AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e
avaliação na aplicação como adsorvente**

THARCILA COLACHITE RODRIGUES BERTOLINI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Denise Alves Fungaro

São Paulo

2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e
avaliação na aplicação como adsorvente**

THARCILA COLACHITE RODRIGUES BERTOLINI

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

BERTOLINI, T. C. R. ***Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente***. 2019. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Bertolini, Tharcila Colachite Rodrigues

Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente / Tharcila Colachite Rodrigues Bertolini; orientador Dra. Denise Alves Fungaro. -- São Paulo, 2019.
170 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. cinzas leves de carvão. 2. tratamento hidrotérmico. 3. zeólita A. 4. peletização. 5. material adsorvente. I. Fungaro, Dra. Denise Alves, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família e em especial, ao meu marido Julio, aos meus filhos Filipe e Artur e aos meus pais Ricardo e Mariema.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Um especial agradecimento à Dra. Denise Alves Fungaro pela orientação, sobretudo pela dedicação, compreensão e amizade.

À banca examinadora composta pelo Dr. Jairo Pedrotti, Dra. Nilce Ortiz e Dr. Renato Sanchez Freire.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro por meio da bolsa de estudos.

À Usina termelétrica de Jorge Lacerda pelo fornecimento das amostras de cinzas de carvão.

Aos laboratórios e instituições envolvidos na realização de análises, contribuindo para a caracterização do material de estudo (LCT/USP, CA.IQ/USP e UFRGS).

À toda equipe da Secretaria de Pós-Graduação do IPEN.

Aos amigos e colegas de trabalho do IPEN e do Centro de Química e Meio Ambiente.

Aos alunos do Laboratório de Química de Solos e Valoração de Materiais do CQMA.

A todos os que me ajudaram de alguma forma neste trabalho, meu profundo agradecimento.

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada”.

Albert Einstein

RESUMO

BERTOLINI, Tharcila C. R. ***Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente***. 2019. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

As cinzas de carvão são subprodutos da combustão de carvão mineral gerados em grandes quantidades a partir de usinas termelétricas no mundo todo. Nos últimos anos, pesquisas sobre a utilização das cinzas estão sendo desenvolvidas visando soluções sustentáveis, garantindo, assim, a preservação do meio ambiente e a saúde humana. As cinzas de carvão podem ser aproveitadas como matéria-prima para síntese de zeólita, material este que possui uma vasta gama de aplicações industriais. Em muitas dessas aplicações é requerido o uso de formas peletizadas de zeólitas. Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi desenvolver um método de obtenção de zeólita de cinzas leves de carvão na forma granular e avaliar seu uso como material adsorvente. A primeira etapa deste estudo consistiu na síntese e caracterização de zeólita convencional (ZCL) e de zeólita do tipo NaA com alto grau de pureza (ZA). As cinzas leves de carvão utilizadas na síntese das zeólitas foram coletadas na Usina Termelétrica Jorge Lacerda, localizada no Estado de Santa Catarina, Brasil, o maior complexo termelétrico a carvão da América Latina. O material de partida e as zeólitas sintetizadas em pó foram caracterizados em termos da composição química, composição mineralógica, morfologia, capacidade de troca catiônica, estabilidade térmica, área superficial específica, distribuição de poros e dos grupos funcionais. As fases zeolíticas formadas por tratamento hidrotérmico foram hidroxisodalita e traços de NaX. A zeólita do tipo NaA foi sintetizada por método de duas etapas apresentando grau de pureza de 84%. O valor de capacidade de troca catiônica da zeólita A com alto grau de pureza foi aproximadamente duas vezes maior do que o valor encontrado para a zeólita convencional ($1,84 \text{ meq g}^{-1}$ para ZCL e $3,81 \text{ meq g}^{-1}$ para ZA). Na segunda etapa, os produtos zeolíticos sintetizados neste estudo foram peletizados com a aplicação de diferentes métodos. Os grânulos de zeólitas foram formados manualmente na forma de esferas na faixa de tamanho entre 3 mm e 7 mm a partir da mistura das zeólitas em pó com um ou mais agentes aglutinantes e adição de água deionizada.

As diferentes metodologias experimentais de peletização das zeólitas sintetizadas foram comparadas e avaliadas por meio da determinação da capacidade de troca catiônica dos produtos obtidos, trabalhabilidade, resistência mecânica e estabilidade em água. O método de peletização no qual as argilas caulinita e bentonita foram usadas como agentes aglutinantes, na proporção de 5% em massa cada, foi considerado o melhor para a zeólita convencional. Para a zeólita A, foi selecionado o método com 10% de bentonita. Os valores de capacidade de troca catiônica dos produtos zeolíticos foram mantidos após o processo de peletização. Posteriormente foi realizado um estudo direcionado à aplicação da zeólita granular no tratamento de água. A amostra de zeólita A com alto grau de pureza peletizada, obtida pelo método otimizado, foi selecionada para ser usada como material adsorvente no processo de adsorção de íons cádmio em solução aquosa em coluna de leito fixo. Os resultados evidenciaram a potencialidade do uso da zeólita A peletizada no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: cinzas leves de carvão; tratamento hidrotérmico; etapa de fusão; zeólita A; peletização; material adsorvente.

ABSTRACT

BERTOLINI, Tharcila C. R. ***Synthesis and characterization of zeolitic material granular of coal ash and evaluation in the application as adsorbent.*** 2019. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Coal ashes are by-products of coal combustion generated in large quantities from thermoelectric plants worldwide. In recent years, research on the use of ash has been developed aiming at sustainable solutions, thus guaranteeing the preservation of the environment and human health. Coal ashes can be used as raw material for zeolite synthesis, which has a wide range of industrial applications. In many such applications the use of zeolite pelletized forms is required. In this context, the objective of the present study was to develop a method to obtain zeolite of light ash from coal in the granular form and to evaluate its use as an adsorbent material. The first step of this study was the synthesis and characterization of zeolite conventional (ZFA) and of the zeolite NaA type with a high degree of purity (ZA). The coal fly ashes used in the synthesis of the zeolites were collected in the Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, located in the Santa Catarina State, Brazil, the largest coal burning thermoelectric complex of Latin America. The starting material and the zeolites synthesized in powder were characterized in terms of chemical composition, mineralogical composition, morphology, cation exchange capacity, thermal stability, specific surface area, pore distribution and functional groups. The zeolitic phases formed by conventional hydrothermal treatment were hydroxysodalite and traces of NaX. The zeolite of the NaA type was synthesized by a two-step method with a fusion step having a degree of purity of 84%. The value of cation exchange capacity of zeolite A with high purity was approximately two times higher than the value found for the zeolite conventional (1.84 meq g^{-1} for ZFA and 3.81 meq g^{-1} for ZA). In the second step, the zeolitic products synthesized in this study were pelletized with the application of different methods. The zeolite granules were formed manually in the form of spheres in the size range between 3 mm and 7 mm from the powder mixture of zeolite with one or more binders and addition of deionized water. The different experimental methodologies of pelletization the synthesized zeolites were compared and evaluated through of the determination of the cation exchange capacity, workability, mechanical strength and water stability.

The pelletization method in which clays kaolinite and bentonite were used as binders in the proportion of 5% by weight each was considered the best for the conventional zeolite. For zeolite-A, was selected the method with 10% bentonite. The cation exchange capacity values of the zeolitic products were maintained after the pelletization process. Subsequently, a study was carried out on the application of granular zeolite in water treatment. The zeolite-A sample with high degree of pelletized purity, obtained by the optimized method, was selected to be used as adsorbent material in the adsorption process of cadmium ions in aqueous solution in a fixed bed column. The results evidenced the potential of the use of pelletized zeolite-A in the treatment of effluents.

Key words: coal fly ash; hydrothermal treatment; fusion step; zeolite A; pelletization; adsorbent material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da Usina Termelétrica Jorge Lacerda	29
Figura 2 - Vista aérea do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda	29
Figura 3 - Estrutura da zeólita A	37
Figura 4 - Variedade de aglomerados	41
Figura 5 - Visão geral da fabricação de formas diferentes de zeólitas	43
Figura 6 - Esquema dos principais procedimentos de peletização de zeólita com aglutinante	44
Figura 7 - Aparência da dextrina	50
Figura 8 - Estrutura molecular da dextrina	50
Figura 9 - Aparência do hidróxido de cálcio sólido	51
Figura 10 - Aparência da bentonita em pó	52
Figura 11 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonite	52
Figura 12 - Aparência do caulim em pó	53
Figura 13 - Representação esquemática da estrutura da caulinita	54
Figura 14 - Classificação de isotermas de adsorção física	58
Figura 15 - Classificação de “ <i>loops</i> ” de histereses	60
Figura 16 - Balanço de carga negativa na estrutura tetraédrica	62
Figura 17 - Esquema do teste de compressão	66
Figura 18 - Representação da dinâmica de um leito fixo	69
Figura 19 - Fluxograma de preparação dos grânulos de zeólita convencional	75
Figura 20 - Fluxograma de preparação dos grânulos de zeólita A com alto grau de pureza	78
Figura 21 - Difratoograma das cinzas leves de carvão (CLC) (Q=Quartzo, M=Mulita, H=Hematita, Ma=Magnetita)	83

Figura 22 - (a) Difratoograma da ZCL (Q = Quartzo, M = Mulita, H = zeólita hidroxissodalita, X= zeólita NaX); (b) Difratoograma da ZA (Q = Quartzo, A= zeólita NaA).....	84
Figura 23 - Micrografias das cinzas leves de carvão	85
Figura 24 - Micrografias da zeólita convencional (ZCL)	87
Figura 25 - Micrografias da zeólita com alto grau de pureza (ZA).....	88
Figura 26 - Distribuição de tamanho de partícula das cinzas leves	89
Figura 27 - Curvas TG/DTG da ZCL	90
Figura 28 - Curvas TG/DTG da ZA	91
Figura 29 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de cinzas leves de carvão (CLC).....	93
Figura 30 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de zeólita convencional (ZCL)	93
Figura 31 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de zeólita com alto grau de pureza (ZA)	94
Figura 32 - Distribuição de tamanho de poro da amostra de zeólita convencional (ZCL).....	95
Figura 33 - Distribuição de tamanho de poro da amostra de zeólita A com alto grau de pureza (ZA)	95
Figura 34 - Espectros de infravermelho da ZCL e da ZA	98
Figura 35 - Curvas força-deslocamento das amostras ZCLP5, ZCLP9 e ZCLP10 durante o teste de compressão	103
Figura 36 - Curvas representativas força-deslocamento das amostras ZAP2, ZAP3 ZAP5 durante o teste de compressão	111
Figura 37 - Difratoograma da bentonita (M = montmorilonita; Q = quartzo, C= caulinita, CR = cristobalita).....	116
Figura 38 - Difratoograma da caulinita (C= caulinita)	116
Figura 39 - Micrografias da bentonita.....	117
Figura 40 - Micrografias da caulinita	118

Figura 41 - Espectro de infravermelho da bentonita	120
Figura 42 - Espectro de infravermelho da caulinita	121
Figura 43 - Curvas de TG/DTG da bentonita	122
Figura 44 - Curvas de TG/DTG da caulinita	123
Figura 45 - Difractogramas dos produtos zeolíticos granulares e em pó	125
Figura 46 - Micrografias dos produtos zeolíticos granulares – ZCLP9 (a e b); ZAP3 (c e d).....	126
Figura 47 - Ligação assistida por ligante de pós microporosos (a) ilustração da ligação assistida por bentonita de pó microporoso (ZA); (b) esquema de um processo de ligação de partículas porosas (ZA) e ligante inorgânico (bentonita)	128
Figura 48 - Mapas de distribuição elementar de uma seção transversal interna da amostra ZAP3	129
Figura 49 - Espectro de infravermelho da amostra ZCLP9	130
Figura 50 - Espectro de infravermelho da amostra ZAP3	130
Figura 51 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ ; (b) Distribuição do tamanho de poro da amostra ZCLP9	131
Figura 52 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ ; (b) Distribuição do tamanho de poro da amostra ZAP3	132
Figura 53 - Curvas de TG/DTG da ZCLP9	134
Figura 54 - Curvas de TG/DTG da ZAP3	135
Figura 55 - Distribuição de espécies de Cd ²⁺ em água pura em função do pH a 25 °C	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda	30
Tabela 2 - Composição dos métodos de peletização da zeólita convencional	76
Tabela 3 - Composição dos métodos de peletização da zeólita A com alto grau de pureza	79
Tabela 4 - Composição química (% em massa) dos materiais	81
Tabela 5 - Características superficiais da CLC, ZCL e da ZA obtidas por diferentes métodos	96
Tabela 6 - Comparações entre produtos zeolíticos sintetizados a partir das cinzas leves de carvão com condições diferentes	97
Tabela 7 - Amostras de zeólita convencional peletizadas	101
Tabela 8 - Resultados do teste de queda das amostras de ZCL peletizadas	102
Tabela 9 - Resultados do teste de resistência à compressão dos grânulos de ZCL	104
Tabela 10 - Resultados da capacidade de troca catiônica das amostras de ZCL granulares	106
Tabela 11 - “ <i>Rank</i> ” para avaliação do melhor método de peletização da ZCL ..	107
Tabela 12 - Amostras de grânulos de zeólita A com alto grau de pureza	110
Tabela 13 - Resultados do teste de queda das amostras de grânulos de ZA	110
Tabela 14 - Resultados do teste de resistência à compressão dos grânulos de ZA	112
Tabela 15 - Resultados da capacidade de troca catiônica das amostras de ZA em grânulos	113
Tabela 16 - “ <i>Rank</i> ” para avaliação do melhor método de peletização de ZA.....	113
Tabela 17 - Composição química (% em massa) dos agentes aglutinantes selecionados	115
Tabela 18 - Composição química (% em massa) das zeólitas peletizadas	124
Tabela 19 - Comparação das características superficiais dos materiais adsorventes em pó e peletizados	133

Tabela 20 - Resultados da adsorção de Cd^{2+} sobre a ZAP3 em coluna de leito fixo

..... 136

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE	23
2.1 Justificativa do estudo	23
2.2 Originalidade	24
3 OBJETIVO	25
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
4.1 Subprodutos da combustão de carvão mineral	26
4.2 Usina Termelétrica Jorge Lacerda.....	29
4.3 Adsorventes de baixo custo	31
4.4 Zeólita como adsorvente de baixo custo	33
4.5 Peletização.....	40
4.5.1 Aglutinantes	48
4.6 Caracterização de zeólitas granulares	54
4.6.1 Fluorescência de Raios X	55
4.6.2 Difração de Raios X	56
4.6.3 Análise por adsorção de N ₂	57
4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura	60
4.6.5 Determinação da capacidade de troca catiônica.....	61
4.6.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	63
4.6.7 Análise termogravimétrica.....	64
4.6.8 Resistência à compressão	65
4.7 Adsorção.....	67
4.7.1 Adsorção em coluna de leito fixo	68
5 MATERIAIS E MÉTODOS	70
5.1 Materiais.....	70

5.2 Síntese das zeólitas a partir das cinzas leves de carvão	70
5.2.1 Método Convencional.....	70
5.2.2 Método de duas etapas.....	70
5.3 Caracterização das cinzas leves de carvão e dos produtos de síntese em pó	71
5.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	71
5.3.2 Difração de Raios X (DRX)	71
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	72
5.3.4 Capacidade de troca catiônica	72
5.3.5 Análise granulométrica a laser	73
5.3.6 Análise termogravimétrica.....	73
5.3.7 Análise por adsorção de N ₂	73
5.3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	73
5.4 Peletização da zeólita convencional.....	74
5.5 Peletização da zeólita A com alto grau de pureza.....	77
5.6 Aplicação da zeólita granular em coluna de leito fixo	79
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
6.1 Caracterização das cinzas leves de carvão e dos produtos de síntese em pó	81
6.1.1 Composição química.....	81
6.1.2 Composição mineralógica	82
6.1.3 Morfologia	84
6.1.4 Distribuição granulométrica.....	89
6.1.5 Estabilidade térmica	90
6.1.6 Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros.....	92
6.1.7 Determinação da capacidade de troca catiônica.....	97
6.1.8 Identificação dos grupos funcionais	98
6.2 Avaliação dos métodos de peletização da zeólita convencional.....	100

6.3 Avaliação dos métodos de peletização de zeólita A com alto grau de pureza	109
6.4 Caracterização dos aglutinantes selecionados.....	114
6.5 Caracterização das zeólitas granulares	123
6.6 Adsorção em coluna de leito fixo	135
7 CONCLUSÕES.....	138
8 CONSIDERAÇÕES	140
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

1 INTRODUÇÃO

Ao longo de sua existência, o homem sempre utilizou os recursos naturais do planeta e gerou resíduos com pouca ou nenhuma preocupação sobre seus impactos, já que os recursos eram abundantes e os descartes realizados na natureza eram aceitáveis. A partir do século XVIII, com a industrialização, houve um crescimento econômico em curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas, mas surgiram grandes problemas sociais e ambientais, entre eles os resíduos.

Os resíduos podem ser gerados durante a extração de matérias-primas, o processamento das mesmas em produtos intermediários e finais, o consumo de produtos finais e outras atividades humanas.

As atividades industriais abrangem processamento de alimentos, mineração, produção petroquímica e de plástico, metais e produtos químicos, papel e celulose, e a manufatura de bens de consumo (eletrônicos). Em muitos destes processos são produzidos resíduos perigosos que representam um grande e crescente fluxo global.

Os principais geradores de resíduos sólidos industriais incluem as usinas térmicas produtoras de cinzas de carvão, usinas integradas de ferro e aço produtoras de escória de alto forno e escória de aço, indústrias de alumínio, zinco e cobre, produzindo lama vermelha e rejeitos, indústrias açucareiras geradoras de lamas, celulose e papel, fertilizantes e indústrias produtoras de gesso. A maioria desses resíduos é despejada em aterros sanitários, lagoas de cinzas, lagoas e apenas uma porcentagem muito pequena é reutilizada.

No caso da mineração de carvão, ocorre a remoção da cobertura vegetal e a alteração do perfil do solo. Além disto, esta atividade requer grande quantidade de área para o transporte do material, lavagem e beneficiamento do minério, depósito de estéril e barragem de rejeitos.

Uma barragem de rejeito é uma estrutura de terra construída para armazenar resíduos de mineração, os quais são definidos como a fração estéril produzidos pelo beneficiamento de minérios, em um processo mecânico e/ou químico que divide o mineral bruto em concentrado e rejeito.

O principal impacto ambiental relacionado à atividade de mineração é que normalmente com o carvão mineral ocorrem também depósitos de pirita e outros minerais sulfetados. Esses minerais, quando expostos ao oxigênio e umidade, oxidam-se facilmente, gerando, entre outros produtos, ácido sulfúrico, sendo este responsável pela chamada “drenagem ácida de mina”.

Além do prejuízo causado pela extração do carvão, os danos ao meio ambiente continuam nas usinas termelétricas. Durante a queima do carvão para aquecer a água e movimentar as turbinas dessas geradoras de energia elétrica, grande quantidade de dióxido de carbono e dióxido de enxofre é liberada na atmosfera, e também são geradas toneladas de cinzas.

O descarte inadequado dos resíduos sólidos industriais é uma séria ameaça ao meio ambiente e até mesmo à saúde humana e, portanto, é uma preocupação mundial.

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela lei 12.305/2010, reflete essa preocupação, ao estabelecer a obrigatoriedade do aproveitamento dos resíduos e a busca por alternativas de destinação ambientalmente adequadas.

A principal diretriz da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) para os resíduos sólidos industriais é a eliminação completa dos resíduos industriais destinados de maneira inadequada ao meio ambiente. Desta forma, todas as indústrias geradoras de resíduos sólidos (perigosos e não perigosos) precisam elaborar seus planos de gerenciamento de resíduos, seguindo a ordem de priorização estabelecida pela PNRS em seu Artigo 9º.

A PNRS determina a ordem prioritária das ações de gestão: não geração, caso isto seja possível; redução; reutilização; reciclagem; tratamento; disposição final e institui o conceito de rejeito como sendo o resíduo, após esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, apresentando como única solução a disposição final ambientalmente adequada.

A busca incessante pela matéria-prima tem provocado riscos e perigos, muitas vezes incontroláveis, e que em muitos casos ocasiona desastres ambientais de proporção imensurável. Basta mencionar as tragédias ocorridas devido ao rompimento das barragens de rejeitos de minério de ferro, nos municípios mineiros de Mariana, em 2015, e em Brumadinho, neste ano.

Segundo a imprensa nacional e internacional e especialistas em meio ambiente, a tragédia em Mariana foi considerada o maior desastre ambiental do Brasil. A barragem que se rompeu provocou uma enxurrada de lama tóxica, que dizimou o distrito de Bento Rodrigues e deixou 19 mortos, além de devastar a bacia hidrográfica do Rio Doce, matar a vida aquática e acabar com o turismo e subsistência de milhares de pessoas. No caso de Brumadinho, além dos danos ambientais, a tragédia vitimou mais de três dezenas de pessoas entre mortos e desaparecidos.

Estas tragédias poderiam ter sido evitadas se as empresas não ignorassem várias técnicas de mineração que permitem não apenas a eliminação de barragens no processo de beneficiamento do minério de ferro, como também, o reaproveitamento de rejeitos, levando à obtenção de produtos de alto valor agregado.

A valorização de resíduos é o processo de conversão de materiais residuais em produtos mais úteis, incluindo produtos químicos, materiais e combustíveis, e tem sido ativamente buscada para alcançar ganhos econômicos e proteção do meio ambiente.

Perante os exemplos trágicos citados, faz-se necessário mudanças para a construção de um futuro mais sustentável do planeta Terra. As incertezas são muitas, mas as ideias norteadoras e essenciais já existem.

Muitos especialistas em mineração não somente defendem a ideia de técnicas mais adequadas para evitar estas tragédias, mas também a necessidade de incentivos fiscais do governo para estimular as empresas a investirem em técnicas alternativas, e para que os produtos feitos dos rejeitos sejam competitivos no mercado.

A população humana está crescendo, e não se pode mais pensar apenas em suprir as necessidades e objetivos atuais. E para que as gerações futuras tenham condições de continuar a vida, é necessário buscar o ponto de equilíbrio entre a utilização dos recursos naturais, em benefício do bem-estar, e a conservação e preservação do meio ambiente.

Diante deste desafio, faz-se necessário repensar os padrões de produção, objetivando o desenvolvimento sustentável.

Mas, provavelmente, a principal questão a ser tratada em prol das gerações futuras, atualmente negligenciada, seja a própria sociedade. A percepção

de resíduo como lixo, como um problema, precisa dar lugar a uma conscientização geral da sociedade como um recurso oportuno e valioso, proporcionando, desta forma, um número infinito de soluções e alternativas inovadoras para produtos finais por meio de estratégias avançadas de valorização.

2 JUSTIFICATIVA E ORIGINALIDADE

2.1 Justificativa do estudo

A demanda de energia está crescendo rapidamente no mundo todo, em parte devido ao crescimento da população, mas também pelos avanços tecnológicos. No entanto, a busca pela energia limpa com o mínimo de impacto ambiental é vital para o desenvolvimento socioeconômico, particularmente em países em desenvolvimento.

Em 2015, o carvão forneceu 29% das necessidades globais de energia primária, 41% da eletricidade mundial, e um insumo essencial para 44% da produção industrial mundial. Devido ao baixo custo e à ampla disponibilidade, espera-se que o papel do carvão permaneça no mesmo nível nos próximos 20 anos (WU e CHEN, 2018).

Embora fontes renováveis como biomassa, energia solar e eólica venham a ocupar maior parcela na matriz energética mundial, a perspectiva para as próximas décadas é o uso contínuo do carvão como um dos principais insumos para a geração de energia elétrica, especialmente nos países em desenvolvimento.

Durante a queima do carvão mineral nas usinas termelétricas são gerados vários tipos de resíduos ou subprodutos/produtos (produtos da combustão do carvão ou PCCs). Esses materiais incluem as cinzas volantes ou leves, as cinzas pesadas ou de fundo, a escória da caldeira e o subproduto do FGD (*do inglês Flue Gas Desulfurization*).

A disposição inadequada das cinzas gera um grande impacto no meio ambiente e na saúde humana. A principal preocupação ambiental deriva da possível lixiviação de elementos tóxicos, principalmente As, Cd, Mo, Pb, TI, U, Zn e Hg, presentes em sua composição e compostos orgânicos, e sua migração para as águas subterrâneas ou superficiais (BELVISO, 2018). Além disso, as cinzas podem afetar a saúde humana da população residente próximo às Usinas termelétricas por inalação direta ou ingestão no ar da poeira silicosa que se arrasta com o vento (TALOVSKAYA et al., 2018; KRAVCHENKO e LYERLY, 2018).

As cinzas devem ser consideradas como coproduto da combustão de carvão, e não como resíduo. Além dos inúmeros benefícios para a saúde humana e meio ambiente, esse enfoque é considerado estratégico para o Brasil, pois a

combustão do carvão brasileiro gera 50% de cinzas, enquanto que nos outros países a geração é de no máximo 15% (ROHDE, 2013). Cabe ressaltar, que o reuso deve ser aplicado não somente para cinzas geradas e descartadas, mas também no passivo ambiental depositado em aterros.

Muitos estudos sobre a reutilização das cinzas leves geradas nas termelétricas estão sendo conduzidos no mundo todo (CHAUDHRY e BAAWAIN, 2013, NOOR-UL-AMIN, 2014, JAYARANJAN et al., 2014, YAO et al., 2015; GOMES et al., 2016). Entre as aplicações, a síntese de zeólitas é considerada uma alternativa avançada, pois o processo é ambientalmente viável e de baixo custo, e gera um produto de alto valor agregado, tendo pelo menos 20 aplicações em diversos setores de atividade devido às suas propriedades catalíticas, propriedades de adsorção e elevada capacidade de troca catiônica.

Os vários tipos de síntese e aplicações de zeólitas obtidas a partir de cinzas de carvão podem ser encontrados em artigos de revisão recentes (PATHAK et al., 2014, BUKHARI et al., 2015, DELKASH et al., 2015, SHAILA et al., 2015; SIMATE et al., 2016; KOSHY e SINGH, 2016).

As zeólitas sintetizadas por métodos convencionais são usualmente obtidas em forma de pó, apresentando elevados valores de área superficial e capacidade de adsorção. Entretanto, esse material não é adequado para o tratamento de águas residuais utilizando colunas de leito fixo devido a problemas de entupimento, queda de pressão e perda de massa durante as operações. O transporte e a comercialização do material em pó também são dificultados. Uma das possibilidades de superar esses problemas é a peletização das zeólitas.

2.2 Originalidade

A contribuição original deste trabalho está na obtenção de um produto zeolítico granular de cinzas de carvão para ser usado como adsorvente, o qual possua alta resistência mecânica, sem ocorrer a redução da capacidade de troca iônica do material. Para atingir esse fim foram avaliados métodos diferentes de peletização de zeólita convencional e zeólita tipo NaA com alto grau de pureza. Há na literatura, até o momento, poucos estudos sobre peletização de zeólita de cinzas de carvão e não há uma comparação entre os métodos diferentes visando a otimização.

3 OBJETIVO

O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de processo de obtenção de zeólita de cinzas leves de carvão na forma granular e a avaliação do potencial do material obtido como adsorvente.

Objetivos específicos

- Sintetizar zeólita convencional a partir das cinzas leves de carvão em pó;
- Preparar zeólita convencional na forma peletizada usando métodos diferentes;
- Caracterizar os materiais obtidos e a matéria-prima;
- Avaliar o melhor método de peletização;
- Sintetizar e caracterizar zeólita tipo Na-A com alto grau de pureza a partir de cinzas leves de carvão em pó;
- Preparar a zeólita do tipo Na-A com alto grau de pureza na forma peletizada;
- Caracterizar a zeólita do tipo Na-A peletizada;
- Avaliar o uso do material zeolítico peletizado no tratamento de efluentes aquosos contaminados em coluna de leito fixo.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Subprodutos da combustão de carvão mineral

As Usinas Termelétricas que utilizam o carvão mineral no processo de geração de energia produzem uma grande quantidade de resíduos. Nos processos de gaseificação ou combustão direta do carvão, a fração orgânica gera compostos voláteis (SO_x , NO_x , CO, gases ácidos) e coque, e a matéria mineral forma um resíduo sólido, denominado cinzas de carvão. As cinzas são materiais heterogêneos e complexos e podem ser classificadas, dependendo do processo de combustão, em volante (ou leve), de fundo (ou pesada) e escórias (ALONSO-HERNÁNDEZ et al., 2011; RHODE et al., 2006).

As cinzas leves são conduzidas pelos gases no processo de combustão, e tem uma granulometria fina (tamanho das partículas menor que 0,15 mm). Este material fica retido num sistema de coleta como, por exemplo, precipitador eletrostático, filtros de manga, ciclone e outros (RHODE et al., 2006). Os sistemas que proporcionam uma maior eficiência de coleta de partículas finas e que são mais utilizados pelas usinas termelétricas são os precipitadores eletrostáticos e os filtros de manga (ORTIZ E TEIXEIRA, 2002).

As cinzas pesadas são constituídas por partículas mais grossas que caem no fundo das fornalhas. São previamente desagregadas e transportadas para os tanques de decantação por meio de bombeamento hidráulico (RHODE et al., 2006).

Escórias são as cinzas provenientes da queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas estáticas ou móveis. Este material é resfriado com água e posteriormente removido do fundo da fornalha, e são constituídos frequentemente por granulometria grosseira e blocos sinterizados, com teores de carbono não queimado entre 10 e 20% (RHODE et al., 2006).

A composição das cinzas, de uma maneira global, é conhecida. Entretanto, as características físicas, químicas e mineralógicas deste material são diretamente influenciadas pelo tipo de carvão e pelos processos tecnológicos utilizados nas usinas termelétricas, tornando impraticável o desenvolvimento de uma padronização para as propriedades deste resíduo (VASSILEV e VASSILEVA, 2007).

