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

**Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas
de silício e alumínio**

KATIA DA CRUZ SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre 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 de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas
de silício e alumínio**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

KATIA DA CRUZ SILVA

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

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

**São Paulo
2019**

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

Como citar:

CRUZ SILVA, K. ***Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio***. 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (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)

Cruz Silva, Katia

Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio / Katia Cruz Silva; orientadora Denise Alves Fungaro. -- São Paulo, 2019.
91 p.

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

1. Zeólita. 2. Adsorção. 3. Cinzas de carvão . 4. Resíduo de alumínio. 5. Alumínio. I. Alves Fungaro, Denise , orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Denise Alves Fungaro por toda orientação ao longo do meu curso de mestrado.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente, Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais e ao Centro de Pós-graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela infraestrutura oferecida e pessoal qualificado.

Aos engenheiros Sergio Netto e Edson Carpetto da empresa Latasa, pela receptividade e coleta de amostras.

Aos responsáveis pelas usinas termelétricas de Jorge Lacerda e Charqueadas, Cosan – Unisa Raízen pela disponibilidade de amostras e informações técnicas.

Às Faculdades Oswaldo Cruz pela minha formação.

À Dra. Suzimara Rovani pela ajuda, esclarecimentos e amizade.

À Dra. Sabine N. Guilhen pelas análises realizadas no espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) e o treinamento no uso deste equipamento.

À Dra. Iara Carmargo pela disponibilidade de materiais para estudo.

Às empresas Manuchar Comércio Exterior, quantiQ-GTM e Day Brasil por disponibilizar horas de trabalho em prol ao desenvolvimento de estudos.

À banca examinadora composta pela Dra. Juliana Izidoro e Dr. Mauro Aquiles La Scalea.

Aos amigos Caio Miranda, Davi Mello, Felipe Campello, Joana Maziero, Joyce Marques, Lucas Grosche, Tharcila Colachite, pelo companheirismo e amizade.

Á todos que contribuíram direta ou indiretamente para a execução desse trabalho.

Á minha mãe Yeda, meu pai Antônio, minha irmã Karen e irmão Adriano e toda minha família.

E a Deus.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, K.C. *Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio*. 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Amostras de cinzas geradas na combustão do carvão e de cinzas provenientes da queima dos resíduos da cana-de açúcar foram usadas como fonte de silício e alumínio para sintetizar zeólita 4A pelos métodos IZA e fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico. A razão molar de Si/Al para a formação da zeólita foi ajustada pela adição de resíduo de alumínio da indústria terciária como fonte alternativa de alumínio. Os efeitos da temperatura, do tempo de fusão e o tempo da reação hidrotérmica foram investigados. Os resíduos e os produtos sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como: fluorescência de Raio X, difração de Raio X, capacidade de troca catiônica, entre outros. A zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão foi usada para a remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} de solução aquosa em sistema de batelada. Os dados de equilíbrio de adsorção foram avaliados usando-se equações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os modelos de D-R e Freundlich foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais do Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. A capacidade máxima de adsorção foi de $78,0 \text{ mg.g}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $35,8 \text{ mg.g}^{-1}$ para o Zn^{2+} . Os resultados mostraram que o resíduo de alumínio e as cinzas de carvão e de biomassa podem ser usados como matéria prima para obtenção de zeólita 4A, considerado um material de valor agregado e com promissoras propriedades de adsorção.

Palavras-chave: zeólita, adsorção, cinzas de carvão, resíduo de alumínio.

ABSTRACT

SILVA, K.C. *Synthesis of value-added zeolitic material from alternative sources of silicon and aluminum*. 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Ash samples generated in the combustion of coal and ash from the burning of sugarcane residues were used as a source of silicon and aluminum to synthesize zeolite 4A by IZA and alkaline fusion followed by hydrothermal treatment. The Si/Al molar ratio for zeolite formation was adjusted by the addition of aluminum residue from the tertiary industry as an alternative source of aluminum. The effects of temperature, melting time and hydrothermal reaction time were investigated. The residues and the synthesized products were characterized by different techniques, such as: X-ray fluorescence, X-ray diffraction, cation exchange capacity, among others. The zeolite synthesized from fly ash was used to remove Cd^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution in a batch system. The adsorption equilibrium data were evaluated using non-linear equations of the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R) models. The D-R and Freundlich models were the best fit for the experimental data of Cd^{2+} and Zn^{2+} , respectively. The maximum adsorption capacity was 78.0 mg.g^{-1} for Cd^{2+} and 35.8 mg.g^{-1} for Zn^{2+} . The results showed that the coal and biomass ashes mixed with aluminium residues can be used as feedstock to obtain 4A zeolite, considered a value-added material with promising adsorption properties.

Key words: zeolite, adsorption, coal ash, aluminium waste.

LISTA DE TABELAS

Páginas

Tabela 1- Fórmula típica, tipos de estrutura e dimensão física do canal de algumas zeólitas sintéticas.....	18
Tabela 2- Modelos de expressões matemáticas de isotermas não-lineares	23
Tabela 3 - Identificação das usinas e cinzas amostradas.....	25
Tabela 4 - Condições experimentais usadas nos estágios da etapa 1 do processo de duas etapas	34
Tabela 5 - Tempo e temperatura do estágio de fusão da síntese de zeólita.....	34
Tabela 6 - Quantidades dos reagentes usados na síntese da zeólita a partir das cinzas do bagaço de cana-de açúcar e cinzas pesadas.....	35
Tabela 7 - Análise química dos compostos presentes nas cinzas de carvão e cana-de-açúcar (em % massa).....	36
Tabela 8 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as amostras de cinzas.....	42
Tabela 9 - Análise química dos compostos presentes no Resíduo de Alumínio (em % massa).....	43
Tabela 10 - Fases cristalinas identificadas no DRX.....	45
Tabela 11 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para o resíduo de alumínio.....	47
Tabela 12 - Quantidade de compostos solúveis e insolúveis após a dissolução ácida do RA com HCl.....	48
Tabela 13- Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de lixiviação do Resíduo de Alumínio.....	51
Tabela 14 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de solubilização do Resíduo de Alumínio.....	51
Tabela 15 - Produtos obtidos a partir da síntese de diferentes cinzas e adição de aluminato de sódio.....	55
Tabela 16 - Valores de CTC e do teor de zeólita A (TZ) dos materiais zeolíticos.....	59
Tabela 17 - Comparação entre produtos zeolíticos sintetizados a partir das cinzas leve de carvão e RA com diferentes temperatura e tempo.....	64
Tabela 18 - Capacidade de troca catiônica das zeólitas sintetizadas com diferentes cinzas e adição do resíduo da indústria terciária de alumínio.....	66
Tabela 19 - Condições de síntese e percentuais de zeolitização dos produtos sintetizados.....	70

Tabela 20 - Parâmetros não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para Cd^{2+} e Zn^{2+} sobre ZLRA-2.....	72
--	-----------

Tabela 21 - Parâmetros não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para Cd^{2+} e Zn^{2+} sobre ZCANA.....	74
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1 – Comparação entre fontes renováveis e não renováveis para geração de energia elétrica no Brasil e no mundo	5
Figura 2 - Disponibilidade de combustíveis para produção de energia elétrica no Brasil....	6
Figura 3 – Vista aérea do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.	8
Figura 4 – Usina Termelétrica de Charqueadas.....	9
Figura 5 - Fluxograma do ciclo do alumínio.	11
Figura 6 – Unidade de fundição da Latasa Reciclagem em Pindamonhangaba-SP.	12
Figura 7 – Usina Raízen em Piracicaba –SP.....	14
Figura 8 – Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas. Tetraedros do tipo TO_4 e esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio.	15
Figura 9 - Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas. O X^+ representa o cátion de compensação.....	16
Figura 10 – Representação de uma superfície porosa de zeólita, onde o contaminante pode ficar adsorvido no mesoporo, macroporo e microporo.	17
Figura 11 – Estrutura da zeólita A (LTA) - as linhas das estruturas representam “pontes” entre os átomos de oxigênio – O –.....	19
Figura 12– Hierarquia da gestão de resíduos sólidos.....	24
Figura 13 - Fluxograma de síntese de zeólita A pelo método de duas etapas usando fusão	31
Figura 14 - Fluxograma de síntese de zeólita A pelo método IZA.....	33
Figura 15 - Difrátogramas de Raios X das cinzas leve de carvão. Apresentando compostos cristalinos de Q= quartzo, M= mulita	39
Figura 16 - Difrátogramas de Raios X das cinzas pesadas de carvão. Apresentando compostos cristalinos de Q= quartzo, M= mulita.	39
Figura 17- Difrátogramas de Raios X das cinzas do resíduo de cana de açúcar. Apresentando compostos cristalinos de Q= Quartzo.	40
Figura 18 - Curvas de distribuição granulométrica da Cinza Leve (CLCH)	41
Figura 19 - Curvas de distribuição granulométrica da Cinza Pesada (CPJL)	41
Figura 20 - Curvas de distribuição granulométrica da cinzas do bagaço de cana –de-açúcar (CCANA).....	41
Figura 21- Difrátograma de raios X do resíduo de alumínio.....	44
Figura 22 - espectro de infravermelho do resíduo de alumínio.	45

Figura 23 - Curvas de distribuição granulométrica do resíduo de alumínio.....	47
Figura 24 - Difratoograma de raios X do resíduo de alumínio	49
Figura 25 - Curvas TGA e DTG do R.A até 1000°C.....	53
Figura 26 - Curvas TGA e DTG do R.A até 1200°C.....	53
Figura 27 - Difratoograma da zeólita Z5 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A, HS= Hidroxisodalita)	55
Figura 28 - Difratoograma da zeólita Z6 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)	56
Figura 29 – Difratoograma da zeólita ZCANA -1 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)	56
Figura 30 – Difratoograma da zeólita IZA -1 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)	57
Figura 31 – Difratoograma da zeólita IZA -2 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)	57
Figura 32 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-1 (Q= Quartzo; HS= zeólita hidroxisodalita)	61
Figura 33 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-2 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; HS= zeólita hidroxisodalita)	61
Figura 34 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-3. Síntese á T 550°C por 2 h (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita).....	63
Figura 35 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-4. Síntese á T 600°C por 1 h (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita).....	63
Figura 36 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-5. Síntese á T 600°C por 2 h. (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita).....	64
Figura 37 – Difratoograma do material zeolítico ZCPJL (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita).....	65
Figura 38 – Difratoograma do material zeolítico das ZCANA (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita)	66
Figura 39 - Morfologia da ZCANA obtida por microscopia eletrônica de varredura	68
Figura 40 - Morfologia da ZCPJL obtidas por microscopia eletrônica de varredura	68
Figura 41 - Morfologia da ZLRA2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura	69
Figura 42 - Isoterma de adsorção de Cd^{2+} sobre ZLRA-2	71
Figura 43 - Isoterma de adsorção de Zn^{2+} sobre ZLRA-2	72
Figura 44 - Isoterma de adsorção de Cd^{2+} sobre ZCANA.....	73
Figura 45 - Isoterma de adsorção de Zn^{2+} sobre ZCANA.	73

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 Produtos da combustão do carvão.....	5
3.2 Usina termelétrica de Jorge Lacerda	8
3.3 Usina termelétrica de Charqueadas	9
3.4 Rejeitos da reciclagem de alumínio	10
3.5 Empresa de reciclagem de alumínio.....	11
3.6 Resíduos de biomassa da cana-de-açúcar.....	12
3.7 Empresa Cosan.....	14
3.8 Zeólita.....	15
3.8.1 Definição e estrutura.....	15
3.8.2 Tipos de zeólita.....	17
3.8.3 Síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão e resíduos de alumínio	20
3.8.4 Adsorventes de baixo custo	21
3.8.5 Isotermas de Adsorção	22
3.8.6 Política Nacional de Resíduos Sólidos.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Materiais	25
4.2 Caracterizações das cinzas e materiais zeolíticos	25
4.2.1 Composição química	25
4.2.2 Composição mineralógica	26
4.2.3 Tamanho de partícula	26
4.2.4 Morfologia.....	26
4.2.5 Capacidade de troca catiônica.....	27
4.3 Caracterizações do resíduo de alumínio	27
4.3.1 Composição química	27
4.3.2 Composição mineralógica	28
4.3.3 Tamanho de partícula	28
4.3.4 Lixiviação ácida do resíduo.....	28

