ind. Eng. Chem. Res., v. 39, p. 4185-4191, 2000.

Da Silva, A. O. S. Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para conversão de gás de síntese em

hidrocarbonetos. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.2004

De Aguiar, M. R. P.; Cardoso, A. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova. V. 25. São Paulo: 2002

De Santana, E. R. R.; Sampaio, C. H.; Teixeira, E. C. T.; Andréani, P. A.; Bezenet, J. C.; Adamiec, P.; Benhassaine, A.; Schütz, R. Caracterização de cinzas sulfatadas de carvão visando utilização na indústria de cimento - reconstrução mineralógica do carvão de Candiota. Revista Brasileira de geociências. Version impresa ISSN 0375-7536, v. 41, n. 2, São Paulo, 2011.

Di Renzo, F. Zeolites as tailor-made catalyst: control of the crystal size. Catal. Today (41), 1998, p. 37.

Duxson, P., Luckey, G. C., Separovic, F., Van Deventer, J. S. J. Effect of Alkali cations on aluminium incorporation in geopolymeric gels. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.44, p832-839, 2005

EL-Naggar, M. R., EL-kamash, A. M., EL-dessouky, M. I., Ghonaim, A. K. Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. J. Hazard. Mater., v. 154, p. 963-972, 20

Elliot, A. D. An Investigation into hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeólita for controlled release fertilizer applications. 2006

Fernandes, A. A. Síntese de zeólitas e Wolastonita a partir da cinza da casca de arroz. Tese de Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear e Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Fernandes, N. R. C.; Machado, D. M. M. B. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. Química Nova, v. 30 n. 5, São Paulo, 2007.

Ferreira A,K.D.Uso de Zeólitasna redução de cátion Cálcio e níquel de efluentes galvânicos.1999. Dissertação (Mestrado)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

Ferret, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. 139 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

Fricke, J.; emmerling, A. Aerogels. Journal of the American ceramic society 75 (8), 1992, p. 2027-2036.

Fungaro,D.A.;M.G.;Quimica Nova,Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água,2002,25,1081.

Gianetto P. G.; Rendón, A. M.; fuentes, G. R. Zeólitas: características, aplicaciones industriales. Ed. Inovacion Tecnologica, Caracas: 2000.

Glukhovsky ,V.D.Rostovskoja,G.S.,Rumyna,G.V.High Stregth slag-alkaline cements.7th International Congres Chemical Cement,vol3,Paris,Theme 5,164-168-1980

Gross,M.,Sourland,M.;Caullet,P.,Patarin,J.,Saude,I.Syntethesis of Faujasite from coal fly ashes under smoth temperature and pressure conditions:A cost saving process.Microporous and Mesoporous Materials,v.104,p67-76,2007.

Hamdam, H.; Muhid, M. N. M.; Endud, S.; Listiorinl, E.; Ramli, Z.; Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolite. J. Non-cryst. Solids 29 (211), 1997, p. 126.

Hemmings,R.T.,;Berry,E.E.Speciation in size and fractioned fly ash.

Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and disposal. Material Research Society symposium Proceedings. p3-38. 1985

Hui, K.S.; Chao, C.Y.H.; J. Hazard. Mat. B, Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4^a synthesized from coal ash for use as a builder in detergents, 2006, 137, 401.

Hurlbut, D. Manual de Mineralogia. v. . Rio de Janeiro, 1970, p. 219 e 220.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Data base of Zeolite Structure, 2002. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org>>. Acesso em: 16 dezembro 2011

Izidoro, J. de C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. Tese de Doutorado em ciências na área de tecnologia –nuclear-materiais. São Paulo, 2013

Kalapath, U.; Proctor, A.; Shultz, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. Bioresource Technology, v. 73, p. 257-162, 2000.

Kingery, W.; Bowen, H.; Ulmann, D. Introduction to ceramics. John Wiley e Sons MIT, 1976.

Lechert, H. Possibilities and limitations of the prediction of the Si/Al ratios of zeolites from the batch composition. Microporous and Mesoporous Materials. V. 40, 2000, p.181-196.

Levandowski, J.; Kalkreuth, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant. Paraná, Brazil. Int. J. Coal Geol, v. 77, p. 269, 2009.