No Brasil, as usinas termelétricas a carvão estão localizadas na região Sul do Brasil, próximas aos principais depósitos de carvão. Aproximadamente 85% do carvão é utilizado para geração de energia elétrica, com as maiores reservas distribuídas entre Rio Grande do Sul (89,25%) e Santa Catarina (10,41%) (PRADO et al., 2017).

A quantidade de cinzas de carvão gerada anualmente no mundo todo está na faixa de 600-800 milhões de toneladas, sendo que as cinzas leves e pesadas representam de 65-95% e 5-35% do valor total, respectivamente (WANG et al., 2005; LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009; HUI et al., 2009; JAYARANJAN et al., 2014, YAO et al., 2015; YU et al., 2016; BELVISO, 2018).

No Brasil, as usinas termelétricas geram uma grande quantidade de cinzas de carvão (cerca de 4,7 milhões de toneladas/ano) (ROHDE e MACHADO, 2016). As cinzas leves representam de 65-85% do total e as cinzas pesadas de 15-35%. As cinzas são consideradas um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil (ROCHA et al., 2012; LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009).

Vale ressaltar que com o aumento da demanda de energia elétrica e com a perspectiva de instalação de novas usinas termelétricas a carvão, ocorrerá, conseqüentemente, aumento na produção de cinzas.

Na literatura, diferentes aplicações das cinzas são relatadas, tais como na construção de estradas, recuperação de solo, na fabricação de concreto, telhas e produtos cerâmicos e como aditivo de cimento (atividade pozolânica). No entanto, essa demanda não é suficiente para esgotar a quantidade de cinzas leves geradas na queima de grandes quantidades de carvão em todo o mundo, o que pode resultar em descarte inadequado. A maior parte de seu volume ainda é destinada a aterros sanitários e lagoas de estabilização, levando a impactos ambientais elevados (PRADO et al., 2017; FERRARINI et al., 2018).

As cinzas leves e as cinzas pesadas de carvão são constituídas por uma parte orgânica e uma inorgânica. A fração orgânica é constituída por carvão não queimado (QUEROL et al., 2002; VASSILEV e VASSILEVA, 2007; SILVA et al., 2010; QUISPE et al., 2012), e na parte inorgânica, são encontrados principalmente materiais amorfos, tais como partículas vítreas e esféricas, angulares e irregulares, e materiais cristalinos.

A constituição química principal das cinzas de carvão são SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e quantidades variáveis de CaO e MgO são encontradas. Além disto, alguns elementos em menor quantidade podem ser encontrados, tais como Hg, As, Ge, Ga, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni e Zn (KUMAR et al., 2007). Durante o processo de combustão do carvão, estes elementos traços são enriquecidos, resultando em resíduos potencialmente perigosos (AHMARUZZAMAN, 2010).

Na realização de estudos de avaliação da toxicidade das cinzas, foi revelada a presença de elementos tóxicos, principalmente arsênio, cromo, chumbo, vanádio, zinco e urânio. Esses elementos podem ser lixiviados deste co-produto sob condições ácidas e podem contaminar os solos circundantes, as águas superficiais e fontes de águas subterrâneas (BASHKIN e WONGYAI, 2002; DEPOI et al., 2008; LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009; QUISPE et al., 2012; IZQUIERDO e QUEROL, 2012).

O lixiviado de locais de despejo de cinzas leves tem potencial genotóxico e pode levar a efeitos adversos sobre a vegetação e sobre a saúde das populações humanas expostas (CHAKRABORTY e MUKHERJEE, 2009).

Além do impacto ambiental que esse tipo de descarte causa, a poeira silicosa das cinzas pode atingir a população residente próximo às instalações pela ação do vento, causando irritação dos olhos, pele, nariz, garganta e trato respiratório (YAO et al., 2015).

As cinzas de carvão, em termos de geração de energia, são resíduos, enquanto que, do ponto de vista da utilização do carvão, cinzas podem ser consideradas como subprodutos, com uma perspectiva de uma exploração universal (AHMARUZZAMAN, 2010).

Devido aos crescentes problemas ambientais, torna-se necessário o aprimoramento e o desenvolvimento de novas técnicas de reutilização das cinzas de carvão economicamente viáveis. Entre as principais aplicações desenvolvidas ou que estão em desenvolvimento encontram-se: síntese de zeólita a partir de cinzas leves e pesadas de carvão (HÖLLER e WIRSCHING, 1985; HENMI, 1987; QUEROL et al., 1997b; MORENO et al., 2001; FERRET, 2004; FUNGARO e IZIDORO, 2006; IZIDORO, 2008; PAPROCKI, 2009; PIMRAKSA et al., 2010; JHA e SINGH, 2011; ROCHA et al., 2012; FUNGARO E BORRELY, 2012; IZIDORO, 2013; YANG et al., 2019; IQBAL et al., 2019), aproveitamento das cinzas pesadas em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis (LEANDRO, 2005), aproveitamento

das cinzas de carvão mineral na agricultura (MARTINS, 2001), fabricação de blocos e tijolos (SILVA, 2011; CHIES et al., 2003), possibilidade de recuperação de alumina das cinzas volantes (ZHOU et al., 2009).

4.2 Usina Termelétrica Jorge Lacerda

O Complexo Termelétrico Jorge Lacerda está localizado no município de Capivari de Baixo, Santa Catarina (Figura 1), e o mesmo é formado por várias unidades, com potência total de 857 MW, sendo o maior complexo termelétrico à carvão, em capacidade de produção de energia, da América Latina.

Figura 1 – Localização da Usina Termelétrica Jorge Lacerda.

Fonte: ROHDE e MACHADO, 2016

Na Figura 2 está apresentada uma imagem do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL). Em sua área adjacente foi implantado o Parque Ambiental, voltado para a população de Capivari de Baixo, de Tubarão e de visitantes externos.

Figura 2 - Vista aérea do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.

Fonte: ROHDE E MACHADO, 2016.

O CTJL é constituído por sete grupos geradores, agrupados em três Usinas: Jorge Lacerda A – UTLA (Unidades 1, 2, 3 e 4); Jorge Lacerda B – UTLB (Unidades 5 e 6) e Jorge Lacerda C – UTLC (Unidade 7) (ENGIE BRASIL ENERGIA S.A., 2018). A usina abastece indústrias, residências e comércio (PAPROCKI, 2009). Na Tabela 1 estão apresentadas as características de cada Usina pertencente ao Complexo.

Tabela 1 - Características do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.

USINA	UTLA	UTLB	UTLC
POTENCIA INSTALADA	232 MW	262 MW	363 MW
GARANTIA FÍSICA	122,9 MW	198 MW	329 MW
UNIDADES	2 Unidades - 50 MW 2 Unidades - 66MW	2 Unidades - 131 MW	1 Unidade - 363 MW
SISTEMA DE RESFRIAMENTO	ABERTO	ABERTO	FECHADO
INÍCIO DA OPERAÇÃO COMERCIAL	mar-65	nov-79	nov-96
AUTORIZAÇÃO/CONCESSÃO ANEEL	30 anos até 28/09/2028	30 anos até 28/09/2028	30 anos até 28/09/2028

Fonte: ENGIE BRASIL ENERGIA S.A., 2018

O controle do complexo Jorge Lacerda (CTJL) foi assumido pela empresa TRACTEBEL ENERGIA em 1998, por meio de privatização. Atualmente, a titularidade das usinas termelétricas Jorge Lacerda I e II, Jorge Lacerda III e Jorge Lacerda IV pertence à DIAMANTE GERAÇÃO DE ENERGIA. O pedido de transferência foi formalizado em 22 de dezembro de 2017 (UDOP, 2019).

O CTJL é certificado seguindo as normas de gestão ISO 9001, 14001 e 50001, da qualidade, do meio ambiente e da eficiência energética, e OHSAS 18001, da saúde e segurança no trabalho (ENGIE, 2019).

No Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, a geração de cinzas oscila entre 42 e 43%. O carvão utilizado neste complexo é proveniente de Criciúma, com poder calorífico de CE 4500, tipo de queima frontal (1200°C e 1400°C) na forma de carvão pulverizado. Eventualmente, o complexo CJL é complementado com o

carvão da empresa COPELMI (mina de Recreio) (ROHDE e MACHADO, 2016; IZIDORO, 2013).

O valor de geração mínima de energia, considerando formalidades contratuais, equivale ao consumo de 200.000 t/mês de carvão. Desta quantidade consumida, são originadas 84.000 t/mês de cinzas. Desde o ano de 2011, o consumo de carvão foi elevado para 330.000 t/mês, devido ao período de secas climáticas, produzindo então, 138.000 t/mês de cinzas. Estes valores são considerados um máximo de produção do CTJL.

As cinzas leves e pesadas geradas são totalmente gerenciadas pela Votorantim Cimentos, em contrato de regime de comodato. Por questões contratuais, uma margem de cinzas, de 15 a 20%, devem ser livremente comercializadas (ROHDE e MACHADO, 2016).

As cinzas, gerenciadas pela Votorantim Cimentos, são destinadas às unidades da Votorantim de Imbituba e Vidal Ramos em Santa Catarina, e uma unidade em Rio Branco do Sul, no Paraná. As cinzas leves também são entregues a uma fábrica da empresa Itaimbé, próxima à Curitiba e a Imbralit. Muitas concreteiras também recebem cinzas, por exemplo a Polimix e a Supermix no município de Capivari de Baixo.

A usina é equipada com queimadores de baixo teor de NO_x . Aproximadamente 98,5% das cinzas leves são retidos por precipitadores eletrostáticos (SILVA et al., 2010).

QUISPE et al. (2012) estudaram o potencial impacto para o meio ambiente e para a saúde humana por elementos perigosos das cinzas da usina Jorge Lacerda. Os poluentes derivam do armazenamento, transporte e uso dos subprodutos da combustão como materiais de construção. Nos resultados observou-se que quase todos os elementos traços encontrados no carvão são transferidos para as cinzas durante a combustão e, conseqüentemente, a emissão dos compostos voláteis é baixa.

4.3 Adsorventes de baixo custo

Nas últimas décadas, a qualidade da água está se deteriorando principalmente devido às atividades antropogênicas, ao crescimento populacional, à urbanização não planejada, à rápida industrialização e à utilização não qualificada de recursos hídricos naturais (DE GISI et al., 2016).

Uma grande quantidade de produtos, como medicamentos, desinfetantes, meios de contraste, detergentes para a roupa, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais, foram liberados pelas indústrias químicas e farmacêuticas, ameaçando assim, o meio ambiente e a saúde humana (GRASSI et al., 2012).

A contaminação de água por metais tóxicos, por exemplo, por meio da descarga de efluentes industriais, é um problema ambiental mundial. A rápida industrialização contribuiu seriamente para a liberação destes poluentes nos cursos de água.

Elementos como chumbo, cádmio, cobre, arsênico, níquel, cromo, zinco e mercúrio têm sido reconhecidos como metais perigosos, e podem ser acumulados em tecidos vivos, causando várias doenças e distúrbios.

Muitas tecnologias de tratamento estão disponíveis para controlar e minimizar a poluição da água. No entanto, as deficiências da maioria desses métodos são custos operacionais e de manutenção altos, geração de lama tóxica e etapas complicadas envolvidas no tratamento (DE GISI et al., 2016).

Entre os processos físicos de tratamento de efluentes, a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Pode ser empregada como uma etapa de pré-tratamento ou polimento do processo final para o alcance de um tratamento efetivo de efluentes (KYZAS e KOSTOGLU, 2014).

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (IZIDORO, 2013).

O carvão ativado é o material adsorvente mais eficaz, sendo utilizado mundialmente. Este material é obtido a partir de diversas matérias-primas, apresentando, portanto, propriedades diferentes. Além da matéria-prima, as propriedades específicas do carvão são dependentes do processo particular de ativação empregado, que pode ser conduzido por processo físico, por contato com um fluxo de vapor de alta temperatura (800-1000°C), ou processo químico, com o uso de ácidos (DE GISI et al., 2016).

O carvão ativado tem maior capacidade de adsorção, sendo utilizado para remover uma ampla gama de contaminantes de águas residuais industriais e municipais, lixiviados de aterros sanitários e águas subterrâneas contaminadas.

Devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente sua utilização torna-se onerosa (DE GISI et al., 2016).

Uma grande variedade de adsorventes de baixo custo foi examinada devido à capacidade de remover vários tipos de poluentes da água e águas residuais. Geralmente, o objetivo é substituir o carvão ativado por subprodutos provenientes de diversas atividades, como agricultura e indústria. Entre os resíduos/subprodutos industriais, as cinzas leves, resíduos líquidos, lama vermelha, lignina, polpa de beterraba sacarina, escória de alto forno, resíduos da indústria de chá e bagaço de cana-de-açúcar têm sido materiais promissores para a remoção de metais tóxicos das águas residuais (AHMARUZZAMAN, 2011).

Existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes e os mesmos são discutidos em artigos de revisão (GUPTA et al., 2009a, 2009b; BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010; AHMARUZZAMAN, 2011; DE GISI et al., 2016).

4.4 Zeólita como adsorvente de baixo custo

Em 1862, St. Claire Deville foi a primeira a sintetizar zeólitas obtidas a partir de levinita (CUNDY e COX, 2003), enquanto Richard M. Barrer e R.M. Milton são considerados os pioneiros em sua síntese. Barrer sintetizou zeólita P e Q, e Milton obteve as zeólitas A, Na-P, hidroxisodalita e X. Eles reproduziram condições hidrotermais naturais a alta pressão e temperatura. Hoje existem mais de 150 tipos de zeólitas sintéticas e pelo menos 1000 estruturas foram determinadas em modelos (RAMÍREZ-ZAMORA et al., 2017).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti$, etc) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (BRECK, 1974; DYER, 1988).

As zeólitas podem ser representadas pela fórmula empírica - $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, onde n representa a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água, $x+y$ é o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4 por célula unitária e y/x é a razão atômica Si/Al , que pode variar de 1 até infinito (BRECK, 1984).

Na estrutura da zeólita são apresentados canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito alta, quando comparada à sua superfície externa apresentando as propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise (GIANNETTO, 1990).

A utilização de zeólita sintetizada a partir de resíduos (ou subprodutos) como adsorvente de baixo custo tem chamado à atenção dos pesquisadores da área ambiental.

Os resíduos industriais ou agrícolas (biomassa) cuja composição principal é de sílica e alumina em fase amorfa podem ser usados como matéria prima na síntese de zeólitas (SHOUMKOVA, 2011). Embora o potencial de aplicação do produto sintetizado possa consumir somente uma porção dos resíduos gerados, os produtos finais obtidos são considerados ecomaterias de valor agregado. Dentre os resíduos mais estudados para a síntese de zeólitas estão as cinzas de carvão.

HOLLER e WIRSCHING podem ser considerados os pioneiros no uso das cinzas leves de carvão como fontes de Al e Si para a síntese de zeólita (BELVISO, 2018). Desde o trabalho destes autores, muitas pesquisas foram e estão sendo desenvolvidas, com o objetivo de melhorar e otimizar os métodos de síntese utilizando cinzas leves de carvão (HENMI, 1987; LIN e HIS, 1995; QUEROL et al, 1997a; QUEROL et al., 2002; RÍOS et al., 2006; RAYALU et al., 2006; RÍOS et al., 2009; SHOUMKOVA, 2011; RÍOS et al., 2012; IZIDORO, 2013; YU et al., 2016).

Ao longo dos últimos 30 anos, aproximadamente 22 tipos de materiais zeolíticos têm sido sintetizados, bem como, materiais mesoporosos: zeólita P, zeólita X, hidroxisodalita, zeólita A, analcima, phillipsita, chabazita, hidroxicanocrita, sodalita, herschelita, cancrinita, gmelinita, pectolita, zeólita KG, nefelina, zeólita F, zeólita KL, zeólita KW, perlialita, gobbinsita, ZSM-5 e MCM-41 (RAMÍREZ-ZAMORA et al., 2017).

Todas as metodologias desenvolvidas para sintetizar zeólitas estão baseadas na dissolução das fases sustentadas por Si e Al com soluções alcalinas (principalmente soluções de NaOH e KOH) em diferentes condições de

temperatura, pressão e tempo de reação. Após esta etapa, ocorre a subsequente precipitação do material zeolítico (MURAYAMA et al., 2002).

O método mais comum é a conversão clássica alcalina com hidróxido de sódio (HÖLLER E WIRSCHING, 1985; HENMI, 1987; MONDRAGON et al., 1990; SINGER e BERKGAUT, 1995; AMRHEIN et al., 1996; QUEROL et al., 1997a; INADA et al., 2005a). Este método tem uma única etapa, e a conversão de cinzas em zeólita é de cerca de 50%, resultando num produto que contém basicamente zeólita e fases não reativas das cinzas (ELLIOT, 2006).

No mecanismo de reação hidrotérmica são envolvidas três etapas: dissolução, condensação e cristalização (MURAYAMA et al., 2002).

No tratamento hidrotérmico clássico, segundo MURAYAMA et al. (2002), complexos monoméricos de sílica e alumina são produzidos, e a reação se processa por meio de íons complexos com cargas negativas segundo a equação (1):

Os complexos Al(OH)_4^- são suscetíveis à estágios de desidratação, segundo a equação (2):

No processo de síntese de zeólita a partir das cinzas de carvão ocorre, portanto, uma reação de equilíbrio entre a solução alcalina e a fase sólida. Na etapa de cristalização há a formação de várias fases de zeólita (equação 3):

Os parâmetros mais importantes nos processos de síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico são: a composição química da cinza, a concentração e o tipo de agente de ativação, a relação líquido/sólido, o tempo de reação, a temperatura e a intensidade de agitação (IZIDORO, 2013).

Os métodos de ativação hidrotérmica usando duas etapas envolvendo fusão (SHIGEMOTO et al., 1993; CHANG e SHIH, 1998, IZIDORO et al, 2013) e

usando micro-ondas (QUEROL et al.; 1997b; INADA et al., 2005b) foram desenvolvidos visando melhorar a conversão dos resíduos para obtenção de zeólitas puras, principalmente do tipo A e X, e para aumentar a velocidade da conversão.

No método de duas etapas, primeiramente ocorre a fusão da mistura cinza/álcali, e posterior tratamento hidrotérmico. Na etapa de fusão, ocorre a conversão das fases cristalinas de sílica e alumina das cinzas de carvão em silicatos e aluminatos de sódio solúveis. Na segunda etapa, o produto da fusão é dissolvido em água, e em seguida, é submetido ao tratamento hidrotérmico.

No método de duas etapas, a conversão das cinzas de carvão em zeólita é mais elevada em comparação com o método convencional (uma etapa), e pode ser usado para a síntese de um único tipo de zeólita mediante a variação dos parâmetros de ativação na etapa do tratamento hidrotérmico (SHIGUEMOTO et al., 1993, IZIDORO, 2013).

O esquema geral de reação que descreve o processo de síntese da zeólita utilizando o método de duas etapas é o seguinte (OJHA et al., 2004):

Tipos diferentes de zeólita podem ser obtidos por qualquer que seja o método de síntese aplicado, dependendo das condições experimentais e da composição das cinzas utilizadas. Pesquisas sobre processos para obtenção de zeólitas puras estão sendo desenvolvidas, visando melhorias relacionadas à introdução da etapa de fusão prévia e posterior tratamento hidrotérmico e/ou à extração de soluções alcalinas das cinzas (IZIDORO, 2013)

O tipo de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão é dependente do tipo aplicação, pois para alguns setores da indústria, são requeridas zeólitas padronizadas, com maior grau de pureza e uma única fase de zeólita.

No processo de duas etapas, a sílica e a alumina cristalinas presentes nas cinzas são decompostas mais facilmente na etapa de fusão. Isto resulta na formação de silicatos e aluminatos de sódio altamente reativos, favorecendo desta forma, a obtenção de zeólitas e em maior quantidade (OJHA et al., 2004; EL-NAGGAR et al., 2008, IZIDORO, 2013).

Entre muitos tipos diferentes de zeólitas, a zeólita A é de grande importância devido à grande abertura de poro de cerca de 4 Å e à razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que pode ser fornecido um grande número de locais para troca catiônica. Este tipo de zeólita tem um alto potencial para aplicação em descontaminação de água, como exemplo, a remoção de metais tóxicos e de amônio de soluções (QUEROL et al., 2002). Na Figura 3 está apresentada a estrutura da zeólita A.

Figura 3 - Estrutura da zeólita A.

Fonte: BELVISO, 2018

SHIGUEMOTO et al. (1993) sintetizaram zeólita Na-X por fusão alcalina com hidróxido de sódio e posterior tratamento hidrotérmico a partir de cinzas leves de carvão. A cristalinidade obtida da zeólita Na-X foi de 62% nas condições ótimas de reação de $\text{NaOH}/\text{cinzas} = 1,2$ e uma temperatura de fusão de 823 K. A formação da zeólita Na-A a partir de cinzas leves enriquecidas com aluminato de sódio foi

favorecida no lugar da zeólita Na-X na reação hidrotérmica após a fusão alcalina. Nas micrografias obtidas por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura observou-se cristais cúbicos característicos da zeólita Na-A.

HOLLMAN et al. (1999) sintetizaram as zeólitas NaX, NaP1 e NaA com alto grau de pureza por processo de duas etapas a partir de cinzas de carvão oriundas de uma usina holandesa. Na primeira etapa, as cinzas com solução de NaOH foram aquecidas por 6 horas à 90 °C. Em seguida, adicionou-se solução de alumina ao filtrado para ajuste da razão Si/Al (0,8 - 0,2). Na segunda etapa, a mistura foi aquecida à 90°C por 48 horas.

EL NAGGAR et al. (2008) utilizaram cinzas de carvão da usina termelétrica localizada em Shubra El-Khaima (Cairo, Egito) como matéria-prima para a síntese seletiva da mistura de zeólitas 4A-X com alto grau de pureza. A síntese foi realizada por processo de duas etapas. O produto zeolítico obtido foi avaliado como material adsorvente na remoção de íons cério de soluções aquosas.

As cinzas de carvão da usina MeiShan localizada na província de Jiangshu, na China, foram utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólitas com alto grau de pureza por YAPING et al., 2008. Os autores utilizaram o método de fusão com a adição de carbonato de sódio. As zeólitas obtidas (Na-A, Na-X e Na-P1) foram caracterizadas em termos de composição mineralógica e capacidade de troca de cátions.

WANG et al. (2009) sintetizaram zeólitas A e X com alto grau de pureza com a aplicação do método de duas etapas. As cinzas leves utilizadas como matéria-prima na síntese dos materiais adsorventes foram coletadas dos precipitadores eletrostáticos de uma usina localizada na Província de Henan da China. As zeólitas obtidas foram avaliadas na remoção de íons de metais tóxicos. Os íons cobre e zinco foram escolhidos como íons metálicos para os estudos de adsorção.

TANAKA e FUJI, (2009) utilizaram cinzas leves de carvão, fornecidas pela companhia Nippon Steel Co, como matéria-prima para a síntese de zeólitas Na-A e Na-X com alto grau de pureza. As zeólitas foram obtidas por processo de duas etapas. Primeiramente, as cinzas foram misturadas com NaOH sob agitação durante 18 horas à 85 °C. A dissolução do aluminossilicato amorfo das cinzas leves foi acelerada pelo aumento da velocidade de agitação, aumentando as concentrações de Si^{4+} e Al^{3+} na solução. Em seguida, solução de aluminato de

sódio foi adicionada à mistura obtida na primeira etapa, e a mesma foi agitada por 24 horas à 85°C. Os produtos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e capacidade de troca de cátions.

Cinzas leves e pesadas com alto teor de sílica cristalina foram obtidas das caldeiras a carvão da indústria de papel na Tailândia, e foram usadas como matérias-primas para a produção de zeólita A por CHAREONPANICH et al. (2011). A zeólita foi sintetizada por processo de duas etapas. Na primeira etapa, as cinzas de carvão foram misturadas com carbonato de sódio, e a fusão ocorreu a 900 °C por 1 horas. Na segunda etapa, aluminato de sódio foi adicionado à mistura, e a mesma foi aquecida a 120 °C por 4 horas. O produto obtido foi caracterizado por meio das análises de espectroscopia de difração de raios X (DRX), análise de sorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca catiônica.

REN et al. (2018) utilizaram cinzas leves de carvão para a síntese de zeólita A com alto grau de pureza. As cinzas foram fornecidas fornecido pela Datang International Power Generation Co. Ltd. (Província de Zhejiang, China). Os autores utilizaram o método de duas etapas com fusão prévia. As cinzas leves foram misturadas com hidróxido de sódio e aluminato de sódio. Na primeira etapa, a mistura foi aquecida a altas temperaturas (550 - 850 °C) durante 2 horas. Na segunda etapa, a mistura foi aquecida a 60-95 °C durante 6 - 24 horas. O produto zeolítico foi caracterizado por meio das análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), adsorção de N₂ e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN-MAS).

O uso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo na remoção de íons metálicos de efluentes contaminados tem se destacado devido a sua alta capacidade de troca catiônica (SINGER e BERKGAUT, 1995; AMRHEIN et al., 1996; LIN e HIS, 1995; QUEROL et al., 2001; QUEROL et al., 2002; FUNGARO e SILVA, 2002; FUNGARO et al., 2004; FUNGARO et al., 2005; FUNGARO e IZIDORO, 2006; IZIDORO e FUNGARO, 2007; IZIDORO, 2008; IZIDORO et al., 2013; PRASAD e KUMAR, 2015).

As zeólitas de cinzas de carvão também se mostraram eficientes quando usadas na remoção de corantes de solução aquosa principalmente após modificação por surfactante catiônico (FUNGARO et al., 2005; BRUNO, 2008; FUNGARO et al., 2009a, 2009b, 2009c, 2010; CARVALHO et al., 2010; MAGDALENA, 2010; FERREIRA, 2011; BERTOLINI, 2014, FERREIRA, 2015, MAGDALENA, 2015, ALCÂNTARA, 2016).

4.5 Peletização

A peletização é um processo de moldagem, na qual partículas finamente divididas são aglomeradas em uma forma compacta chamada pelete (grânulos, grânulos esféricos, cilindros, etc (UGAL et al., 2008; FEECO, 2018).

A peletização tem sido objeto de pesquisa há quase 50 anos. Alguns dos trabalhos pioneiros foram realizados por (NEWITT e CONWAY-JONES, 1958; CAPES e DANCKWERTS, 1965) usando areia em tambores granuladores. Desde então, muito trabalhos foram publicados por meio de pesquisas de materiais que vão desde minerais a produtos farmacêuticos, aglomerados em uma variedade de equipamentos, dos quais são considerados desde leitos fluidizados até misturadores de alto cisalhamento (IVESON et al., 2001).

Nas últimas décadas, houve um crescimento do processo de peletização, tornando-se popular em muitos setores. Este processo é utilizado nas indústrias de fertilizantes, farmacêuticas, alimentícias, químicas, de mineração e produtos cerâmicos (FEECO, 2018)

A evolução do processo de peletização é contínua à medida que se encontra em um número crescente de aplicações, e os inúmeros benefícios oferecidos tornam-se mais evidentes (BERNARDES 2006; CENTRE TERRE e PIERRE, 2018; FEECO, 2018).

Muitos termos são usados para o processo de aumento de tamanho de partículas. As terminologias peletização, granulação e aglomeração são utilizadas no contexto apropriado e são específicas de cada setor. Desta maneira, o processo de peletização foi dividido em duas categorias principais: aglomeração com pressão ou aglomeração sem pressão (também conhecida como aglomeração de crescimento em cascata) (FEECO, 2018).

Nas tecnologias de aglomeração com pressão, é utilizada compressão mecânica para a moldagem de um material em uma forma desejada, e geralmente esses processos são executados a seco (FEECO, 2018; LITSTER et al., 2004). Nesta categoria estão incluídas as técnicas de prensagem por rolo, extrusão (seca ou úmida), compactação e briquetagem.

Nos processos de aglomeração sem pressão, um processo de rotação é aplicado e o material em pó é moldado em uma forma de grânulos esféricos, e um ou mais agentes aglutinantes (orgânicos ou inorgânicos) são frequentemente usados como auxiliares para a formação dos peletes (FEECO, 2018; LITSTER et al., 2004). Neste trabalho, considerou-se o processo de aglomeração sem pressão (grânulos esféricos).

Na Figura 4 estão apresentadas algumas amostras de materiais aglomerados.

Figura 4 - Variedade de aglomerados.

Fonte: FEECO, 2018

As técnicas de aglomeração mencionadas acima podem ser realizadas com a escolha de um equipamento apropriado. Existem muitas opções de equipamentos de aglomeração, e os tipos mais comuns são discos peletizadores, tambores de aglomeração, misturadores de pinos, compactadores e briquetadeiras. As opções de equipamentos estão cada vez mais flexíveis e inovadoras (FEECO, 2018).

Nas técnicas de aglomeração disponíveis, vantagens e desvantagens podem ser oferecidas. Em geral, em todos os processos podem ser apresentados os seguintes benefícios: redução significativa de poeira, manipulação aprimorada,

utilização mais completa de matérias-primas, melhoria das características do produto e benefícios econômicos e ambientais (FEECO, 2018).

Uma variedade de elementos é considerada ao determinar qual método de aglomeração deve ser usado. Os fatores contribuintes incluem: capacidade do equipamento, propriedades do agente ligante, padrões da indústria, características desejadas do produto final e características da matéria-prima.

Em muitos setores da indústria, existe uma preocupação com o processamento dos materiais em pó por algum método de aglomeração, já que o mesmo pode ser benéfico, ou até mesmo necessário. As propriedades desejadas, mencionando algumas, são densificação, homogeneização, resistência, fluidez e uniformidade.

Os adsorventes em pó são utilizados em muitos estudos relacionados a processos de adsorção encontrados na literatura. No entanto, em casos industriais do mundo real, os materiais adsorventes devem ser transformados em corpos sólidos maiores em uma variedade de formas (grânulos, grânulos esféricos, anéis, comprimidos, extrusados, etc.), com propriedades físicas adequadas e estabilidade mecânica, com a finalidade de reduzir os problemas operacionais e comerciais, por exemplo estresse químico, térmico e mecânico durante o transporte e armazenamento ou nas colunas (DAVID, 2015; MONTAZEROLGHAEM et al., 2017).