4.3.5 Caracterização ambiental: lixiviação e solubilização (ABNT 2004)	29
4.3.6 pH e condutividade	30
4.3.7 Análise térmica	30
4.4. Síntese de zeólita a partir das cinzas de carvão e aluminato de sódio.....	30
4.4.1 Síntese de zeólita por processo de duas etapas com fusão	30
4.4.2. Síntese de zeólita baseada no procedimento padrão IZA	32
4.5. Síntese de zeólita a partir das cinzas de carvão e resíduo de alumínio da indústria terciária pelo método de duas etapas	33
4.5.1 Testes preliminares com cinzas leves de carvão	33
4.5.2 Síntese em diferentes tempos e temperatura de fusão com cinzas leve de carvão.....	34
4.5.3 Síntese a partir das cinzas pesadas de carvão e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	34
4.6 Estudos de adsorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} de solução aquosa.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Caracterizações das cinzas de carvão e do resíduo da cana-de-açúcar.....	36
5.1.1 Composição química	36
5.1.2 Composição mineralógica	38
5.1.3 Determinação do tamanho de partícula	40
5.2 Caracterizações do resíduo de alumínio	43
5.2.1 Composição química	43
5.2.2 Composição mineralógica	44
5.2.3 Análise por infravermelho	45
5.2.4 Tamanho de partículas.....	46
5.2.5 Lixiviação do resíduo por dissolução ácida.....	48
5.2.6 Composição mineralógica após lixiviação ácida.....	49
5.2.7 Caracterização ambiental (ABNT 2004)	50
5.2.8 pH e condutividade	52
5.2.9 Análise termogravimétrica	52
5.3 Caracterizações dos produtos sintetizados a partir de diferentes tipos de cinzas e adição de aluminato de sódio.....	54
5.3.1 Composição mineralógica	55
5.3.2 Determinação da capacidade de troca catiônica	58
5.4 Caracterização do produto sintetizado a partir das cinzas leve de carvão e adição do resíduo de alumínio da indústria terciária.	60

5.4.1 Avaliação da influência da adição de RA em diferentes estágios do processo de duas etapas.....	60
5.5 Avaliação da influência da temperatura e tempo no estágio de fusão	62
5.5.1 Composição mineralógica	62
5.5.2 Determinação da capacidade de troca catiônica	64
5.6 Caracterização dos produtos da síntese com cinzas pesadas de carvão, cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e adição de RA	65
5.6.1 Composição mineralógica	65
5.6.2. Determinação da capacidade de troca catiônica	66
5.7 Caracterização morfológica dos produtos zeolíticos sintetizados	67
5.8 Comparação do teor de zeolitização dos prontos intetizados.....	70
5.9 Estudo a adsorção de Cd^{2+} E Zn^{2+} em solução aquosa usando zeólitas sintetizadas a partir das diferentes cinzas e adição do resíduo de alumínio da indústria terciária.....	71
6 CONCLUSÃO	76
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o alumínio é um produto que apresenta um consumo crescente devido as suas propriedades renováveis e às numerosas utilizações em nosso cotidiano, tais como: transporte, engenharia, construção, embalagem, *etc.* A implementação mundial do alumínio foi bem sucedida devido à redução de custos no processo de fabricação e as grandes possibilidades de recuperação.

No Brasil, a pesquisa sobre reciclagem de lixo industrial começou a se popularizar nos anos 70, com o aumento do setor siderúrgico. No início dos anos 90, com a introdução de latas de bebidas de alumínio no mercado nacional, as atividades de reciclagem de alumínio começaram a crescer. Desde então, o setor tem crescido continuamente e hoje o Brasil é um dos maiores recicladores de alumínio do mundo, junto ao Japão e da Europa. Em 2016, das 286,6 mil toneladas de latas de bebidas disponíveis no mercado brasileiro, 280 mil toneladas foram recicladas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO, 2016).

A recuperação de metais proveniente da indústria metalúrgica é uma boa estratégia para o gerenciamento de resíduos. Esse gerenciamento ajuda na redução da utilização de áreas destinadas à aterros e também preserva as fontes naturais destes solos, que podem ser contaminadas por diferentes resíduos lixiviados.

O alumínio é obtido através da bauxita, produzido pela indústria primária. Com as escórias de alumínio geradas na indústria primária, a indústria secundária reprocessa esse material para fabricação de lingotes. Ambas as indústrias produzem escórias de alumínio em seu processo final, mas é na indústria terciária que o final deste ciclo se completa, com a moagem de escórias e latas de bebidas de alumínio.

Na indústria terciária, o pó fino produzido no processo de moagem é composto principalmente por alumínio, silício, metais livres, óxidos metálicos e sais (cloretos), sendo considerado resíduo perigoso, pois pode ocasionar a liberação de gases tóxicos, como: hidrogênio, amônia, metano e sulfeto de hidrogênio na presença de água ou umidade (DELGADO et al.,2016).

Outra área da indústria que produz uma grande quantidade de resíduos é a da atividade carbonífera. O carvão é um dos combustíveis fósseis mais importantes do mundo. Devido ao desenvolvimento da economia mundial e ao aumento rápido da demanda de energia, grandes quantidades de cinzas volantes são produzidas pela geração de energia ou combustão de carvão industrial (YANG et al.,2019).

As usinas termoeletricas brasileiras produzem atualmente ~ 4,7 milhões toneladas de cinzas por ano durante a queima do carvão. Parte deste resíduo provém da usina Termoeletrica de Charqueadas e da usina Termoeletrica de Jorge Lacerda, que respectivamente produzem anualmente 174.000 e 222.000 toneladas de cinzas (BOLETIM TÉCNICO 36, 2016).

Devido a falta de gerenciamento de resíduos, aproximadamente 50% das cinzas leves são depositadas em pilhas de resíduos ou aterros sanitários (IZIDORO et al., 2012), que não só desperdiça recursos, mas também causa poluição ambiental. Além do impacto ambiental que esse tipo de disposição causa, o pó silicoso das cinzas pode atingir a população residente próxima às instalações pela ação do vento na superfície das bacias de sedimentação. As cinzas da usina Termoeletrica de Jorge Lacerda são utilizadas pela Votorantim Cimentos de Imbituba, já usina de Termoeletrica de Charqueadas distribui suas cinzas para os seguintes destinos: cinzas leves são destinadas a Votorantim Cimentos de Esteio e as cinzas pesadas são depositadas na cava da mina da Copelmi (BOLETIM TÉCNICO 36, 2016).

Além da atividade carbonífera e do setor relacionado com reciclagem de alumínio, a atividade sucroalcooleira é responsável por gerar diferentes tipos de resíduos, tais como: bagaço, fuligem e cinzas, torta de filtro e vinhaça, etc., em grande quantidade.

A cana-de-açúcar é considerada uma das grandes alternativas para o setor de biocombustíveis devido ao grande potencial na produção de etanol e seus respectivos subprodutos. O Brasil desempenha um papel importante, pois é o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo, produzindo cerca de 657 milhões de toneladas ano. (LUCA et al., 2018).

O processamento de cana-de-açúcar para produzir açúcar e etanol gera diversos resíduos agrícolas, sendo que a palha e o bagaço são considerados os principais entre eles.

Esses resíduos são queimados como combustível em caldeiras que geram o vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool e em processos de cogeração de energia.

As cinzas geradas tornam-se passivos ambientais e agregam um novo resíduo na cadeia produtiva, sendo dispostas em aterros. O manuseio e descarte inadequado, em locais como: solo, água e ar podem levar à poluição, o que causa problemas ambientais e de saúde humana, especialmente quando a sílica presente nas cinzas está na forma cristalina (ROVANI et al., 2018). A queima dos resíduos gera entre 1% a 4% de cinzas, portanto, são produzidas entre 3 e 12 milhões de toneladas cinzas/ano (ROVANI et al., 2018).

A composição química das cinzas de carvão é principalmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) e das cinzas dos resíduos da cana-de-açúcar é de sílica ($\geq 80\%$). Portanto, esses resíduos podem ser utilizados como matérias-primas para a síntese de materiais de alto valor agregado, tais como as zeólitas.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al , geralmente) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Devido à estrutura microporosa são caracterizadas por apresentar propriedades de adsorção, propriedades catalíticas e alta capacidade de troca catiônica possibilitando pelo menos 20 aplicações em vários ramos de atividade.

Todos os resíduos industriais ou agrícolas, cuja composição principal é de sílica e alumina, podem ser usados como matéria prima- na síntese de zeólitas. Da mesma forma, o conteúdo de alumínio presente no resíduo gerado na indústria terciária pode ser recuperado e usado para o ajuste da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ necessário na síntese de um tipo específico de zeólita, tal como a zeólita do tipo A.

Nessa abordagem, os resíduos passarão a ser vistos como recursos que podem ser plenamente utilizados como coprodutos como requer o conceito de desenvolvimento sustentável.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para obtenção de zeólita do tipo 4A a partir de fontes alternativas de silício e alumínio. A utilização dos materiais zeolíticos como adsorventes na remediação de efluente aquoso também foi avaliada.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar zeólitas do tipo 4A a partir de amostras de cinzas de carvão mineral, cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e resíduo proveniente da indústria terciária de alumínio;
2. Avaliar dois métodos de síntese de zeólita 4A: método padrão IZA modificado e processo de duas etapas com fusão;
3. Caracterizar físico-quimicamente as matérias-primas e os materiais zeolíticos obtidos nas sínteses;
4. Avaliar o uso das zeólitas obtidas como materiais adsorventes de íons metálicos em meio aquoso.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Produtos da combustão do carvão

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o carvão fóssil é um recurso energético estratégico, principalmente pelo material existente e disponível no sul do Brasil, quanto à previsão de projetos em outros estados, utilizando carvão importado (EPE, 2018). Consequentemente, a geração ampliada de grandes quantidades de cinzas de carvão nos mostra uma necessidade de um correto encaminhamento desta questão ambiental.

De acordo com a Figura 1, a matriz elétrica brasileira apresenta 82% de fontes renováveis de energia, ao contrário da matriz elétrica mundial que possui 24% de fonte renovável. Isso favorece o Brasil, pois além de possuírem menores custos de operação, as usinas que geram energia a partir de fontes renováveis em geral emitem bem menos gases de estufa (EPE,2018).

Figura 1 – Comparação entre fontes renováveis e não renováveis para geração de energia elétrica no Brasil e no mundo.

Fonte: EPE, 2018.

A geração de energia elétrica no mundo é baseada, principalmente, em combustíveis fósseis como: carvão, óleo e gás natural, em termelétricas. Na Figura 2 é apresentada a disponibilidade em porcentagem de combustíveis fósseis no Brasil.

Figura 2 - Disponibilidade de combustíveis para produção de energia elétrica no Brasil.

Fonte: EPE, 2018.

Cabe salientar 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.

Durante a queima do carvão mineral 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 cinza leve, conforme mencionado anteriormente, é um subproduto da combustão de carvão para geração de energia. Cada tonelada de carvão produz aproximadamente 0,15 toneladas de cinzas volantes dependendo de sua composição (MEI et al. 2016; R.L., 2012).

As cinzas leves são muito utilizadas na fabricação de cimento para construção civil (KIZGUT et al. 2010). Empresas como InterCement e Grupo Votorantim utilizam entre 30% a 35% de cinzas leves na fabricação do cimento CP IV, equivalente ao consumo de 3.700 t/mês a 12.000 t/mês (BOLETIM TÉCNICO 36, 2016).

Já as cinzas pesadas não encontram aplicação comercial sendo usualmente dispostas em minas abandonadas ou transportadas para bacias de sedimentação por bombeamento hidráulico. A não utilização é devido ao conteúdo relativamente alto de carbono não queimado e às diferenças nas propriedades estruturais quando comparadas com as das cinzas leve.

As cinzas de carvão se forem dispostas de maneira inadequada podem causar grande impacto ambiental no solo e nas águas subterrâneas e superficiais devido à lixiviação de elementos tóxicos, principalmente As, Cd, Mo, Pb, Tl, U, Zn e Hg, presentes em sua composição (DEPOI et al. 2008; QUISPE et al., 2012). 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 sobre a superfície das bacias de sedimentação.

SILVA e BOIT (2011), estudaram os efeitos causados na saúde humana pelas cinzas pesadas geradas na usina Jorge Lacerda - SC. Eles identificaram a presença de nanocristais de óxido de ferro misturados com partículas de silicato amorfo e alertaram que devido à natureza bioreativa desses materiais há um grande risco à saúde humana associado com sua inalação.

Deste modo, é importante que pesquisas sejam realizadas visando o desenvolvimento de aplicações para as cinzas de carvão, principalmente as cinzas pesadas, reduzindo, assim, os impactos ambientais e na saúde humana causados pela sua disposição inadequada.