Lin, D.C.; Xu, X.W.; Zuo, Z.; Long, Y.C.; Microporous Mesoporous Mat., Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin, 2004, 70, 63.

Lowry, T. M.; Chem. Soc, p. 1927- 2562.

Luana, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova. V. 24 (6), p. 885-892, 2001.

Luz, A.; Damasceno, E. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Brasil Mineral (134), 1995, p. 48-51.

Marques, D. M. L. M.; Pinheiro, C. B. e Crisman, T. L. The effectiveness of constructed wetlands to manage coal acid mine drainage without external electron acceptors advanced wastewater treatment process. University of leeds conference. UK: 1997.

Mason, B. Principles of geochemistry. 3^a ed. New York: Wiley,1966.

Mello, J. W. V.; Abrahão, W. A. P. Geoquímica da drenagem ácida. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa: 1998, p.45-57.

Mignoni,Marcelo L.,Detoni,Chaline,Pergher,Sibele,B.C.Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais.Química Nova,Vol. 30,No 1,45-48,2007.

Mignoni,M.L.;Petkowicz,D.I.;Machado,N.R.C.F.;Pergher,S.B.C.;Appl.Clay Sci.,Synthesis of modernite using kaolin as Si and Al source,2008,41,99.

MME - Ministério de Minas e Energia –. Balanço Energético Nacional 2010: Ano base 2009. Relatório Final. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2006, 188p.

Mondragon,F.R.Incon,F.;Sierra,L.;Escobara,J.;Ramirez.J;Fernandez,J.New perspectives for coal ash utilization.systems of Zeolitics Materials. Fuel,v.69,p.268-286,1990

Monte, M. B. M.; DA Mata, N. G. A. Zeólitas Naturais. Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. Disponível em < WWW.CETEM.gov.br/publicação/CTs/CT2005-144-00.pdf>. Acesso em: abril 2013.

Moraes, e.P.; Machado, N.R.C.F.; Pergher, S.B.C.; Acta Scientiarum. Technology, síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado, 2003, 25, 63.

Moreno, E. L. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

Morimoto, N. 1990. Nomenclatura dos piroxênios. Revista brasileira de Geociências 20(1-4)-31-3-328. Março/dez 1990.

Ohlweiler, O. A. Curso de química teórica. Globo, v. 3, p. 853-855, 1974.

Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.M. Zeolite from fly ash: synthesis and Characterization. Bull. Mater, Sci., v.27, p555-564. 2004.

Paprocki, A. Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. Porto Alegre. 2009. 156p. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil

Payra, P.; Dutta, P. K. Zeolites: a primer. Handbook of zeolite science and technology. New York, 2003, p. 1-17.

Petkowicz, D. I. Zeólitas sintetizadas com fontes de Si e Al. Aplicação em fotocatalise. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2009.

Pires, M. Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas visando à avaliação do impacto ambiental e a síntese das zeólitas. Barcelona: FAPERGS, 2002, 53p.

Pires, M.; Querol, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *International Journal of Coal Geology* (60) p. 57-72, 2004

Rahier, H.; Simons, W.; VAN Mele, B. Wastiels, Reaction Mechanism, Kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Journal of Material Science*, v. 42, p. 2982-2996, 2007.

Rayalu, S. Meshram, S. U., Hasan, M. Z. Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash. *J. Hazard. Mater.* v. B77, p. 123-131, 2000.

Reus, T.; Rigol, S.B.C. P.; Petkowicz, D. I.; Santos, J.; Dos Santos, H.Z. Um novo procedimento de síntese de zeólitas empregando argilas naturais. *Quimica Nova*, v. 32, nº 1, São Paulo, 2009.

Ríos, C.A.; Williams, C.D.; Fullen, M.A.; *Appl. Clay Sci.*, Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from Kaolinite by two different methods, 2009, 42, 446.

Ríos, C. A., Williams, C. D., Roberts, C. L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. *Fuel*, v. 88, p. 1403-1416, 2009.

Rohde, G. M.; Zwonok, O.; Chies, O.; Da Silva, N. L. W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais. *CIENTEC*, v. 1, p. 202 Porto Alegre, 2006.