A maioria dos materiais zeolíticos preparados a partir de cinzas leves de carvão é utilizada em aplicações ambientais, considerando suas propriedades de adsorção (CHANG e SHIH, 2000; MIMURA et al., 2001). Esses materiais adsorventes sintetizados por métodos convencionais têm um tamanho de partícula pequeno, e isto dificulta sua utilização em colunas de leito fixo devido a problemas de entupimento, queda de pressão e perda de massa durante as operações. O manuseio, o transporte e a comercialização dos materiais em pó também são comprometidos (JUAN et al., 2007).

Os materiais zeolíticos em pó podem ser moldados em formas cilíndricas, em grânulos esféricos, em estruturas conhecidas como “favos de mel” e tubos multicanais (Figura 5) (LI et al., 2001). A peletização destes materiais pode ser realizada com ou sem a adição de um aglutinante. Nos processos de aglomeração sem adição de agentes ligantes, a moldagem ocorre por meio de técnicas de compressão a altas temperaturas ou por técnicas nas quais são

utilizados materiais aglutinantes temporários (GLEICHMANN, 2016). Neste trabalho foi focado o processo de peletização de zeólita com o uso de aglutinantes.

Figura 5 - Visão geral da fabricação de formas diferentes de zeólitas.

Fonte: GLEICHMANN, 2016

Geralmente, os agentes aglutinantes utilizados nas técnicas de moldagem das zeólitas em pó consistem em materiais argilosos, como exemplos, a bentonita, atapulgita, caulinita ou uma mistura destas (UGAL et al., 2008; GLEICHMANN et al., 2016). No entanto, se necessário, podem ser usados outros materiais juntamente com estes, ou em vez destes, tais como pós metálicos e materiais poliméricos. Se necessário, aditivos utilizados como auxiliares de moldagem (por exemplo, óleo mineral, álcool polivinílico, soluções de derivados de amido (GLEICHMANN, 2016) são colocados na mistura com a finalidade de tornar o processo de moldagem mais eficaz. Tais compostos, principalmente os orgânicos, são queimados em etapas subsequentes de tratamento térmico.

Na Figura 6 está apresentado um esquema dos principais procedimentos de peletização de zeólita com aglutinante.

A abordagem industrial para a peletização de zeólitas é combinar esses pós com alguns agentes ligantes (geralmente argila) com um teor de 1 a 50% (base seca), bem como com alguns aditivos como amido ou carboximetilcelulose (AMIR et al., 2011). Na maioria dos processos é utilizado um teor de aglutinante de 20% (base seca) (JASRA et al., 2003; GLEICHMANN, 2016).

Figura 6 - Esquema dos principais procedimentos de peletização de zeólita com aglutinante.

Fonte: Adaptado de GLEICHMANN, 2016

Nos processos de aglomeração sem pressão, geralmente com partículas finas úmidas, forças de ligação ocorrem durante o contato direto por agitação para manter as partículas aglomeradas. O mecanismo mais comum é a ligação capilar causada por umedecimento com água ou solução aquosa (UGAL et al., 2008).

A escolha do tipo de aglutinante, as condições de mistura e de aglomeração são dependentes da aplicação final do material adsorvente. É importante ter informação sobre a influência destes fatores nas propriedades de adsorção dos peletes finais. Porém, a difusão nos corpos sólidos não deve ser comprometida pela presença desses materiais. A presença de argila como aglutinante pode ser a causa do decréscimo de zonas ácidas nas zeólitas como resultado da troca iônica entre os prótons da zeólita e o sódio da argila (JASRA et al., 2003).

A resistência mecânica e a estrutura do sistema de poros secundários do adsorvente podem ser influenciadas pelo tipo e quantidade de agente aglutinante, e também pela técnica de aglomeração aplicada. A cinética do material

adsorvente é influenciada de forma significativa pelo referido sistema de poros secundários (ou de transporte) e, conseqüentemente, o processo de adsorção é comprometido (SCHUMANN et al., 2012).

Após o processo de moldagem, o produto zeolítico peletizado deve ser seco e submetido a uma etapa de calcinação, por exemplo, em um forno rotativo ou mufla para remover a água e outros compostos adsorvidos. Porém, em alguns métodos, a temperatura aplicada é maior do que a necessária para a ativação da zeólita, já que para alguns sistemas de aglutinante são necessárias temperaturas mais altas para a conversão em uma estrutura mecanicamente estável. Sendo assim, a estabilidade estrutural e, conseqüentemente a capacidade de adsorção e porosidade, são comprometidas pela aplicação de determinadas temperaturas consideradas críticas para algumas zeólitas (GLEICHMANN, 2016).

Após a calcinação da zeólita peletizada, componentes de adsorção e presença de umidade devem ser evitados a fim de impedir a adsorção sobre o material. O armazenamento deve ser feito em embalagens hermeticamente fechadas, tais como tambores de aço selados ou em sacaria do tipo “*big bag*” com vedação (GLEICHMANN, 2016).

Muitos métodos de peletização de materiais adsorventes foram desenvolvidos no decorrer dos anos. A seguir, alguns estudos sobre a peletização de cinzas de carvão e zeólitas serão relatados.

GARCÍA-MARTÍNEZ et al. (2002) sintetizaram zeólitas a partir de briquetes de cinzas de carvão mineral. Os materiais de partida usados foram peletes gerados durante a gaseificação de um carvão pré-moldado produzido pela Companhia Espanhola “TECSA e HUSA” por meio da prensagem da mistura de pó de linhito e cal. Os monolitos de cinzas obtidos, com alto conteúdo de sílica e alumina, foram cortados em discos e usados no tratamento hidrotérmico alcalino. Os materiais de partida e as zeólitas sintetizadas (NaP1, analcima, cancrinita e sodalita) foram caracterizados por meio das análises de difração de raio x, fluorescência de raio x, microscopia eletrônica de varredura, infravermelho com transformada de Fourier e adsorção de N₂ e CO₂.

JUAN et al. (2007) sintetizaram materiais zeolíticos granulares a partir de cinzas leves de carvão peletizadas. As cinzas leves, provenientes da Usina Teruel (Espanha), foram aglomeradas com cal e água. Os materiais zeolíticos granulares NaP1, K-F, K-phillipsita e K-chabazita foram sintetizados por ativação

alcalina convencional. O processo foi otimizado por meio da combinação dos parâmetros de reação, tais como temperatura, concentração de álcali, relação solução/cinzas leves e tempo de reação. Os materiais zeolíticos foram caracterizados em termos da capacidade de troca catiônica, composições mineralógica e morfológica. Algumas amostras foram selecionadas para aplicação futura em processos ambientais.

Cinzas leves de carvão foram peletizadas e investigadas na remoção de íons cobre e cádmio de soluções aquosas por PAPANDREOU et al., 2007. As cinzas leves, provenientes da usina de Megalópolis, localizada no sul da Grécia, foram misturadas com água e moldadas em peletes com diâmetros entre 3 a 8 mm. No processo de aglomeração foi utilizado um equipamento prato peletizador de escala laboratorial. O peletes obtidos foram caracterizados em termos da resistência mecânica, porosidade, pH e composição mineralógica. Nos experimentos de adsorção, os efeitos do tempo de equilíbrio, da taxa de agitação, pH da solução e concentração inicial dos metais foram investigados.

PANSUK e VINITNANTHARAT, (2011) investigaram o potencial de adsorção de grânulos de cinzas leves modificados por surfactante para remoção dos corantes aniônicos ácido castanho 75 e amarelo direto 162 em soluções aquosas. As cinzas leves úmidas foram aglomeradas por meio da técnica de extrusão. Os grânulos formados foram modificados com Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br). A capacidade de adsorção dos corantes dos peletes de cinzas leves modificados foi comparada com a dos peletes não modificados. A termodinâmica de adsorção e os mecanismos de remoção também foram investigados.

Cinzas leves de carvão foram peletizadas e avaliadas como material adsorvente de baixo custo por KOLEMEN et al., 2013. Os agentes aglutinantes utilizados no processo de peletização foram melaço e bentonita. Os peletes foram formados por meio de uma técnica de pressão com a utilização de uma máquina peletizadora de laboratório. O produto obtido foi usado para adsorção de zinco em águas residuárias. Os modelos das isotermas de Freundlich e Temkin foram aplicados e comparados, e estudos cinéticos também foram realizados.

JING, (2013) produziu grânulos esféricos de cinzas leves de carvão para utilizar como adsorventes na remoção de fenol de solução aquosa. As cinzas foram coletadas de uma usina termelétrica em Huludao, província de Liaoning, na China.

Os agentes aglutinantes utilizados no processo de peletização foram argila, diatomita e silicato de sódio. Os peletes foram obtidos com a utilização de uma máquina granuladora, secos e em seguida calcinados. As características físicas e a composição química dos peletes foram estudadas. Foram realizados estudos cinético, de equilíbrio e termodinâmico. Os efeitos de vários fatores, tais como tempo de contato, quantidade de adsorvente e temperatura foram investigados para a otimização dos parâmetros de adsorção.

Zeólita do tipo NaP1 foi peletizada para ser aplicada na remoção de metais de águas residuais (RONGSAYAMANONT e SOPAJAREE, 2007). A zeólita foi sintetizada por tratamento hidrotérmico alcalino a partir das cinzas leves de carvão coletadas da Usina Termelétrica Mae Moh, na Tailândia. Os peletes de material zeolítico foram preparados em duas etapas. Primeiramente, grânulos foram obtidos por meio de aglomeração úmida, com a adição dos agentes aglutinantes bentonita e álcool polivinílico, e em seguida, pressionados em forma de disco. As amostras obtidas foram caracterizadas por meio da capacidade de troca catiônica, área superficial, densidade aparente, abrasão e dureza.

UGAL et al. (2008) peletizaram zeólita tipo 13X, sintetizada a partir do caulim, e investigaram os efeitos da utilização do material aglutinante. A zeólita em pó foi moldada manualmente por meio de uma técnica de compressão na forma de partículas cilíndricas de 2,5 mm de diâmetro e 4-8 mm de comprimento. O agente aglutinante caulim foi utilizado no processo de aglomeração em várias proporções em massa com adição de água. Algumas propriedades das amostras de peletes de zeólita obtidas, tais como porosidade, densidade aparente, volume de poros, resistência à compressão, perda por atrito, área superficial e capacidade de adsorção foram medidas e avaliadas.

HONGXIA et al. (2011) estudaram a síntese de zeólitas a partir de cinzas leves de carvão por meio do processo de peletização e conversão alcalina clássica, visando a aplicação em escala industrial. As cinzas foram aglomeradas com o uso de NaOH, cimento e alumínio e adição de água. Os peletes foram formados com a utilização de moldes hemisféricos de 2 mm de diâmetro. A quantidade de NaOH e alumínio em pó foi investigada no processo de aglomeração. A síntese da zeólita foi investigada em função da temperatura, tempo e concentração do agente de ativação. As amostras de peletes zeolíticos obtidas, incluindo zeólita sodalita,

nefelina e a mistura desses dois tipos, foram caracterizadas em termos de difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e porosidade.

Material adsorvente zeolítico para adsorção de CO₂ foi sintetizado e peletizado por LEE e JO, 2010. A síntese de zeólita foi realizada por meio de método de duas etapas – fusão de aluminossilicatos alcalinos, seguida de tratamento hidrotérmico, a partir de cinzas leves de carvão. As fases zeolíticas encontradas após a conversão foram NaP1 e NaA. O material adsorvente em pó foi peletizado com a adição do aglutinante orgânico dextrina em forma de grânulos esféricos, com diâmetros entre 3-4 mm.

A peletização de zeólita natural para remoção de chumbo em solução aquosa foi estudada por SALEM e SENE, 2011. Os agentes aglutinantes utilizados no processo de aglomeração foram bentonita e caulim. Proporções diferentes de zeólita (clinoptilonita) em pó foram misturadas de acordo com o algoritmo de desenho de mistura e moldadas pela técnica de extrusão na forma de anel de Raschig. Os anéis formados foram secos em estufa e calcinados. Os materiais adsorventes foram caracterizados pela determinação da porosidade, resistência à compressão e capacidade de adsorção. Estudos de adsorção foram realizados numa coluna de vidro para adsorção de chumbo a partir de soluções aquosas sobre a amostra selecionada.

4.5.1 Aglutinantes

Um aglutinante, ou agente de ligação, é um material utilizado para formar os materiais em um conjunto coeso, como um meio de proporcionar estabilidade estrutural (FAUSTINO, 2010; DESIGNING BUILDINGS WIKI, 2019).

Conforme foi mencionado no item anterior, geralmente as zeólitas granulares são preparadas comercialmente por meio da aglomeração com a adição de uma certa quantidade de aglutinante.

A escolha do aglutinante certo para um determinado material é um dos passos mais importantes do processo de aglomeração. Um aglutinante não só tem a função de ajudar na formação de peletes, mas também pode ser usado na otimização das características e o desempenho do produto.

Existem muitas opções de aglutinantes disponíveis, e a escolha é complexa. Muitas vezes, o tipo de indústria e o uso final são informações que serão importantes na decisão da melhor solução.

Na seleção do agente ligante, um outro fator importante é o custo. O preço destes materiais varia muito. Além disto, nem todos os aglutinantes estão disponíveis em todas as áreas, e o custo para obtenção pode anular os benefícios.

As características desejáveis de um aglutinante são:

- facilidade de queima a baixa temperatura
- adesão satisfatória
- natureza não abrasiva
- boa resistência mecânica
- facilidade de dispersão
- atóxico
- disponibilidade
- baixo custo
- ambientalmente “amigável”

Os aglutinantes podem ser categorizados da seguinte forma: (1) natural ou sintético, (2) orgânico ou inorgânico, (3) tipo de partícula coloidal ou tipo molecular e (4) solúvel em água ou solúvel em líquido não polar. Alguns exemplos de aglutinante são celulose, argilas, poliacrilatos ou álcool polivinílico (LI et al., 2001; FAUSTINO, 2010, AMIR et al., 2011).

Os aglutinantes orgânicos são comumente usados para aumentar a resistência dos aglomerados verdes e aumentar a porosidade do produto final após o tratamento térmico. A função dos ligantes inorgânicos é, muitas vezes, alcançar uma resistência mecânica satisfatória, tanto no processo de fabricação como no produto final (LI et al., 2001).

Os aglutinantes utilizados na aglomeração das zeólitas são, geralmente, argilas tais como bentonita, caulinita e atapulgita (GLEICHMANN, 2016). Neste estudo, foram utilizados três aglutinantes inorgânicos, tais como, bentonita, caulinita e hidróxido de sódio, e um aglutinante orgânico, a dextrina.

A seguir serão apresentadas as principais características dos quatro aglutinantes utilizados neste trabalho.

Dextrina é um aglutinante orgânico que tem sido usado com sucesso em várias aplicações, como espessante, revestimentos de papel, adesivos, cola de papel, têxteis, tintas de impressão, substitutos da lactose, fabricação de feltros, pirotecnia e aglutinante (DIGITAL FIRE, 2019).

A dextrina é uma classe de polissacarídeos de baixo peso molecular, sendo obtidas pela hidrólise do amido. A dextrina é solúvel em água, com coloração branca e levemente amarelada (Figura 7), e suas propriedades físicas envolvem um amplo espectro. A solubilidade da dextrina é dependente dos parâmetros de processo como a temperatura, tempo de aquecimento e acidez (BULATOVIC, 1999).

Figura 7 - Aparência da dextrina

Fonte: INDIAMART, 2019.

A dextrina é uma mistura de polímeros de unidades de D-glicoses unidas por ligações glicosídicas α - (1 $\rightarrow$ 4) ou α - (1 $\rightarrow$ 6), sendo sua fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$. Na Figura 8 está representada a estrutura molecular da dextrina (YUYAMA, 2016).

Figura 8 - Estrutura molecular da dextrina.

Fonte: WALTER, 1997

O hidróxido de cálcio (cal hidratada), de fórmula $Ca(OH)_2$, apresenta-se como um sólido branco (Figura 9), pouco solúvel em água. O hidróxido de cálcio é obtido pelo tratamento de óxido de cálcio (cal viva) com água, em um processo

chamado "*slaking*". Como se trata de uma base de baixo custo, ele é usado em uma série de aplicações, entre as quais: produção de argamassas, rebocos, cimentos, tintas, produtos de borracha endurecida, produtos petroquímicos e no curtimento de couro (FLEXICON, 2019).

Figura 9 - Aparência do hidróxido de cálcio sólido

Fonte: WIKIPEDIA, 2019.

Um desenvolvimento mais recente para o uso de cal hidratada está em aplicações ambientais, na remoção de gases ácidos em usinas de energia movidas a carvão, moinhos de cimento, fabricantes de vidro e incineradores (FLEXICON, 2019).

O termo “bentonita” é ambíguo. Conforme definido pelos geólogos, é uma rocha formada por argilas altamente coloidais e plásticas compostas essencialmente pelo argilomineral montmorillonita, que é o principal representante do grupo esmectita, e é produzido por desvitrificação *in situ* de cinzas vulcânicas (PARKER, 1988). Minerais acessórios são apresentados em menor quantidade: quartzo, feldspatos, hematita, cristobalita, caulinita, illita, entre outros (GRIM, 1968). A bentonita foi nomeada em homenagem a Fort Benton (WYOMING, EUA), a localidade onde foi encontrada pela primeira vez (ADAMIS e WILLIAMS, 2005).

O fato da bentonita ser uma mistura de minerais, não é possível definir uma fórmula “molecular” (ADAMIS e WILLIAMS, 2005).

Na Figura 10 está apresentado um exemplo de bentonita em pó.

Figura 10 - Aparência da bentonita em pó.

Fonte: INDIAMART, 2019.

A estrutura cristalina básica da montmorilonita é uma folha de alumina octaédrica entre duas folhas de sílica tetraédricas (grupo dos filossilicatos 2:1) (Figura 11). Estas folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio, e são contínuas, o que confere a estrutura laminada (COELHO et al., 2007).

Figura 11 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonite.

Fonte: Adaptado de GIANNELIS et al., 1999.

A fórmula molecular para montmorilonita é usualmente dada como $(M + x \cdot nH_2O) (Al_2-yMgx) Si_4O_{10}(OH)_2$, onde $M^+ = Na^+, K^+, Mg^{2+}$ ou Ca^{2+} (BRINDLEY & BROWN, 1980). Idealmente, $x = 0,33$. O número de registro CAS para montmorilonita é 1318-93-0.

Algumas propriedades da bentonita são: capacidade de troca de cátions, que varia de 80 a 150 meq/100 g de esmectita, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m²/g, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA et al., 2007).

Em função de suas propriedades, a bentonita tem um amplo uso industrial em: metalurgia, cerâmica, química, farmacêutica, cosméticos, tintas e vernizes, siderurgia e indústria de petróleo (SILVA e FERREIRA, 2008).

O termo caulim é usado para denominar a rocha que contém a caulinita, assim como para o produto resultante do seu beneficiamento, e é derivado da palavra Kau-Ling, ou alta crista, o nome dado a uma colina perto de Jau-chau Fu, na China, onde o caulim foi extraído pela primeira vez (SEPULVEDA et al., 1983; LUZ e CHAVES, 2000).

O caulim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita, e secundariamente por diquita e nacrita, apresentando cor branca ou quase branca, devido ao baixo teor de ferro. Na Figura 12 está apresentado um exemplo de caulinita em pó. Além disso, o caulim sempre contém outras substâncias sob a forma de impurezas, desde traços até a faixa de 40-50% em volume, consistindo, de modo geral, de quartzo, micas, feldspatos, óxidos de ferro, etc (LUZ e CHAVES, 2000).

Figura 12 - Aparência da caulinita em pó.

Fonte: GRATISPNG, 2019.

A estrutura da caulinita é do tipo 1:1, sendo formada por uma folha tetraedral, constituída de silício coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO_4), e outra folha octaedral, constituída por alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio e grupamentos OH (Figura 13) (CAGLAR, 2012; CAGLAR et al., 2013). As lamelas são eletricamente neutras, possui baixa capacidade de troca iônica, cerca de 10 meq/100 g do argilomineral (COELHO et al. 2007).

Figura 13 - Representação esquemática da estrutura da caulinita.

Fonte: CHENG et al. (2012).

A fórmula molecular comum para o grupo caulinita é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (GRIM, 1968). O número de registro CAS do caulim é 1332-58-7.

A caulinita é aplicada em muitas áreas, por exemplo, arte, medicina, agricultura, construção, engenharia ambiental, processamento mineral e engenharia biológica (SILVA e SANTANA, 2013).

4.6 Caracterização de zeólitas granulares

Nos processos de peletização, geralmente os materiais são caracterizados antes e após a produção de peletes. Muitos testes são decisivos

para o desenvolvimento de processos e produtos adequados, atendendo às necessidades de cada setor.

A seguir serão apresentadas, de forma sucinta, algumas técnicas analíticas utilizadas neste trabalho para a avaliação das propriedades das zeólitas, antes e após a peletização.

4.6.1 Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) é uma ferramenta importante para a identificação e quantificação de elementos químicos em diversos materiais, e por ser uma técnica não destrutiva é amplamente utilizada.

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X é uma técnica analítica usada para identificar e determinar as concentrações dos elementos presentes nos sólidos, em pós e em líquidos. Por meio desta técnica, é possível medir qualitativamente, quantitativamente e semiquantitativamente todos os elementos desde o Berílio (número atômico 4) ao urânio (número atômico 92) (ANDREOLI, 2006).

A FRX baseia-se na produção e detecção de raios X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A amostra é interagida pela radiação eletromagnética incidente, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SANTOS et al., 2013)

Quando ocorre a interação dos elétrons da camada mais interna do átomo (por exemplo, K e L) com fótons com energia na região dos raios X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para a estabilidade ser promovida, o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas ocorre imediatamente. Consequentemente, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios X característicos de cada átomo presente na amostra (JENKINS, 1999).

Por meio da análise de FRX, os principais constituintes das cinzas de carvão e zeólitas são quantificados e expressos na forma de óxidos. O silício e o alumínio são os constituintes principais da composição das zeólitas, e a relação

Si/Al é um fator importante a ser informado, pois é possível ter conhecimento da aplicabilidade do material (PAPROKI, 2010).

A determinação da composição química de um material é muito importante para a investigação da composição mineralógica, determinada por difração de raios X.

4.6.2 Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X (DRX) é a mais indicada na determinação de fases cristalinas, apresentando aplicações nos mais variados campos do conhecimento, tais como, engenharia e ciência dos materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, entre outros.

Na maioria dos sólidos (cristais), os átomos são ordenados em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Dentre as principais vantagens da técnica, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados e possibilidade de análise quantitativa destas fases (ALBERS et al., 2002).

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com comprimentos de onda mais curtos do que a luz visível e, conseqüentemente, mais energética. A gama de comprimentos de onda desta radiação está compreendida entre 0,1 e 100 Å, encontrando-se entre a radiação Gama, de comprimentos de onda ainda menores, e a radiação UV, com comprimentos de onda superiores (CHANG, 1984)

Difração de raios x é um fenômeno que consiste no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios X) com os elétrons dos átomos de um determinado material (IZIDORO, 2008).

A composição mineralógica de um material é obtida por meio da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com difratogramas-padrão (que são únicos para cada composto) do programa Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (IZIDORO, 2008).

A difração de raios X pelo método do pó é uma ferramenta essencial para a identificação e caracterização das zeólitas em várias etapas de sua síntese, permitindo a identificação e quantificação das fases cristalinas, principalmente para obter materiais com elevado grau de pureza (sem fase amorfa ou impurezas cristalinas referentes a outras estruturas). Desde o início do estudo das zeólitas,

muitas estruturas foram identificadas por meio da análise de DRX (SILVA et al., 2015).

4.6.3 Análise por adsorção de N₂

A adsorção de gás é de grande importância para a caracterização de uma ampla gama de materiais porosos, e é um dos métodos experimentais mais populares. De todos os muitos gases e vapores, que estão prontamente disponíveis e poderiam ser usados como adsorptivos, o nitrogênio permaneceu universalmente preeminente.

A adsorção de nitrogênio a 77 K é amplamente utilizada para a determinação da área de superfície, volume de poros e distribuição de tamanho de poros de materiais micro e mesoporosos. A análise de distribuição de tamanho de poros é altamente sensível à escolha do modelo, a área de superfície de um sistema de referência e outros parâmetros, e o grau de precisão da descrição das isotermas de adsorção experimental (USTINOV, 2008).

Na análise por adsorção de N₂ obtém-se um gráfico denominado isoterma de adsorção, que relaciona a quantidade de gás adsorvido, à temperatura constante, com a pressão de adsorção. As isotermas de adsorção são usadas para auxiliar na determinação da capacidade adsorptiva de um material por meio de modelos específicos (REIS, 2013).

Uma isoterma de adsorção pode ser obtida experimentalmente por meio da medida da quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$), ponto no qual todo o gás é condensado. Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Em muitos casos, as curvas de adsorção e dessorção não são coincidentes, resultando em uma histerese. A histerese resulta, portanto, de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação. A geometria dos poros define a forma da histerese (REIS, 2013).

É necessário um preparo da amostra sob vácuo por um determinado período a certa temperatura, promovendo a remoção de impurezas da superfície do sólido. Em seguida, uma quantidade de gás N₂ é colocada em contato com a amostra em recipiente fechado, mantendo a temperatura constante (~77K). À medida que a adsorção ocorre, a pressão do sistema decresce até atingir o equilíbrio. Nesse ponto, obtém-se a quantidade de gás adsorvida e a pressão de

equilíbrio. Esse processo é repetido aumentando a quantidade de gás até que a condensação seja atingida (GUILHEN, 2018).

Nas recomendações da IUPAC de 1985, as isotermas de fisissorção foram agrupadas em seis tipos (SING et al., 1985). No entanto, ao longo dos últimos 30 anos, vários novos tipos de isotermas foram identificados, e os mesmos foram intimamente relacionados com estruturas de poros particulares. Portanto, as classificações de isotermas de fisissorção originais da IUPAC foram refinadas considerando loops de histerese associados com as mesmas. A classificação atualizada proposta das isotermas de adsorção física é mostrada na (Figura 14) (THOMMES et al., 2015).

Figura 14 - Classificação de isotermas de adsorção física.

Fonte: THOMMES et al. (2015).

A isoterma do tipo I reversível é caracterizada por uma rápida adsorção inicial a baixa pressão, seguida de uma região plana. Esse tipo de isoterma é encontrado quando a adsorção é limitada a apenas uma camada de moléculas (monocamada), típica de materiais microporosos que possuem superfícies externas pequenas, cujo tamanho de poro não excede o diâmetro de algumas moléculas do adsorbato.

A isoterma reversível do tipo II é característica de materiais não-porosos ou macroporos, representando a adsorção monocamada-multicamada em substrato heterogêneo. O ponto de inflexão da curva corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada. A partir desse ponto, a adsorção em multicamada se inicia até o ponto de saturação.

A isoterma reversível do tipo III é convexa em relação ao eixo P/P_0 e não exibe ponto de inflexão. Esse tipo de isoterma ocorre quando as interações adsorbato-adsorvente são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato. Desse modo, a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada ou monocamada. Como não é possível identificar a ocorrência de formação de primeira camada de adsorção, o método de BET não se aplica.

A isoterma do tipo IV está relacionada à condensação capilar em mesoporos. A parte inicial da isoterma é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, ou seja, ocorre a formação em monocamada seguida da adsorção em multicamadas até a inflexão da isoterma, decorrente da saturação. Essa isoterma é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada à dimensão das porosidades do material.

A isoterma do tipo V é resultante da pequena interação entre adsorbato e adsorvente. É similar à isoterma do tipo III, pois não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção e, portanto, o método de BET não é aplicável.

Os loops de histerese permanente estão localizados na faixa de camadas múltiplas de isotermas de adsorção física, e estão geralmente associados à condensação capilar. Esta forma de histerese pode ser atribuída à meta-capacidade de adsorção e/ou efeitos de rede.

Muitas formas diferentes de loops de histerese foram relatadas, mas os principais tipos são mostrados na Figura 15. Os tipos H1, H2(a), H3 e H4 foram identificados na classificação original da IUPAC de 1985, que agora é estendida à luz de descobertas mais recentes. Cada um desses seis tipos de características está intimamente relacionado a características particulares da estrutura porosa e mecanismo subjacente de adsorção (THOMMES et al., 2015).

Figura 15 - Classificação de “loops” de histereses.

Fonte: THOMMES et al. (2015).

Existem diversos modelos que podem ser aplicados nos dados obtidos dos processos de interação adsorvente/adsorbato para o cálculo da área específica, e um deles é o método BET. O nome da técnica é devido à teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller onde a quantidade do gás adsorvido, expresso pelo seu volume, é calculado pela diminuição da pressão do gás por meio da lei dos gases ideais.

4.6.4 Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica bastante simples na determinação do tamanho e forma de materiais antes e após o processo de peletização, e na revelação das informações sobre a composição dos mesmos. Por

meio desta técnica, é possível a observação e caracterização de materiais heterogêneos, orgânicos e inorgânicos, a uma escala nanométrica e micrométrica (FAUSTINO, 2010).

O microscópio eletrônico de varredura é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O microscópio eletrônico de varredura é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Quando as amostras são observadas, é possível obter alta resolução; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987).

Na técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), elétrons são acelerados e colimados e atingidos na superfície de uma amostra sólida. A superfície da amostra é varrida pelo feixe de elétrons, proporcionando interação. Uma série de radiações então é emitida pelo material (elétrons secundários, fótons, raios X, etc.), tais radiações são coletadas e a corrente resultante é amplificada, produzindo imagens com grandes resoluções (PADILHA e FILHO, 1985).

Devido à grande profundidade de foco, outras características importantes do MEV são destacadas, tais como as análises em superfícies irregulares, aparência tridimensional da imagem das amostras e a análise em pequenos aumentos (PADILHA e FILHO, 1985).