3.2 Usina termelétrica de Jorge Lacerda

O complexo Termelétrico Jorge Lacerda (Figura 3) localizado em Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina, possui potência total de 857 MW e é composto pelas unidades: UTLA – início de operações em 1963; UTLA1 – 50 MW (1965); UTLA2 – 50 MW (1965); UTLA 3 – 66 MW (1974); UTLA 4 – 66 MW (1974); UTLB – início de operações em 1977; UTLB – duas máquinas de 131 MW (= 262 MW em 1980); e UTLC2 – início de operações em dezembro 1996, com 363 MW (ENGIE, 2018).

Figura 3 – Vista aérea do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.

Fonte: Engie - Tractebel Energia, 2018.

O carvão utilizado no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda é originado em Criciúma e, com eventual complementação da empresa COPELMI (mina de Recreio), com poder calorífico de CE 4500, tipo de queima frontal na forma de carvão pulverizado. A geração de cinzas oscila entre 42% e 43% (BOLETIM TÉCNICO 36, 2016). Isso nos mostra que, para o consumo de 200.000 t/mês originam 84.000 t/mês de cinzas, enquanto as 330.000 t/mês produzem 138.000 t/mês caracterizando um máximo de produção.

O destino das cinzas volante e de fundo gerenciadas pela Votorantim Cimentos são as unidades da Votorantim de Imbituba e Vidal Ramos em Santa Catarina, e uma unidade em Rio Branco do Sul, no Paraná. Também recebem cinzas volantes 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.

3.3 Usina termelétrica de Charqueadas

A Usina Termelétrica de Charqueadas (UTCH), localizada em Charqueadas, no estado do Rio Grande do Sul, está em operação desde o ano de 1962 (Figura 4). A potência da usina é composta por 4 unidades geradoras de 18 MW, perfazendo 72 MW. Utiliza carvão mineral fornecido pela empresa COPELMI e o processo de combustão é por carvão pulverizado (ENGIE, 2016).

Figura 4 – Usina Termelétrica de Charqueadas.

Fonte: Engie - Tractebel Energia/Divulgação, 2016.

O consumo mensal de carvão das duas caldeiras em operação é de 28.866 t/mês. As cinzas leves e pesadas, e o resíduo da dessulfuração são gerenciados pela empresa cimenteira Votorantim. Atualmente, a operação da UTCH gera os seguintes resíduos: cinza leve 132.000 t/ano, cinza pesada 42.000 t/ano e gesso-FGS 12.000 t/ano, totalizando 186.000 t/ano (BOLETIM TÉCNICO 36, 2016).

3.4 Rejeitos da reciclagem de alumínio

O Brasil é o terceiro maior produtor de latinhas de alumínio, perdendo apenas para China e Estados Unidos, e está entre os líderes mundiais da reciclagem (ABRALATAS, 2018).

De acordo com a ABAL e ABRALATAS (Associação Brasileira de Alumínio e Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio, respectivamente) em 2017 quase todas as latas de bebidas vendidas retornaram ao ciclo produtivo, representando 97,3% de latinhas recicladas. Isso significa que das 303,9 mil toneladas de latas de alumínio para bebidas colocadas no mercado, 295,8 mil toneladas foram coletadas e recicladas. Toda essa reciclagem contribui para a diminuição da energia e recursos gastos pela indústria, diminuição de lixo destinado a aterros e para a geração de empregos.

A indústria do alumínio (primária ou secundária) gera quantidades elevadas de escórias durante o processo de fusão do metal. No caso da indústria primária, a qual obtém o alumínio a partir do tratamento da bauxita (minério de alumínio), as escórias podem conter até 80% de alumínio metálico (SHINZATO e HYPOLITO, 2001; 2005).

Em função desse elevado teor do metal, tais escórias são reaproveitadas, junto com sucatas de alumínio (latas de refrigerantes, retalhos de indústrias que utilizam o alumínio como matéria prima e outros) pelas empresas secundárias. Estas recuperam o metal fundindo-o em fornos rotativos alimentados por óleos combustíveis, usando o cloreto de sódio como fundente. Esse processo gera nova escória, menos rica em alumínio (que representa em torno de 20% do volume total), mas com altos teores de cloreto de sódio, além de óxidos, carbetos e nitretos metálicos (SHINZATO e HYPOLITO, 2001; 2005).

Essas novas escórias são aproveitadas por pequenas empresas terciárias que recuperam o alumínio metálico usando metodologia bastante simples: moagem e lixiviação com água (processo que retira do material moído os elementos solúveis na água). O alumínio recuperado dessa forma retorna às empresas secundárias, que o refundem com as demais sucatas em lingotes e vendem o metal reciclado para as indústrias de transformação.

A reciclagem dos rejeitos de alumínio forma, portanto, um ciclo que, a princípio, parece beneficiar o meio ambiente, já que o metal é sempre recuperado. O ciclo do alumínio é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do ciclo do alumínio.

Fonte: autor da dissertação.

No entanto, não há reaproveitamento dos resíduos finais das empresas terciárias que realizam essa reciclagem. Essas escórias, em geral, são uma mistura bastante complexa, contendo metais livres, óxidos metálicos e sais (NaCl) e são descartadas no próprio local de trabalho, sem passar por qualquer tratamento que minimize seu impacto ambiental. A sugestão é que esse resíduo sólido possa ser reaproveitado de alguma forma remediando os problemas ambientais provocados por esse material, principalmente a contaminação de corpos d'água.

3.5 Empresa de reciclagem de alumínio

A empresa Latasa Reciclagem (Figura 6), é líder no mercado brasileiro na reciclagem de alumínio há mais de 20 anos. Possui 25 centros de coleta Latasa/ Garimpeiro

Urbano, distribuídos em 14 estados. Além disso, possui 4 centros de fundição localizados na cidade de Pindamonhangaba (2 unidades), Itaquaquecetuba (1 unidade) ambos no estado de São Paulo, e 1 unidade em Paranaíba no Mato Grosso do Sul.

A empresa processa anualmente aproximadamente 200 mil toneladas de alumínio (LATASA, 2018).

Figura 6 – Unidade de fundição da Latasa Reciclagem em Pindamonhangaba-SP.

Fonte: Grupo recicla BR, 2017.

3.6 Resíduos de biomassa da cana-de-açúcar

A agroindústria sucroalcooleira nacional, diferentemente do que ocorre nos demais países, opera em um cenário positivo e sustentável. Ao conciliar as preocupações relacionadas ao meio ambiente e os efeitos indesejáveis da utilização dos combustíveis fósseis, quando produz o etanol, oferta para o mercado um combustível que é obtido a partir de fonte renovável.

O Brasil, na condição de maior produtor mundial de cana-de-açúcar, projeta para o segmento crescente relevância para o agronegócio brasileiro. A produção de cana-de-açúcar, estimada para a safra 2018/19, é de 615,84 milhões de toneladas, apresentando redução de 2,8% em relação à safra anterior. A área colhida está estimada em 8,63 milhões de hectares, queda de 1,1% se comparada com a safra 2017/18 (CONAB, 2018).

O processamento da cana-de-açúcar para produzir açúcar e etanol gera diversos resíduos agrícolas, sendo que, a palha e o bagaço são considerados os principais entre eles. Cada tonelada de cana-de-açúcar gera entre 250 e 270 kg de bagaço e 200 kg de palhas e pontas (UNICA, 2012)

Os resíduos são normalmente queimados como combustível em caldeiras que geram o vapor d'água utilizado na produção de açúcar e álcool e em processos de cogeração de energia. As cinzas geradas são consideradas como subproduto tornando-se passivos ambientais.

O bagaço de cana se apresenta como o mais promissor resíduo gerado pelas atividades agroindustriais no Brasil, pois os seus principais constituintes são a celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e cera, o que o torna passível de ser utilizado como fibra de reforço em materiais compósitos para efeitos da criação de novos materiais com distintas propriedades físicas e químicas.

Para o presente estudo, as cinzas do bagaço de cana possuem uma grande importância, pois seu principal composto químico é a sílica (SiO_2), normalmente em quantidade acima de 60% em massa. De acordo com as condições de queima adotadas, é possível manter a sílica em estado amorfo ou cristalino.

A sílica amorfa não representa riscos à saúde humana. Porém, quando os resíduos são queimados em temperatura superior a 900 °C - 1000 °C, a sílica se torna cristalina, sendo classificada como “cancerígena humana” e podendo causar a doença crônica chamada silicose (LEBLOND, et al., 2010). Nas usinas, a temperatura de combustão dos resíduos geralmente varia entre 850 °C e 920 °C, mas pode alcançar valores acima de 1000 °C.

Recentemente, as cinzas de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar da indústria sucroalcooleira têm despertado interesse devido a sua produção crescente, visto à expansão da demanda por combustíveis menos poluentes e energias renováveis como as geradas pela queima da biomassa. Assim, o desenvolvimento de outras tecnologias envolvendo o aproveitamento dessas cinzas, além da adição para fabricação de concreto, torna-se fundamental para que se possa explorar essa matéria prima, a qual é uma fonte de silício de baixo custo.

Como uma nova alternativa de aplicação e reaproveitamento, o processo de síntese de zeólitas A foi avaliado utilizando-se as cinzas de palha e bagaço proveniente da Usina Raízen – COSAN.

3.7 Empresa Cosan

A Cosan é uma das maiores empresas do Brasil, com investimentos em setores estratégicos como agronegócio, distribuição de combustíveis e de gás natural, lubrificantes e logísticas. A Raízen Combustíveis e Raízen Energia (Figura 7) fazem parte do grupo, tendo como principal função: distribuição de combustíveis do país, e fabricação de etanol de cana-de-açúcar do Brasil e a maior exportadora individual de açúcar-de-cana no mercado internacional, respectivamente.

Figura 7 – Usina Raízen em Piracicaba –SP.

Fonte: Jornal Cana, 2014.

A Raízen Energia é responsável pela produção de mais de 4,2 milhões de toneladas de açúcar e de 2,1 bilhões de litros de etanol por ano para atendimento ao mercado interno e externo, e possui 981 MW de capacidade instalada de produção de energia elétrica a partir do bagaço da cana. A companhia se destaca como uma das empresas do setor energético mais competitivo do mundo (COSAN, 2018).

A safra 2017/2018 obteve moagem total de 61,2 milhões de toneladas de cana. Após a conclusão dos processos de aquisição das unidades Santa Cândida (Bocaina – SP) e Paraíso (Brotas – SP), passou a operar com capacidade total de moagem de 73 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por safra.

3.8 Zeólita

3.8.1 Definição e estrutura

Zeólitas são minerais com estrutura porosa de origem natural ou sintética possuindo estruturas cristalinas bem definidas (GIANNETTO, 1990).

Em sua estrutura química, 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; VAN BEKKUN et al., 1991). A unidade formadora de zeólitas pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas. Tetraedros do tipo TO_4 e esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio.

Fonte: Treacy et. al, 2014.

A união dos tetraedros resulta na formação de unidades estruturais chamadas de “unidades secundárias de construção”. A combinação das unidades 36 secundárias conduzirá à formação de diferentes estruturas cristalinas das zeólitas (GIANNETTO, 1990).

Como o alumínio apresenta valência (3^+) menor do que a do silício (4^+), a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Ao se substituir Si^{4+} por Al^{3+} , cria-se um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Para conservar a neutralidade eletrônica da estrutura, faz-se necessário a presença de cations de metais alcalinos ou alcalinoterrosos, chamados de cátions de compensação (normalmente Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (AGUIAR et al., 2002; FERREIRA, 1998). Essa característica faz com que as zeólitas sejam excelentes trocadores de íons. O esquema representativo da compensação de cátions encontra-se na Figura 9.

Figura 9 - Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas. O X^+ representa o cátion de compensação.

Fonte: Petkowicz, 2009.

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está relacionada com sua relação Si/Al. A preferência de uma dada zeólita por um determinado cátion é própria de sua capacidade como peneira molecular ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa, para os cátions presentes (FERRET, 2004).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas 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 grande, quando comparada a sua superfície externa (GIANNETTO, 1990). A Figura 10 apresenta a superfície porosa da zeólita.

Figura 10 – Representação de uma superfície porosa de zeólita, onde o contaminante pode ficar adsorvido no mesoporo, macroporo e microporo.

Fonte: Ribablue, 2012.