Ryu, T. G., Ryu, J. C., Choi, C. H., Kim, C. G., Yoo, S. J., Yang, H. S. e Kim, Y. H. Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, v. 12, 2006, p. 401-407.

Sagoe-Crentsil, K.; Weng, L. Dissolution process, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part II. High Si/Al ratio systems. *Journal of material Science*, v. 42, p.3007-3014, 2007.

Saul, Cyro. Corrosão anisotrópica de silício em soluções alcalinas : fundamentos e aplicações. *Sensores e Microsistemas-Vol I-Tecnologia de fabricação.CYTED-Subprograma IX –Microeletrônica.P.45-46.2004.Argentina.*

Schobbenhaus. Principais depósitos minerais do Brasil: rochas e minerais industriais. DNPM: Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais, Brasília, 1997, p. 634

Sefcik, J.; McCormick, A. Prediction of crystallization diagrams for synthesis of zeolites. *Chemical Engineering Science*. v. 54, 1999, p. 3513-3519.

Shigemoto, N., Shirakami, K., Hirano, S., Hayashi, H. Preparation and characterization of zeolites from coal ash. *Nippon Kagaku Kaishi*, v.5, p. 484 – 492, 1992.

Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*. 2ª ed. Oxford: 1994.

Silva, I.W, Calarge, L.M., Chies, F., Mallman, J.E., Zwonok, O. Caracterização para de cinzas volantes aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, v. 45, p. 184-187, 1999

Singh, D.N. & Kolay, K. Simulation of ash-water interaction and its influence on ash characteristics. *Progress in Energy and Combustion Science*. v.28, p 267-299, 2002

Tanaka, H.; Miyagawa, A.; Eguchi, H.; Hino, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, Synthesis of a Single-Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash by Dialysis, 2004, 43, 6090.

Thomas, J. M. Solid acid catalyst. *Scientific American*, ed. UK (266), p. 85-88, ed. US, p. 112 – 118, April, 1992.

Thompson, R. Nucleation, growth and seeding in zeolite synthesis. *Verified Synthesis of Zeolitic Material*, p. 21-23, 2001.

Tome, R.; Tissler, A.; Schmidt, E. Synthetic Crystalline Aluminosilicate, method for its preparation as well as use. *United States Patent–US 5; 385, 714*, 1995.

Umaña-Peña, J.C. Síntesis de zeólitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón. 2002. Tese (Doutorado)-Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.

Utchko, B.G.; Kim, A.G. Fly ash characterization by SEM-EDS. *Fuel*, v.85, p.2537-2544, 2006.

VAN Jaarsveld, J. G. S.; VAN Deventer, J. S. J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p.1189-1200, 1999.

Vlack, V.; HALL, L. *Princípio da ciência dos materiais*. Tradução: Eng. Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo. Edgar Blücher, 1970, p. 73-74.

Virta, R. Wollastonite. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, 2002.

WANG, H.P.; LIN, K.S.; HUANG, Y.J.; LI, M.C.; TSAUR, K.L.; *Hazard. Mat., SYNTHESIS OF ZEOLKITE ZSM-48 FROM RICE HUSK ASH*, 1998, 58, 147

Wilson, S. Templating in molecular sieve synthesis. *Verified Synthesis of Zeolitic Material*, p. 27-31, 2001.

Youssef, H.; Ibrahim, D.; K. Omarneni, S.; *Microporous Mesoporous Mat.; Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite*, 2008, 115, 527.

ANEXOS

ANEXO A – PRINCIPAIS COMPOSTOS DETECTADOS POR DRX DAS AMOSTRAS OBTIDAS COM A PROPORÇÃO CINZA/NaOH de 1:2

Tabela 26- Principais compostos detectados a partir da DRX: amostras obtidas a 600°C

2B3(3h)	2B5(5h)	2B8(8h)
Brucita	Brucita	Brucita
Portlandita	Wuestita	Wuestita
Gehenita	Gehenita	Gehenita
Silicato de sódio e zinco	Silicato de sódio e zinco	Silicato de sódio e zinco

Tabela 27- Principais compostos detectados a partir da DRX: amostras obtidas a 800°C.