A morfologia de amostras de zeólitas de cinzas de carvão em pó e das zeólitas granulares determinada por MEV é relatada em diversos trabalhos (WANG et al., 2001; UMANÃ-PENÃ, 2002; FERRET, 2004; FAUSTINO, 2010; SALEM e SENE, 2011; MICHELS et al., 2012).

4.6.5 Determinação da capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma das principais características das zeólitas (BRECK, 1974; BARRER, 1982), já que estes materiais são usados em muitas aplicações como adsorventes na remoção de substâncias tóxicas, incluindo metais, de efluentes industriais e municipais.

Capacidade de troca catiônica é a quantidade de cátions que pode ser adsorvida e trocada por um material. Considerando os aluminossilicatos, a troca catiônica ocorre devido ao desequilíbrio na estrutura cristalina, caracterizado por um excesso de cargas negativas, e à presença de cátions trocáveis, ligados por meio da força eletrostática, para o balanceamento destas cargas (IZIDORO, 2013; JHA e SINGH, 2016).

A capacidade de troca teórica de uma zeólita refere-se ao seu nível máximo de troca de cátions e é expressa como a quantidade total de cátions em uma quantidade específica do material. Esta propriedade depende do teor de alumínio na zeólita, e pode ser aumentado diminuindo as relações Si/Al na zeólita por meio de rotas de síntese (GOLBAD, 2016).

As zeólitas geralmente ganham cátions (Na^+ , K^+ e NH_4^+) durante o processo de síntese ou por interação com o meio circundante em virtude de suas características de troca iônica ou adsorção. De fato, os cátions são acomodados para o equilíbrio da carga negativa desenvolvida nas superfícies dos poros na estrutura (Figura 16). Isso ocorre devido à substituição do átomo de Si pelo átomo de Al em alguns dos tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e sua conversão no tetraedro $(\text{AlO}_4)^{5-}$, que é interconectado com outro tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ pelo átomo de oxigênio comum (JHA e SINGH, 2016).

Figura 16 - Balanço de carga negativa na estrutura tetraédrica.

Fonte: PALMEROLA, 2002

A capacidade máxima de captura do íon ou a seletividade de captura de uma mistura de íons por unidade de massa do material geralmente é expressa por miliequivalente de íons X por unidade de massa da zeólita em gramas (meq X.g^{-1}), onde X pode representar os íons Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros (PAPROKI, 2009).

As zeólitas têm afinidade pelos cátions de metais tóxicos, tais como Rb, Cs, Ag, Cd, Pb, Zn, Ba, Sr, Cu, Hg, Co e Cr, porém, a seletividade das zeólitas para a troca é dependente da energia livre de hidratação do íon, do tamanho do raio iônico hidratado, da valência do cátion, da interação cátion/superfície do adsorvente, da diferença entre as concentrações das fases, dentre outros (IZIDORO, 2013, JHA e SINGH, 2016).

Na literatura, são encontrados diversos métodos para a determinação da CTC para zeólitas, mas não existe uma metodologia padrão (PAPROCKI, 2009). Um exemplo e um dos mais utilizados, é o método da simples troca, que consiste na saturação da zeólita com uma solução de acetato de sódio ou potássio e posterior troca destes cátions pelo cátion amônio, por tratamento com uma solução de acetato de amônio. Normalmente, a quantidade do íon Na^+ trocado pelo íon NH_4^+ é determinada em solução por espectroscopia com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP).

A CTC pode ser utilizada para a estimativa dos teores semiquantitativos (TS) da cristalinidade (conversão) da zeólita sintetizada. Isto é feito a partir da comparação direta dos valores de CTC de um padrão zeolítico puro (100 %) com o valor de CTC do material zeolítico sintético (QUEROL, 2002).

4.6.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Na espectroscopia vibracional obtida por espectroscopia de infravermelho (IV) são fornecidas informações em um nível molecular.

A radiação infravermelha é coberta pela região de comprimento de onda de cerca de 8000 a 5000000 Å (200 cm^{-1} a 12500 cm^{-1}). A região do infravermelho é uma zona de radiação eletromagnética determinada e, como tal, é um movimento ondulatório formado por um campo magnético oscilante, com a mesma frequência e perpendicular ao campo magnético. Assim, a radiação infravermelha, como qualquer radiação eletromagnética, pode ser caracterizada tanto por esta frequência quanto pelo comprimento de onda (MORI e EIRAS, 1992).

A IV é uma técnica rápida, sensível, fácil de manusear e para amostras bastante diferentes (gases, líquidos e sólidos). Nos espectros obtidos é permitida uma avaliação qualitativa e quantitativa. Normalmente um espectro de IV apresenta-se com valores de transmitância ($T (\%)$) versus números de onda (cm^{-1}).

O espectro de IV pode ser considerado como uma impressão digital molecular de um composto (HOLLAS, 2004). As características de um espectro de IV (número de bandas de absorção, assim como a intensidade e a sua forma) estão diretamente relacionados com a estrutura molecular de um material. A região IV compreende vibrações fundamentais dos átomos ligados. Sempre que tais átomos ligados vibram ao absorver energia infravermelha, são exibidas bandas de absorção de IV (PERKINS, 1986).

A técnica de espectroscopia de infravermelho é usada como um método complementar à difração de raios X em análise estrutural de zeólitas (BRECK, 1984; OJHA et al., 2004). Geralmente cada zeólita tem ligações químicas características, o que possibilita a identificação qualitativa das diferentes estruturas zeolíticas. Algumas características comuns são observadas nos espectros por IV das zeólitas, já que a estrutura das mesmas é semelhante (presença do tetraedro – TO_4). Os estiramentos assimétrico e simétrico, vibrações duplas do anel, modos de deformação angular T–O e possivelmente modos de abertura do poro são incluídos.

4.6.7 Análise termogravimétrica

Análise térmica é um grupo de técnicas nas quais uma (ou mais) propriedade de uma amostra é estudada enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada (HEAL et al., 2002).

As propriedades estudadas podem ser quase todas as propriedades físicas ou químicas da amostra, ou seus produtos. As técnicas de análise térmica usadas com mais frequência são: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA), análise termogravimétrica, (TGA), análise termomecânica (TMA) e análise mecânica dinâmica (DMA) (HEAL et al., 2002).

Na técnica de TGA a massa da amostra é medida em função da variação de temperatura e do tempo em condições controladas de aquecimento com fluxo de gás inerte (N_2) ou oxidante (AR ou O_2) em vazão determinada ou sem fluxo.

A TGA é aplicada em estudos envolvendo reações de polimerização, caracterização de compostos sintetizados, investigação de substâncias de origem desconhecida em diversos tipos de amostras como polímeros, fármacos, alimentos entre outros.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. Os resultados são apresentados como um gráfico de massa contra temperatura; a perda de massa aparece então como um degrau (HEAL et al., 2002).

Os métodos de análise térmica são extremamente úteis na pesquisa de propriedades de desidratação de zeólitas. Informações valiosas são fornecidas sobre o processo de desidratação e estabilidade térmica de diferentes tipos de zeólitas, bem como sobre sua estrutura de poros e atividade catalítica (MAJCHRZAK-KUCÊBA e NOWAK, 2004).

4.6.8 Resistência à compressão

A resistência mecânica de um material peletizado pode ser demonstrada pela sua resistência à compressão.

Os materiais aglomerados são usados em quase todos os ramos industriais, como as indústrias química, farmacêutica, alimentícia, de plásticos, eletrônica e de energia.

Durante o processamento e transporte, os grânulos são estressados por compressão, impacto, fricção e atrito, por exemplo, em leitos fluidizados e no transporte pneumático (MÜLLER et al., 2011). Como consequência, pode ocorrer uma a quebra, dependendo da intensidade da tensão. Assim, os grânulos são danificados e sua distribuição de tamanho é alterada. Além disto, as propriedades físicas do produto também são deterioradas e a qualidade resultante do produto diminui (ANTONYUK, 2006). Sendo assim, o conhecimento das propriedades mecânicas dos grânulos é de vital importância.

No caso das zeólitas granulares, a resistência mecânica é importante não só para o processo de peletização e transporte, mas também para a aplicação do produto final.

Conforme foi visto anteriormente, as zeólitas estão ficando cada vez mais interessantes para aplicações industriais, e são atualmente, um dos adsorventes técnicos mais importantes. Devido à sua estrutura única, propriedades químicas e superficiais especiais, as zeólitas são usadas para processos de separação, purificação e secagem, para catálise e como trocadores iônicos. Sendo assim, a resistência mecânica deve ser adequada para o uso, para que os esforços

que o material está sujeito possam ser suportados, tanto os previstos como os acidentais, que podem ocorrer no processo.

Métodos diferentes foram desenvolvidos para a investigação do comportamento de quebra dos materiais peletizados. Um dos mais importantes testes é uma simples compressão de um grânulo único até a quebra primária, no qual determina o mínimo de energia requerida para a quebra (CAREY e BOSANQUET, 1933).

Na Figura 17 está representado um esquema do teste de compressão. Inicialmente, um grânulo é colocado no pistão inferior que se move para cima até ocorrer o contato entre o grânulo e o pistão superior. Em seguida, o grânulo é estressado a uma velocidade de tensão constante até que ocorra a ruptura, e a força em função do deslocamento é registrada. No equipamento, os testes de compressão para os grânulos podem ser realizados em uma escala de tamanho de 0,05 - 20 mm com uma velocidade de tensão de 0,01 - 2,5 mm/s.

Figura 17 - Esquema do teste de compressão.

Fonte: MÜLLER et al., 2011.

Nas últimas décadas, a compressão quase-estática têm sido uma das técnicas mais populares de tensões de partículas individuais que têm sido usadas em todo o mundo nas abordagens experimentais. Na literatura, pode-se encontrar muitos trabalhos de pesquisa interessantes, dos quais os autores buscam uma

compreensão profunda do comportamento de materiais granulares, incluindo zeólitas, sob diferentes condições de estresse mecânico (ANTONYUK et al., 2005; MÜLLER et al., 2013).

4.7 Adsorção

Adsorção é um fenômeno que é caracterizado pela adesão de uma espécie química na superfície ou poros de um sólido. O material sobre o qual a adsorção ocorre é conhecido como adsorvente, e a espécie química que é adsorvida é denominada adsorbato (CHIOU, 2002). As propriedades dos adsorbatos e adsorventes são bastante específico e dependem de seus constituintes (GRASSI et al., 2012).

Embora alguns fenômenos associados à adsorção fossem conhecidos nos tempos antigos, as primeiras observações quantitativas foram realizadas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, que relataram alguns experimentos de captação de gases por carvão e argilas (DABROWSKI, 2001). No entanto, foi Kayser que introduziu pela primeira vez em 1881, o termo adsorção para diferenciar a concentração na superfície de penetração intermolecular (MANTELL, 1951; MASSCHELEIN, 1992).

O processo é chamado de fisissorção quando a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas tem uma natureza física. Neste caso, as interações são forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo e, como são fracas, os resultados do processo são reversíveis. Por outro lado, se as forças de atração entre moléculas adsorvidas e a superfície sólida são devidas à ligação química (iônicas, covalentes), o processo de adsorção é chamado de quimissorção (GRASSI et al., 2012).

A quimissorção ocorre apenas como monocamada e, além disso, as substâncias ligadas quimicamente à superfície sólida são dificilmente removidas. Ambas as interações podem ocorrer simultaneamente, isto depende das condições do processo (GRASSI et al., 2012).

O processo de adsorção é influenciado por muitos fatores, tais como: a área de superfície, a natureza e concentração inicial de adsorbato, o pH da solução,

a temperatura, substâncias interferentes e a natureza e massa do adsorvente (GRASSI et al., 2012).

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas de descontaminação, tendo em vista seu custo comparativamente baixo, ampla gama de aplicações, simplicidade de projeto, facilidade operacional, baixo consumo de energia, ausência de substâncias tóxicas e maior remoção de resíduos orgânicos (ROBINSON et al., 2001; NOROOZI e SORIAL, 2013).

Muitos trabalhos sobre adsorção podem ser encontrados em artigos de revisão (DE GISI, 2016; BHATNAGAR e SILLANPA, 2017; ZHANG et al., 2017a)

4.7.1 Adsorção em coluna de leito fixo

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo.

A adsorção em uma coluna de leito fixo pode ser usada continuamente sob altas taxas de fluxo de efluentes e tem sido usada em muitos processos de controle de poluição, como exemplo, na remoção de íons por um leito de troca iônica utilizando zeólita como material adsorvente (WIDIASTUTI et al., 2012; LEE e JO, 2010).

A troca iônica/adsorção em leito fixo é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica destes processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de metais poluidores em efluentes industriais.

O comportamento de troca em um leito fixo baseia-se nas zonas de transferência de massa (ZTM). Este conceito corresponde a uma “macro” aproximação, estruturada no movimento da zona de transferência de massa durante a operação de adsorção, sendo a ZTM considerada como a porção do leito na qual o componente iônico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema (GEANKOPLIS, 1993).

O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é realizado através da monitoração da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A chamada curva de ruptura ou de efluência representa o movimento

progressivo da zona de transferência de massa no leito, sendo mostrada na Figura 18. Nesta Figura, a ordenada corresponde à concentração de efluente (C) e a abscissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo (t).

Figura 18 - Representação da dinâmica de um leito fixo

Fonte: RIBAS, 2016.

O ponto de ruptura (PR) de uma coluna é definido arbitrariamente. Geralmente se considera como 5% da concentração inicial. O ponto de exaustão (PE) indica o completo esgotamento da coluna ($C/C_0=1$) (GEANKOPLIS, 1993).

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delineia uma região do leito na qual está ocorrendo a troca ou adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (ZTM), ou seja, é a extensão do leito no qual a concentração passa de PR a PE. Quando a taxa de alimentação da carga é constante, a ZTM se move de maneira e velocidade constantes. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca. A ZTM depende da isoterma, da vazão e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (GEANKOPLIS, 1993).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

As cinzas leves de carvão utilizadas como matéria-prima para a síntese de zeólita foram coletadas do silo de cinzas da unidade C da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina, considerado o maior complexo termelétrico a carvão da América Latina. As cinzas foram denominadas neste estudo como CLC. Todos os reagentes usados foram de grau analítico. Para a síntese das zeólitas foi utilizado hidróxido de sódio adquirido da empresa Merck e Casa Americana de artigos para laboratório Ltda. Para a síntese de zeólita A com alto grau de pureza foi utilizado também aluminato de sódio adquirido da empresa Sigma-Aldrich Co.. Para a formação e composição dos grânulos foram utilizados os agentes aglutinantes dextrina, hidróxido de cálcio, bentonita e caulinita. Mesa agitadora QUIMIS - mod. Q-225M, shaker TECNAL TE-420, estufa FANEN ORION 515 e mufla QUIMIS – mod. Q318M24 foram utilizados.

5.2 Síntese das zeólitas a partir das cinzas leves de carvão

5.2.1 Método Convencional

A zeólita em pó foi sintetizada pelo tratamento hidrotérmico alcalino descrito a seguir: a amostra contendo 20 g das cinzas de carvão secas foi aquecida em estufa à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ (relação cinzas/solução 0,125 g mL⁻¹). A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter o pH ~ 11 e seco em estufa a 50 °C por 12 h (HENMI, 1987). O material zeolítico em pó obtido foi denominado ZCL (zeólita de cinzas leves).

5.2.2 Método de duas etapas

Na primeira etapa, conhecida como processo de fusão, cinzas de carvão foram colocadas com hidróxido de sódio (NaOH) sólido em uma cápsula e foram triturados até obter uma mistura homogênea (relação 1:1,2 em massa). A mistura foi aquecida em mufla a 550 °C por 1 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi triturada, colocada em um béquer de teflon e aluminato de sódio e água foram adicionados para ajustar a razão molar de SiO₂/Al₃O₂ da

solução para obtenção de zeólita pura A. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente por 16 h a 150 rpm. Na segunda etapa, conhecida como tratamento hidrotérmico, a suspensão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 7 h. Em seguida, a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo e lavada com água deionizada até pH ~ 11. Após a filtração, a amostra foi seca em estufa a 105 °C (IZIDORO et al., 2013). O material em pó obtido foi denominado ZA (zeólita do tipo NaA com alto grau de pureza).

5.3 Caracterização das cinzas leves de carvão e dos produtos de síntese em pó

As cinzas leves de carvão (CLC) e as zeólitas sintetizadas pelos métodos convencional (ZCL) e de duas etapas (ZA) em pó foram caracterizadas em termos da composição química, composição mineralógica, morfologia, capacidade de troca catiônica, estabilidade térmica, área superficial específica, distribuição de poros, granulometria e identificação dos grupos funcionais.

5.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química do material de partida e dos produtos de síntese foi determinada pelo espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Axios Advanced, da marca PANanalytical do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

5.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A composição mineralógica foi obtida pela análise de Difração de Raios X (DRX). As amostras em pó compactadas foram colocadas em porta amostra de vidro e analisadas em difratômetro de raios X Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 30 kV e 15mA. A velocidade de varredura era de 0,05°/s e variou de 5 a 80° 2 θ . As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa de computador PDXL Software (programa da Rigaku) e do banco de dados de padrões de difração do International Centre for Diffraction Data (ICDD)/Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Essa análise foi realizada no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras de cinzas leves foi observada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30, marca PHILIPS. Essa análise foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A análise morfológica das amostras de zeólita sintetizadas neste trabalho foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP); microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo QUANTA FEG 650, da marca FEI.

5.3.4 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada por processo de duas etapas. Na primeira etapa, a mistura contendo 1,0 g de amostra e 100 mL de solução de acetato de sódio 1 mol L^{-1} ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foi agitada por 24 h a 120 rpm. A suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 80°C . Na segunda etapa, o sólido seco foi pesado e submetido à saturação com solução de acetato de amônio 1 mol L^{-1} ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), por agitação durante 24 h a 120 rpm (SCOTT et al., 2002). A suspensão foi filtrada e o íon sódio (Na^+) deslocado pelo íon amônio (NH_4^+) foi determinado por ICP-OES. A concentração do íon sódio, expressa em mg L^{-1} foi convertida em unidades usuais de CTC, miliequivalentes-grama (meq g^{-1}).

No caso da zeólita sintetizada por processo de duas etapas (ZA), os valores obtidos nas análises de CTC foram utilizados para estimar os teores semiquantitativos da zeólita NaA presentes nos materiais sintetizados. Isto foi feito pela comparação direta dos valores da CTC das zeólitas sintéticas com o valor da CTC da zeólita NaA comercial pura (4 A) (PALMEROLA, 2002).

O cálculo do teor de zeólita NaA (TZ em %) foi realizado pela seguinte equação:

$$TZ = \frac{CTC_Z}{CTC_P} \times 100 \quad (8)$$

onde CTC_Z é a capacidade de troca catiônica da zeólita ZA obtida neste trabalho e CTC_P é a capacidade de troca catiônica da zeólita A pura comercial.

5.3.5 Análise granulométrica a laser

O tamanho de partícula do material de partida foi medido usando um analisador de tamanho de partícula a laser, a saber, um Malvern MSS Mastersizer 2000 Ver. 5.54, Número de série MAL1024504. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

5.3.6 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras de cinzas leves e das zeólitas sintetizadas foi investigada por meio da análise termogravimétrica (ATG e DTG). A análise foi realizada entre 25 °C e 1000 °C, no equipamento Mettler Toledo 851. As amostras secas (aproximadamente 10 mg) foram analisadas sob atmosfera de O₂ com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento do forno de 10 °C/min utilizando-se cadinho aberto de platina.

5.3.7 Análise por adsorção de N₂

A área superficial específica e distribuição de tamanho de poros foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. As isotermas foram obtidas em um analisador de área específica e porosidade Micromeritics TriStar II 3020, na temperatura de ebulição do nitrogênio. Para isto a amostra passou por um pré-tratamento de degaseificação durante 12 horas no banho de areia a 150 °C sob vácuo para retirada de umidade e gases interferentes. Sob as mesmas condições foram obtidas as curvas de distribuição dos tamanhos dos poros. A área específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938). O volume e tamanho de distribuição de mesoporos foram coletados a partir da curva de dessorção aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951). A área específica e volume de microporos foram obtidos pelo método t-plot (HARKINS e JURA, 1944). Essa análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

5.3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para investigar as características estruturais dos materiais adsorventes. Os espectros em KBr foram feitos no espectrofotômetro Frontier FT-

IR Série 93983 usando a técnica de disco prensado. Essa análise foi realizada no Instituto de Química (IQ) da Universidade de São Paulo (USP).

5.4 Peletização da zeólita convencional

Os grânulos foram formados a partir da zeólita de cinzas leves, sintetizada neste trabalho pelo tratamento hidrotérmico alcalino (item 5.2.1), com um ou mais agentes aglutinantes em pó e água deionizada.

A quantidade inicial para a moldagem dos grânulos foi de 10 g da mistura seca com aproximadamente 10 mL de água deionizada. O material zeolítico (ZCL) e os aglutinantes em pó foram misturados e homogeneizados manualmente. Em seguida, a água foi lentamente vertida em uma cavidade no centro do recipiente contendo a mistura seca até a obtenção de uma pasta, com o auxílio de uma espátula. Após homogeneização, a mistura pastosa foi moldada manualmente na forma de grânulos esféricos, utilizando um *“melon baller”*. Nesta etapa do procedimento, a trabalhabilidade da mistura pastosa foi avaliada. No espaço de tempo que a mistura permanece úmida, as características de maior importância são: consistência, coesão e homogeneidade. A combinação dessas três características é denominada trabalhabilidade. Após a etapa de moldagem, o material foi seco em estufa a 100 °C por 2 horas e calcinado em mufla a 500 °C por 2 horas. Os passos gerais para a preparação dos grânulos de ZCL estão ilustrados na (Figura 19).

Figura 19 - Fluxograma de preparação dos grânulos de zeólita convencional.

Neste estudo foram aplicados 11 métodos de peletização de zeólita de cinzas leves convencional com aglutinantes diferentes, sendo que, alguns destes foram adaptados da literatura. Os métodos aplicados foram: DEXTRIN I e II (LEE e JO, 2010), HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (Lee, 2008), CAULINITA (WIDIASTUTI et al., 2012), BENTONITA, BENTONITA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, DEXTRIN E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, BENTONITA E CAULINITA I, II, III e IV (ALAICA, 2010). Na Tabela 2 estão apresentados os tipos e os conteúdos de aglutinantes utilizados para a formação dos grânulos, e os métodos estão identificados com números de 1 a 11.

A quantidade de zeólita utilizada na mistura foi a partir de 90%. Esta restrição foi imposta para que uma maior quantidade de resíduo fosse reciclada.

As amostras de zeólita convencional peletizadas obtidas foram denominadas com sufixo P, que significa peletização, e o número do método descrito anteriormente. Por exemplo, zeólita de cinzas leves de carvão peletizada utilizando o método 1 foi denominada como ZCLP1.

Tabela 2 - Composição dos métodos de peletização da zeólita convencional.

MÉTODO	IDENTIFICAÇÃO DO MÉTODO	TIPO DE AGLUTINANTE	CONTEÚDO DE AGLUTINANTE (% em massa)
DEXTRIN I	1	dextrin	5
DEXTRIN II	2	dextrin	10
HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	3	hidróxido de cálcio	10
CAULINITA	4	caulinita	10
BENTONITA	5	bentonita	10
BENTONITA E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	6	bentonita hidróxido de cálcio	5 5
DEXTRIN E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO	7	dextrin hidróxido de cálcio	5 5
BENTONITA E CAULINITA I	8	bentonita caulinita	2 8
BENTONITA E CAULINITA II	9	bentonita caulinita	5 5
BENTONITA E CAULINITA III	10	bentonita caulinita	8 2
BENTONITA E CAULINITA IV	11	bentonita caulinita	2,5 2,5

Os materiais zeolíticos peletizados obtidos neste estudo foram caracterizados primeiramente em termos da resistência à queda, da resistência à compressão e da determinação da capacidade de troca catiônica.

O teste de resistência à queda é uma simulação para verificar a resistência dos grânulos de zeólita ao impacto, como consequência direta das sucessivas manobras durante o manuseio e o transporte. O teste de queda foi aplicado antes e após a calcinação para todas as amostras, e consistiu em deixar o material cair de uma altura de 100 cm em uma superfície metálica e registrou-se o número de quedas que cada grânulo suportou até se desintegrar (SASTRY e FUERSTENAU, 1982).

O ensaio de resistência à compressão foi realizado para as amostras as quais foram selecionadas no teste de queda. Utilizou-se um texturômetro modelo TA.XT.PLUS, marca STABLE MICRO SYSTEMS. Essa análise foi realizada no Laboratório de Biomateriais Poliméricos, no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, utilizando célula de carga de 500 N e velocidade constante igual a $0,02 \text{ mm s}^{-1}$, até a fratura primária (F_F). A resistência à fratura

característica (σ_F) foi calculada a partir da razão da força de fratura F_F relacionada à área de seção transversal (A) do granulado (Equação 9) (MÜLLER et al., 2011).

$$\sigma_F = \frac{F_F}{A} = \frac{F_F}{\pi R^2} \quad (9)$$

A CTC foi determinada conforme procedimento descrito no item 5.3.4.

Para a amostra de ZCL peletizada obtida pelo método melhor avaliado neste estudo foram realizadas as seguintes caracterizações complementares: composição química, composição mineralógica, morfologia, estabilidade térmica, área superficial específica, distribuição de poros e identificação de grupos funcionais, conforme procedimentos descritos nos itens 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.6, 5.3.7 e 5.3.8, respectivamente.

5.5 Peletização da zeólita A com alto grau de pureza

Os grânulos foram formados misturando zeólita A com alto grau de pureza, sintetizada neste trabalho pelo método de duas etapas (item 5.2.2), com um ou mais agentes aglutinantes em pó e água, conforme procedimento descrito no item 5.4.

A quantidade inicial para a moldagem dos grânulos foi de 10 g da mistura seca com a adição de água deionizada (aproximadamente 10 mL). Na Figura 20 está apresentado o fluxograma de peletização da zeólita A com alto grau de pureza.

Figura 20 - Fluxograma de preparação dos grânulos de zeólita A com alto grau de pureza.

Neste estudo foram aplicados 6 métodos de peletização de zeólita com alto grau de pureza (ZA) com os aglutinantes bentonita e caulinita. Os métodos com os conteúdos de aglutinantes utilizados para a formação dos grânulos estão apresentados na Tabela 3, e os mesmos estão identificados com números de 1 a 6.

As amostras de ZA peletizadas obtidas foram denominadas com sufixo P, que significa peletização, e o número do método descrito na Tabela 1. Por exemplo, zeólita A com alto grau de pureza peletizada utilizando o método 1 foi denominada como ZAP1.

Os materiais peletizados obtidos neste trabalho foram caracterizados e avaliados primeiramente por meio do teste de queda, do teste de resistência à compressão e da determinação da capacidade de troca catiônica.

Tabela 3 - Composição dos métodos de peletização da zeólita A com alto grau de pureza.

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZA	IDENTIFICAÇÃO DO MÉTODO	TIPO DE AGLUTINANTE	CONTEÚDO DE AGLUTINANTE (% em massa)
BENTONITA E CAULINITA I	1	bentonita caulinita	5 5
BENTONITA E CAULINITA II	2	bentonita caulinita	8 2
BENTONITA I	3	bentonita	10
CAULINITA	4	caulinita	10
BENTONITA II	5	bentonita	5
BENTONITA E CAULINITA III	6	bentonita caulinita	4 1

Os testes de resistência à queda e de resistência à compressão foram aplicados para as amostras obtidas conforme procedimentos descritos no item 5.4. A capacidade de troca catiônica foi determinada conforme procedimento descrito no item 5.3.4.

Para a amostra ZA peletizada obtida pelo método melhor avaliado foram realizadas as seguintes caracterizações complementares: composição química, composição mineralógica, morfologia, estabilidade térmica, área superficial específica, distribuição de poros e identificação de grupos funcionais, conforme procedimentos descritos nos itens 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.6, 5.3.7 e 5.3.8, respectivamente.

Os agentes aglutinantes utilizados nos métodos de peletização selecionados neste estudo, foram caracterizados em termos da composição química, composição mineralógica, morfologia, estabilidade térmica e identificação de grupos funcionais, conforme procedimentos descritos nos itens 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.6 e 5.3.8, respectivamente.

5.6 Aplicação da zeólita granular em coluna de leito fixo

O experimento de adsorção foi realizado utilizando uma solução aquosa de cádmio preparada com nitrato de cádmio com concentração de 100 mg L⁻¹ diluído em água deionizada. O pH foi ajustado para 3 utilizando ácido nítrico concentrado (HNO₃).

O estudo foi realizado em escala laboratorial utilizando uma coluna de vidro com um diâmetro interno de 3,5 cm e um comprimento de 45 cm a temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Uma pequena quantidade de lã de vidro foi colocada na parte inferior da coluna para dar suporte ao adsorvente. A coluna foi preenchida com o material adsorvente granular, com uma altura de leito adsorvente de 4,0 cm. A solução de cádmio foi alimentada à coluna por gravidade pela parte superior, com vazão controlada pela válvula, passando pelo leito enquanto uma altura constante de líquido era mantida. Durante o experimento, as amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo (2 min, 5 min, 10 min e 20 min), o volume foi medido e a concentração do íon cádmio após o tratamento com zeólita granular foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das cinzas leves de carvão e dos produtos de síntese em pó

6.1.1 Composição química

Na Tabela 4 é apresentada a composição química obtida por fluorescência de raios X (em % em massa) das cinzas leves de carvão (CLC) e das zeólitas sintetizadas neste trabalho (ZCL e ZA).

Tabela 4 - Composição química (% em massa) dos materiais.

COMPONENTES	CLC	ZCL	ZA
SiO ₂	52,6	34,7	31,3
Al ₂ O ₃	23,5	23,3	24,2
CaO	7,55	10,1	5,40
Fe ₂ O ₃	5,44	7,80	3,57
K ₂ O	2,84	0,510	0,694
MgO	1,31	1,00	0,447
SO ₃	1,12	0,557	0,071
TiO ₂	1,08	1,76	0,758
Na ₂ O	0,483	7,56	13,8
P ₂ O ₅	0,120	0,052	0,026
MnO	0,036	0,052	0,022
ZnO	0,033	0,056	0,021
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,24	1,49	1,29

Os constituintes principais observados para o material de partida (CLC) foram a sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de cálcio e óxido de ferro (Fe₂O₃). Observou-se quantidades inferiores a 3% de K₂O, TiO₂, SO₃ e MgO.