Segundo GIANNETTO (1990), a fórmula química da célula unitária da zeólita é representada na Equação 1 por:

Onde:

M é o cátion de compensação de valência **n**

m é o número de moléculas de água

x, y é o número de tetraedros por célula unitária

3.8.2 Tipos de zeólita

Conforme mencionado anteriormente, as zeólitas podem ter origem natural e artificial. Para as zeólitas naturais, a principal origem é dada em locais onde rochas vulcânicas e cinza vulcânica reagem com água alcalina. Outro local comum de ocorrência é o ambiente pós-deposicionais em que cristalizaram ao longo de milhares ou mesmo milhões de anos em bacias marinhas pouco profundas. As zeólitas de ocorrência natural normalmente apresentam baixa pureza em sua composição, devido á contaminantes

naturais do ambiente, como por exemplo: outros minerais, metais, quartzo. Devido a essa baixa pureza, as zeólitas naturais são pouco utilizadas em aplicações comerciais onde a pureza é essencial para aplicação e remoção de metais (FERRET, 2004).

Existem aproximadamente 40 tipos de zeólitas que ocorrem naturalmente (International Zeolite Association, 2012a) e pode-se citar como exemplo de zeólitas naturais mais comuns: Analcima, Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Heulandita, Laumontita, Modernita e Phillipsita (IZIDORO, 2013).

As zeólitas sintéticas são obtidas a partir de soluções aquosas saturadas de composição definida de aluminatos e silicatos em geral e conduzidas á temperaturas de 25 °C a 300 °C (GIANNETTO, 1990). Existem cerca de 200 tipos de zeólitas sintéticas (International Zeolite Association, 2012b) e podemos citar como exemplo as zeólitas A, X, Y, L, F, ZSM-5, ZSM-11, etc. Na Tabela 1 são mostrados alguns tipos de zeólitas sintéticas.

Tabela 1 - Fórmula típica, tipos de estrutura e dimensão física do canal de algumas zeólitas sintéticas.

Zeólita	Fórmula representativa (célula unitária)	Tipo de estrutura	Dimensão do canal (Å)
Zeólita A	$\text{Na}_{12} \text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	LTA	4,2
Zeólita X	$\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	FAU	7,4
Zeólita Y	$\text{Na}_{20}\text{Al}_{20} \cdot \text{Si}_{48}\text{O}_{136} \cdot 89\text{H}_2\text{O}$	FAU	7,4
Zeólita NaP	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,5}\text{O}_{8,14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	GIS	2,6
Zeólita NaP1	$\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	GIS	2,6
ZSM - 5	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $0 < n < 27$	MFI	5,3 x 5,6 ; 5,1 x 5,5
Hidroxisodalita	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{25} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	SOD	2,3

Fonte: Autor da dissertação.

Segundo GIANNETTO (1990) e TANAKA e FUJII (2009), as zeólitas A e X são as zeólitas de maior utilização industrial. Ambas possuem poros e cavidades com tamanhos considerados grandes se comparados aos outros tipos de zeólitas, o que confere a elas uma grande diversidade de aplicações.

Zeólitas A e X são usadas como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais. Esta capacidade de troca tem sido aproveitada para utilizar essas zeólitas como suporte de fertilizantes, medicamentos e rejeitos radioativos (GIANNETTO, 1990).

Segundo o Australian Institute of High Energetic Materials (2012), a zeólita A é a zeólita sintética mais importante atualmente. Esta zeólita é geralmente sintetizada na forma sódica e apresenta relação Si/Al entre 1,0 e 1,2 (WANG et al., 2009). Segundo GIANNETTO (1990), a fórmula química de célula unitária pode ser representada na Equação 2 por:

A estrutura da zeólita A (Figura 11) apresenta uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å. O acesso á essa grande cavidade se dá através de poros de 4,2 Å de diâmetro.

Figura 11 – Estrutura da zeólita A (LTA) - as linhas das estruturas representam “pontes” entre os átomos de oxigênio – O –.

Fonte: IZA, 2007.

Dependendo do tipo de cátion de compensação presente na zeólita A, o tamanho de poro efetivo pode variar. Se o cátion é o potássio, o diâmetro de poro efetivo é de aproximadamente 3 Å, e a zeólita é conhecida como zeólita 3A. Se o cátion é o sódio, o diâmetro efetivo é em torno de 4 Å, e a zeólita é a 4A (ou Na-A), e finalmente se o cátion

de compensação é o cálcio, a zeólita é conhecida como 5A, por possuir tamanho de poro efetivo em torno de 5 Å. Cada uma dessas zeólitas terá uma aplicação industrial específica (GIANNETTO, 1990).

3.8.3 Síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão e resíduos de alumínio

Atualmente conhecem-se mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (GIANNETTO, 1990). 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 (MURAYAMA et al., 2002).

Estruturalmente, as zeólitas naturais e sintéticas são caracterizadas por estruturas construídas a partir de unidades primárias tetraédricas TO_4 (onde, T= Si e Al) conectadas através dos átomos de oxigênio de diferentes maneiras, resultando em uma rede estrutural que contém canais e cavidades. A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nas unidades tetraédricas leva à formação de estruturas zeolíticas negativamente carregadas que são balanceadas pela introdução de cátions, como por exemplo: Na^+ , K^+ e Ca^{2+} (HERNÁNDEZ et al., 2018).

Para a formação da zeólita A é necessário ajustar a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 para ajustar a razão molar de SiO_2/Al_2O_3 igual a 1 (GIANNETTO et al., 1990).

O método mais comum é a conversão clássica alcalina com hidróxido de sódio (HOLLER e WIRSCHING, 1985; HENMI, 1987; MONDRAGON et al., 1990; SINGER e BERKGAUT, 1995; AMRHEIN et al., 1996; QUEROL et al., 1997a; INADA et al., 2005).

Os métodos de ativação hidrotérmica usando duas etapas envolvendo fusão (SHIGEMOTO et al., 1993; CHANG e SHIH, 1998, 2000) e usando micro-ondas (QUEROL et al., 1997b; INADA et al., 2005) 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.

Dentre os resíduos mais estudados para a síntese de zeólitas estão as cinzas de carvão. Há na literatura diversos estudos que mostram o uso de cinza de carvão como matéria prima da zeólita, entre eles podem ser citados. (IZIDORO et al. 2013; JIANG et al., 2016; PATHAK *et al.*, 2014; JHA *et al.*, 2011; WALEK et al, 2007; QUEROL et al., 2002).

O resíduo de alumínio também tem sido usado na síntese de zeólitas de diferentes tipos conforme relatados estudos na literatura.

Segundo HERNÁNDEZ (2018), em seu primeiro estudo, a síntese de zeólita NaP1 foi obtida a partir de resíduos de alumínio e aplicada para a remoção de amônio (NH_4^+) de soluções aquosas. A síntese foi realizada por um processo hidrotérmico ecológico (HERNÁNDEZ et al, 2017), o qual contribuiu para reduzir o consumo de matérias-primas (água e NaOH) e impacto ambiental.

No segundo estudo, zeólitas do tipo NaP1, hidroxiodalita e analcima foram sintetizados a partir de resíduos perigosos de alumínio por síntese hidrotérmica em uma etapa, que permitiu a transformação total dos resíduos (HERNÁNDEZ et al., 2016).

3.8.4. Adsorventes de baixo custo

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.

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas que podem apresentar estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto.

Atualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente sua utilização torna-se onerosa.

Além disso, segundo KUNZ et al. (2002), apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que em outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante em função da sua superfície ser positiva.

Assim, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes em substituição ao carvão ativado conforme é discutido em artigos de revisão (AHMARUZZAMAN, 2011; GISI et al., 2016; KYZAS et al., 2014).

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, 2005; FUNGARO e IZIDORO, 2006; IZIDORO e FUNGARO, 2007; IZIDORO, 2008).

3.8.5. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato (íons metálicos) na fase líquida e a concentração do adsorbato adsorvido sobre as partículas do adsorvente (zeólita) (GILES et al., 1960).

No presente estudo, os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) foram usados para descrever os dados de equilíbrio. Na Tabela 2 são mostrados os modelos de equações não lineares e lineares isotérmicos.

Tabela 2 - Modelos de expressões matemáticas de isotermas não-lineares

Modelo	Equação	Parâmetros
Langmuir	$q_e = \frac{(Q_o \cdot b_L \cdot C_e)}{(1 + b_L \cdot C_e)}$	q_e – quantidade de adsorbato no adsorvente em equilíbrio
Freundlich	$q_e = k_F \cdot (C_e)^{1/n}$	C_e – concentração no equilíbrio Q_o – Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio
Temkin	$q_e = B_T \ln (k_T C_e)$	b_L – Constante da isoterma de Langmuir k_F – Constante de Freundlich n – intensidade de adsorção k_T – Constante de ligação ao equilíbrio isotérmico Tempkin
D-R	$q_e = k_{D-R} \exp^{(-\beta \epsilon^2)}$ $\epsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$	B_T – Constante da isoterma Tempkin k_{D-R} – capacidade teórica de saturação β – Constante da isoterma de Dubinin–Radushkevich ϵ – Constante da isoterma de Dubinin–Radushkevich R – Constante universal gás ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) T – temperatura (K)

Fonte: autor da dissertação.

O conceito do modelo de isoterma de Langmuir esta relacionado a adsorção de moléculas do adsorbato sobre a superfície do adsorvente, que ocorre possivelmente em sítios definidos e finitos. A superfície do adsorvente torna-se saturada de adsorbato ao ocorrer adsorção máxima e formação de monocamada. É suposto que a energia de adsorção é homogeneia, ou seja, igual para todos os sítios e que não há interações entre as moléculas adsorvidas (FOO et al., 2010).

A isoterma de Freundlich descreve comportamentos característicos de energias de superfície heterogêneas, ocorrendo a formação de multicamadas e não há previsão de saturação, ou seja, o material adsorvido forma uma cobertura superficial incompleta (REED et al., 1993).

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato – adsorbato no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do

sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente (TEMKIN, 1941).

A isoterma de Dubinin e Radushkevich considera é compatível o tamanho da molécula do adsorbato ao tamanho dos microporos do adsorvente. Baseia-se na teoria do potencial de adsorção de Polanyi e, o equilíbrio de adsorção pode ser expresso independentemente da temperatura (DUBININ et al., 1947).

3.8.6 Política nacional de resíduos sólidos

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 para os resíduos sólidos industriais é a eliminação completa dos resíduos industriais destinados de maneira inadequada ao meio ambiente".

Dessa forma, todas as empresas industriais geradoras de resíduos sólidos (perigosos e não perigosos) precisam elaborar seus planos de gerenciamento de resíduos, seguindo a ordem de priorização estabelecida pela Política Nacional de Resíduos Sólidos em seu Artigo 9º, devendo enquadrar 50% dos seus resíduos até 2015, e 100% dos seus resíduos até 2019.

A Figura 12 esquematiza a hierarquia da gestão de resíduos preconizada pela Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Figura 12– Hierarquia da gestão de resíduos sólidos.

Fonte: Autor da dissertação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As cinzas usadas como matéria-prima foram: cinzas leves de carvão coletada na Usina Termelétrica de Charqueadas (RS); cinzas pesadas de carvão coletada na Fase A/B da Usina Jorge Lacerda (SC); cinzas oriundas da queima dos resíduos da cana de açúcar fornecidas pela Usina Raizen da empresa COSAN S.A. As amostras de cinzas foram identificadas como CLCH, CPJL e CCANA, conforme mostra a Tabela 3. A amostra do resíduo de alumínio da indústria terciária de reciclagem (RA) foi fornecida pela empresa Latasa Reciclagem S.A.

Tabela 3 - Identificação das usinas e cinzas amostradas

Nome da usina	Sigla da Usina	Amostra de Cinzas
Usina Termelétrica de Charqueadas	UCH	CLCH
Usina Termelétrica de Jorge Lacerda	UJL	CPJL
Usina de Açúcar e Álcool Cosan	UCOSAN	CCANA

Fonte: autor da dissertação.

Para a síntese das zeólitas foram utilizados hidróxido de sódio e aluminato de sódio. Mesa agitadora QUIMIS - mod. Q-225M, shaker TECNAL TE-420, estufa FANEN ORION 515, mufla QUIMIS – mod. Q318M24, centrífuga modelo Solumix, Spectro ARCOS - Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha foram utilizados.

4.2 Caracterizações das cinzas e materiais zeolíticos

4.2.1 Composição química

A composição química foi determinada pelo espectrômetro de fluorescência de raios X modelo RIX 3000, da marca Rigaku Company com sistema de dispersão de

comprimento de onda (WDXRF). O método utilizado para determinação semiquantitativa foi de parâmetros fundamentais (FP).