2C3(3h)	2C5(5h)	2C8(8h)
Mackinavita	Mackinavita	Calciohilairita
Rodocrosita	Rodocrosita	Mackinavita
Hematita	Hematita	Calcita
Silicato de sódio e zinco	Silicato de sódio zinco	Silicato de sódio e zinco
Silicato de Zn	Aragonita	Aragonita
Aragonita	Wuestita	

**ANEXO B – DRX DAS AMOSTRAS OBTIDAS COM A PROPORÇÃO CINZA/NaOH
de 2:1**

2A3

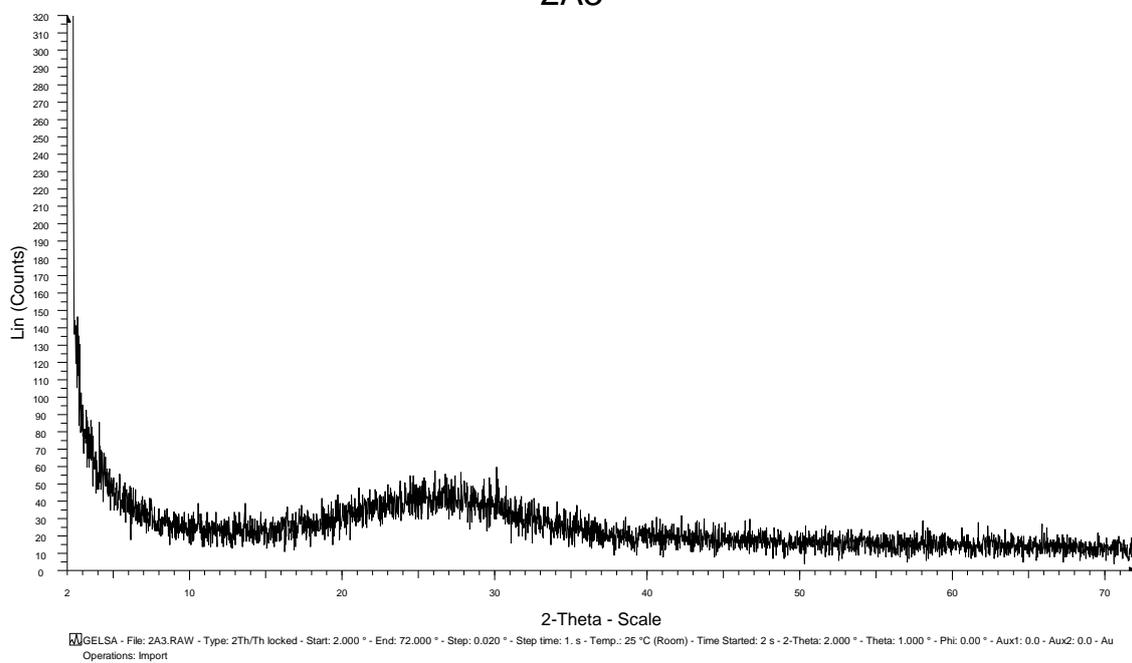


Figura 33- DRX : Amostra obtida a 350°C em tempo de 3 horas (2A3).