O carvão e as respectivas cinzas geradas na usina termelétrica Jorge Lacerda foram analisados por SILVA et al., 2010. Os resultados indicaram que o carvão é do tipo betuminoso, altamente volátil (C/A). As amostras de cinzas leves coletadas nos precipitadores eletrostáticos apresentaram as seguintes faixas de teores dos elementos principais de maior concentração (% em massa): 57,98 - 60,10 de SiO₂, 22,98 - 26,97 de Al₂O₃ e 4,67 - 8,01 de Fe₂O₃. Para as amostras de

cinzas pesadas as faixas foram: 46,14 - 61,95 de SiO_2 , 19,20 - 23,88 de Al_2O_3 e 5,38 - 7,81 de Fe_2O_3 .

Os conteúdos predominantes encontrados nas cinzas brasileiras, de modo geral, são silício e alumínio. Esses materiais são, portanto, aluminossilicosos. Cinzas com elevadas concentrações de aluminossilicatos têm um alto potencial para a síntese de zeólitas (IZIDORO, 2013).

A composição química encontrada para a zeólita convencional (ZCL) foi principalmente sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Os óxidos de titânio, enxofre e outros compostos foram observados em quantidades $\leq 2\%$. Uma quantidade significativa do elemento sódio foi encontrada. Isto ocorreu devido à incorporação no produto final pelo tratamento hidrotérmico, no qual se utilizou solução de NaOH como agente de ativação.

A zeólita com elevado grau de pureza do tipo NaA (ZA) apresentou altos conteúdos de sílica, alumina e óxido de sódio. Observou-se quantidades inferiores a 6% dos óxidos de ferro, cálcio, titânio, potássio e outras impurezas. Segundo um estudo realizado por WANG et al., 2009, estes elementos observados em quantidades menores na ZA podem ser devido à dissolução dos mesmos existentes nas cinzas leves sob condições alcalinas. Pode ocorrer a ligação destes elementos na estrutura da zeólita durante o processo de síntese. Os autores compararam a zeólita sintética A originária das cinzas de carvão com a zeólita comercial, e relataram que estes conteúdos não representam nenhuma ameaça à saúde pública e ao meio ambiente.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das zeólitas está associada à capacidade de troca catiônica. Os materiais zeolíticos que apresentam valor menor desta relação apresentam uma alta capacidade das partículas de trocarem íons positivamente carregados. Conforme está apresentado na Tabela 4, o valor da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para ZCL e ZA é inferior àquele encontrado para as cinzas de origem, indicando que o processo de síntese de zeólita contribuiu para o aumento do potencial de utilização do material como trocador iônico.

6.1.2 Composição mineralógica

A identificação das fases cristalinas presentes nas cinzas leves de carvão e nas zeólitas sintetizadas a partir desse material foi feita pela técnica de

difratometria de raios X. Na Figura 21 é apresentado o difratograma da amostra de cinzas leves utilizadas neste estudo.

As fases cristalinas identificadas na CLC foram quartzo (JCPDS 85-0796), mulita (JCPDS 74-4143), hematita (JCPDS 33-0664) e magnetita (JCPDS 71-6336).

Figura 21 - Difratograma das cinzas leves de carvão (CLC) (Q=Quartzo, M=Mulita, H=Hematita, Ma=Magnetita).

Fonte: Autora da tese

Nas Figuras 22(a) e 22(b) estão apresentados os difratogramas obtidos das zeólitas sintetizadas pelo método convencional e de duas etapas, respectivamente.

As fases cristalinas identificadas na zeólita de cinzas leves foram zeólita hidroxisodalita (JCPDS 31-1271) e zeólita NaX (JCPDS 38-0237). Foram identificados picos de quartzo (JCPDS 85-0796) e mulita (JCPDS 74-4143), nos quais não podem ser dissolvidos consideravelmente durante o processo hidrotérmico convencional.

As fases cristalinas identificadas na zeólita com alto grau de pureza foram zeólita NaA (JCPDS 43-0142) e quartzo (JCPDS 33-1161).

Figura 22 - (a) Difratoograma da ZCL (Q = Quartzo, M = Mulita, H = zeólita hidroxisodalita, X= zeólita NaX); (b) Difratoograma da ZA (Q = Quartzo, A= zeólita NaA).

Fonte: Autora da tese

6.1.3 Morfologia

As micrografias das cinzas leves utilizadas neste estudo como matéria-prima para a síntese das zeólitas são mostradas na (Figura 23). Os aumentos foram de 500, 1000 e 4000 vezes a 10 kV.

Figura 23 - Micrografias das cinzas leves de carvão (aumentos de 500, 1000 e 4000 vezes).

Fonte: Autora da tese

A morfologia das partículas de cinzas de carvão é controlada principalmente pela temperatura de combustão e a taxa de resfriamento subsequente.

Observou-se que as partículas das cinzas leves são predominantemente de forma esférica, compactas ou ocas, de superfície relativamente lisa e com diâmetros diferentes. Além das partículas esféricas, há também partículas irregulares, que podem ser atribuídas ao carvão não queimado (PIRES e QUEROL, 2004, FUNGARO et al., 2013).

As partículas esféricas ocas também são conhecidas como cenosferas. As cenosferas são formadas em decorrência da expansão de gases como o CO_2 e/ou vapor de água dentro do carvão durante a queima (RIOS et al., 2009). Existem ainda partículas que contêm esferas menores em seu interior, conhecidas como pleurosferas.

As micrografias da zeólita obtida por tratamento hidrotérmico convencional são mostradas na (Figura 24). Os aumentos foram de 4000 e 10000 vezes a 10 kV.

Figura 24 - Micrografias da zeólita convencional (ZCL) (aumentos de 4000 e 10000 vezes).

Fonte: Autora da tese

Nas micrografias da ZCL está ilustrada uma mudança na morfologia da superfície das partículas das cinzas após o tratamento hidrotérmico alcalino. Esta mudança está evidenciada pela formação de cristais regulares (Figura 24), e ocorre devido à dissolução da fase amorfa aluminosilicato das cinzas e posterior cristalização sobre a superfície das partículas de cinzas que não reagiram após a síntese hidrotérmica (SINGH e KOLAY, 2002, OJHA et al., 2004).

Os cristais formados durante o processo de síntese da zeólita estão apresentados como cristalitos de hastes orientados aleatoriamente, formando aglomerados de partículas esféricas rugosas, e de tamanhos irregulares. Na literatura, cristais com morfologia semelhante podem ser associados com a zeólita hidroxisodalita (SHOUMKOVA e STOYANOVA, 2013).

As micrografias da zeólita A com alto grau de pureza estão apresentadas na (Figura 25). Os aumentos foram de 10000 e 50000 vezes a 10 kV.

Figura 25 - Micrografias da zeólita com alto grau de pureza (ZA) (aumentos de 10000 e 50000 vezes)

As micrografias da zeólita ZA apresentam com nitidez uma estrutura cúbica, e este formato está compatível com descrições encontradas na literatura (SHIGHEMOTO et al, 1993; WANG et al., 2008, YAPING et al., 2008, TANAKA e FUJII, 2009, IZIDORO, 2013).

6.1.4 Distribuição granulométrica

A distribuição do tamanho de partícula das cinzas de carvão tem uma influência significativa na reatividade. Esta característica física é importante na determinação da aplicação que será adequada (PALMEROLA, 2002; FERNANDEZ-JIMENEZ e PALOMO, 2003; PAPROCKI, 2009).

As partículas de cinzas são ricas em óxidos alcalinos e são altamente reativas na solução de hidróxido de sódio. LUO et al (2017) estudaram os efeitos da pré-ativação em partículas de cinzas leves de carvão de diferentes tamanhos. Os autores observaram que a reatividade foi maior para as partículas menores, com a formação de algumas fases zeolíticas.

Além disso, as características granulométricas das cinzas de carvão podem variar ao longo do tempo, e esta variação depende das condições de queima do carvão em usinas térmicas (IYER e SCOTT, 2001; VASSILEV e VASSILEVA, 2007).

Os resultados da análise granulométrica a laser das cinzas leves são apresentados como distribuições volumétricas absolutas e cumulativas (Figura 26). A partir das distribuições cumulativas, os seguintes valores para d_{10} , d_{50} e d_{90} podem ser observados: 5,7, 30,9 e 154,2 μm , respectivamente. O diâmetro médio de Sauter ($D [3,2]$) foi de 10,8 μm e é indicativo da área de superfície ativa do material.

Figura 26 - Distribuição de tamanho de partícula das cinzas leves

Fonte: Autora da tese

A existência de distribuição bimodal para partículas de cinzas leves de carvão foi demonstrada por muitas investigações (LIND et al., 2003). Dois picos máximos são observados na Figura 26, com o primeiro ocorrendo na faixa de 10-12 μm e o segundo ocorrendo a 90-110 μm de diâmetro.

O mecanismo responsável pela formação do primeiro pico pode ser a vaporização, condensação e nucleação de constituintes inorgânicos no gás combustível, enquanto que do segundo pico a formação é proveniente da fusão e coalescência de material inorgânico (LINAKE e WENDT, 1994; LIGHTY et al., 2000; YU, 2004; LI et al., 2014).

6.1.5 Estabilidade térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para a verificação dos limites de estabilidade térmica das zeólitas sintetizadas neste trabalho, já que as mesmas foram submetidas à etapa de calcinação no processo de peletização.

Nas Figuras 27 e 28 estão apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas termogravimétricas (DTG) da zeólita convencional e da zeólita A com alto grau de pureza, respectivamente.

Figura 27 - Curvas TG/DTG da ZCL.

Fonte: Autora da tese

Figura 28 - Curvas TG/DTG da ZA.

Fonte: Autora da tese

A perda de massa para as duas zeólitas foi iniciada a 30 °C e continuou até 700 °C, aproximadamente.

No primeiro estágio da curva TG é apresentada uma perda de massa entre 33,79 °C e 296,68 °C (7,24%) para a ZCL e entre 32,44 °C e 255,49 °C (15,04%) para a ZA. Esta perda está relacionada à dessorção constante de água fisicamente adsorvida de dentro da microestrutura sólida durante o processo de aquecimento, e é característica de zeólitas.

No segundo estágio, a perda de massa ocorreu entre 296,68 °C e 716,03 °C (6,26%) para a ZCL e 255,49 °C e 677,62 °C (4,48%) para a ZA. Segundo MAJCHRZAK-KUCÊBA e NOWAK, (2004), esta segunda perda de massa pode estar relacionada à decomposição de resíduos de SiO₂ e CaCO₃ provenientes das cinzas de carvão as quais foram utilizadas como matéria-prima para a síntese das zeólitas. O efeito da segunda perda de massa é mais acentuado na DTG da zeólita convencional (Figura 27), pois este material apresenta uma quantidade maior de cinzas que não foram convertidas em zeólita.

A perda de massa imediata causada pela dessorção de água das zeólitas ZCL e ZA ocorre nas temperaturas de 140 °C e 160 °C, respectivamente. Segundo MAJCHRZAK-KUCÊBA e NOWAK, (2004), a remoção completa de umidade para as zeólitas só é alcançada na temperatura de 500 °C.

Segundo BRECK, (1974), a destruição da estrutura cristalina das zeólitas do tipo A (4A, 5A) ocorre apenas na temperatura de aproximadamente 900 °C, mas o limite máximo pelo qual as propriedades de adsorção das zeólitas não são comprometidas é de 550-600 °C.

A quantidade máxima de água na zeólita ZA foi de 19,52% e na zeólita ZCL foi de 13,5%. Estes valores estão de acordo com os dados encontrados em trabalhos nos quais zeólitas foram sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão (MAJCHRZAK-KUCÊBA e NOWAK, 2004; WOSZUK, 2018). Esta perda de massa é característica de um tipo específico de zeólita, e indica seu grau de cristalinidade e conteúdo de fase de zeólita (BRECK, 1974).

Vale ressaltar que a quantidade máxima de água na zeólita ZA sintetizada neste trabalho foi comparável com os valores encontrados para a zeólita comercial 4A nos trabalhos de MAJCHRZAK-KUCÊBA e NOWAK, 2004 (21,8%), BRECK, 1974 (22,5%) e KOSANOVIĆ et al, 1996 (20,2%).

As curvas de TG/DTG obtidas para a ZA são semelhantes às curvas de TG/DTG da zeólita comercial 4A encontradas no estudo de MAJCHRZAK-KUCÊBA e NOWAK, 2004, o que comprova a natureza do produto zeolítico obtido a partir das cinzas leves de carvão.

6.1.6 Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros

A área superficial específica (BET) e a distribuição de tamanho de poros foram determinados por meio da análise de adsorção de N₂.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das cinzas leves de carvão e das zeólitas convencional e com alto grau de pureza em pó obtidas estão apresentadas nas Figuras 29, 30 e 31.

Figura 29 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da amostra de cinzas leves de carvão (CLC).

Fonte: Autora da tese

Figura 30 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da amostra de zeólita convencional (ZCL).

Fonte: Autora da tese

Figura 31 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de zeólita com alto grau de pureza (ZA).

Fonte: Autora da tese

Na avaliação pelo método BET, isotermas do tipo II podem ser observadas para as cinzas leves (CLC) e zeólitas (ZCL e ZA). No caso das zeólitas, observou-se uma histerese do tipo H3, associada a poros em forma de fenda formados por agregados de partículas semelhantes a placas, resultando em uma grande distribuição de tamanho de poros, ou seja, isoterma do tipo IIb (ROUQUEROL et al., 1998; THOMMES et al., 2015).

Nas duas amostras de zeólita, a ausência de um platô na pressão relativa próxima a 1 na isoterma é uma evidência da presença de macroporos, e a alça de histerese observada entre as curvas de adsorção e dessorção é a indicação de mesoporos (SANTOS et al., 2017).

Nas Figuras 32 e 33 estão apresentadas as distribuições de tamanho de poros das amostras ZCL e ZA obtidas pelo método BJH.

Figura 32 - Distribuição de tamanho de poro da amostra de zeólita convencional (ZCL).

Fonte: Autora da tese

Figura 33 - Distribuição de tamanho de poro da amostra de zeólita A com alto grau de pureza (ZA).

Fonte: Autora da tese

Nas Figuras 32 e 33 pode-se observar amplas distribuições de tamanho de poros entre 20 e 500 Å para as amostras de zeólitas ZCL e ZA, o que indica materiais mesoporosos. Uma pequena distribuição de poros acima de 500 Å pode ser uma evidência da presença de materiais macroporosos na estrutura das nanopartículas. Portanto, com base nos resultados obtidos, sugere-se a coexistência de mesoporos e macroporos.

É válido destacar que o gráfico de distribuição de poros da CLC não foi plotado, pois o valor de área obtido foi muito baixo, e a confiabilidade dos resultados de volume e diâmetro de poros poderia ser comprometida.

Nas Figuras 32 e 33 também são apresentadas pequenas distribuições de poros abaixo de 20 Å relativa à microporos. Nas isotermas, observa-se uma quantidade de N₂ adsorvida em baixa pressão relativa (P/P_0) menor do que 20 cm³ g⁻¹ e menor do que 5 cm³ g⁻¹ para a ZCL e ZA, respectivamente. Esta pequena quantidade adsorvida pode ser devido a pequena quantidade de microporos.

Muitas informações importantes para o estudo dos tratamentos utilizados são obtidas por meio dos dados da caracterização das isotermas (BET, BJH e t-plot). Na Tabela 5 estão apresentadas as áreas específicas das amostras, volumes de micro e mesoporos e os tamanhos médios dos poros.

Tabela 5 - Características superficiais da CLC, ZCL e da ZA obtidas por diferentes métodos.

Amostras	BET método		t-plot Harkins and Jura		BJH método	
	ASE _{BET} (m ² g ⁻¹)	A _t (m ² g ⁻¹)	A _{t-plot externa} (m ² g ⁻¹)	V _{microporo} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (Å)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)
CLC	0,971	-	-	-	-	-
ZCL	76,5	38,5	38,0	0,0163	109	0,110
ZA	20,9	3,17	17,8	0,00143	120	0,0618

ASE: área superficial específica (BET); A_t: área microporo (t-plot); V_{microporo}: volume microporo (t-plot); D_{poro}: diâmetro médio de poro (BJH); V_{poro}: volume mesoporo (BJH)

Os valores de área superficial específica encontrados por meio do método BET para as amostras de cinzas leves e zeólitas sintetizadas neste estudo estão de acordo com a literatura (IZIDORO et al., 2012; IZIDORO et al., 2013; GOLBAD, 2016; WOSZUK et al., 2018).

O diâmetro médio de poro (Tabela 5) obtido a partir das isotermas de dessorção foi 109 Å e 120 Å para ZCL e ZA, respectivamente, e se refere a material

mesoporoso. Confirmando a estrutura mesoporosa das zeólitas demonstrado anteriormente pelas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (Figuras 30 e 31).

6.1.7 Determinação da capacidade de troca catiônica

O valor de capacidade de troca catiônica obtido para o material de partida (CLC) foi 0,083 meq g⁻¹, o qual é similar ao valor relatado na literatura (PAPROCKI, 2009).

O valor de CTC das cinzas leves de carvão é, em geral, muito baixo e valores entre 0,023 e 0,154 meq g⁻¹ tem sido encontrado nas cinzas da combustão do carvão (PATHAN et al., 2003; FUNGARO et al., 2013).

Na Tabela 6 estão mostrados os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de cada material zeolítico obtido nas sínteses. O teor semiquantitativo de conversão de zeólita NaA (TZ em %) foi calculado pela comparação do valor da CTC da zeólita sintetizada a partir das cinzas com o valor da CTC da zeólita 4A comercial conforme Equação 1 (item 5.3.4).

Tabela 6 - Comparações entre produtos zeolíticos sintetizados a partir das cinzas leves de carvão com condições diferentes.

PRODUTO	CTC ⁽¹⁾ (meq g ⁻¹)	TZ (%)
Zeólita convencional	1,84	-
Zeólita A com alto grau de pureza	3,81	84
Zeólita 4A comercial	4,55	-

(1) Capacidade de troca catiônica

Observou-se que as amostras de zeólita sintetizadas neste trabalho apresentaram valores de CTC superiores ao do material de partida, e estão concordantes com a literatura (YAPING et al., 2008; PAPROCKI, 2009; CHAREONPANICH et al., 2011; IZIDORO, 2013). Houve um aumento de aproximadamente 20 e 50 vezes para as zeólitas convencional e A com alto grau de pureza após o processo de síntese, respectivamente. O aumento dos valores de CTC em relação ao material de partida é devido às menores razões SiO₂/ Al₂O₃ determinadas.

Conforme estes resultados, indica-se que estes materiais zeolíticos sintéticos possuem um elevado potencial para utilização como adsorventes.

O resultado de CTC obtido para a zeólita 4A comercial está de acordo com os valores encontrados na literatura (RYU et al. 2006; PAPROCKI, 2009), e o valor da zeólita A sintetizada neste estudo é comparável com o mesmo, indicando desta maneira, um produto zeolítico com elevado grau de pureza (84%) (Tabela 6).

O teor semiquantitativo de conversão de zeólita estimado usando o método da CTC é comparável, e pode ser usado como método para monitorar a síntese da zeólita A tendo como material de partida uma matriz complexa como as cinzas de carvão.

6.1.8 Identificação dos grupos funcionais

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi relevante para a obtenção de evidências complementares das vibrações fundamentais da estrutura tetraédrica TO_4 ($T = Al, Si$) das zeólitas sintetizadas. Os espectros de FTIR da ZCL e ZA foram registrados na região de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ e os mesmos estão apresentados na (Figura 34).

Figura 34 - Espectros de infravermelho da ZCL e da ZA.

Fonte: Autora da tese

Fonte: Autora da tese

Nos espectros de infravermelho da ZCL e ZA foram observadas bandas fortes em aproximadamente 995 e 1002 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas foram atribuídas ao modo de alongamento assimétrico da ligação (Si, Al) – O, que aparecem na região de 950 a 1250 cm^{-1} , e são comuns a todas as zeólitas (BRECK, 1974; MUSYOKA, 2009; MAINGANYE, 2012).

Bandas fortes e bem definidas de estiramento OH foram observadas nos espectros da ZCL e ZA em aproximadamente 3446 e 3430 cm^{-1} , respectivamente. As bandas mais fracas e também bem definidas, 1645 (ZCL) e 1649 (ZA) cm^{-1} , são relativas à deformação H – OH, e geralmente são evidências da presença de compostos hidratados cuja água está fortemente ligada à estrutura molecular do composto (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2008).

As bandas características em 560 e 554 cm^{-1} nos espectros da ZCL e ZA, respectivamente, foram associadas com a vibração externa dos anéis duplos da estrutura das zeólitas sintetizadas neste trabalho (JIANG et al., 2016).

Observou-se as bandas a 662 e 728 no espectro da ZCL e a 663 cm^{-1} no espectro da ZA, e foram atribuídas à vibração interna do alongamento simétrico (Si, Al) – O.

As bandas observadas a 459 e 463 cm^{-1} nos espectros da ZCL e ZA, respectivamente, foram atribuídas à vibração interna do tetraedro do modo de flexão (Si, Al) – O.

Os espectros de infravermelho obtidos das zeólitas sintetizadas neste trabalho são semelhantes aos relatados na literatura, e correspondem à formação

de zeólitas hidroxisodalita, NaX e NaA (COVARRUBIAS et al., 2006; MEZNI et al., 2011; ZHANG et al., 2013; HU et al., 2018).

6.2 Avaliação dos métodos de peletização da zeólita convencional

Esta parte do estudo consistiu em avaliar métodos de peletização aplicados com a zeólita de cinzas leves sintetizada pelo método convencional (ZCL), os quais estão apresentados no item 5.4 (Tabela 2). Posteriormente, o método selecionado neste item foi utilizado na peletização da zeólita A com alto grau de pureza.

Após testes preliminares de peletização realizados com as cinzas leves de carvão com a utilização do equipamento prato peletizador, observou-se que uma grande quantidade de massa inicial de material foi necessária no processo (BERTOLINI et al., 2017).

Para a realização da peletização usando o material zeolítico seriam necessárias muitas sínteses para obter uma quantidade mínima adequada para os ensaios e, os grânulos obtidos apresentariam várias faixas de tamanho. Por este motivo, o material foi moldado manualmente na forma de grânulos esféricos, sendo esta a técnica mais viável nesta etapa do estudo.

Conforme foi mencionado anteriormente, o conteúdo de ZCL foi fixado em 90% em massa (no mínimo), em todos os métodos, para que fosse usada a maior quantidade possível de material contendo cinzas de carvão que servem de matéria-prima, as quais são geradas em grandes quantidades nas usinas termelétricas.

Conforme está apresentado na Tabela 7, foram obtidas onze amostras de ZCL peletizadas. Os grânulos apresentaram uma forma aproximadamente esférica, e os diâmetros variaram entre 4 mm e 7 mm. O produto zeolítico peletizado final deve possuir elevada resistência mecânica e alta capacidade de troca catiônica, pois essas características são necessárias para que o material possa ser transportado e aplicado como material adsorvente no tratamento de efluente líquido.

Tabela 7 - Amostras de zeólita convencional peletizadas.

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZCL	TIPO DE AGLUTINANTE	CONTEÚDO DE AGLUTINANTE (% em massa)	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA
1	dextrin	5	ZCLP1
2	dextrin	10	ZCLP2
3	hidróxido de cálcio	10	ZCLP3
4	caulinita	10	ZCLP4
5	bentonita	10	ZCLP5
6	bentonita	5	ZCLP6
	hidróxido de cálcio	5	
7	dextrin	5	ZCLP7
	hidróxido de cálcio	5	
8	bentonita	2	ZCLP8
	caulinita	8	
9	bentonita	5	ZCLP9
	caulinita	5	
10	bentonita	8	ZCLP10
	caulinita	2	
11	bentonita	2,5	ZCLP11
	caulinita	2,5	

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados do teste de queda antes e após a calcinação das amostras de ZCL peletizadas.

Vale ressaltar que a temperatura da etapa de calcinação (500°C) foi otimizada com base em trabalhos da literatura.

Os resultados das amostras peletizadas antes da calcinação não foram satisfatórios, sendo que a maioria quebrou na primeira queda. Os melhores resultados após a calcinação foram obtidos para as amostras ZCLP5, ZCLP9 e ZCLP10, e as mesmas foram selecionadas para o ensaio de resistência à compressão. A amostra ZCLP10 mostrou-se a mais resistente, pois a sua desagregação ocorreu após cair 99 vezes.

Tabela 8 - Resultados do teste de queda das amostras de ZCL peletizadas

NOME DA AMOSTRA	NÚMERO DE QUEDAS	
	NÃO CALCINADO	CALCINADO
ZCLP1	1	1
ZCLP2	1	1
ZCLP3	1	2
ZCLP4	1	4
ZCLP5	4	71
ZCLP6	1	1
ZCLP7	1	1
ZCLP8	1	7
ZCLP9	19	70
ZCLP10	21	99
ZCLP11	5	14

A razão para o aumento significativo na força dos grânulos após o processo de calcinação é provavelmente nas alterações físicas e químicas dos aglutinantes que ocorrem durante o tratamento térmico (FAKIN et al., 2013).

Neste trabalho foi investigado o comportamento de fratura de grânulos individuais por compressão. Na Figura 35 estão apresentadas as curvas força-deslocamento representativas das amostras de ZCL granulares selecionadas para o teste de resistência à compressão. Nas curvas estão representados a tendência característica e os pontos de fratura de cada amostra analisada.

Pode haver uma variação considerável dos resultados, pois os grânulos obtidos têm uma forma aproximadamente esférica e, além disto, pode ser apresentada uma heterogeneidade em relação à sua microestrutura, particularmente na distribuição de ligações, isto é, pontes sólidas. Por essa razão, para a obtenção de resultados representativos, os testes foram repetidos cinco vezes por série de amostras.

As pontes sólidas são formadas no contato partícula-partícula, e são consideradas como o principal mecanismo em peletização úmida. Na adição de aglutinante à zeólita, as pontes podem ser formadas devido à reação química, endurecimento de ligantes ou cristalização e solidificação (KALIYAN e MOREY, 2009; STELTE et al., 2011; ZHENYUE, 2012).

Figura 35 - Curvas força-deslocamento das amostras ZCLP5, ZCLP9 e ZCLP10 durante o teste de compressão.

Fonte: Autora da tese

Um comportamento mecânico similar é exibido em todas as amostras quando as mesmas são submetidas à compressão (Figura 35). Inicialmente, é apresentado um comportamento de material elástico caracterizado por uma tendência não linear da curva força-deslocamento com uma crescente inclinação,

isto é, o aumento da rigidez. Ao alcançar o ponto de cedência, inicia a deformação plástica no centro da área de contato (dos grânulos e das ferramentas de compressão) caracterizando um comportamento elástico-plástico dos materiais, tendo uma inclinação quase linear, isto é, uma rigidez quase constante até atingir o ponto primário de fratura.

Em seguida, é apresentada fratura quebradiça com menos deformação nos grânulos, caracterizada por propagação de fissuras instável a altas velocidades. Deste modo, a energia liberada é grande o suficiente para lançar os fragmentos; a força registrada decresce drasticamente. Em vários casos, uma fração maior dos fragmentos pode permanecer entre os pistões da carga, e talvez comprimida. Assim, muitas vezes, podem surgir fraturas secundárias.

ANTONYUK et al. (2005) estudaram a deformação e quebra de grânulos esféricos formados a partir de zeólita comercial 13X e argila como aglutinante. Na curva obtida no teste de compressão (velocidade de $0,02 \text{ mm s}^{-1}$) foi exibido comportamento semelhante às curvas dos materiais zeolíticos granulares obtidos neste trabalho. O fenômeno de ruptura é dependente da deformação elástica ou plástica do contato antes da quebra e na microestrutura dos grânulos.

Os valores médios de força de fratura e resistência à fratura de cada amostra ZCL peletizada examinada foram extraídos das curvas da (Figura 35) e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados do teste de resistência à compressão dos grânulos de ZCL.

AMOSTRAS	DIÂMETRO (mm)	FORÇA DE FRATURA (N)	RESISTÊNCIA À FRATURA (MPa)
ZCLP5	4,9	49,7	2,6
ZCLP9	5,5	34,8	1,5
ZCLP10	5,0	30,9	1,6

Conforme os resultados apresentados na Tabela 9, a estabilidade mecânica das amostras ZCLP5, ZCLP9 e ZCLP10 durante o teste de compressão foi considerável e comparável com a literatura (BAYKAL e DÖVEN, 2000, MICHELS et al., 2012).

Conforme observado, os melhores resultados obtidos nos testes de resistência à queda e à compressão foram para os materiais zeolíticos granulares

contendo a argila bentonita e a mistura da mesma com caulinita como agentes aglutinantes. Segundo SALEM e SENE, (2011), o aumento no teor de bentonita aumenta a resistência mecânica devido à melhoria na interação entre a zeólita e as partículas de argila.

Vale ressaltar que, dependendo da quantidade utilizada, a adição de caulinita à composição do material adsorvente granular pode ter uma influência negativa sobre a resistência à compressão. Isto é devido, provavelmente, ao aumento do tamanho dos poros e à distribuição heterogênea de defeitos (SALEM e SENE, 2011).

BAYKAL e DÖVEN, (2000) avaliaram a resistência mecânica dos grânulos esféricos de cinzas de carvão sem adição de aglutinante por meio do ensaio de resistência à compressão. Na amostra com diâmetro médio de 4,8 mm observou-se valores de força de fratura de 18, 22 e 23 N para os períodos de cura de 7, 14 e 28 dias, respectivamente.