4.2.2 Composição mineralógica

A composição mineralógica das cinzas de carvão foi obtida no difratômetro de raios X Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 30 kV e 15 mA. A velocidade de varredura foi de 0,05°/s e com 2θ variando entre 5 e 80 graus. A amostra de cinza de cana-de-açúcar foi analisada no difratômetro de raios X, marca PANanalytical, modelo X'pert PRO com detector X' Celerator. Os equipamentos utilizados nos ensaios estão localizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.2.3 Tamanho de partícula

A análise granulométrica foi realizada por espalhamento de luz laser de baixo ângulo (equipamento em comodato), no equipamento Malvern 2000, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Como meio de dispersão utilizou-se água e como dispersante utilizou-se o Calgon, e a faixa de tamanho aplicada abrange 0,020 a 2000,00 μm .

4.2.4 Morfologia

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada apenas nas zeólitas sintetizadas com cinza de carvão, resíduo de alumínio e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. Utilizou-se o microscópio de bancada da Hitachi, modelo TM 3000. Antes da análise de MEV, fixou-se amostra em porta-amostra com fita de carbono e recobriu-se com ouro no BAL-TEC SAMPLE COATER/SPUTTER, modelo SCD 050.

4.2.5 Capacidade de troca catiônica

O estudo de capacidade de troca catiônica (CTC) de cinzas e zeólitas sintetizadas pelo tratamento hidrotérmico convencional foi feito pela saturação de 1,0 g de amostra (zeólita) com 100 ml de solução de acetato de sódio 1 mol/l ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Agitou-se a suspensão à temperatura ambiente por 24 h à 120 rpm. Em seguida, filtrou-se a amostra e lavou-se o sólido retido no filtro com 1,0 L de água deionizada. Secou-se em estufa à 80 °C. Após a primeira etapa de secagem, pesou-se a amostra seca e agitou-se à temperatura ambiente por 24 h à 120 rpm com 100 ml de solução de acetato de amônio 1 mol/L ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). A nova suspensão foi filtrada, e o íon Na^+ deslocado pelo íon NH_4^+ foi determinado pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A quantidade do íon sódio, expressa em mg/l foi convertida em unidades usuais de CTC, miliequivalentes-grama (meq/g).

4.3 Caracterizações do resíduo de alumínio

A amostra do resíduo de alumínio da indústria terciária de reciclagem foi caracterizada pelos seguintes métodos: fluorescência de raio X, difração de raio X, infravermelho, tamanho de partícula, lixiviação ácida do resíduo, lixiviação e solubilização ambiental (ABNT 2004), pH, condutividade, análise térmica.

4.3.1 Composição química

A composição química foi determinada pelo espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Axios Advanced, da marca PANanalytical e Infravermelho (FTIR) no equipamento Thermo-Nicolet, Modelo Nexus 670 FTIR, com os seguintes parâmetros: 128 scans de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilha de KBr na proporção 1: 100 amostra/KBr.

4.3.2 Composição mineralógica

A composição mineralógica foi obtida por Difração de Raios-X no equipamento Rigaku, modelo Multiflex, gerada a 40 kV e 20 mA usando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A velocidade angular foi de $1^\circ/\text{min}$ e o intervalo de varredura de $2\theta = 5^\circ$ a 80° .

4.3.3 Tamanho de partícula

A análise granulométrica foi realizada por espalhamento de luz laser de baixo ângulo (equipamento em comodato), no equipamento Malvern 2000, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Como meio de dispersão utilizou-se água e como dispersante utilizou-se o Calgon, e a faixa de tamanho aplicada abrange 0,020 a 2000,00 μm .

4.3.4 Lixiviação ácida do resíduo

A determinação da quantidade de alumínio solúvel e insolúvel foi feita pelo método de lixiviação ácida e análise de ICP-OES. A primeira fase da análise consistiu na adição 20 g do resíduo de alumínio em uma solução aquosa de 200 ml HCl (10% v/v) durante 3 horas a 80°C sob agitação vigorosa. Após a agitação, realizou-se a filtração. Com o sólido retido no filtro, realizou-se a secagem à 80°C por 1 hora e pesagem. Após esta etapa realizou-se o DRX e determinou-se a insolubilidade. A solução filtrada foi ajustada para 500 ml com água destilada e uma amostra de 25 ml foi submetida à análise de ICP-OES, determinando assim o alumínio solúvel.

4.3.5 Caracterização ambiental: lixiviação e solubilização (ABNT 2004)

A determinação da lixiviação e solubilização ambiental foi realizada seguindo as normas da ABNT 2004.

O método de análise de lixiviação NBR 10005 tem como procedimento para obtenção de extrato lixiviado o seguinte processo: pesou-se 1 g do resíduo de alumínio, adicionou-se 19,3 ml de água deionizada e agitou-se vigorosamente a solução por 5 min. Após a agitação mediu-se pH. Para o pH > 5,0 adicionou-se 700 µl de HCl 1 mol/l, homogeneizou-se e cobriu-se a solução para aquecimento a 50 °C por 10 min. Após agitação, esfriou-se a solução e mediu-se o pH. Para o pH <5,0 utilizou-se uma solução de extração pH: 4,93 e para pH > 5,00 utilizou-se a solução extração pH: 2,88.

Solução de extração:

Solução 1 – 5,7 ml de ácido acético glacial, água ultrapura e 64,3 ml de NaOH 1,0 N. Completar o volume para 1 L. O pH desta solução deve ser de $4,93 \pm 0,05$.

Solução 2 – 5,7 ml de ácido acético glacial, água ultrapura e completar o volume pra 1 L. O pH desta solução deve ser de $2,88 \pm 0,05$.

Após a escolha da solução 1 ou 2, pesou-se 2,0 g do resíduo de alumínio, adicionou-se a solução 1 ou 2, onde a mistura foi submetida a um processo de agitação por 18 h a 30 rpm no shaker. Posteriormente a agitação, filtrou-se a solução, onde o filtrado foi submetido à análise de ICP-OES.

O método de análise de solubilização NBR 10006/04 tem como procedimento para obtenção de extrato solubilizado o seguinte processo: colocou-se 12,5 g de resíduo de alumínio em um béquer, adicionou-se 50 ml de água ultrapura, cobriu-se o béquer com um filme de PVC e deixou-se em repouso por 7 dias, em temperatura ambiente. Após 7 dias, filtrou-se a solução e submeteu-se o filtrado a análise de ICP-OES.

4.3.6 pH e Condutividade

O pH e condutividade foram determinados com os equipamentos pHmetro digital BEL modelo MPA 210P CAAL e condutivímetro Orion modelo 15. Seguiu-se o procedimento de análise: colocou-se 0,25 g de amostra em contato com 25 ml de água deionizada (milli-Q plus, Millipore). Agitou-se a mistura por 24 h em agitador mecânico (Ética – Mod. 430 / Orbital Shaker Incubator – Mod. SF-670) a 120 rpm. Em seguida, filtrou-se a amostra, no qual o pH e a condutividade foram determinados.

4.3.7 Análise térmica

A análise térmica foi realizada por termogravimetria no equipamento Mettler – Toledo modelo TGA/SDTA 851, com aquecimento de 10 °C/min. O gás de reação utilizado foi o nitrogênio em um fluxo de 50 ml/min. Utilizou-se as seguintes faixas de temperatura para análise: 1000 °C e 1200 °C. Como amostra de resíduo de alumínio, utilizou-se 21,79 mg.

4.4. Síntese de zeólita a partir das cinzas de carvão e aluminato de sódio

As amostras de cinzas foram usadas sem pré-tratamento, não foram utilizadas sementes ou agentes direcionadores de estrutura durante a síntese. A quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 que as cinzas contém foi determinada por fluorescência de raios-X. A quantidade de NaAlO_2 adicionada foi calculada para ajustar a razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 1 necessária para a obtenção da Zeólita A (GIANNETTO et al., 1990).

4.4.1 Síntese de zeólita por processo de duas etapas com fusão

Na primeira etapa da síntese, conhecida como processo de fusão, as cinzas foram colocadas com NaOH sólido em uma cápsula e foram trituradas 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 adicionou-se NaAlO₂ e água 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 e 120 rpm. Na segunda etapa, conhecida como tratamento hidrotérmico, a suspensão foi aquecida em estufa, à 100 °C por 7 h para zeólita A. Filtração em papel de filtro quantitativo, lavagem com água deionizada até pH ~ 11 e secagem do material sólido em estufa a 100 °C foram as etapas posteriores (IZIDORO, 2013).

A síntese detalhada da zeólita A é apresentada no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma de síntese de zeólita A pelo método de duas etapas usando fusão

Legenda: 1° Etapa – Processo de Fusão / 2° Etapa – Tratamento hidrotérmico

Fonte: autor da dissertação.

4.4.2. Síntese de zeólita baseada no procedimento padrão IZA

O procedimento usado na síntese da zeólita, bem como as quantidades de todos os reagentes, foram baseados no procedimento padrão para síntese de zeólita A descrito no IZA (International Zeolite Association- <http://www.iza-online.org/>). A síntese foi descrita como método padrão IZA modificado (BIESEKI et al., 2013).

O procedimento envolveu as seguintes etapas:

1. Adicionou-se 0,362 g de NaOH em 40 ml de água destilada (solução V₁)
2. Dissolveu-se certa quantidade de aluminato de sódio (NaAlO₂) em 20 ml da solução V₁ (solução V₂)
3. Adicionou-se 3,9 g de cinzas + 2,92 g de NaOH + 4 ml de água no restante da solução V₁ em béquer de teflon (solução V₃)
4. Aqueceu-se a Solução V₃ a 100 °C por 2 h
5. Misturou-se V₂ + V₃ e agitou-se com agitador magnético por 15 min
6. Colocou-se a mistura da Etapa 5 na estufa a 100 °C por 4 h
7. Filtrou-se a suspensão e lavou-se o sólido com água até pH~11
8. Colocou-se o sólido para secagem em estufa á 80 °C

Na etapa 2, a quantidade de aluminato de sódio adicionada foi de 4,074 g e 3,908 g para a síntese usando as cinzas leves e pesadas, respectivamente.

Na etapa 4, o aquecimento da amostra foi introduzido no método padrão IZA para facilitar a dissolução de Al e Si presentes nas cinzas (BIESEKI et al., 2013).

A síntese detalhada da zeólita A é apresentada no fluxograma da Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma de síntese de zeólita A pelo método IZA

Fonte: autor da dissertação.

4.5. Síntese de zeólita a partir das cinzas de carvão e resíduo de alumínio da indústria terciária pelo método de duas etapas

4.5.1 Testes preliminares com cinzas leves de carvão

A primeira etapa do método envolve um estágio de fusão realizado a 550 °C por 1 h e um estágio de cura ou envelhecimento (resfriamento à temperatura ambiente e adição de água). A adição de RA ocorreu em estágios diferentes da primeira etapa da síntese, representados na Tabela 4. A quantidade de RA foi adicionada para ajustar a proporção molar de SiO₂/Al₂O₃ para 1. A relação (cinza):NaOH no estágio de fusão e (cinza+RA):NaOH no estágio de cura foi fixada em 1: 1,2 (% em massa). Na etapa 2 do processo, a suspensão foi aquecida em estufa, à 100 °C por 7 h. Filtração em papel de filtro quantitativo, lavagem com água deionizada até pH ~ 11 e secagem do material sólido em estufa a 100 °C foram as etapas posteriores.

Tabela 4 – Condições experimentais usadas nos estágios da etapa 1 do processo de duas etapas

Zeólita	Estágio de fusão (a)	Estágio de cura (b)
ZLRA-1	2,0 g de cinzas	20 ml de solução aquosa de NaOH 3 mol/l
	2,4 g de NaOH	4,6 g de RA
ZLRA -2	1,0 g cinzas leves de carvão	30 ml de água
	2,0 g de R.A	
	3,6 g de NaOH	

Fonte: autor da dissertação.

4.5.2 Síntese em diferentes tempos e temperatura de fusão com cinzas leve de carvão

No estágio de fusão do processo de duas etapas, a temperatura e o tempo foram variados conforme mostra a Tabela 5. As demais condições são as mesmas descritas na síntese para obtenção da amostra ZLRA-2 no item anterior.

Tabela 5 – Tempo e temperatura do estágio de fusão da síntese de zeólita

Amostras	Estágio de Fusão	
	T (°C)	Tempo (h)
ZLRA-2	500	1
ZLRA-3	550	2
ZLRA-4	600	1
ZLRA-5	600	2

Fonte: autor da dissertação.

4.5.3 Síntese a partir das cinzas pesadas de carvão e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.

As condições descritas na síntese para obtenção da amostra ZLRA-2 foram usadas com as amostras de cinzas pesadas de carvão (CPJL) e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CCANA) como matéria-prima. As quantidades dos reagentes usados na síntese a partir de

1,0 g de cinzas pesadas e 1,0 g de cinzas do bagaço de cana encontram-se na Tabela 6. As zeólitas sintetizadas a partir de CPJL e CCANA foram nomeadas como ZCPJL e ZCANA, respectivamente.