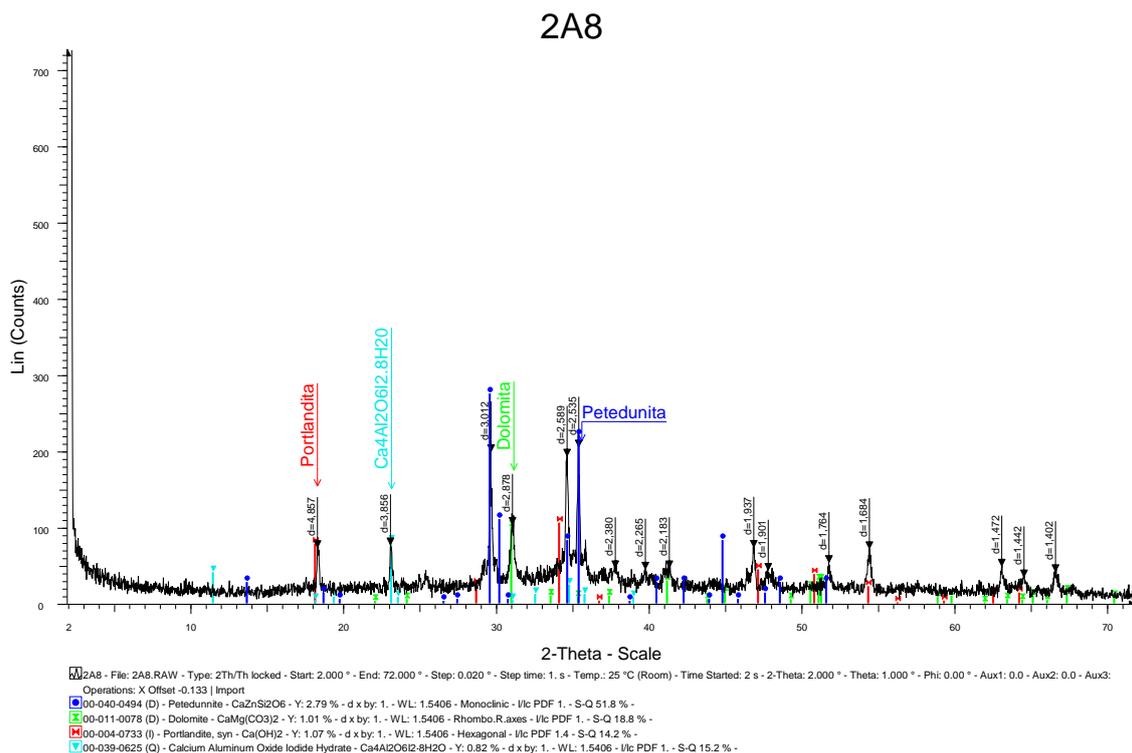


Figura 34 - DRX : Amostra obtida a 350°C em tempo de 8 horas (2A8).

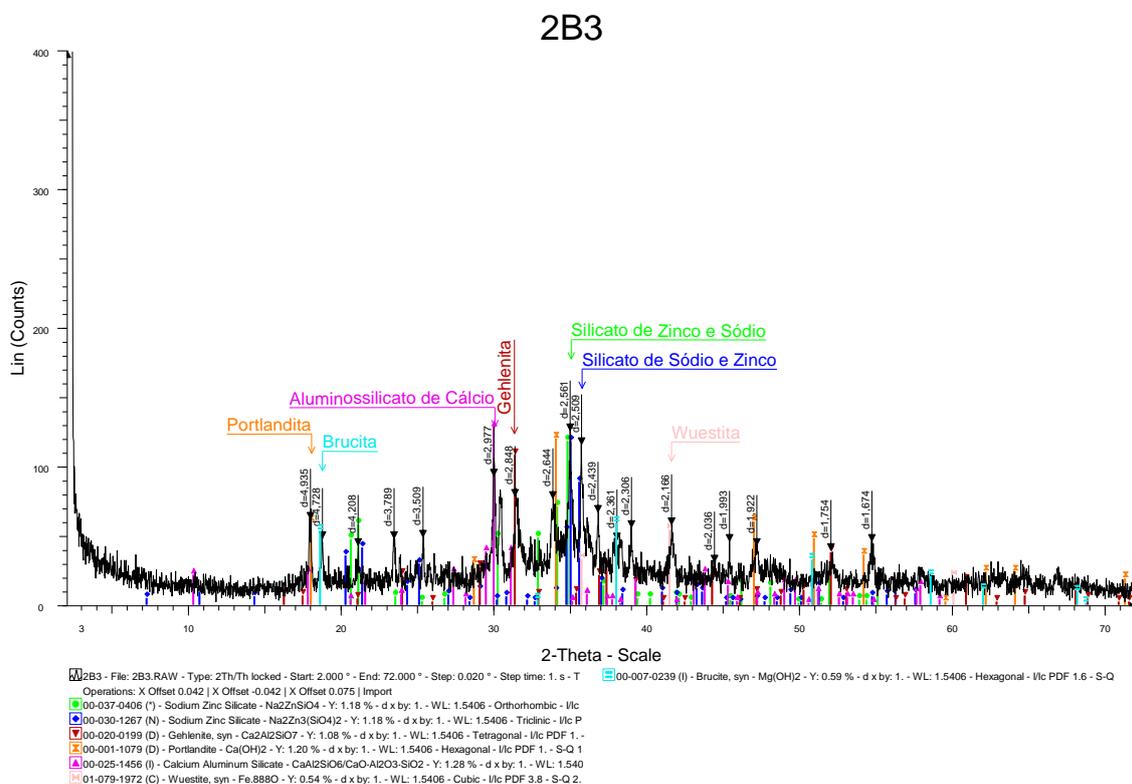


Figura 35- DRX : Amostra obtida a 600°C em tempo de 3 horas (2B3.)