A estabilidade mecânica dos grânulos de tamanho milimétrico (2-3 mm de diâmetro) foi investigada por MICHELS et al., 2012. Os grânulos foram formados a partir de zeólita sintética (ZMS-5) em pó com argila atapulgita usando um prato peletizador para serem aplicados como adsorventes. A força de fratura apresentada para o produto obtido foi de 12 N. Segundo os autores, este valor de força é típico para grânulos produzidos em escala piloto.

Para a determinação da capacidade de troca catiônica foram consideradas as amostras de ZCL granulares calcinadas, já que as mesmas apresentaram melhores resultados no teste de queda. Os resultados da CTC estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da capacidade de troca catiônica das amostras de ZCL granulares.

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZCL	AMOSTRAS	CTC (meq g ⁻¹)
1	ZCLP1	-----
2	ZCLP2	-----
3	ZCLP3	1,86
4	ZCLP4	-----
5	ZCLP5	-----
6	ZCLP6	-----
7	ZCLP7	-----
8	ZCLP8	1,82
9	ZCLP9	1,75
10	ZCLP10	1,70
11	ZCLP11	1,77

Para as amostras ZCLP1, ZCLP2, ZCLP6 e ZCLP7 não foram obtidos bons resultados no teste de queda, ou melhor, foram rompidas na primeira vez. Sendo assim, estas amostras foram desconsideradas para o ensaio de determinação da CTC.

As amostras ZCLP4 e ZCLP5 não foram resistentes ao ensaio de CTC com duas etapas de 24 h de agitação, não sendo possível concluir o ensaio.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 10, ficou evidenciado que os valores de CTC das amostras obtidas pelos métodos de peletização 3, 8, 9, 10 e 11 são semelhantes e comparáveis com o valor obtido para a ZCL em pó (1,84 meq g⁻¹). Esta similaridade é uma evidência que as propriedades de adsorção do material em pó não foram alteradas pela proporção e tipo de aglutinante utilizados na formação dos grânulos, mantendo assim, o potencial da zeólita como adsorvente.

Na Tabela 11 está apresentado o “*rank*” para a avaliação do melhor método de peletização de zeólita de cinzas leves. A avaliação foi realizada estabelecendo-se valores de notas arbitrários variando de 0 a 5 para as diferentes características dos grânulos obtidos, tais como: trabalhabilidade, resistência mecânica, estabilidade em água e os valores de CTC.

As notas máxima e mínima foram aplicadas de acordo com os seguintes critérios:

- trabalhabilidade: a nota zero foi atribuída às amostras impossíveis de serem moldadas, e a nota cinco para as amostras muito fáceis de manusear e moldar.
- resistência mecânica: a nota zero foi atribuída para as amostras que não resistiram à primeira queda após a calcinação, e a nota cinco para as amostras que apresentaram os melhores resultados nos testes de queda e resistência à compressão.
- estabilidade em água: a nota zero foi atribuída para as amostras que apresentaram resistência mecânica zero e, conseqüentemente não foram submetidas ao ensaio para determinação da CTC, e cinco para as amostras que resistiram ao ensaio de CTC com duas etapas de 24 h de agitação sem perda significativa de massa.

As notas 1, 2, 3, e 4 foram aplicadas para os valores intermediários considerados para todos os parâmetros.

Tabela 11 - “Rank” para avaliação do melhor método de peletização da ZCL

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZCL	AMOSTRA	TRABALHABILIDADE*	RESISTÊNCIA MECÂNICA*	ESTABILIDADE EM ÁGUA*	CTC (meq g ⁻¹)
9	ZCLP9	4	4	5	1,75
10	ZCLP10	4	4	3	1,70
8	ZCLP8	3	2	4	1,82
11	ZCLP11	3	3	2	1,77
3	ZCLP3	3	1	2	1,86
5	ZCLP5	3	5	1	-----
4	ZCLP4	2	2	2	-----
6	ZCLP6	4	0	0	-----
1	ZCLP1	2	0	0	-----
2	ZCLP2	2	0	0	-----
7	ZCLP7	2	0	0	-----

*notas de 0 a 5

Vale ressaltar que a plasticidade pode aumentar a trabalhabilidade de uma mistura pastosa e, conseqüentemente, grânulos com menos defeitos podem ser formados (LI et al., 2001).

A trabalhabilidade é uma propriedade transitória que depende de diversos fatores, dentre os quais se destacam: as características e quantidades dos materiais constituintes e o modo de moldagem do pelete.

De acordo com a Tabela 11, foi apresentada uma trabalhabilidade não satisfatória para os métodos 1, 2, 4 e 7. Durante o processo, observou-se que as misturas úmidas não apresentaram plasticidade suficiente para a moldagem dos materiais.

A resistência mecânica das amostras obtidas pelos métodos 1, 2, 6 e 7 foi zero, não sendo possível determinar a CTC. Sendo assim, os métodos de peletização 1, 2, 6 e 7 foram desconsiderados para este estudo.

No caso do método 7, a qualidade dos grânulos foi comprometida, provavelmente, devido à interação que ocorre entre os aglutinantes, promovendo a substituição dos íons de sódio presentes na estrutura da bentonita pelos íons de cálcio, provenientes do hidróxido de cálcio (AHMED e MOHAMED, 2005).

Conforme foi mencionado anteriormente, não foi possível concluir o ensaio para a determinação da CTC dos métodos 4 e 5 e, conseqüentemente, os mesmos também foram desclassificados.

Os valores de CTC das amostras ZCLP3, ZCLP8, ZCLP9, ZCLP10 e ZCLP11 foram semelhantes, mas o comportamento quanto à trabalhabilidade, resistência mecânica e estabilidade em água foi diferente.

Vale destacar que, embora a classificação para a resistência mecânica e trabalhabilidade das amostras ZCLP9 e ZCLP10 tenha sido a mesma, a maior estabilidade em água foi observada para o método 9 de peletização da ZCL. A massa dos grânulos foi conservada em aproximadamente 90% da massa original após o processo para determinação da CTC, ou seja, após duas etapas de 24 h de agitação. Desta forma, o método 9 foi melhor avaliado em todas as características segundo o critério de notas mostrados na Tabela 11.

Portanto, o método “CAULINITA E BENTONITA II” (Tabela 2) foi considerado o melhor método de peletização da zeólita convencional sintetizada neste estudo, e o mesmo foi selecionado para ser utilizado na peletização da zeólita com alto grau de pureza (ZA).

A utilização da amostra ZCLP9 como material adsorvente no tratamento de efluente líquido em coluna de leito fixo pode ser favorecida devido às características de elevada resistência mecânica, estabilidade em água e alta capacidade de troca catiônica.

6.3 Avaliação dos métodos de peletização de zeólita A com alto grau de pureza

Esta etapa do estudo consistiu, primeiramente, em aplicar o método de peletização melhor avaliado com zeólita convencional (CAULINITA E BENTONITA II) para a obtenção de grânulos partindo-se de zeólita com alto grau de pureza (ZA).

A amostra ZA peletizada foi denominada ZAP1 (Tabela 12) e foi avaliada por meio da resistência mecânica e determinação da capacidade de troca catiônica.

No teste de resistência ao impacto, o número de quedas repetidas até observação da desagregação do material foi 13. No ensaio de CTC, foi possível realizar a primeira etapa do ensaio. Porém, os grânulos foram rompidos com a adição de solução de acetato de amônio para a segunda etapa do ensaio. Sendo assim, não foi possível concluir o ensaio de CTC para a amostra ZAP1.

Os resultados demonstraram que embora o método de peletização “CAULINITA E BENTONITA II” tenha sido o melhor avaliado para o material zeolítico, o mesmo não foi aplicável para a zeólita com alto grau de pureza.

Provavelmente, o fato da ZA ser mais cristalina em relação à zeólita convencional, pode acarretar em um comportamento diferente quando em contato com o aglutinante. Sendo assim, outros métodos de peletização foram propostos e avaliados, mantendo os tipos de aglutinantes, ou seja, bentonita e caulinita, e variando o conteúdo dos mesmos (Tabela 12). O conteúdo mínimo de zeólita ZA foi mantido em 90% em massa, visando o melhor aproveitamento das cinzas leves de carvão.

Na Tabela 12 são apresentadas as seis amostras de zeólita com alto grau de pureza peletizadas que foram obtidas neste trabalho por meio da aplicação dos métodos apresentados no item 4.5 (Tabela 3). A forma dos grânulos foi aproximadamente esférica, e os diâmetros variaram entre 3 mm e 6 mm.

Tabela 12 - Amostras de grânulos de zeólita A com alto grau de pureza.

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZA	TIPO DE AGLUTINANTE	CONTEÚDO DE AGLUTINANTE (% em massa)	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA
1	bentonita	5	ZAP1
	caulinita	5	
2	bentonita	8	ZAP2
	caulinita	2	
3	bentonita	10	ZAP3
4	caulinita	10	ZAP4
5	bentonita	5	ZAP5
6	bentonita	4	ZAP6
	caulinita	1	

Na Tabela 13 são apresentados os resultados do teste de resistência à queda das amostras de grânulos de zeólita com alto grau de pureza. O ensaio foi realizado para as amostras de grânulos de ZA calcinadas pois, de acordo com o teste de queda realizado para as amostras de ZCL granulares, os melhores resultados foram obtidos para os materiais submetidos à etapa de calcinação (Tabela 8).

Tabela 13 - Resultados do teste de queda das amostras de grânulos de ZA.

AMOSTRA	NÚMERO DE QUEDAS
ZAP1	13
ZAP2	40
ZAP3	51
ZAP4	1
ZAP5	36
ZAP6	10

De acordo com a Tabela 13, os melhores resultados foram obtidos para as amostras ZAP2, ZAP3 e ZAP5, nas quais foram apresentados números de queda de 40, 51 e 36, respectivamente. Estas amostras foram selecionadas para o teste de resistência à compressão.

Na Figura 36 são apresentadas as curvas força-deslocamento representativas das amostras de grânulos de ZA as quais foram selecionadas para o teste de resistência à compressão.

Figura 36 - Curvas representativas força-deslocamento das amostras ZAP2, ZAP3 ZAP5 durante o teste de compressão.

Fonte: Autora da tese

O comportamento das curvas força-deslocamento apresentadas na (Figura 36) foi similar àquele observado para as amostras de grânulos de ZCL (Figura 35) e também ao encontrado por MÜLLER et al., 2015 e por RUSSELL et al., 2015, em estudos de resistência à compressão realizados com zeólita 4A comercial.

Os valores médios da força de fratura e da resistência à fratura das amostras de grânulos de ZA examinadas estão apresentados na (Tabela 14).

Tabela 14 - Resultados do teste de resistência à compressão dos grânulos de ZA.

AMOSTRAS	DIÂMETRO (mm)	FORÇA DE FRATURA (N)	RESISTÊNCIA À FRATURA (MPa)
ZAP2	4,0	24,0	1,9
ZAP3	3,8	32,7	2,9
ZAP5	5,0	17,0	0,9

Conforme os resultados obtidos (Tabela 14), observou-se maior estabilidade mecânica para as amostras ZAP2 e ZAP3 em relação à amostra ZAP5. Isto ocorreu provavelmente devido à menor quantidade de aglutinante utilizada no processo de peletização.

MÜLLER et al. (2011) estudaram a resistência mecânica da zeólita 4A granular comercial por meio do teste de compressão. Os grânulos foram produzidos a partir de zeólita em pó com argila como aglutinante. O resultado de força de fratura encontrado foi 26 N para grânulos com diâmetro de aproximadamente 2 mm.

Os resultados da CTC das amostras de zeólita com alto grau de pureza granulares estão apresentados na Tabela 15. Vale destacar que a determinação da capacidade de troca catiônica foi feita para as amostras de ZA calcinadas, já que as mesmas são mais resistentes mecanicamente.

Os valores de CTC apresentados para as amostras obtidas pelos métodos 2, 3 e 5 foram semelhantes e comparáveis com o valor obtido para a zeólita com alto grau de pureza na forma de pó (3,8 meq g⁻¹).

Tabela 15: Resultados da capacidade de troca catiônica das amostras de ZA em grânulos.

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZA	AMOSTRAS	CTC (meq g ⁻¹)
1	ZAP1	-----
2	ZAP2	3,9
3	ZAP3	3,9
4	ZAP4	-----
5	ZAP5	3,5
6	ZAP6	-----

Na Tabela 16 está apresentado o “*rank*” para a avaliação do melhor método de peletização de zeólita com alto grau de pureza. A avaliação foi realizada conforme os critérios apresentados no item 5.4.

Tabela 16 - “*Rank*” para avaliação do melhor método de peletização de ZA.

MÉTODO PELETIZAÇÃO ZA	AMOSTRA	TRABALHABILIDADE*	RESISTÊNCIA FÍSICA*	ESTABILIDADE EM ÁGUA*	CTC (meq g ⁻¹)
3	ZAP3	4	5	5	3,9
2	ZAP2	3	4	4	3,9
5	ZAP5	3	4	4	3,5
1	ZAP1	2	3	2	-----
6	ZAP6	2	2	2	-----
4	ZAP4	1	0	0	-----

*notas de 0 a 5

Vale destacar que a plasticidade das misturas úmidas dos métodos 1 e 4 não foi adequada para uma trabalhabilidade satisfatória (Tabela 16).

A resistência mecânica da amostra ZAP4 foi zero, não sendo possível determinar a CTC. Sendo assim, o método de peletização 4 de ZA foi desconsiderado para este estudo.

O método 6 também foi desclassificado, pois a amostra não foi resistente ao ensaio com duas etapas de 24 horas de agitação.

Embora os valores de CTC das amostras ZAP2, ZAP3 e ZAP5 sejam semelhantes, a amostra ZAP3 foi melhor avaliada em todas as características segundo o critério de notas mostrados na (Tabela 16). Em função da estabilidade

dos grânulos em água, a massa da amostra ZAP3 após o processo para determinação da CTC foi mantida em torno de 90%.

Sendo assim, o método 3 - “BENTONITA I” (Tabela 3) foi considerado o melhor método de peletização da zeólita A com alto grau de pureza sintetizada neste estudo.

Considerando as características da amostra ZAP3, torna-se possível o uso da mesma como material adsorvente no tratamento de efluente líquido em coluna de leito fixo, assim como a amostra ZCLP9.

6.4 Caracterização dos aglutinantes selecionados

A fim de obter informações sobre os agentes aglutinantes, bentonita e caulinita, utilizados nos métodos de peletização selecionados neste trabalho, foram realizadas análises para a determinação da composição química, composição mineralógica, morfologia, dos grupos funcionais e da estabilidade térmica.

Na Tabela 17 é apresentada a composição química obtida por fluorescência de raios X (% em massa) dos agentes aglutinantes bentonita e caulinita.

Os constituintes principais observados foram a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), o que é característico da estrutura de filossilicatos (EREN e AFSIN, 2008; MAKHOUKHI et al., 2010). Os óxidos de ferro e titânio foram observados em quantidades inferiores.

Algumas características das argilas, como capacidade de troca catiônica e inchamento, podem ser definidas pela presença de cátions trocáveis, como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+) e potássio (K^+). Como pode ser observado na Tabela 17, estes cátions estão presentes em maior quantidade na bentonita (OLIVEIRA, 2015; BOUNAB et al., 2017; CALLEGARO, 2017).

Tabela 17 - Composição química (% em massa) dos agentes aglutinantes selecionados.

COMPONENTES	BENTONITA	CAULINITA
SiO ₂	51,4	47,4
Al ₂ O ₃	15,0	34,8
Fe ₂ O ₃	9,82	1,27
MgO	2,24	< 0,001
CaO	1,74	< 0,001
Na ₂ O	1,42	0,120
TiO ₂	1,40	1,15
K ₂ O	0,579	0,041
Cl	0,180	0,060
V ₂ O ₅	0,042	< 0,001
BaO	0,036	< 0,001
MnO	0,033	< 0,001
P ₂ O ₅	0,032	0,127
Cr ₂ O ₃	0,021	< 0,001
SrO	0,019	0,017
ZnO	0,019	< 0,001
NiO	0,013	0,009
Rb ₂ O	0,007	< 0,001
Nb ₂ O ₅	0,005	< 0,001
SO ₃	< 0,001	0,230
CuO	< 0,001	0,009
PbO	< 0,001	0,019
Ga ₂ O ₃	< 0,001	0,010

A identificação das fases cristalinas presentes nos agentes aglutinantes selecionados foi feita pela técnica de difratometria de raios X. Nas Figuras 37 e 38 são apresentados os difratogramas das amostras de bentonita e caulinita, respectivamente.

A fases cristalinas da bentonita identificadas foram a montmorilonita (3-0015), o quartzo (85-1054), a cristobalita (76-0940) e a caulinita (29-1488).

Vale ressaltar que as bentonitas são compostas principalmente de minerais esmectitas. Neste trabalho, a presença destes minerais foi demonstrada pela fase cristalina montmorilonita (MURRAY, 2000, MUSYOKA et al., 2014).

Figura 37 - Difratoograma da bentonita (M = montmorilonita; Q = quartzo, C= caulinita, CR = cristobalita).

Fonte: Autora da tese

Figura 38 - Difratoograma da caulinita (C= caulinita).

Fonte: Autora da tese

Observou-se no difratograma a fase cristalina caulinita (78-1996). Este resultado pode ser uma evidência de elevada pureza do material (VARELA et al., 2005).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar o comportamento textural e morfológico dos aglutinantes selecionados. As

micrografias da bentonita e da caulinita estão representadas pelas Figuras 39 e 40, respectivamente.

Figura 39 - Micrografias da bentonita (aumentos de 1000, 4000 e 10000 vezes).

Fonte: Autora da tese

Figura 40 - Micrografias da caulinite (aumentos de 4000, 10000 e 40000 vezes).

Fonte: Autora da tese

A morfologia apresentada nas amostras de bentonita (Figura 39) e caulinita (Figura 40) é característica dos argilominerais, ou seja, lamelas dispostas em camadas sobrepostas, e as partículas são irregulares e distribuídas de forma heterogênea (OLIVEIRA, 2015; SALEM e SAGHAPOUR, 2016; MU'AZU et al., 2018).

Nas micrografias da amostra de caulinita pode-se observar também cristais pseudo-hexagonais na forma de pilastras orientados aleatoriamente (GUERRA et al., 2008; SILVA e SANTANA, 2013).

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a obtenção de evidências complementares sobre as características estruturais da bentonita e da caulinita. Os espectros de FTIR foram registrados na região de 400 – 4000 cm^{-1} , e os mesmos estão apresentados nas (Figuras 41 e 42).

Figura 41- Espectro de infravermelho da bentonita.

Fonte: Autora da tese

A posição e a forma da banda de alongamento —OH no espectro de FT-IR de minerais esmectitas é influenciada pela natureza dos átomos octaédricos aos quais os grupos hidroxilas são coordenados. Observou-se as bandas em 3623 e em 3414 cm^{-1} , atribuídas ao alongamento das bandas de vibração de água em bentonita (Figura 41) e suas vibrações de flexão em 916 cm^{-1} . A banda observada em 1646 cm^{-1} também corresponde à deformação —OH da água (IKHTIYAROVA et al., 2012).

A banda observada em 1044 cm^{-1} representa o estiramento assimétrico Si—O nos grupos Si—O—Si da camada tetraédrica (OLIVEIRA, 2015).

Observou-se as bandas em 798 e 526 cm^{-1} , e as mesmas são atribuídas às vibrações Si—O—Al (OLIVEIRA, 2015). A banda característica da cristobalita é compartilhada no mesmo número de onda que o quartzo. Sendo assim, a banda da

cristobalita pode ser identificada por meio da banda secundária na presença dessa interferência (STUBER et al., 2009). Uma banda secundária de cristobalita foi observada em 694 cm^{-1} , e a vibração de flexão de O–Si–O foi observada em 470 cm^{-1} .

Figura 42 - Espectro de infravermelho da caulinita

Fonte: Autora da tese

Observou-se no espectro da caulinita (Figura 42), na região de mais alta energia, bandas em 3695 a 3620 cm^{-1} . As bandas em 3695 , 3669 e 3653 cm^{-1} são atribuídas às deformações axiais dos grupamentos O–H localizados na superfície da camada octaédrica. A vibração em 3620 cm^{-1} é atribuída ao grupamento O–H interno, localizado no plano comum dos oxigênios apicais da camada tetraédrica (SILVA e SANTANA, 2013).

A banda observada em 1113 cm^{-1} é atribuída à vibração Si–O entre as camadas tetraédrica e octaédrica (VASILIADOU et al., 2011; LIEW et al., 2012). As bandas em 1033 e 1008 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento Si–O–Si do plano interno da camada tetraédrica (CHENG et al., 2010; MANOHARAN et al., 2012).

Na região de 900 a 700 cm^{-1} é possível observar três bandas de deformações angulares Al–O–H e de translação O–H (CASTELLANO et al., 2010). A banda observada em 913 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da vibração de O–H interno (DA PAZ et al., 2010; LUNGU et al., 2012). As bandas observadas em 790 e 754 cm^{-1} estão relacionadas às deformações translacionais dos grupamentos O–H (ELIMBI et al., 2011).

As bandas em 698, 470 e 431 cm^{-1} são atribuídas às vibrações angulares Si–O, e a banda em 539 cm^{-1} é atribuída à deformação Si–O–Al (VOLZONE e ORTIGA, 2011).

A estabilidade térmica da bentonita e caulinita foi investigada por meio da análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas (TG) e as derivadas (DTG) estão mostradas nas Figuras 43 e 44, respectivamente.

Figura 43 - Curvas de TG/DTG da bentonita

Fonte: Autora da tese

As etapas de perda de massa observadas são típicas destes materiais. Na curva termogravimétrica (Figura 43) da amostra de bentonita observou-se uma perda de massa de 11,93% entre 33 °C e 195 °C, relacionada à perda de água livre e adsorvida. Um segundo evento de perda de massa de 4,55% ocorre próximo a 500 °C devido à etapa de desidroxilação dos argilominerais (MESSAB-OUALI et al., 2013; SILVA, 2017). Esta temperatura de desidroxilação é típica de uma montmorilonita rica em ferro, pois também ocorre a perda das hidroxilas do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (GONÇALVES et al., 2014; CALLEGARO, 2015).

Figura 44 - Curvas de TG/DTG da caulinita

Fonte: Autora da tese

Nas curvas termogravimétricas da caulinita (Figura 44) observou-se uma perda de massa de 12,77% (31,89 °C e 981,68 °C). Este resultado está próximo ao valor teórico da caulinita (13,96%) (CARNEIRO et al., 2003). Primeiramente ocorre a perda de água adsorvida, e em aproximadamente 500 °C é iniciada a desidroxilação (GONÇALVES, 2014; ARAÚJO et al., 2014).

6.5 Caracterização das zeólitas granulares

As amostras de zeólitas granulares obtidas a partir de zeólita convencional e de zeólita A com alto grau de pureza, ZCLP9 e ZAP3, respectivamente, foram selecionadas neste estudo por apresentarem as melhores características desse tipo de material e para o uso, conforme foi explicado em detalhes, nos itens acima (resistência à compressão, resistência à queda e capacidade de troca catiônica). Por esse motivo, caracterizações complementares em termos da composição química, composição mineralógica, morfologia, área superficial específica, distribuição de tamanho de poros, estabilidade térmica e identificação dos grupos funcionais foram realizadas com essas amostras.

Na Tabela 18 está apresentada a composição química obtida por fluorescência de raios X (% em massa) das zeólitas granulares.

Tabela 18 - Composição química (% em massa) das zeólitas peletizadas.

COMPONENTES	ZCLP9	ZAP3
SiO ₂	46,7	41,5
Al ₂ O ₃	26,6	28,3
CaO	8,66	5,67
Fe ₂ O ₃	6,41	5,77
K ₂ O	0,487	0,685
MgO	1,37	1,10
SO ₃	0,474	0,202
TiO ₂	1,46	1,01
Na ₂ O	7,40	15,4
P ₂ O ₅	0,045	0,045
MnO	0,048	0,028
ZnO	0,043	0,021
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,80	1,47

Como já era esperado, um aumento de sílica e alumina na composição química das zeólitas após a peletização foi confirmado, já que estes são os principais constituintes tanto das zeólitas quanto dos agentes aglutinantes utilizados no processo.

A composição mineralógica e a morfologia dos produtos zeolíticos granulares selecionados neste estudo foram investigadas para confirmar se ocorria modificação da estrutura cristalina e da identidade dos materiais após o processo de peletização.

Na Figura 45 estão apresentados os difratogramas das amostras ZCLP9 e ZAP3 com sobreposição dos difratogramas da zeólita convencional e da zeólita com alto grau de pureza em pó, respectivamente.

Figura 45 - Difratomogramas dos produtos zeolíticos granulares e em pó.

Fonte: Autora da tese

Fonte: Autora da tese

O processo de peletização não tem efeito sobre a cristalinidade da zeólita, conforme evidenciado pela difração de raios-X. As intensidades reduzidas observadas para os grânulos em relação ao material em pó resultam da inclusão das argilas (MICHELS et al., 2012). Isto pode ser observado com mais nitidez no difratograma da ZAP3, devido provavelmente ao alto grau de pureza do material.

Na Figura 46 estão apresentadas as micrografias obtidas das zeólitas granulares. Observa-se os cristais de zeólita hidroxisodalita e de zeólita NaA

(item 6.1.3) nas amostras ZCLP9 e ZAP3, respectivamente, demonstrando não ter ocorrido qualquer alteração na estrutura durante o processo de peletização. As partículas das zeólitas cercadas pelo aglutinante são claramente visíveis.

Figura 46 - Micrografias dos produtos zeolíticos granulares com aumentos de 10000 e 40000 vezes – ZCLP9 (a e b); ZAP3 (c e d).

Fonte: Autora da tese

Na Figura 47 está ilustrado um esquema de um mecanismo de ligação que ocorre na etapa de calcinação da peletização da mistura da zeólita com alto grau de pureza em pó e o agente aglutinante bentonita, a uma temperatura elevada (500 °C) para a indução de fortes ligações entre as partículas (AKHTAR et al., 2014).

Figura 47 - Ligação assistida por ligante de pós microporosos (a) ilustração da ligação assistida por bentonita de pó microporoso (ZA); (b) esquema de um processo de ligação de partículas porosas (ZA) e ligante inorgânico (bentonita).

Fonte: Adaptado de AKHTAR et al., 2014

Como foi mencionado anteriormente, as argilas (caulim, atapulgita, sepiolita e bentonita) são aglutinantes comumente usados para a peletização de zeólitas. A temperatura da etapa de calcinação de um corpo estruturado com zeólita-ligante é sempre menor que a estabilidade térmica da zeólita (AKHTAR et al., 2014). A temperatura e o aglutinante são selecionados para que seja possível obter um corpo mecanicamente forte, mantendo a estrutura da zeólita intacta.

O aumento da resistência mecânica induzido termicamente está provavelmente relacionado à criação de ligações novas e mais fortes entre a fase aglutinante e os pós porosos, e entre os próprios pós porosos (AKHTAR et al., 2014).

No mapeamento elementar por EDS é permitido o realce dos elementos por falsa cor, possibilitando visualizar a distribuição dos mesmos. Os resultados dos estudos de EDS da amostra ZAP3 estão mostrados na Figura 48 em micrografias (MEV), com ponto selecionado localizado na seção transversal da amostra.

Figura 48 - Mapas de distribuição elemental de uma seção transversal interna da amostra ZAP3.

Fonte: Autora da tese

Os elementos predominantes foram silício, alumínio, sódio, cálcio e ferro. Desta forma, por meio da técnica de EDS, foi possível confirmar a presença de alguns elementos ou impurezas na superfície da zeólita granular, corroborando com os resultados de fluorescência de raios X (Tabela 4).

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi relevante para complementar o estudo sobre a interação entre os grupos ativos das zeólitas e os agentes aglutinantes utilizados no processo de peletização. Os espectros de FTIR foram registrados na região de 400-4000 cm^{-1} , e os mesmos estão apresentados nas (Figuras 49 e 50).

Figura 49 – Espectro de infravermelho da amostra ZCLP9.

Fonte: Autora da tese

Figura 50 – Espectro de infravermelho da amostra ZAP3.

Fonte: Autora da tese

As principais bandas das zeólitas em pó foram observadas nos espectros das zeólitas peletizadas. Esta informação é mais uma evidência da preservação da estrutura das zeólitas após o processo de peletização.

A fim de investigar as propriedades superficiais dos materiais adsorventes após o processo de peletização, a análise de adsorção por N₂ foi realizada.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e as curvas de distribuição do tamanho de poro das zeólitas convencional e com alto grau de pureza peletizadas estão apresentadas nas Figuras 51 e 52, respectivamente.

Figura 51 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 ; (b) Distribuição do tamanho de poro da amostra ZCLP9.

Fonte: Autora da tese

Figura 52 – (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂; (b) Distribuição do tamanho de poro da amostra ZAP3.

Fonte: Autora da tese

Na Tabela 19 estão apresentadas as propriedades superficiais dos materiais adsorventes sintetizados neste trabalho antes e após o processo de peletização.

Tabela 19 - Comparação das características superficiais dos materiais adsorventes em pó e peletizados.

Amostras	BET método	t-plot Harkins and Jura		BJH método		
	ASE_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	A_t ($m^2 g^{-1}$)	$A_{t-plot\ externa}$ ($m^2 g^{-1}$)	$V_{microporo}$ ($cm^3 g^{-1}$)	D_{poro} (Å)	V_{poro} ($cm^3 g^{-1}$)
ZCL	76,5	38,5	38,0	0,0163	109	0,110
ZCLP9	21,2	2,10	19,1	0,000775	125	0,0813
ZA	20,9	3,17	17,8	0,00143	120	0,0618
ZAP3	19,7	2,20	17,5	0,000843	129	0,0754

ASE: área superficial específica (BET); A_t : área microporo (t-plot); $V_{microporo}$: volume microporo(t-plot); D_{poro} : diâmetro médio de poro (BJH); V_{poro} : volume mesoporo (BJH)

Conforme está apresentado na Tabela 19, os valores de BET da zeólita A com alto grau de pureza em pó e peletizada são semelhantes. Por outro lado, para a zeólita convencional, observou-se que as características superficiais foram afetadas após o processo de peletização.