Tabela 6 - Quantidades dos reagentes usados na síntese da zeólita a partir das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e cinzas pesadas.

Materiais de Síntese	CCANA	CPJL
R.A	5,9 g	2,5 g
NaOH	8,28 g	4,2 g
Massa total (cinzas + R.A)	6,9 g	3,5 g
Volume de H ₂ O	69 ml	35 ml

Fonte: autor da dissertação.

4.6 Estudos de adsorção de Cd²⁺ e Zn²⁺ de solução aquosa sobre zeólitas

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas leve, pesadas e do resíduo da cana (ZLRA-2; ZCPJL, ZCANA, respectivamente) e adição do resíduo de alumínio da indústria terciária foram selecionadas para este estudo.

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado utilizando diferentes concentrações iniciais na faixa de 438 a 1459 mg/l para o Cd²⁺ e 130 a 470 mg/l para o Zn²⁺. As amostras contendo zeólita e as soluções do íon metálico (razão massa do adsorvente/volume da solução de 10 g/l) nas diferentes concentrações foram agitadas à 120 rpm durante 24 h à 25 °C.

As suspensões foram centrifugadas e a concentração dos íons na solução do sobrenadante foi analisada por ICP-OES. Os resultados obtidos são uma média de ensaios em duplicata com desvio padrão < 3%.

Os dados do equilíbrio isotérmico de adsorção foram ajustados por meio de equações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e DubininRadushkevich (D-R). O teste do qui-quadrado (X²), além do coeficiente de correlação (R²) foi utilizado para determinar a isoterma de melhor ajuste aos dados experimentais (NCIBI, 2008; ALCÂNTARA, 2016).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações das cinzas de carvão e do resíduo da cana-de-açúcar

5.1.1 Composição química

O potencial de aplicação das cinzas de carvão é definido pela sua composição química, a qual foi determinada por fluorescência de raio X (Tabela 7). Os compostos presentes são derivados da fração inorgânica presente no carvão e na cana de açúcar, desta forma os resultados são apresentados na forma de óxidos.

Tabela 7 - Análise química dos compostos presentes nas cinzas de carvão e cana-de- açúcar (em % massa)

Óxido	CLCH	CPJL	CCANA
SiO ₂	57,50	49,60	81,60
Al ₂ O ₃	32,60	27,00	7,94
Fe ₂ O ₃	3,60	10,90	2,31
K ₂ O	2,00	4,40	2,10
CaO	1,40	1,80	0,98
TiO ₂	1,60	1,90	0,67
SO ₃	0,40	0,70	0,52
MgO	0,70	1,30	1,26
P ₂ O ₅	0,09	0,12	1,07
ZnO	0,02	0,03	-
MnO	0,02	0,19	0,06
Na ₂ O	-	1,90	0,26
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1,76	1,84	10,28

Fonte: autor da dissertação.

O conteúdo dos principais compostos formadores de estruturas de zeólita, SiO_2 e Al_2O_3 , correspondeu à 90,1% e 76,6% para cinzas leve e pesada de carvão, respectivamente. A sílica foi o composto predominante das cinzas de resíduo de cana-de-açúcar com ~ 82% da massa da amostra. As diferenças nas variações das quantidades de SiO_2 e Al_2O_3 devem-se aos diferentes tipos de carvão utilizado na queima nas usinas termelétricas, e na diferença de material precursor entre cinzas de carvão e cinza de resíduos (palha/bagaço) de cana de açúcar.

A cana-de-açúcar absorve mais silício que qualquer outra planta cultivada (MATINCHENKOV e CALVERT, 2002). A entrada desse elemento se dá na forma de ácido monossílico (H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$), que é retirado da solução do solo pelas raízes da planta e, em seguida, a sílica se precipita com a perda de água, durante a transpiração, acumulando-se no tecido vegetal (SANGSTER et al., 2001; SCHAETZL e ANDERSON, 2005).

O silício nas plantas é representado principalmente pela opala-A, ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também conhecida como fitólito (MEUNIER et al., 2008) e pode apresentar de uma a várias dezenas de micrômetros de diâmetro (ALEXANDRE et al., 1997). De acordo com ANDERSON (1991), durante o seu desenvolvimento, a cana-de-açúcar consegue retirar entre 500 a 700 kg Si ha⁻¹ do solo.

Quanto à presença de alumínio nas cinzas, estima-se que 70% das áreas cultivadas com cana-de-açúcar no Brasil encontram-se em solos ácidos. As características desses solos são baixa disponibilidade de bases trocáveis e elevados teores de alumínio trocável disponível para absorção pela planta (KOFFLER et al, 1986).

As cinzas de carvão brasileiras apresentam diferentes conteúdos de ferro, que é considerado inibidor para a formação de zeólita por não ser reativo durante a síntese (FERRET, 2004; UMAÑA, 2002, RIOS et al., 2009). O óxido de ferro é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional, uma vez que este ocupa preferencialmente a superfície das partículas da cinza, dificultando processo difusivo entre estas e o meio de solução alcalina (ROCHA et al., 2012). Por esse motivo, alguns estudos de síntese de zeólita usam a remoção desse elemento antes do tratamento hidrotérmico das cinzas (IZIDORO, 2013). A quantidade de

ferro de todas as amostras de cinzas foi baixa e, portanto, não há a necessidade da remoção prévia.

Os conteúdos de Ca, Mg e S, foram menores que 5% para todas as amostras. O cálcio influi negativamente na síntese de zeólitas devido a possível formação de fases de silicato de cálcio hidratado durante o tratamento hidrotérmico ao invés da formação de fases zeolíticas propriamente ditas (RIOS et al., 2009).

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ observada foi de 1,76 para a CLCH e 1,84 para a CPJL, ou seja, um valor similar, indicando uma boa possibilidade de síntese de zeólita A segundo a literatura (SHIGUEMOTO et al., 1993). No caso das cinzas de resíduo de cana-de-açúcar, a dificuldade na formação de zeólita A será maior porque a mesma apresenta uma alta quantidade de SiO_2 e baixa de Al_2O_3 .

5.1.2 Composição mineralógica

A técnica de difratometria de raio X permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de cinzas. Nas Figuras 15, 16 e 17 são mostrados os difratogramas das amostras de cinzas leve, pesada de carvão e resíduo de cana-de-açúcar, respectivamente. Os compostos cristalinos predominantes identificados nas cinzas de carvão foram quartzo (ICDD 001-0649) e mulita (ICDD 002-0430), conforme esperado.

Figura 15 - Difratogramas de Raios X das cinzas leve de carvão. Apresentando compostos cristalinos de Q= quartzo, M= mulita

Fonte: autor da dissertação.

Figura 16 - Difratogramas de Raios X das cinzas pesadas de carvão. Apresentando compostos cristalinos de Q= quartzo, M= mulita.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 17- Difratomogramas de Raios X das cinzas do resíduo de cana-de-açúcar. Apresentando compostos cristalinos de Q= Quartzo.

Fonte: autor da dissertação.

O quartzo (mais abundante na natureza), a trimidita e cristobalita são exemplos de forma cristalina da sílica, enquanto a chamada sílica gel apresenta estrutura amorfa (FOLLETO et al., 2005). Nas cinzas de cana-de açúcar (Figura 17), observou-se a presença apenas de fase cristalina da sílica nas cinzas, a qual está relacionada com a temperatura e o tempo de queima da cana-de-açúcar. Geralmente, quando a temperatura de queima é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida nas cinzas é predominantemente amorfa. Em temperaturas de queima suficientemente altas ($\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$), a sílica amorfa presente na cana é convertida em cristobalita (LE BLOND et al, 2010).

5.1.3 Determinação do tamanho de partícula

A distribuição discreta do diâmetro das partículas e a distribuição acumulada das cinzas estão apresentadas nas Figura 18 a 20. Os diâmetros que correspondem à distribuição acumulada nos teores de 10%, 50% e 90% (D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente), a

área superficial específica e o diâmetro médio de Sauter ($D[3,2]$) estão listados na Tabela 8.

Figura 18 - Curvas de distribuição granulométrica da Cinza Leve (CLCH)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 19 - Curvas de distribuição granulométrica da Cinza Pesada (CPJL)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 20 - Curvas de distribuição granulométrica da cinzas do bagaço de cana –de-açúcar (CCANA).

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 8 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as amostras de cinzas.

AMOSTRA	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D[3,2] (μm)	ASE [*] (m^2/g)
Cinzas Leves (CLCH)	6,325	31,698	112,468	11,535	0,52
Cinzas Pesadas (CPJL)	50,238	178,25	447,744	86,984	0,069
Cinzas bagaço de cana-de-açúcar (CCANA)	12,17	62,528	208,14	26,084	0,23

ASE* - Área Superficial Específica

Fonte: autor da dissertação.

De uma forma geral, partículas de diâmetros muito pequenos contribuem mais para a contaminação do meio ambiente e dificultam a manipulação e gerenciamento de resíduos (GALINDO et al., 2014). Além disso, as partículas que possuem diâmetros inferiores a 30 μm podem ser inaladas por seres humanos ou penetrar nas vias aéreas (MARSHALL, 2013).

Quando a distribuição granulométrica segue uma distribuição normal gaussiana, pode-se considerar que o diâmetro médio das partículas é próximo ao D₅₀. Esse foi o caso das três amostras de cinzas. Pode-se observar também que a porcentagem de partículas muito finas (< 30 μm) foi baixa para as CLCH e CCANA e inexistente nas CPJL.

O parâmetro D_{3,2} (diâmetro médio de Sauter) é o diâmetro médio baseado na média das áreas superficiais das partículas. De acordo com a Tabela 7, observaram-se os seguintes valores em ordem decrescente: cinzas pesadas > cinzas do bagaço de cana-de-açúcar > cinzas leves. A Área Superficial Específica (ASE) estimada pela difração a laser corresponde à densidade da amostra, ou seja, a relação área total das partículas/massa total das partículas expressa por $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

5.2 Caracterizações do resíduo de alumínio

5.2.1 Composição química

A composição química da RA é apresentada na Tabela 9. Como esperado, o resíduo apresenta, principalmente, entre 16,7%, 17,4% e 27,8% (em massa) de sódio, cloreto e alumínio, respectivamente. Os elementos como silício, magnésio, potássio e ferro foram encontrados na amostra com um percentual entre 1,59 a 3,78 e juntos com outros constituem a minoria da composição. O alumínio representa ~28,0% em massa e essa quantidade pode variar em função da presença de KCl e NaCl. Durante o processo de fundição adiciona-se sal para recuperar uma alta quantidade de alumínio metálico, assim, o resíduo com alta quantidade de sais apresenta menores quantidades de alumínio.

Tabela 9 - Análise química dos compostos presentes no Resíduo de Alumínio (em % massa)

Óxido	R.A Latasa
Al ₂ O ₃	27,80
Cl	17,40
Na ₂ O	16,70
SiO ₂	3,78
MgO	2,37
K ₂ O	2,27
Fe ₂ O ₃	1,59
CaO	0,923
Outros	≤ 0,923

(GALINDO et al., 2014).

Fonte: autor da dissertação.

5.2.2 Composição mineralógica

A técnica de difratometria de raios-X permitiu a identificação da amostra de R.A, a qual é heterogênea e uma mistura complexa com muitas fases cristalinas (Figura 21). Há também picos de baixa intensidade, tratando-se de substâncias amorfas, que estão relacionadas aos diversos tratamentos térmicos que esta amostra sofre no processo de reciclagem (GALINDO et al., 2014). Podemos também considerar que os oxi-hidróxidos de alumínio têm baixa solubilidade e isso causa uma rápida saturação de uma precipitação maciça, o que dificulta o desenvolvimento cristalino (TSUKUDA et al., 1999, LI et al., 2006). Os compostos cristalinos predominantes identificados no resíduo estão discriminados na Tabela 10.

Figura 21- Difratoograma de raios X do resíduo de alumínio.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 10- Fases Cristalinas identificadas no DRX

Fase Cristalina	Fórmula Química	ICDD
Silvita	KCl	0041-1476
Spinel	MgAl ₂ O ₄	002-1084
Halita	NaCl	001-0994
Corundum	Al ₂ O ₃	42-1468
Faialite	Fe ₂ SiO ₄	002-0784

Fonte: autor da dissertação.

5.2.3 Análise por infravermelho

A análise complementar feita com a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) na região do infravermelho intermediário, ou seja, de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ identificou as bandas mais significativas em relação ao resíduo de alumínio.

O espectro de infravermelho do resíduo de alumínio é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - espectro de infravermelho do resíduo de alumínio.