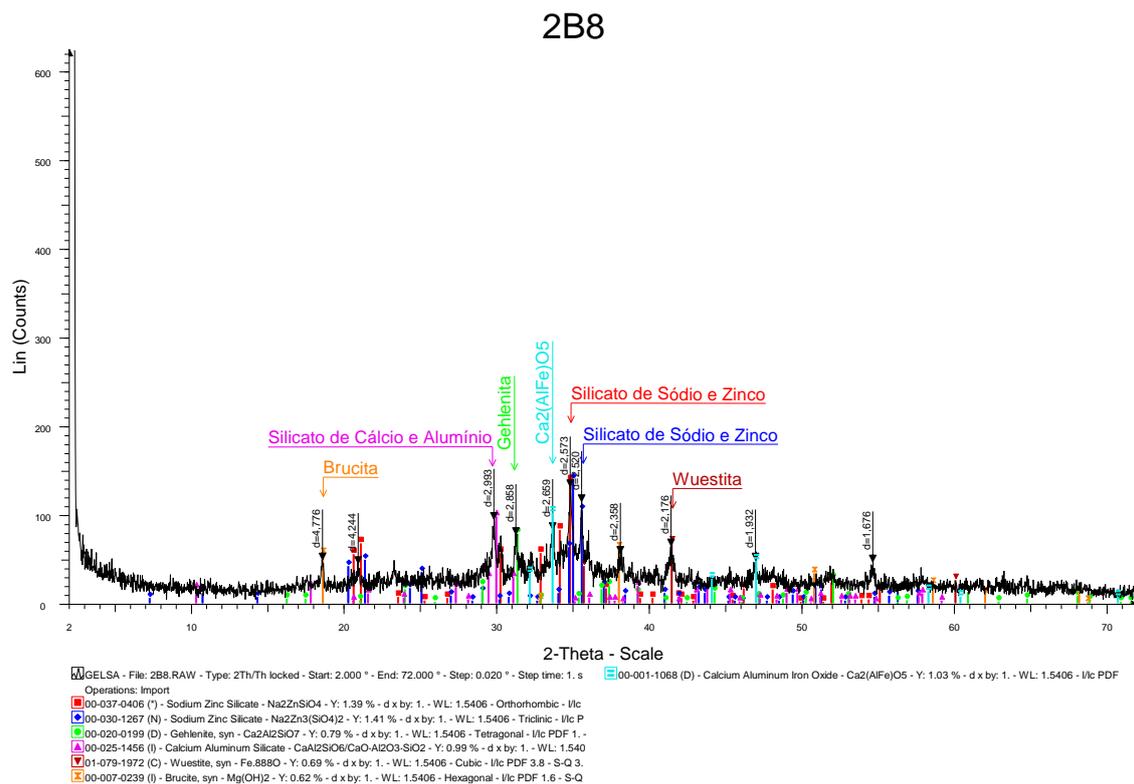


Figura 37- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 8 horas (2B8).