A diminuição da área superficial específica (BET) da ZCLP9 está relacionada com a diminuição da microporosidade, já que a adsorção ocorre principalmente nessa região dentro dos cristais da zeólita (SULAYMON e MAHDI, 1999, AMIR et al., 2011). Esta suposição é apoiada pelos valores obtidos das isotermas de adsorção por meio do método t-plot, ou seja, volume de microporos e área t-plot.

O decréscimo da microporosidade pode ter ocorrido devido ao fato de que os microporos das partículas adsorventes são unidos a alta temperatura na etapa de calcinação, aumentando o tamanho médio dos poros (SULAYMON e MAHDI, 1999).

Vale ressaltar que para a amostra ZAP3, o efeito da calcinação sobre a microporosidade não foi significativo. Provavelmente, isto pode ser devido ao menor volume de microporos na zeólita com alto grau de pureza em pó.

A microporosidade dos grânulos também pode ser influenciada pela combinação dos agentes aglutinantes, provavelmente por meio da coerência entre as partículas de zeólita-argila durante a etapa de moldagem (SALEM e SENE, 2011). Segundo AMIR et al. (2011), a presença de aglutinante na estrutura dos grânulos resulta no bloqueio dos microporos da zeólita.

Ao contrário do que era esperado, o fato do valor da área superficial específica (BET) da ZAP3 não ter diminuído pode estar relacionado também com a contribuição da bentonita.

Segundo estudo realizado por JASRA et al. (2003), é possível a migração de cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} razoavelmente móveis do espaço intercamadas da estrutura da argila para a estrutura da zeólita no processo de peletização. Espera-se que a extensão da migração dependa do tamanho dos cátions hidratados e da temperatura à qual os grânulos são aquecidos. Sendo assim, supõe-se que os cátions dos grupos I e II presentes em quantidades razoáveis na bentonita utilizada neste estudo foram introduzidos na estrutura da zeólita (ZA) durante o processo de peletização, contribuindo para a capacidade de adsorção.

A análise termogravimétrica também foi realizada para confirmar a estabilidade térmica das zeólitas peletizadas. Nas Figuras 51 e 52 estão representadas as curvas de TG/DTG das amostras ZCLP9 e ZAP3, respectivamente.

Figura 53 - Curvas de TG/DTG da ZCLP9.

Fonte: Autora da tese

Figura 54 - Curvas de TG/DTG da ZAP3.

Fonte: Autora da tese

Observou-se que o perfil das curvas termogravimétricas das zeólitas granulares foi mantido em relação àquela obtido para as zeólitas em pó (item 5.1.5), confirmando, desta maneira, a estabilidade térmica dos materiais adsorventes após o processo de peletização.

6.6 Adsorção em coluna de leito fixo

Nesta etapa do estudo foi realizado um teste preliminar para avaliar a eficiência da zeólita granular no processo de adsorção de íon cádmio em coluna de leito fixo.

O experimento foi realizado com a zeólita com alto grau de pureza granular pelo fato da mesma apresentar valor de CTC maior em relação à zeólita convencional granular, sendo mais representativa para o uso no tratamento de efluentes reais contendo misturas complexas.

A escolha do íon cádmio foi baseada nos resultados obtidos em um estudo desenvolvido pelo grupo (Izidoro et al., 2013), no qual zeólita do tipo NaA com alto grau de pureza em pó, sintetizada a partir das cinzas leves de carvão da usina Jorge Lacerda, foi utilizada como adsorvente, obtendo uma alta porcentagem de remoção.

A afinidade de uma zeólita no processo de adsorção está relacionada com muitos fatores incluindo topologia da estrutura (configuração do canal e dimensões), tamanho e forma do íon metálico, densidade de carga nos canais, valência do íon metálico, dentre outros (DYER, 1995, FUNGARO e IZIDORO, 2006). Geralmente, as diferenças ocorrem devido ao tamanho do raio do íon metálico hidratado e ao valor da sua energia de hidratação. No caso da zeólita A, sabe-se que o tamanho de poro é similar ao diâmetro do íon Cd^{2+} hidratado (BRECK, 1974; CHANG e SHIH, 2000).

A capacidade da ZAP3 em remover o íon Cd^{2+} de solução aquosa foi determinada com concentração inicial de 100 mg L^{-1} , altura do leito adsorvente de 4 cm e vazão média de $4,8 \text{ mL min}^{-1}$. O sistema contínuo operou ao longo de 25 min de contato adsorvente-solução, e o experimento foi interrompido neste tempo devido à precipitação do íon cádmio. Na Tabela 20 estão apresentados os resultados da adsorção.

Tabela 20 - Resultados da adsorção de Cd^{2+} sobre a ZAP3 em coluna de leito fixo.

PONTOS	TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO FINAL (mg L^{-1})	pH	% REMOÇÃO
1	2	69,0	5	30
2	5	35,3	8	65
3	10	47,0	10	53
4	15	57,9	9	42
5	25	61,0	9	39

Conforme a Tabela 20, observou-se que a maior remoção de cádmio ocorreu em 5 min de operação da coluna. Após este ponto, houve um aumento gradativo da concentração do contaminante no efluente coletado na coluna até atingir um valor próximo à concentração inicial (ponto 5), indicando uma possível saturação do sistema.

O pH inicial da solução aquosa de cádmio era 3. Observou-se um aumento contínuo do pH do efluente da coluna após a passagem da solução pela zeólita até atingir o valor máximo igual a 10. Este aumento é devido ao excedente de hidróxido de sódio contido no material adsorvente sintetizado.

Vale destacar que o valor do pH é considerado como um dos principais parâmetros que controlam a adsorção de metais sobre os adsorventes.

De acordo com o diagrama de especiação (Figura 55), as espécies de cádmio em soluções aquosas existem na forma de Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ dependendo do pH da solução. A concentração da espécie de cádmio hidrolisada está relacionada à concentração de cádmio e ao pH da solução (GARGE et al., 2008; ANIELAK e SCHMIDT, 2011).

Conforme a Figura 55, em pH 8, onde a espécie Cd^{2+} está presente em solução (HUANG e OSTOVIS 1978, FORD et al., 2007), o grau de protonação da superfície do adsorvente diminuiu e conseqüentemente foi gerada uma carga negativa líquida, tornando o meio eletrostaticamente favorável para uma maior adsorção do íon cádmio.

Figura 55 - Distribuição de espécies de Cd^{2+} em água pura em função do pH a 25 °C.

Fonte: Adaptado de CHERAGHI et al., 2015

Vários mecanismos podem estar envolvidos na remoção do cádmio neste estudo, tais como, atração eletrostática, grupos funcionais, troca iônica e precipitação, e os mesmos podem ocorrer simultaneamente.

Os resultados preliminares da adsorção de íons cádmio em solução aquosa em coluna de leito fixo indicaram a potencialidade do uso da zeólita com alto grau de pureza granular obtida neste estudo no tratamento de efluentes.

7 CONCLUSÕES

No presente trabalho, métodos de obtenção de zeólitas de cinzas leves de carvão granulares foram desenvolvidos e a aplicação como material adsorvente foi avaliada.

Primeiramente, as cinzas leves de carvão da Usina Termelétrica Jorge Lacerda foram adequadas para a obtenção de zeólita convencional por tratamento hidrotérmico clássico e zeólita com alto grau de pureza do tipo NaA por processo de duas etapas com fusão prévia.

No estudo da composição química observou-se a predominância dos compostos sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na composição das cinzas leves e nos produtos de síntese na forma de pó. As relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos produtos zeolíticos foram menores em relação à encontrada para o material de partida, indicando a contribuição da síntese para o aumento de capacidade de troca catiônica.

Na caracterização mineralógica verificou-se as fases zeolíticas hidroxisodalita e zeólita NaX para o produto obtido por tratamento hidrotérmico clássico, e uma fase zeolítica, a zeólita NaA, para o material obtido por processo de duas etapas.

Os valores de CTC encontrados para a ZCL e ZA foram 1,84 e 3,81 meq g^{-1} , respectivamente, indicando que estes materiais possuem um elevado potencial como trocadores iônicos. No resultado da comparação da CTC da zeólita A sintetizada a partir das cinzas leves com a zeólita 4A comercial foi indicado um grau de pureza de 84%.

No estudo das propriedades superficiais das zeólitas sintetizadas em pó, tais como área específica (BET), área e volume de microporos (t-plot) e distribuição do tamanho de poros (BJH), verificou-se que as mesmas foram típicas daquelas esperadas para zeólita convencional e zeólita A com alto grau de pureza. Os materiais obtidos foram principalmente mesoporosos, e os valores de área específica foram muito mais elevados em relação ao encontrado para o material de partida.

A zeólita em pó, obtida por tratamento hidrotérmico clássico, foi peletizada por diferentes métodos. Verificou-se por meio dos resultados dos ensaios de resistência à queda e resistência à compressão uma influência

significativa da quantidade e do tipo de agente ligante sobre a resistência mecânica dos materiais.

O método no qual as argilas caulinita e bentonita foram usadas como agentes aglutinantes, na proporção de 5% em massa cada, foi considerado o melhor método de peletização da zeólita convencional sintetizada neste estudo.

O método de peletização no qual a argila bentonita foi utilizada como agente aglutinante, na proporção de 10% em massa, foi o melhor avaliado para a zeólita A.

Os valores de capacidade de troca catiônica dos produtos zeolíticos granulares obtidos pelos melhores métodos foram mantidos ($1,75 \text{ meq g}^{-1}$ para ZCL e $3,9 \text{ meq g}^{-1}$ para ZA). Além disto, as características avaliadas, tais como boa trabalhabilidade, estabilidade mecânica e estabilidade em água foram adequadas e, portanto, as amostras selecionadas tornam-se possíveis materiais adsorventes no tratamento de efluente líquido em coluna de leito fixo.

A estrutura cristalina e a identidade das zeólitas não foram modificadas após o processo de peletização.

O contato direto entre as lamelas altamente dispersas dos agentes de ligação derivadas da bentonita e caulinita e as partículas de zeólita foi claramente revelado nas micrografias (MEV) da ZCLP9 e ZAP3. As partículas secundárias (agente ligante) são incorporadas em uma matriz de zeólita e os materiais são mantidos juntos.

No estudo das características superficiais dos produtos zeolíticos granulares selecionados, verificou-se que houve uma diminuição da microporosidade, indicando a influência do processo de peletização sobre a porosidade dos materiais.

A zeólita A com alto grau de pureza granular selecionada tem a potencialidade para o tratamento de efluente em um processo contínuo.

Concluiu-se por meio da presente tese, que é possível a introdução de métodos práticos de obtenção de zeólitas granulares sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão.

O desenvolvimento dos métodos de peletização de materiais zeolíticos não só é um complemento da utilização de cinzas leves, mas também é uma contribuição para a redução dos riscos potenciais de descarte e descarga inadequados e para a diminuição da limitação no uso prático.

8 CONSIDERAÇÕES

A demanda de eletricidade aumenta em todo o mundo. Atualmente, o carvão ainda permanece como uma importante fonte de geração de energia, e uma das consequências da crescente demanda de energia é o aumento da geração de cinzas de carvão, particularmente nos países em desenvolvimento.

Como já é do conhecimento, milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas em todo o mundo e uma pequena parte é utilizada, comprometendo o desenvolvimento sustentável. Assim, é incontestável o desenvolvimento de novas técnicas de reciclagem ambientalmente amigáveis.

A reciclagem de cinzas volantes de carvão pode ser uma boa alternativa de utilização e pode proporcionar benefícios ambientais e econômicos significativos.

Conforme foi mencionado, existem várias possibilidades de aplicação de cinzas leves de carvão, incluindo material adsorvente para remoção de poluentes de águas residuais, adsorventes de baixo custo para limpeza de gases, síntese de zeólitas, para cobrir os poços de minas esgotadas, sub-base de estradas, agregados leves, aplicações de construção/cimento, etc.

Nesta tese foi demonstrado que a zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão da Usina Jorge Lacerda por tratamento hidrotérmico convencional peletizada com bentonita e caulinita, e a zeólita A por processo de duas etapas, peletizada com bentonita, podem ser uma alternativa de reciclagem das cinzas leves.

A zeólita peletizada é um produto de baixo custo e de alto valor agregado, e pode ser utilizada em colunas de leito fixo para o tratamento de vários tipos de efluentes contendo quantidades consideráveis de íons metálicos tóxicos, tais como drenagem ácida de mina, têxteis, couro, curtume, galvanoplastia, galvanização, pigmento e corantes, metalurgia e tintas e outras operações de processamento e refino de metais em setores de pequena e grande escala.

Existem várias recomendações que podem ser extraídas desta tese com a finalidade de expandir o trabalho. O processo de peletização pode ter um impacto significativo nas propriedades superficiais da zeólita, diminuindo o volume de microporos do material peletizado. Assim, sugere-se uma investigação de métodos

de peletização com o uso de aditivos para a formação de poros, ressaltando que a resistência mecânica da zeólita granular e a capacidade de troca catiônica não deverão ser comprometidas.

Em termos de compreensão das interações zeólita-aglutinante, nesta tese foi explorado por meio de algumas caracterizações, tais como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. É de interesse expandir o escopo com a utilização de outras técnicas, como exemplos, microtomografia computadorizada (micro-CT), microscopia tomográfica de raios X por radiação síncrotron (SRXTM) e microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons (FIB-MEV) em combinação com EDX, já que é essencial um entendimento mais detalhado da complexidade interna dos adsorventes peletizados (MITCHELL et al., 2012).

Muitos avanços foram e continuam sendo feitos em métodos para caracterizar a estrutura de materiais porosos complexos. À medida que essas técnicas se tornam mais acessíveis, a magnitude e o valor dos dados, que podem ser obtidos e como podem ser explorados no método de peletização, sem dúvida crescerão.

A preparação de grânulos de zeólita com a utilização dos equipamentos prato peletizador ou tambor rotativo visando a produção de maiores quantidades de material também é recomendada. Além disto, nos estudos de maior escala, a viabilidade comercial deve ser examinada.

Nesta tese, a zeólita A granular foi aplicada como material adsorvente no tratamento de água contaminada com íon cádmio utilizando coluna de leito fixo. Para otimizar esta tecnologia de adsorção, sugere-se a realização do processo sob diferentes condições de operação, como altura do leito do adsorvente, vazão, pH e dimensão da coluna. Além disto, estudos com amostra real de efluente também são recomendados para investigar as condições reais.

Além de ser utilizada em coluna de leito fixo no tratamento de efluentes contendo metais tóxicos, as zeólitas granulares podem ser empregadas em inúmeros processos em que se visa a remoção de CO₂ em misturas gasosas devido à capacidade de adsorção seletiva.

Nos métodos de remoção de CO₂ sugeridos e testados atualmente com a aplicação desses compostos são usadas principalmente as zeólitas sintéticas Tipo A (5A, 4A) e Tipo X (13X), bem como, embora em menor grau, as zeólitas

naturais. Pesquisas que oferecem adsorventes mais eficazes e menos dispendiosos, como exemplo as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão parecem ser promissoras neste aspecto (MAJCHRZAK-KUCEBA e NOWAK, 2005; LEE e JO, 2010; ZGUREVA, 2016; ZHANG et al., 2017b). Sendo assim, sugere-se um estudo de adsorção de CO₂ com a utilização da zeólita A granular obtida neste trabalho.

A implementação de novos métodos para o uso de cinzas leves de carvão em escala industrial pode ter um impacto significativo no sentido de uma tecnologia verde para o futuro.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIS, Z. & WILLIAMS, R. B. International programme on chemical safety. **Bentonite, Kaolin and selected clay minerals**. Geneva: World Health Organization, 2005.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 327–363, 2010.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.166, p. 36-59, 2011.

AHMED, Y. M. Z.; MOHAMED, F. M. Variation in physic-chemical properties of iron oxide pellets using bentonite with calcium hydroxide as binder. **La Metallurgia Italiana**, vol. 11-12, p. 31-37, 2005.

AKHTAR, F.; ANDERSSON, L.; OGUNWUMI, S.; HEDIN, N.; BERGSTRÖM, L. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 1643-1666, 2014.

ALAICA, A. L. **On-site total phosphorus removal from wastewater**. 2012. 157 p. Thesis (Master of Applied Science in Civil Engineering Program) Ryerson University, Toronto, Ontario.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48 (305), p. 34-47, 2002.

ALCÂNTARA, R. R. **Síntese, caracterização de nanomaterial zeolítico de cinzas de carvão organomodificado e aplicação como adsorvente na remediação de água contaminada por rodamina B e azul direto 71**. 2016. 179 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ALONSO-HERNÁNDEZ, C. M.; BERNAL-CASTILLO, J.; BOLANOS-ALVAREZ, Y.; GÓMEZ-BATISTA, M.; DIAZ-ASENCIO, M. Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba. **Fuel**, v. 90, p. 2820-2823, 2011.

AMIR, C; MOHAMMAD, K; JAVAD, A. S.; SAREH, A. L. Effect of Bentonite Binder on Adsorption and Cation Exchange Properties of Granulated Nano NaY Zeolite. **Advanced Materials Research**, v. 335-336, p. 423-428, 2011.

AMRHEIN, C.; HAGHNIA, G. H.; KIM, T. S.; MOSHER, P. A.; GAGAJENA, R. C.; AMANIOS, T.; TORRE, L. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 735 - 742, 1996.

ANDREOLI, C. V. Programa de pesquisa em saneamento básico. Alternativas de uso de resíduos do saneamento. Curitiba, PR: ABES, 2006.

ANIELAK, A. M.; SCHMIDT, R. Sorption of lead and cadmium cations on natural and manganese modified zeolite. **Polish Journal Environmental Studies**, v. 20, p. 15-19, 2011.

ANTONYUK, S. **Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stoßbeanspruchung**. 2006. 276 p. Thesis (PhD in Engineering) University Magdeburg, Magdeburg.

ANTONYUK, S., TOMAS, J., HEINRICH, S., MÖRL, L. Breakage behaviour of spherical granulates by compression. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 4031 - 4044, 2005.

ARAÚJO, I. O.; SOUZA, A. G. SANTOS, I. M. G.; NASCIMENTO, M. R. Caracterização Química de Caulins de Junco do Seridó-PB. **Cerâmica Industrial**. v. 17 (2), p. 36-38, 2012.

BARRER, R. M. **Hydrothermal chemistry of zeolites**. London: Academic Press, p. 260, 1982.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73 (1), p. 373-380, 1951.

BASHKIN, V. N & WONGYAI, K. Environmental fluxes of arsenic from lignite mining and power generation in northern Thailand. **Environmental Geology**, v. 41(8), p. 883-888, 2002.

BAYKAL, G. & DÖVEN A. G. Utilization of fly ash by pelletization process; theory, application areas and research results. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 30, p. 59-77, 2000.

BELVISO, C. State-of-the art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. ***Progress in Energy and Combustion Science***, v. 65, p.109 -135, 2018.

BERNARDES, L. J. B. A Granulação de Materiais. ***Cerâmica Industrial***. v. 11 (3), p. 17-22, 2006

BERTOLINI, T. C. R. ***Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio***. 2014. 164 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BERTOLINI, T. C. R.; GUILHEN, S. N.; FUNGARO, D. A. Pellets Manufactured from Coal Fly Ash: Preparation, Characterization and Environmental Applications. In: Parker, J. (Ed.). ***Fly Ash: Properties, Analysis and Performance*** Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, Chapter 10, p. 195-218, 2017.

BHATNAGAR, A. & SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption - A review. ***Chemosphere***, v. 166, p. 497 e 510, 2017.

BHATNAGAR, A. & SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. ***Chemical Engineering Journal***, v. 157, p. 277-296, 2010.

BOUNAB, L.; DRAOUI, K.; AHROUCH, M.; HADRI, M.; BOUCHTA, D.; BARHOUN, A. An effective functionalized Moroccan bentonite: Application for a green remediation of m-Cresol. ***Journal of materials and Environmental Sciences***. v. 8 (1), p. 244-256, 2017.

BRECK, D. W. ***Zeolite Molecular Sieves***, Wiley: New York, 1974.

BRINDLEY, G. W. & BROWN, G. ed. (1980) ***Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification***. London, Mineralogical Society, 495 p. (Monograph 5).

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 102 p. Dissertação. (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BUKHARI, S. S., BEHIN, J., KAZEMIAN, H., ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, v. 140, p. 250-266, 2015.

BULATOVIC, S. M. Use of Organic Polymers in the Flotation of Polymetallic Ores: A Review. **Minerals Engineering**, v. 12 (4), p. 341-354, 1999.

CAGLAR, B. Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1020, p. 48-55, 2012.

CAGLAR, B.; ÇIRAK, C.; TABAK, A.; AFSIN, B.; EREN, E. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, p. 12-22, 2013.

CALLEGARO, R. **Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira**. 2017. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAPESE, C. E.; DANCKWERTS, P. V. Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part 1. The mechanism of granule growth. **Trans. I. Chem. Eng.** v. 43, p. 116-124, 1965.

CAREY, W. F. E BOSANQUET, C. H. A Study of the Crushing of Brittle Solid. **Journal of the Society of Glass Technology**, v. (17), p. 384-410, 1933.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**. v. 49, p. 237-244, 2003.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quím. Nova**, v. 33, p. 358 - 363, 2010.

CASTELLANO, M.; TURTURRO, A.; RIANI, P.; MONTANARI, T.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; BUSCA; Bulk and surface properties of commercial kaolins. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 446-454, 2010.

CENTRE TERRE & PIERRE

Disponível em <<https://www.ctp.be/en/expertise/mineral-processing/pelletizing-processes/>> acesso em 10/10/2018

CHAKRABORTY, R & MUKHERJEE, A. Mutagenicity and genotoxicity of coal fly ash water leachate. ***Ecotoxicology and Environmental Safety***, v. 72(3), p. 838-842, 2009.

CHANG, H. L. & SHIH, W. H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 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 behaviour with cobalt ions. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 39 (11), p. 4185-4191, 2000.

CHANG, S. ***Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals***. Heidelberg, Springer-Verlag, 1984.

CHAREONPANICH, M., JULLAPHAN, O., TANG, C. Bench-scale synthesis of zeolite a from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content. ***Journal of Cleaner Production***, v.19, p. 58-63, 2011.

CHAUDHRY, B. S. & BAAWAIN, M. Power Production Waste. ***Water Environment Research***, v. 85 (10), p. 1567-1580, 2013.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; FROST, R. L. Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite. ***Thermochimica Acta***, v. 507-508, p. 84-90, 2010.

CHERAGHI, E.; AMER, E.; MOHEB, A. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies. ***International Journal of Environmental Science and Technology***, v. 12, p. 2579-2592, 2015.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. ***Thermochimica Acta***. v. 545, p. 1- 13, 2012.

CHIES, F., SILVA, N. I. W., ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL. In: ROCHA, J.C., JONH, U.M. (Eds). ***Utilização de resíduos na construção habitacional***. (Coleção HABITARE, v.4). Porto Alegre, p. 218 - 239, 2003.

CHIOU, C.T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30 (1), p. 146-152, 2007.

COVARRUBIAS, C.; GARCÍA, R.; ARRIAGADA, R.; YÁNEZ, J.; GARLAND, M. T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 220-231, 2006.

CUNDY, C. S. & COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, **Chemical Reviews**, v. 103, p. 663-701, 2003.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DA PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, p. 579-583, 2010.

DAVID, E. Mechanical strength and reliability of the porous materials used as adsorbents/catalysts and the new development trends. **Archives of Materials Science and Engineering**, v. 73, p. 5-17, 2015.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DELKASH, M., BAKHSHAYESH, B. E., KAZEMIAN, H. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 224-241, 2015.

DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **International Journal of Coal Geology**, v. 76, p. 227-236, 2008.

DESIGNING BUILDINGS WIKI

Disponível em <https://www.designingbuildings.co.uk/wiki/Binding_agent> acesso em 20/01/2019

DIGITAL FIRE Disponível em
<https://digitalfire.com/4sight/education/binders_for_ceramic_bodies_345.html>
acesso em 20/01/2019

DYER, A. ***An Introduction to Zeolite Molecular Sieves***, JohnWiley and Sons: Chichester, 1988.

DYER, A. ***Em Zeolites surfaces and reactivity***; VAUGHAN, D. J.; PATRICK, R. D. A., eds.; Chapman and London: U.K, p. 333-354, 1995.

ELIMBI, A.; TCHAKOUTE, H. K.; NJPWOUO, D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. ***Construction and Building Materials***, v.25, p.2805-2812, 2011.

ELLIOT, A. D. ***An investigation into the hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertilizer applications***. 2006. 333 p. Tese (Doutorado) Centro de combustíveis e Energia, Curtin University of Technology, Australia.

EL-NAGAR, 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. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 154, p. 963-972, 2008.

ENGIE BRASIL ENERGIA S.A. ***Relatório anual de monitoramento ambiental do complexo termelétrico Jorge Lacerda 2017***. Capivari de Baixo, Santa Catarina, 2018.

ENGIE
Disponível em <<https://www.engie.com.br/complexo-gerador/usinas/complexo-termelétrico-jorge-lacerda/>> acesso em 21/01/2019.

EREN, E.; AFSIN, B. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution surfaces. ***Dyes and Pigments***, v. 76, p. 220-225, 2008.

FAKIN, T.; RISTIĆ, A.; HORVAT, A.; KAUČIČ, V. Water adsorption study on the zeolite LTA granules – Symposium: 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on zeolites, 2013.

FAUSTINO, G. R. ***Síntese de zeólitos e sua peletização***. 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro.

FEECO INTERNATIONAL

Disponível em <<https://feeco.com/>> acesso em 05/10/2018

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. & PALOMO, A. Characterisation of Fly Ashes: potential reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82 (18), p. 2259- 2265, 2003.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; VASQUEZ, T.; VALLEPU, R.; TERAÍ, T.; IKEDA, K. Alkaline activation of blends of metakaolin and calcium aluminate cement. Part I: Strength and microstructural development. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 1231-1236, 2008.

FERRARINI, S. F.; CARDOSO, A. M.; ALBAN, L.; PIRES, M. J. R. Evaluation of the Sustainability of Integrated Hydrothermal Synthesis of Zeolites Obtained from Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, (7), p. 1464-1479, 2018.

FERREIRA, C. P. **Estudos sobre a adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. 165 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FERREIRA, P. C. **Remoção de corantes de efluente têxtil por zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos**. 2015. 124 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. 154 p. Tese (Doutorado em engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FLEXICON

Disponível em <<https://www.flexicon.com/Materials-Handled/Hydrated-Lime.html>> acesso em 20/01/2019.

FORD, R. G.; WILKIN, R. T.; PULS, R. W. Monitored natural attenuation of inorganic contaminants in ground water. **United States Environmental Protection Agency**, v. 2, p. 21-124, 2007.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, p. 77-83, 2012.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; GROSCHE, L. C.; Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. ***Desalination and Water Treatment***, v. 2, p. 231-239, 2009a.

FUNGARO, D. A.; GROSCHE, L. C.; PINHEIRO, A. S.; IZIDORO, J. C.; BORRELY S. I. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms. ***Orbital***, v. 2, p. 235-247, 2010.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão ***Eclética Química***, v.30, p. 31- 35, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; SANTOS, F. S.; WANG, S. ***Coal Fly Ash from Brazilian Power Plants: Chemical and Physical Properties and Leaching Characteristics***. In: SARKER, P.K. (Ed.). Fly Ash: Chemical Composition, Sources and Potential Environmental Impacts. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers, Chapter 5, p. 145-164, 2013.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J.; BRUNO, M.; Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. ***Química Nova***, v.32, p. 955 -959, 2009c.

FUNGARO, D. A.; REVA, J.; IZIDORO, J. C.; Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isotermas de equilíbrio. ***Tchê Química***, v.6, p. 25-32, 2009b.

FUNGARO, D. A. & IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. ***Química Nova***, v. 29, p. 735-740, 2006.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S. M.; CELEBRONI, A. P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. ***Química Nova***, v. 27, p. 582-585, 2004.

FUNGARO, D. A. & SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. ***Química Nova***, v. 25, p. 1081 - 1085, 2002.

GARCIA-MARTINEZ, J.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A. Selective synthesis of zeolite briquettes from conformed ashes. ***Journal of Chemical Technology & Biotechnology***, v. 77, p. 287-291, 2002.

GARGE, U.; KAUR, M. P.; JAWA, G. K. J.; SUD. D.; GARG. V. K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. ***Journal of Hazardous Materials***, v.154, p. 1149-1157, 2008.

GEANKOPLIS, C. J. ***Transport processes and Unit Operations***, Cap. 12, 3ª edição, 1993.

GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. ***Progress in Solid State Chemistry***, v. 27, p. 29-73, 1999.

GIANNELIS, E.P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes, ***Advances in Polymer Science***, 138, 108-147, 1999.

GIANNETTO, G. ***Zeolitas - características, propiedades y aplicaciones industriales***. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GLEICHMANN, K.; UNGER, B.; BRANDT, A. Industrial Zeolite Molecular Sieves. In: Parker, J. (Ed.). ***Zeolites - Useful Minerals***. London, United Kingdom: About IntechOpen, Chapter 5, p. 89-108, 2016.

GOLBAD, S. ***Synthesis and Characterization of Microporous and Mesoporous Zeolites from Fly ash for Heavy Metal Removal from Wastewater***. 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - University of Wisconsin-Milwaukee.

GOMES, H. I.; MAYES, W. M.; ROGERSON, M.; DOUGLAS I. STEWART, D. I.; BURKE, I. T. Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. ***Journal of Cleaner Production***. v. 112, p. 3571-3582, 2016.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. ***Cerâmica***. v. 60, p. 316-322, 2014.

GRASSI, M., KAYKIOGLU, G., BELGIORNO, V., LOFRANO, G. ***Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process***. In: G. Lofrano (ed.), *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, 2012.

GRATISPNG

Disponível em <Fonte: <https://www.gratispng.com/png-e0ata1/> > Acesso em 10/02/2019

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**, 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1968.