Fonte: autor da dissertação.

As principais bandas encontradas no resíduo de alumínio foram:

1. 3410 – 3468 cm^{-1} : correspondente a modos vibracionais de estiramento OH da água
2. 2200 e 2360 cm^{-1} : referente a modos vibracionais de CO_2
3. 1632,56 cm^{-1} : modos vibracionais de estiramento OH^- da água
4. 587,52 cm^{-1} : estiramento assimétrico de T(Si,Al)-O
5. 452,99 cm^{-1} : estiramento simétrico de T(Si,Al)-O

As bandas assinaladas em vermelho são aquelas características do resíduo de alumínio.

A banda larga observada em $\sim 3450,78 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo de estiramento das hidroxilas, o que indica a presença de água na amostra e/ou que também foi adsorvida na sua superfície (YALÇIN e MUTLU, 2012 e SALEM et al., 2014).

A banda observada em $\sim 2360,69 \text{ cm}^{-1}$ refere-se o modo vibracional CO_2 proveniente do ar atmosférico do ambiente de análise (YALÇIN e MUTLU, 2012).

A banda vibracional em ~ 1635 também corresponde a água que pode fazer parte ou foi adquirida na estrutura da amostra durante a análise (YALÇIN e MUTLU, 2012).

Os picos vibracionais próximos de 570 e 455 cm^{-1} caracterizam o MgAl_2O_4 (GRIMES, 1972).

Em função da heterogeneidade da amostra, podemos ainda destacar que diferentes tipos de bandas remanescentes são encontradas na faixa de 644 - 379 cm^{-1} e sua origem está relacionada a ambos os metais e oxigênio residuais (MAKRESKI et al., 2004).

5.2.4 Análise granulométrica

A distribuição discreta do diâmetro das partículas e a distribuição acumulada do resíduo de alumínio serão apresentadas na Figura 23. Os diâmetros que correspondem à distribuição acumulada nos teores de 10%, 50% e 90% (D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente), a área superficial específica e o diâmetro médio de Sauter ($D[3,2]$) estão listados na Tabela 11.

Figura 23 - Curvas de distribuição granulométrica do resíduo de alumínio

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 11 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para o resíduo de alumínio.

R.A Latasa	Valor
D ₁₀ (µm)	9,088
D ₅₀ (µm)	89,404
D ₉₀ (µm)	448,715
D[3,2] (µm)	15,414
Área superficial específica (m ² /g)	0,389

Fonte: autor da dissertação.

O resíduo apresentou distribuição granulométrica do tipo bimodal, com diâmetros de partícula variando de 0,283 µm a 1261,915 µm e baixa concentração de partículas finas, ou seja, apenas 10% tem diâmetro menor que 9,088 µm. Segundo (MARSHALL, 2013), as partículas menores que 30µm podem ser inaladas por seres humanos ou penetrar pelas vias aéreas. Para a distribuição acumulada nos teores de D₅₀ e D₉₀, as partículas apresentaram diâmetro inferior a 89,404 µm e 448,715 µm, respectivamente. A diferença na granulometria das partículas deve-se as etapas processo de reciclagem. De uma forma geral, podemos observar que esta amostra de alumínio reciclado apresenta alta concentração de partículas grossas facilitando a manipulação e o gerenciamento destes resíduos.

O parâmetro D_{3,2} (diâmetro médio de Sauter) é o diâmetro médio baseado na média das áreas superficiais das partículas, apresentando o valor de 15,414 µm. A Área Superficial Específica (ASE) estimada pela difração a laser corresponde à densidade da

amostra, ou seja, a relação área total das partículas/massa total das partículas expressa por $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

5.2.5 Lixiviação do resíduo por dissolução ácida

A análise por fluorescência por Raios-X mostrou que a quantidade total de alumínio presente no resíduo sólido é 27,8% em massa, porém só uma parte desses compostos é solúvel em ácido clorídrico, onde o íon Al^{3+} poderá ser recuperado em solução. A Tabela 12 mostra a quantidade de compostos solúveis e insolúveis observados após dissolução ácida do RA com HCl.

Tabela 12 – Quantidade de compostos solúveis e insolúveis após a dissolução ácida do RA com HCl

RA Latasa	Valor
Massa Inicial R.A (g)	20,05
Massa do RA seco após Lixiviação (g)	8,339
Massa do Al^{3+} Solúvel (g)	Não determinado

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 12, a quantidade de alumínio solúvel não pode ser determinada na análise de ICP-OES devido à alta concentração de íons da amostra. Tratando-se de uma amostra heterogênea, a dissolução em meio ácido, não foi suficiente para eliminar os sais. A massa de 8,339 g resultante da lixiviação refere-se ao RA, não quantificando apenas o Al^{3+} .

A redução mássica do RA pode ser atribuída à dissolução do NaCl na solução de lixiviação. O ácido clorídrico também é responsável pela dissolução de óxido de ferro presente no RA (GONZALO et al., 2011).

5.2.6 Composição mineralógica após lixiviação ácida

O resíduo sólido após a dissolução ácida é composto por materiais insolúveis. Esses materiais foram identificados no difratograma apresentado na Figura 24. A presença de KCl, MgAl_2O_4 , NaCl, Al_2O_3 , Fe_2SiO_4 e Al são os materiais identificados.

Figura 24 - Difratograma de raios X do resíduo de alumínio.

De acordo com GALINDO et al., 2014, os sais presentes em alta concentração poderiam ser removidos do RA com uma pré-lavagem com água destilada e testadas com nitrato de prata para a confirmação de remoção de cloretos. O método de lixiviação ácida aplicado diretamente no RA não foi eficiente para a solubilização completa desses sais.

5.2.7 Caracterização ambiental (ABNT 2004)

Os ensaios de caracterização e classificação ambiental resíduo de alumínio foram obtidos a partir da lixiviação e solubilização ambiental de acordo com os procedimentos da ABNT 2004.

O resíduo de alumínio foi submetido a ensaios de lixiviação e de solubilização, conforme NBR-10005:2004 Lixiviação de resíduos – procedimentos (ABNT, 2004) e de solubilização conforme a norma NBR-10006:2004 Solubilização de resíduos – procedimentos (ABNT2004) para verificação de seu comportamento sob o ponto de vista ambiental.

O objetivo dos ensaios foi obter a classificação do material de acordo com a norma, NBR-10004:2004, Resíduos sólidos – classificação (ABNT, 2004).

Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização estão apresentados nas Tabela 13 e 14, respectivamente. A classificação do material como perigoso ou não perigoso, segundo os valores obtidos com os apresentados nos anexos normativos F da NBR 10.004/2004, não foi possível porque como se pode observar na Tabela 13 e 14, alguns elementos (As, Hg, Se) não puderam ser determinados devido à alta concentração de alumínio que a amostra continha, a qual interferiu na determinação dos mesmos.

O mesmo fato ocorreu para nos testes de solubilização, onde os valores obtidos foram comparados com os apresentados nos anexos normativos G da NBR 10.004/2004 . Porém, nesse observou-se que os elementos alumínio e ferro estão acima do limite exigido pela referida norma, sendo o resíduo classificado como Classe IIA – NÃO INERTE. Devido a esta classificação, este resíduo deve ser tratado antes da sua disposição final para que seja impedida a contaminação do meio ambiente.

Tabela 13 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de lixiviação do Resíduo de Alumínio

Substância	[C] (mg/L)	LML ¹ (mg/L)
Ag	< 0,010	5,00
As	ND ²	1,00
Ba	3,57	70,00
Cd	0,013	0,50
Cr	0,016	5,00
Hg	ND ²	0,10
Pb	0,149	1,00
Se	ND ²	1,00
Al ³	> 26547	-

(1)LML - Limite máximo no lixiviado segundo ABNT-NBR10004-2004; (2)ND - Não Determinado; (3) não é regulamentado pela lei

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 14 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de solubilização do Resíduo de Alumínio

Substância	Concentração (mg/L)	LMS ¹ (mg/L)
Ag	0,033	0,05
Al	2560	0,20
As	ND ²	0,01
Ba	0,28	0,70
Cd	ND ²	0,005
Cr	<0,010	0,05
Cu	0,349	2,00
Fe	7,6	0,30
Hg	ND ²	0,001
Mn	<0,010	0,10
Na	ND ²	200,00
Pb	ND ²	0,01
Se	ND ²	0,01
Zn	0,104	5,00

(1)LMS= Limite máximo no solubilizado segundo - NBR10004 (ABNT, 2004)

(2)ND - Não Determinado

Fonte: autor da dissertação.

Em 2007 a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) declarou que todo lodo contendo alumínio proveniente de efluentes industriais deve ter como disposição

final a incineração, a reciclagem ou o reprocessamento para separação do alumínio e posterior aplicação da biorremediação (EPA, 2016).

No Brasil, as resoluções de 2009 e 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não listam o alumínio como uma substância inorgânica potencialmente tóxica (BRASIL, 2002; 2011).

5.2.8 pH e condutividade

Assim como a toxicidade do alumínio, o CONAMA não lista valor para pH e condutividade de resíduo.

Os valores de pH e condutividade da amostra gerada na lixiviação do resíduo de alumínio em água foram pH 7,6 e 22,8 mS/cm, respectivamente. A alcalinidade do lixiviado pode estar relacionada com a presença de óxido de alumínio, o qual é formado pela hidrólise do Al_2O_3 em água (SHINZATO et al., 2005).

A condutividade do lixiviado pode se atribuída à presença de grande quantidade de sais solúveis no resíduo (tais como, NaCl, KCl).

5.2.9 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do resíduo de alumínio foi importante para avaliar se haveria perda mássica e decomposição do resíduo durante os ensaios de zeolitização.

As análises termogravimétricas para o resíduo de alumínio, apresentadas nas Figuras 25 e 26, foram realizadas sob aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C e 1200 °C, respectivamente, sob atmosfera inerte de N_2 .

A partir do resultado, observou-se na Figura 25 (análise realizada até 1000 °C) que em ~800 °C há uma degradação térmica do resíduo resultando na perda mássica de aproximadamente 20,76 %. Essa perda mássica provavelmente refere-se á decomposição ou volatilização de cloretos.

Figura 25 - Curvas TGA e DTG do R.A até 1000 °C

Fonte: autor da dissertação.

Figura 26 - Curvas TGA e DTG do R.A até 1200°C.

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 26 (análise realizada até 1200 °C), observou-se um pico endotérmico em 1040 °C e a perda de massa de 31,22%. Essa perda ocorre em uma única etapa devido à decomposição ou volatilização de cloretos.

A curva termogravimétrica derivada (DTG) evidencia uma temperatura média (T50%) de 1000 °C, ponto onde ocorre a maior taxa de degradação do material. A principal reação de decomposição se assemelha a uma reação de auto-ignição, com grande perda de massa, seguida de uma forte reação exotérmica (SALEM et al., 2014).

5.3 Caracterizações dos produtos sintetizados a partir de diferentes tipos de cinzas e adição de aluminato de sódio

Em uma primeira etapa do estudo foi realizada a síntese da zeólita 4A a partir dos três tipos de cinzas e foi usado aluminato de sódio comercial como fonte de alumínio. Esse procedimento foi adotado para comparação da eficiência de zeolitização com a síntese onde foi adicionado o resíduo da indústria terciária como fonte de alumínio.

Nessa etapa do estudo também foram comparadas duas rotas sintéticas distintas: com e sem etapa de fusão alcalina. O método IZA não requer etapa de fusão e se a conversão das cinzas em zeólita for eficiente resultará em uma economia de custo de síntese, pois requer temperatura mais baixa e menor quantidade de NaOH.

Na Tabela 15 é mostrada a relação das cinzas, o método usado para síntese e os respectivos produtos obtidos. Para a síntese de zeólita A a partir de cinzas de resíduo de cana-de-açúcar (CCANA) não foi aplicado o método IZA, pois de acordo com o DRX (Figura 17), o material apresenta apenas fase cristalina não possibilitando, portanto, a síntese de zeólita sem a etapa de fusão. A etapa de fusão tem o objetivo de converter as fases cristalinas dos materiais em silicatos e/ou aluminatos de sódio solúveis. Não foi detectada a presença de fase amorfa, as quais são rapidamente dissolvidas na síntese hidrotérmica.

Tabela 15 – Produtos obtidos a partir da síntese de diferentes cinzas e adição de aluminato de sódio.

Cinzas	Método	Produtos
CLCH	Fusão	Z5
CPJL	Fusão	Z6
CCANA	Fusão	ZCANA-1
CLCH	IZA	IZA-1
CPJL	IZA	IZA-2

Fonte: autor da dissertação.