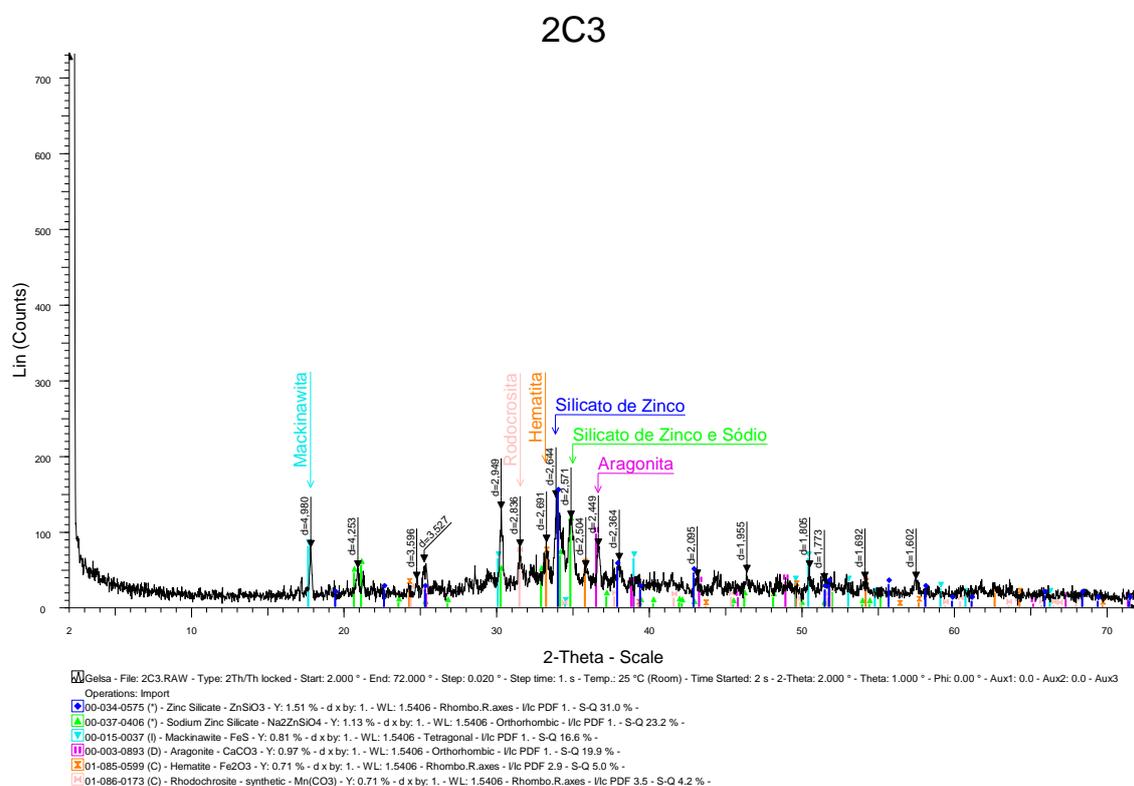


Figura 38- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 3 horas (2C3).