GUERRA, D. L.; SOUSA, J. A.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn (II) em meio aquoso - cinética do processo de adsorção. **Cerâmica**. v. 54, p. 273-279, 2008.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. 325 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GUPTA, V. K. & SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p. 2313–2342, 2009b.

GUPTA, V. K.; CARROTT, P. J. K.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; SUHAS. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment- a Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 783–842, 2009a.

HARKINS, W. D. & JURA, G. Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66 (8), p. 1366-1373, 1944.

HEAL, G. R.; LAYE, P. G.; PRICE, D. M.; WARRINGTON, S. B.; WILSON, R. J. **Principles of thermal analysis and calorimetry**. P. J. Haines (Ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2002.

HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 33, p. 517-521, 1987.

HOLLAS, J. M. (2004). **Modern Spectroscopy** (Fourth ed.). John Wiley & Sons, Ltd.

HÖLLER, H. & WIRSCHING, U. Zeolite formation from fly ash. **Fortschritte der Mineralogie**, v. 63, p. 21-43, 1985.

HOLLMAN, G. G.; STEENBRUGGEN, G.; JANSEEN-JURKOVICOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. **Fuel**. v. 78, p.1225-1230, 1999.

HONGXIA, Y.; LIANJUN, W.; JIANSHEG, L.; XIUYUN, S.; WEIQING, H.; JINYOU, S. "**Synthesis and Characterization of Zeolitic Pellets Manufactured from Coal Fly Ash**," *icmtma*, v. 3, p. 621-624. Third International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation, 2011.

HUANG, C. P.; OSTOVIS, F. B. Removal of cadmium (II) by activated carbon adsorption. ***Journal of Environmental Engineering***, v. 104, p. 863-878, 1978.

HUI, K., HUI, K., LEE, S. K. A Novel and green approach to produce nano-porous materials zeolite A and MCM-41 from coal fly ash and their applications in environmental protection. ***International Journal of Chemical Engineering***, v. 3(5), p. 489-499, 2009.

HU, T.; GAO, W.; LIU, X.; ZHANG, Y.; MENG, C. Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. ***Royal Society Open Science***, v. 4, p. 1-11, 2017.

IKHTIYAROVA, G. A.; ÖZCAN, A. S.; GÖK, Ö; ÖZCAN, A. Characterization of natural and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. ***Clay Minerals***, v. 47, p. 31-44, 2012.

INADA, M.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. ***Fuel***, v. 84, p. 299-304, 2005a.

INADA, M.; TSUJIMOTO, H.; EGUCHI, Y.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. ***Fuel***, v. 84, p. 1482-1486, 2005b.

INDIAMART

Disponível em <<https://www.indiamart.com/proddetail/white-dextrin-starch-4040879748.html>> acesso em 10/02/2019.

IQBAL, A.; SATTAR, H.; HAIDER, R.; MUNIR, S. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4a from coal fly ash. ***Journal of cleaner Production***, 2019.

IVESON, S. M.; LITSTER, J. D.; HAPGOOD, K.; ENNIS, B. J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. ***Powder Technology***, v. 117, p. 3-39, 2001.

IYER, R. S. & SCOTT, J. A. Power station fly ash-a review of value-added utilization outside of the construction industry resources, ***Conservation & Recycling***, v. 31, p. 217-28, 2001.

IZIDORO, J. C. & FUNGARO, D. A. Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em água. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v.9, p. 101-106, 2007.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; ABBOTT, J. E.; WANG, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel** v.103, p. 827-834, 2013.

IZIDORO, J.C.; FUNGARO, D.A.; SANTOS, F.S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38-44, 2012.

IZQUIERDO, M.; QUEROL, X. Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 94, p. 54-66, 2012.

JASRA, R.; TYAGI, B.; BADHEKA, Y. M.; CHOUDARY, V. N.; BHAT, T. S. G. Effect of clay binder on sorption and catalytic properties of zeolite pellets. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 3263-3272, 2003.

JAYARANJAN, M. L. D., HULLEBUSCH, E. D. V., ANNACHHATRE, A. P. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 13(4), p. 467- 486, 2014.

JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Second edition. New York: Wiley, 1999.

JHA, B. & SINGH, D. N. Basics of Zeolites. In: Springer Science+Business Media (Ed.). **Fly Ash Zeolites Innovations, Applications, and Directions**. Singapore, Springer Chapter 2, p. 5-31, 2016.

JHA, B.; SINGH, D. N. A review on synthesis, characterization and industrial applications of fly ash zeolites. ***Journal of Materials Education***, v. 33, p. 65-132, 2011.

JIANG, Z.; YANG, J.; MA, H.; MA, X.; YUAN, J. Synthesis of pure NaA zeolites from coal fly ashes for ammonium removal from aqueous solutions. ***Clean Technologies and Environmental Policy***, v. 18, p. 629–637, 2016.

JING, Z. Characterization of Nanoporous Ceramic Granules Made with Coal Fly Ash and Their Utilization in Phenol Removal from Water. ***Journal of Nanomaterials***. v. 1, p. 1-8, 2013.

JUAN, R., HERNANDEZ, S., ANDRES, J. M., RUIZ, C. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. ***Fuel***, v. 86, p. 1811-1821, 2007.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. ***Biomass and Bioenergy***, 33, 337-359, 2009.

KOLEMEN, S.; ACARALI, N. B.; TUGRUL, N.; DERUN, E. M.; PISKIN, S. The Zinc Adsorption Study by Using Orhaneli Fly Ash, Bentonite, and Molasses in Wastewater. ***Water, Air, & Soil Pollution***, v. (224), p.1367, 2013.

KOSANOVIĆ, C.; SUBOTIĆ, B; CIŽMEK, A. Thermal analysis of cation-exchanged zeolites before and after their amorphization by ball milling. ***Thermochimica Acta***, 276, 91-103, 1996.

KOSHY, N. & SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, v. 4, p. 1460-1472, 2016.

KRAVCHENKO. J. & LYERLY, H. K. The Impact of Coal-Powered Electrical Plants and Coal Ash Impoundments on the Health of Residential Communities. ***North Carolina Medical Journal***. v. 79 (5), p. 289-300, 2018.

KUMAR, K.; KUMAR, S.; MEHROTRA, P. Review: Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. ***Resources, Conservation & Recycling***, v. 52, P. 157-179, 2007.

KYZAS, G. Z. & KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review, ***Materials***, v. 7, p. 333-364, 2014.

LEANDRO, R. P. ***Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis***. 2005. 195 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos.

LEE, K.; JO, Y. synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO₂, ***Journal of Material Cycles and Waste Management***, v. 12, p.212-219, 2010.

LEE, K. K. ***The use of low cost zeolites for the removal of selected contaminants and combination with biological process for wastewater treatment***. Masters thesis, University Teknologi Malaysia, Faculty of Science, 2008.

LEVANDOWSKI, J. & KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. ***International Journal of Coal Geology***, v. 77, p. 269-281, 2009.

LI, H., LIU, G., CAO, Y. Content and Distribution of Trace Elements and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fly Ash from a Coal-Fired CHP Plant. ***Aerosol and Air Quality Research***, v.14, p.1179–1188, 2014.

LI, Y.Y.; PERERA, S.P.; CRITTENDEN, B. D.; BRIDGWATER, J. The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeolite monolith. ***Powder Technology***. v. (116), p. 85–96, 2001.

LIEW, Y. M.; KAMARUDIN, H.; AL BAKRI, A. M. M.; LUQMAN, M.; NIZAR, I. K.; RUZAIDI, C. M. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. ***Construction and Building Materials***, v. 30, p. 794-802, 2012.

LIGHTY, J. S., VERANTH, J. M., SAROFIM, A. F. Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. ***Journal of the Air & Waste Management Association***, v. 50, p.1565–1618, 2000.

LIN, C. F. & HIS, H. C. Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. ***Environmental Science & Technology***, v. 29, p. 1109 - 1117, 1995.

LINAK, W.P. & WENDT, J.O. Trace metal transformation mechanisms during coal combustion. ***Fuel Processing Technology***, v. 39, p.173-198, 1994.

LIND, T., HOKKINEN, J., JOKINIEMI, J.K., SAARIKOSKI, S. AND HILLAMO, R. Electrostatic precipitator collection efficiency and trace element emissions from cocombustion of biomass and recovered fuel in fluidizedbed combustion. ***Environmental Science & Technology***, v. 37, P. 2842-2846, 2003.

LITSTER, J.; ENNIS, B.; LIU, L. The science and engineering of granulation processes. Springer-Science + Business Media, B.V., 1 st edition, 2004.

LUNGU, A.; PERRIN, F. X.; BELEC, L.; SARBU, A.; TEODORESCU, M. Kaolin/poly (acrylic acid) composites as precursors for porous kaolin ceramics. ***Applied Clay Science***, v. 62-63, p. 63-69, 2012.

LUO, Y; MAA, S.; LIUA,C.; ZHAOA, Z.; ZHENGGA, S.; WANG, X. Effect of particle size and alkali activation on coal fly ash and their role in sintered ceramic tiles. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 37(4), p. 1847-1856, 2017.

LUZ, A. B. & CHAVES, A. P. ***Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel***. (Série Rochas e Minerais Industriais, v. 1) CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2000.

MAGDALENA, C. P. ***Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com Daphnia Similis***. 2010. 151 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais)) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MAGDALENA, C. P. ***Síntese de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica***. 2015. p. 202. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais) Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MAINGANYE, D. ***Synthesis of zeolites from south african coal fly ash: investigation of scale-up conditions***. 2012. 143 p. Thesis (Magister Technologiae: Chemical Engineering) Cape Peninsula University of Technology, Cape Town Campus.

MAJCHRZAK-KUCEBA, I. & NOWAK, W. A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolites synthesized from fly ash. ***Thermochimica Acta***. v. 437, p. 67-74, 2005.

MAJCHRZAK-KUCEBA, I & NOWAK, W. Thermal analysis of fly ash-based zeolites. ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, v. 77, p. 125 -131, 2004.

MAKHOUKHI, B.; DIDI, M. A.; MOULESSEHOUL, H.; AZZOUZ, A.; VILLEMIN, D. Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. ***Applied Clay Science***, v. 50, p. 354-361, 2010.

MANTELL, C. L. ***Adsorption***. New York: McGraw-Hill Book Company, 1951.

MANOHARAN, C.; SUTHARSAN, P.; DHANAPANDIAN, S.; VENKATACHALAPATHY, R. Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, Índia. ***Journal of Molecular Structure***, v. 1027, p. 99-103, 2012.

MARTINS, J. L. ***Aproveitamento de cinza de carvão mineral na agricultura***. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MASSCHELEIN, W. J. ***Unit processes in drinking water treatment***. New York: Marcel Dekker, p. 322, 1992.

MESSABEB-OUALI, A.E.; BENNA-ZAYANI, M.; AYADI-TRABELSI, M.; SAUVÉ, S. Morphology, Structure, Thermal Stability, XR-Diffraction, and Infrared Study of Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Modified Smectite. ***International Journal of Chemistry***, v. 5(2), p. 12-28, 2013.

MEZNI, M.; HAMZAOU, A.; HAMD, N.; SRASRA, E. Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. ***Applied Clay Science***, v. 52, p. 209-218, 2011.

MICHELS, N-L, MITCHELL, S., MILINA, M., KUNZE, K., KRUMEICH, F., MARONE F., ERDMANN M., MARTI, N., PÉREZ-RAMÍREZ, J. Hierarchically Structured Zeolite Bodies: Assembling Micro-, Meso-, and Macroporosity Levels in Complex Materials with Enhanced Properties. ***Advanced Functional Materials***, v. 22, p. 2509-2518, 2012.

MITCHELL, S.; MICHELS, N. L.; KUNZE, K.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Visualization of hierarchically structured zeolite bodies from macro to nano length scales. ***Nature Chemistry***, v. 4, p. 825-31, 2012.

MIMURA, H. K.; YOKOTA, K.; AKIBA, Y.; ONODERA, Y. Alkali hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash and their uptake properties of cesium ion. ***Journal of Nuclear Science and Technology***, v. 38(9), p. 766-72, 2001.

MONDRAGON, F., RINCON, F., SIERRA, L., ESCOBARA, J., RAMIREZ J., FERNANDEZ, J. New perspectives for coal ash utilization: system of zeolitic materials. ***Fuel***, v. 69, p. 263-266, 1990.

MORENO, N.; QUEROL, X.; AYORA, C.; PEREIRA, C. F.; JURKOVICOVA, M. J. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. ***Environmental Science & Technology***, v. 35, p. 3526-3534, 2001.

MORI, M. N. & EIRAS, R. F. ***Introdução à espectroscopia de absorção na região do infravermelho***. Dow Química S.A., 1992.

MÜLLER, P.; ANTONYUK, S.; TOMAS, J. Influence of Moisture Content on the Compression Behavior of Granules. ***Chemical Engineering & Technology***, v. 34 (9), p. 1543-1550, 2011.

MÜLLER, P.; RUSSELL, A.; TOMAS, J. Influence of binder and moisture content on the strength of zeolite 4A granules. ***Chemical Engineering Science***, v. 126, p. 204-215, 2015.

MÜLLER, P.; SEEGER, M.; TOMAS, J. Compression and breakage behavior of γ Al_2O_3 granules, ***Powder Technology***, v. 237, p. 125-133, 2013.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. ***International Journal of Mineral Processing***, v. 64, p. 1-17, 2002.

MURRAY, H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. ***Applied Clay Science***, v. 17, p. 207-221, 2000.

MUSYOKA, N. M. Hydrothermal synthesis and optimisation of zeolite Na-P1 from South African coal fly ash. 2009. 196 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), University of the Western Cape.

MUSYOKA, N. M.; MISSENGUE, R.; KUSISAKANA, M.; PETRIK, L. F. Conversion of South African clays into high quality zeolites. ***Applied Clay Science***, v. 97-98, p. 182-186, 2014.

MU'AZU, N. D.; JARRAH, N.; KAZEEM, T. S.; ZUBAIR, M.; AL-HARTHI, M. Bentonite-layered double hydroxide composite for enhanced aqueous adsorption of Eriochrome Black T. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 23-34, 2018.

NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v.11, 901-909, 1987.

NEWITT, D. M.; CONWAY-JONES, J. M. A contribution to the theory and practice of granulation. **Trans. I. Chem. Eng.** v. 36, p. 422-441, 1958.

NOOR-UL-AMIN. A multi-directional utilization of different ashes. **RSC Advances**, v. 4(107), p. 62769-62788, 2014.

NOROOZI, B. & SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 419-429, 2013.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. M. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, p. 555-564, 2004.

OLIVEIRA, M. F. D. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa utilizando bentonita natural e organofílica**. 2015. 88 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Na overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications. **Applied Clay Science**, 2007.

PALMEROLA, N. M. **Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeólitas mediante extracción de sílice y conversión directa**. Aplicaciones ambientales. 2002. Tesis (Doctorado) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

PANSUK, C. & VINITNANTHARAT, S. A Comparative Study of the Adsorption of Acid Brown 75 and Direct Yellow 162 onto Unmodified and Surfactant Modified Granule Developed from Coal Fly Ash, IACSIT Press, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE, Singapore, v. 6, p. 49-54, 2011.

PAPANDREOU, A.; STOURNARAS, C.; PANIAS, D.; Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. ***Journal of Hazardous Materials***. 148, p. 538-547, 2007.

PAPROCKI, A. ***Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina***. 2009. 156 p. Dissertação (Mestrado em engenharia e tecnologia de materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PADILHA, A. F., FILHO, F. A. ***Técnicas de análise microestrutural***. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985.

PATHAK, C. Y.; ROY, D.; DAS, S. Utilization of fly ash byproduct in synthetic zeolites. ***World Journal of Civil Engineering and Construction Technology***, v. 1(1), p. 2-11, 2014.

PATHAN, S. M., AYLMOORE, L. A. G., COLMER, T. D. Properties of Several Fly Ash Materials in Relation to Use as Soil Amendments. ***Journal of Environmental Quality***, v. 32, p. 687-693, 2003.

PARKER, S. P. ed. McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences, 2nd ed. New York, McGraw-Hill, p. 32-33, 69-72, 400-401, 1988.

PERKINS, W. D. Fourier Transform-Infrared Spectroscopy Part I. Instrumentation. ***Journal of Chemical Education***, 63(1), A5-A10, 1986.

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

PIMRAKSA, K.; CHINDAPRASIRT, P.; SETTHAYA, N. Synthesis of zeolite phases from combustion by-products. ***Waste Management & Research***, p. 1-11, 2010.

PIRES, M. & QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. ***International Journal of Coal Geology***, v. 60, p. 57-72, 2004.

PRADO, P. F.; NASCIMENTO, M.; YOKOYAMA, L.; CUNHA, O. G. C. Use of Coal Ash in Zeolite Production and Applications in Manganese Adsorption. ***American Journal of Engineering Research***. v. 6 (12), p. 394-403, 2017.

PRASAD, B. & KUMAR, H. Treatment of Acid Mine Drainage Using a Fly Ash Zeolite Column. ***Mine Water and the Environment***, v. 1, p. 1-5, 2015.

QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. ***Fuel***, v.76, p. 793 - 799, 1997a.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRÉS, J. M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis. ***Environmental Science & Technology***, v. 31, p. 2527–2533, 1997b.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANÃ, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. ***International Journal of Coal Geology***, v. 50, p. 413-423, 2002.

QUEROL, X.; UMANÃ, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J.; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale: examples of potential applications. ***Fuel***, v. 80, p. 857-865, 2001.

QUISPE, D.; PEREZ-LOPEZ, R.; SILVA, L. F.; NIETO, J. M. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). ***Fuel***, v. 94, p. 495-503, 2012.

RAMÍREZ-ZAMORA, R. M.; SOLÍS-LÓPEZ, M.; ROBLES-GUTIERREZ, I.; Y. REYES-VIDAL; ESPEJEL-AYALA, F. A Statistical Industrial Approach for the Synthesis Conditions of Zeolites Using Fly Ash and Kaolinite. ***Environmental Progress & Sustainable Energy***. v. 0, p. 1-15, 2017.

RAYALU, S.S.; BANSIWAL, A.K.; MESHARAM S.U.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environmental conservation. ***Catalysis Surveys from Asia***, v. 10, p.74 - 88, 2006.

REIS, D. C. N. S. P. ***Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico***. 2013. Dissertação (Mestrado). Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Rio de Janeiro.

REN, X.; XIAO, L.; QU, R.; LIU, S.; YE, D.; SONG, H.; WU, W.; ZHENG, C.; WU, X.; GAO, X. Synthesis and characterization of a single phase zeolite A using coal fly ash. ***Royal Society of Chemistry***. v. 8, p. 42200–42209, 2018.

RIBAS, M.C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RÍOS, C.A.R.; OVIEDO, J.A.V.; HENAO, J.A.M.; MACÍAS, M.A.L. A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 190, p. 61-67, 2012.

RÍOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; CASTELLANOS, O.M. Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas", **BISTUA**, vol. 4, p. 60-71, 2006.

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.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROCHA JUNIOR, C.A.F.; SANTOS, S.C.A.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; Neves, R.F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

RODHE, G.M. **Cinzas, a outra metade do carvão fóssil - nova estratégia para a termelétricidade**. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, Agost. 22-24, Gramado, RS, 2013.

RODHE, G.M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N.I.W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC. v.1 (202 p), 2006.

RODHE, G.M. & MACHADO, C.S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC (Boletim Técnico 36), 40 p., 2016.

RONGSAYAMANONT, C. & SOPAJAREE, K. Modification of Synthetic Zeolite Pellets from Lignite Fly Ash A: The Pelletization. World of Coal Ash (WOCA) Symposium, The American Coal Ash Association and The University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Covington, Kentucky, USA. 2007.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. General Conclusions and Recommendations. Absorption by Powders and Porous Solids; Elsevier, 1998; p. 467.

RUSSELL, A., SCHMELZER, J., MÜLLER, P., KRÜGER, M., TOMAS, J. Mechanical properties and failure probability of compact agglomerates. **Powder Technology**, v. 286, p. 546-556, 2015.

RYU, T.G., RYU, J.C., CHOI, C.H., KIM, C.G., YOO, S.J., YANG, H.S., KIM, Y.H. Preparation of Na-P1 zeolite with high cation Exchange capacity from coal fly ash. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401-407, 2006.

SALEM, A. & SENE, R.A. Removal of lead from solution by combination of natural zeolite–kaolin–bentonite as a new low-cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v.174, p. 619-628, 2011.

SALEM, A. & SAGHAPOUR, M. Relationship between acidification factors and methylene blue uptake by Ca-bentonite: optimisation and kinetic study. **Chemical Papers**, v. 70 (2), p. 153–163, 2016.

SANTOS, J. H. L.; LIMA FILHO, N. M.; DUARTE, M. M. M. B.; CHIARO, S. S. X.; BARBOSA, C.M.B.M. NaY zeolites impregnated with nickel for adsorption of sulfur compounds from fuel model mixture. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v.7 (3), p. 119-127, 2013.

SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; SANTILLI, C. V.; BORGES, P. D.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, v.140, p. 132-139, 2017.

SASTRY, K.V.S. & FUERSTENAU, D.W. Pelletization of fine coal. Berkeley, University of California at Berkeley, Electric Power Institute, 1982.

SCHUMANN, K.; UNGER, B.; BRANDT, A.; SCHEFFLER, F. Investigation on the pore structure of binderless zeolite 13X shapes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 154, p.119-123, 2012.

SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARN SUK, K.; THABUOT, M.; AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77(1), p. 63-69, 2002.

SEPULVEDA, M. J; VALLYATHAN, V.; ATTFIELD, M. D.; PIACITELLI, L.; TUCKER, J. H. Pneumoconiosis and lung function in a group of kaolin workers. **American review of respiratory disease**, 127: 231-35, 1983.

SHAILA, K., NISHA, D., PRALHAD, P., DEEPA, P., 2015. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature. **International Research Journal of Environmental Sciences**, v. 4 (3), p. 93-99, 2015.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 4781-4786, 1993.

SHOUMKOVA, A. & STOYANOVA, V. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station "maritsa 3", Bulgaria. **Fuel**, v.103, p. 533-541, 2013.

SHOUMKOVA, A. Zeolites for water and wastewater treatment: An overview. **Australian Institute of High Energetic Materials**. 2011.

SILVA, A. & FERREIRA, H. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Sep. 6. 3, 2008

SILVA, B.J.B.; SILVA, A.O.S.; NETO, P.P.M.; COSTA, T.P.M.; JÚNIOR, L.V.S.; RIBEIRO, L. M.O.; ALENCAR, S.L.; SILVA, A.E.; SANTOS, R.B. Análise quantitativa das zeólitas ferrierita, ZSM-5 e mordenita presentes em amostras sintetizadas. **Cerâmica**. v. 61, p. 14-22, 2015.

SILVA, L.F.O.; WARD, C.R.; HOWER, J.J.; IZQUIERDO, M.; WAANDERS F.; OLIVEIRA, M.L.S.; LI, Z., HATCH, R.S.; QUEROL, X. Mineralogy and Leaching Characteristics of coal Ash from a Major Brazilian Power Plant. **Coal Combustion and Gasification Products**, v. 2, p. 51-65, 2010.

SILVA, L.F.O.; OLIVEIRA, M.L.S.; NEACE, E.R.; O'KEEFE, J.M.K.; HENKE, K.R.; Hower, J.C. Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. **International Journal of Coal Geology**, v. 85, p. 237- 45, 2011.

SILVA, M.S. & SANTANA, G.P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2 (3), 54-70, 2013.

SILVA, M.V.C.; PIZARRO, A.H.; MOLINA, C.B. Síntese e Caracterização de Bentonitas Pilarizadas com Al, Al/Fe e Impregnadas com Pd. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12 (1), 47-51, 2017.

SIMATE, G. S.; MALEDI, N.; OCHIENG, A.; NDLOVU, S.; ZHANG, J.; WALUBITA, L. F. Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2291-2312, 2016.

SINGER, A. & BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. **Environmental Science & Technology**, v.29, p. 1748 - 1753, 1995.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57 (4), p. 603-619, 1985.

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.

STELTE, W.; HOLM, J. K.; SANADI, A.R. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. **Biomass and bioenergy**, v. 35, p. 910-918, 2011.

STUBER, E.; COLE J.; MACDUFF, D. Cristobalite or opal? A confirmation of XRD determination using FTIR. The Premier Conference for Occupational & Environmental Health & Safety Professionals (AIHce) Abstracts, Toronto, Canada, May 30-June 4, p. 64, 2009.

SULAYMON, A. H. & MAHDI, A. S. Spherical zeolite-binder agglomerates. **Institution of Chemical Engineers**. v. 77, p. 342-350, 1999.

TALOVSKAYA, A.V.; YAZIKOV, E.G.; FILIMONENKO, E.A.; LATA, J.-C.; KIM, J.; SHAKHOVA, T.S. Characterization of solid airborne particles deposited in snow in the vicinity of urban fossil fuel thermal power plant (Western Siberia). **Environmental Technology**, v. 39 (18), 2288-2303, 2018.

TANAKA, H. & FUJII, A. Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process. **Advanced Powder Technology**, v.20, p. 473-479, 2009.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). IUPAC Technical Report. IUPAC & De Gruyter. **Pure and Applied Chemistry**, 2015.

UDOP

Disponível em <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1161113>> acesso em 21/01/2019.

UGAL, J. R.; MUSTAFA, M.; ABDULHADI, A. A. Preparation of Zeolite Type 13X from Locally Available Raw Materials. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**. v. 9 (1), p. 51-56, 2008.

UMANÃ-PENÃ, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese (Doutorado) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.

USTINOV, E. A. Nitrogen Adsorption on Silica Surfaces of Nonporous and Mesoporous Materials. **Langmuir**. v., 24, p. 6668-6675, 2008.

VASILIADOU, I. A.; DIMITRIS, P.; CHRYSIKOPOULOS, C. V.; PANAGIOTARAS, D.; KARAKOSTA, E.; FARDIS, M.; PAPAVALASSILIOU, G. Attachment of *Pseudomonas putida* onto differently structured kaolinite minerals: A combined ATR-FTIR and ¹H NMR study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 354-359, 2011.

VASSILEV, S. V. & VASSILEVA, C. G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior. **Fuel**, v. 86, p. 1490-1512, 2007.

VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; HOTZA, D.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. **Cerâmica**. v. 51, p. 387-391, 2005.

VOLZONE, C. & ORTIGA, J. SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2590-2595, 2011.

WALTER, R.H. Polysaccharide Dispersions: Chemistry and Technology in Food. San Diego: **Academic Press**, 1997.

WANG, C. F. ; LI, J. S. ; SUN, X. ; WANG, L. J. ; SUN, X. Y. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. **Journal of Environmental Sciences**, V. 21, p.127-136, 2009.

WANG, H. ; ZHANG, Q. ; SONG, C. ; LIU, F. Synthesis of zeolites by alkaline activations of fly ash. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, v. 8, p. 161 - 163, 2001.

WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z.H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, v. 39(1), p.129-138, 2005.

WANG, L. & WANG, A. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 173-180, 2008.

WIDIASTUTI, N.; MARTAK, F.; FANSURI, H.; RATNASARI, M. Adsorption of Cu (II) Ion on Zeolite A Synthesized from Coal Bottom Ash in Fixed Bed Column System - Conference: 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 2012.

WIKIPEDIA

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_c%C3%A1lcio - Acesso em 10/02/2019.

WOSZUK, A. Application of Fly Ash Derived Zeolites in Warm-Mix Asphalt Technology. **Materials**, v. 11, p. 1-13, 2018.

WU, X. F. & CHEN, G. Q. Coal use embodied in globalized world economy: From source to sink through supply chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 81, p. 978-993, 2018.

YANG, L.; QIAN, X.; YUAN, P.; BAI, H.; MIKI, T.; MEN, F.; LI, H.; NAGASAKA, T. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na₂CO₃. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 250-260, 2019.

YAO, Z. T.; JI, X. S.; SARKER, P. K.; TANG, J. H.; GE, L. Q.; XIA, M. S.; XI, Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105-121, 2015.

YAPING, Y., XIAOQIANG, Z., WEILAN, Q., MINGWEN, W. Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly Ash. **Fuel**, v. 87 (10-1), p. 1888-1886, 2008.

YU, D., XU, M., YI, F., HUANG, J., LI, G. A review of particle formation mechanism during coal combustion. **Coal Conversion**, v. 27, p.7-12, 2004.

YU, J.; YANG, Y.; CHEN, W.; XU, D.; GUO, H.; LI, K.; LIU, H. The synthesis and application of zeolitic material from fly ash by one-pot method at low temperature. **Green Energy & Environment**, v. 1, p. 166 e 171, 2016.

YUYAMA, T.S. **Secagem da polpa de camu-camu pelo método de spray dryer usando dextrinas como material de parede**. 2016. 38 p. Trabalho conclusão de curso. Curso superior de engenharia de alimentos da coordenação dos cursos de tecnologia e engenharia de alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão.

ZGUREVA, D. Carbon dioxide adsorption studies on fly ash zeolites. **Coal combustion and gasification products**. v. 8, p. 54-59, 2016.

ZHANG, X.; TANG, D. X.; JIANG, G. J. Synthesis of zeolite NaA at room temperature: the effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, p. 689-696, 2013.

ZHANG, X.; GAOC, B.; CREAMER, A.E.; CAO, C.; LI, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p.102-123, 2017a.

ZHANG, Z.; XIAO, Y.; WANG, B.; SUN, Q.; LIU, H. Waste is a misplayed resource: synthesis of zeolites from fly ash for CO₂ capture. **Energy Procedia**. v. 114, p. 2537 - 2544, 2017b.

ZHENYUE, L. **Pelletisation of Biomass Oil Palm Kernel Shells for Gasification**. 2012. 152 p. Thesis (Master of Philosophy) Department of Mechanical Engineering, Curtin University, Bentley, Austrália.

ZHOU, H. M.; LUO, Y.; YU, J. G.; QIAO, X. C. Feasibility of recovery alumina from coal fly ash. In: WORLD COAL ASH CONFERENCE, May 4-7, 2009, Lexington, KENTUCKY.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**