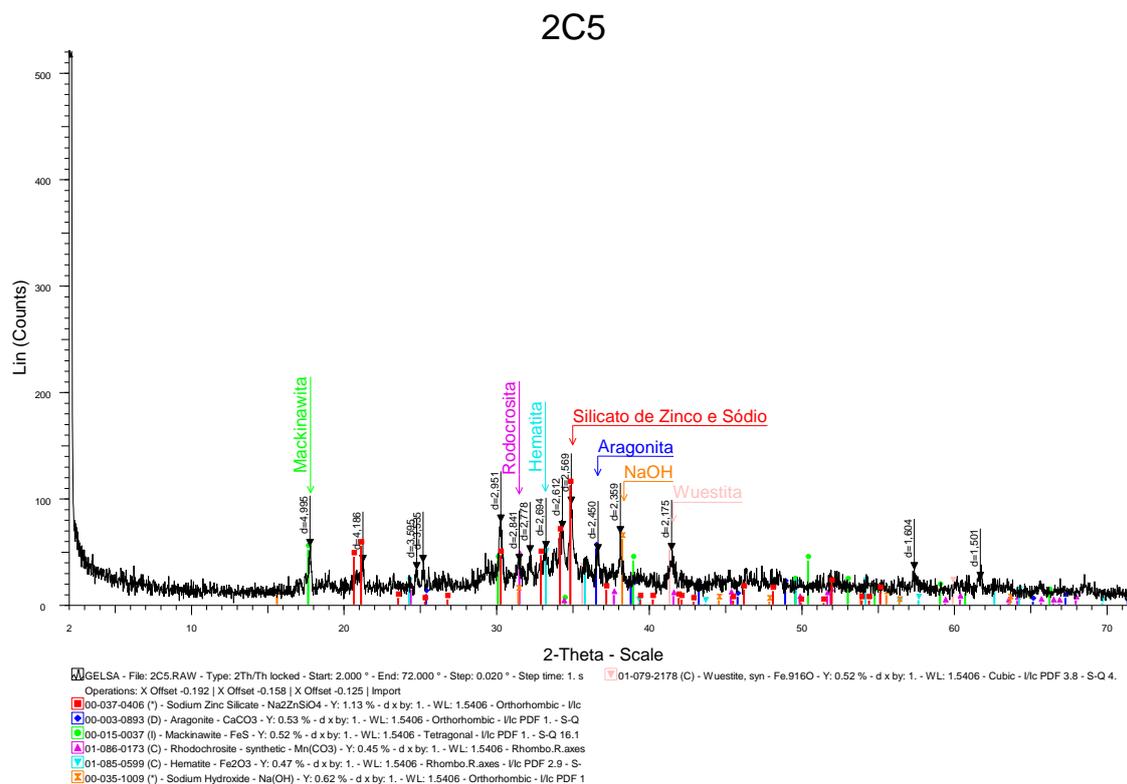


Figura 39- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 5 horas (2C5).

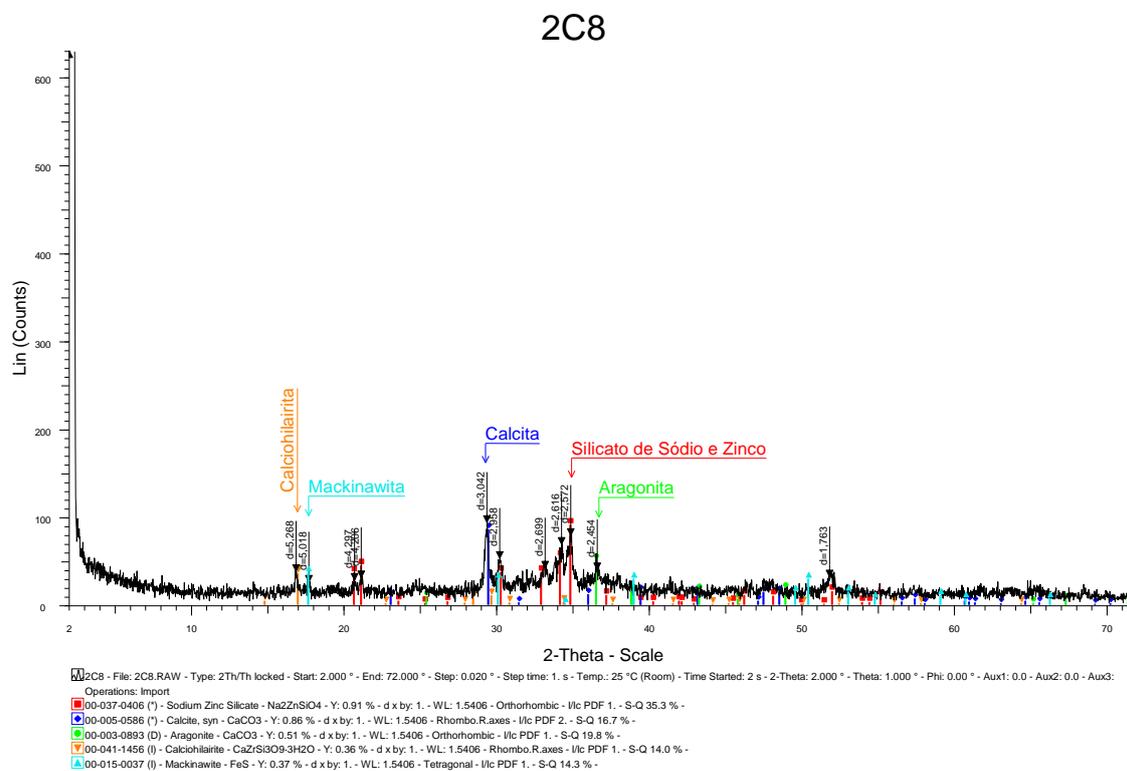


Figura 40- DRX : Amostra obtida a 800°C em tempo de 8 horas (2C8).