5.3.1 Composição mineralógica

A análise dos dados obtidos por difração de raios X referente aos materiais sintetizados por tratamento hidrotérmico são apresentados nos difratogramas das amostras de cinzas leve (Figura 27), pesadas (Figura 28) e resíduo de cana-de-açúcar (Figura 29). Os materiais sintetizados do método IZA são apresentados nas Figuras 30 e 31.

Figura 27 - Difratograma da zeólita Z5 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A, HS= Hidroxisodalita)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 28 - Difratoograma da zeólita Z6 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 29 – Difratoograma da zeólita ZCANA -1 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 30 – Difratoograma da zeólita IZA -1 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 31 – Difratoograma da zeólita IZA -2 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A)

Fonte: autor da dissertação.

A principal fase cristalina identificada nos difratogramas (Figuras 27-29) foi zeólita 4A (JCPDS 43-0142) sintetizados pelo método de duas etapas com fusão. Para as zeólitas sintetizadas pelo método IZA (Figuras 30-31), a zeólita 4A não foi o principal produto de síntese, sendo observada a presença do quartzo. A presença de quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) em todas as amostras indicou que esse composto presente nas cinzas não reagiu totalmente durante a formação da zeólita.

A diferença de intensidade relativa dos picos de difração encontrada nas amostras de cinzas indicaram diferentes proporções das fases cristalinas resultantes do método de síntese. Embora as cinzas leve e pesada de carvão apresentem quantidades relativamente alta de SiO_2 e Al_2O_3 , uma parte desses compostos não encontra-se na fase amorfa, a qual é responsável pela eficiência na formação de zeólita.

5.3.2 Determinação da capacidade de troca catiônica

Na Tabela 16 são mostrados os valores de CTC obtidos para os produtos zeolíticos sintetizado com as diferentes matérias-primas e os métodos. Os valores obtidos nas análises de CTC foram utilizados para estimar os teores semiquantitativos da zeólita A presente nos materiais zeolíticos. Isto foi feito pela comparação direta dos valores da CTC das zeólitas sintéticas com o valor da CTC da zeólita A comercial. O valor da zeólita A comercial é 4,55 meq/g.

O cálculo do teor de zeólita (TZ em %) foi realizado pela Equação 03:

$$\text{TZ} = \frac{\text{CTC}_Z}{\text{CTC}_P} \times 100 \quad \text{Eq.(03)}$$

CTC_Z = capacidade de troca catiônica do material zeolítico

CTC_P = capacidade de troca catiônica da zeólita A comercial

Tabela 16 - Valores de CTC e do teor de zeólita A (TZ) dos materiais zeolíticos.

Zeólitas	CTC (meq/g)	TZ (%)
Z5	4,45	97,8
Z6	3,54	77,8
CANA -1	3,67	80,7
IZA1	2,49	54,7
IZA2	1,65	36,3

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 16, os materiais zeolíticos apresentaram valores entre 1,65 a 4,45 meq.g⁻¹. O maior rendimento da zeólita A foi obtido usando o método da fusão a partir das cinzas leve de carvão (~98%), enquanto o mais baixo foi observado usando o método IZA a partir das cinzas pesadas de carvão.

O rendimento observado na síntese pelo método da fusão usando as cinzas leve de carvão foi similar ao obtido em estudo prévio (IZIDORO, 2008).

É conhecido que as cinzas leves apresentam partículas menores e mais porosas, do que as cinzas pesadas. As cinzas leves, portanto, com maior superfície de contato, irão apresentar uma maior reatividade com o agente de ativação durante a síntese hidrotérmica, resultando em maior rendimento do produto final. Isso ocorre devido a maior facilidade de solubilização dos compostos formadores de zeólita na matriz das cinzas com elevada área superficial (IZIDORO, 2008).

Partindo-se das cinzas pesadas de carvão e das cinzas dos resíduos da cana-de-açúcar e usando-se o método da fusão na síntese, obteve-se aproximadamente o mesmo rendimento da zeólita A por volta de 80%.

Em relação às cinzas dos resíduos da cana-de-açúcar, o mesmo contém sílcio apenas na forma cristalina. Portanto, provavelmente, para obtenção de zeólita A de maior pureza, outras condições da etapa de fusão poderão ser avaliadas, como um aumento da temperatura e/ou de tempo, visando à obtenção de silicato de sódio fundido em maior quantidade.

Os maiores teores de zeólita foram obtidos usando-se o método da fusão. Já no método IZA, observou-se que a zeólita A não foi o principal produto obtido na síntese apresentando rendimento abaixo de 60%, não importando o material de partida.

5.4 Caracterização do produto sintetizado a partir das cinzas leve de carvão e adição do resíduo de alumínio da indústria terciária.

Na segunda etapa do estudo foi realizada a síntese da zeólita 4A a partir dos três tipos de cinzas e foi usado o resíduo da indústria terciária (RA) como fonte de alumínio. Como rota sintética apenas o método de duas etapas com fusão foi considerado, pois o alumínio presente em RA se encontra predominantemente como fase cristalina (conforme demonstrado pela análise do difratograma de Raios-X), requerendo temperatura alta para a sua dissolução e disponibilidade.

Dois testes preliminares foram realizados variando-se as condições da síntese para otimização do processo, as quais foram posteriormente empregadas com as cinzas pesadas e do resíduo da cana.

5.4.1 Avaliação da influencia da adição de RA em diferentes estágios do processo de duas etapas

A adição do reagente comercial aluminato de sódio foi realizada no estágio de cura da síntese hidrotérmica alcalina por duas etapas, conforme está descrito no item 4.4.1. No caso da adição do RA foi avaliada a influencia da adição nos dois estágios diferentes da etapa 1 da síntese, ou seja, na etapa da fusão e na etapa do envelhecimento.

Os difratogramas dos produtos sintetizados a partir de cinzas leve com adição de R.A no estágio da cura (amostra ZLRA-1) e no estágio de fusão (amostra ZLRA-2) estão apresentados nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

Figura 32 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-1 (Q= Quartzo; HS= zeólita hidroxisodalita)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 33 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-2 (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; HS= zeólita hidroxisodalita)

Fonte: autor da dissertação.

Na amostra ZLRA-1 (Figura 32) formou-se a hidroxisodalita (ICDD/JCPDS 011-0401) como única fase zeolítica. Observou-se também a presença de quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) como impureza do material de partida. As mesmas fases cristalinas foram identificadas na amostra ZLRA-2 (Figura 33), porém com o acréscimo da zeólita 4A (JCPDS 43-0142).

Concluiu-se que para a obtenção da zeólita A é necessário colocar o resíduo de alumínio no estágio de fusão da etapa 1. Isso se deve provavelmente ao fato de que as fases mineralógicas de alumínio no resíduo são cristalinas e não há uma fase amorfa significativa. Sendo assim, é necessária uma etapa de fusão para que o alumínio que o resíduo contém se dissolva e reaja com o silício presente nas cinzas formando o aluminosilicato de sódio.

5.5 Avaliação da influencia da temperatura e tempo no estágio de fusão

5.5.1 Composição mineralógica

A sílica e alumina presentes nas cinzas e o alumínio do resíduo que estão como fase cristalina ao reagir com NaOH no estágio da fusão formam aluminato de sódio solúvel em água. A quantidade de sal solúvel obtida em solução depende da temperatura e tempo de fusão, que por sua vez, influenciará a formação da zeólita na etapa posterior da síntese hidrotérmica alcalina. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a cristalinidade de zeólita são influenciados pelas condições da fusão (OJHA et al., 2004).

Os difratogramas dos produtos zeolíticos formados nas diferentes condições de fusão mostradas na Tabela 5 foram analisados (Figuras 34 a 36). O difratograma da amostra ZLRA-2 encontra-se na Figura 33. Verificou-se a formação de zeólita do tipo 4A em todas as condições reacionais estudadas e traços de quartzo e mulita das cinzas que não reagiram.

Figura 34 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-3. Síntese á T 550 °C por 2 h. (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 35 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-4. Síntese á T 600 °C por 1 h. (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 36 – Difratoograma do material zeolítico ZLRA-5. Síntese á T 600 °C por 2 h. (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita)

Fonte: autor da dissertação.

5.5.2 Determinação da capacidade de troca catiônica

A Tabela 17 mostra os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de cada material zeolítico obtido nas sínteses. O cálculo do teor de zeólita foi realizado pela comparação dos valores da CTC das zeólitas sintéticas com o valor da CTC da zeólita A comercial (4,55 meq/g) conforme equação 1.

Tabela 17 - Comparação entre produtos zeolíticos sintetizados a partir das cinzas leve de carvão e RA com diferentes temperatura e tempo.

Zeólita	T (°C)	Tempo (h)	CTC ⁽¹⁾ (meq-g)	TZ (%)
ZLRA-2	550	1	3,34	73,4
ZLRA-3	550	2	3,10	68,1
ZLRA-4	600	1	3,38	74,3
ZLRA-5	600	2	3,77	82,9

(1) capacidade de troca catiônica

Fonte: autor da dissertação.

Em relação à influencia da temperatura e do tempo utilizados na etapa de fusão para obtenção da zeólita com RA (amostras ZLRA-2 a ZLRA-5), a maior CTC foi observada

para a fusão na temperatura de 600 °C por 2 h. No entanto, a diferença entre os valores de CTC não é significativa conforme pode ser comprovado por análise estatística. Sendo assim, a condição usada para a obtenção da amostra ZLRA-2 foi selecionada nos estudos posteriores por ser a mais econômica.

5.6 Caracterização dos produtos da síntese com cinzas pesadas de carvão, cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e adição de RA

5.6.1 Composição mineralógica

Os difratogramas dos produtos sintetizados a partir de cinzas pesadas e cinzas do bagaço de cana estão apresentados nas Figuras 37 e 38, respectivamente. As fases cristalinas identificadas correspondem à zeólita A e quartzo e mulita das cinzas, conforme foi observado na síntese das outras matérias-primas.

Figura 37 – Difratograma do material zeolítico ZCPJL (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 38 – Difratoograma do material zeolítico das ZCANA (Q= Quartzo, 4A = Zeólita A; M= mulita)

Fonte: autor da dissertação.

5.6.2. Determinação da capacidade de troca catiônica

Os valores de capacidade de troca catiônica dos materiais zeolíticos sintetizados a partir das pesadas de carvão e cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, bem como o teor de formação da zeólita A, estão apresentados na Tabela 18, onde encontram-se também os resultados obtidos com as cinzas leve para comparação.

Tabela 18 - Capacidade de troca catiônica das zeólitas sintetizadas com diferentes cinzas e adição do resíduo da indústria terciária de alumínio

Zeólita	CTC⁽¹⁾ (meq-g)	TZ (%)
ZLRA-2	3,34	73,4
ZCPJL	3,04	66,8
ZCANA	3,18	69,8

(1) capacidade de troca catiônica
Fonte: autor da dissertação.

Pode-se constatar que os valores de capacidade de troca iônica não apresentaram uma diferença significativa e por sua vez, o teor de formação de zeólita A ficou em torno de 70% para os três tipos de cinzas.

No caso da adição de NaAlO_2 comercial, o maior rendimento da zeólita A usando o método da fusão foi obtido a partir das cinzas leve de carvão (~ 98%). Enquanto as sínteses que usaram cinzas pesadas e cinzas de cana-de-açúcar como matéria-prima apresentaram um valor similar de rendimento (~ 80%).

Era esperado que o material zeolítico obtido a partir das cinzas com adição de resíduo de alumínio apresentasse um teor menor de zeólita A do que com a adição de aluminato de sódio puro. Isso porque o resíduo apresenta um teor considerável de espécies de alumínio na forma cristalina, os quais são difíceis de dissolver. Além disso, o total do alumínio adicionado no processo de síntese com aluminato de sódio comercial está solubilizado e disponível.

Apesar disso, pode-se considerar o uso do resíduo como uma fonte de alumínio satisfatória, pois o teor de zeólita A alcançado foi maior que 50%.

5.7 Caracterização morfológica dos produtos zeolíticos sintetizados

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no presente trabalho para complementar as outras técnicas de caracterização e para avaliação da forma das partículas de zeólita 4A.

As micrografias dos três tipos de zeólitas sintetizadas por meio do método de duas etapas são mostradas nas Figuras 39 a 41.

Figura 39 - Morfologia da ZCANA obtida por microscopia eletrônica de varredura

Fonte: autor da dissertação.

Figura 40 - Morfologia da ZCPJL obtidas por microscopia eletrônica de varredura

Fonte: autor da dissertação.

Figura 41 - Morfologia da ZLRA2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com as Figuras 39 - 41, as zeólitas 4A sintetizadas apresentaram, principalmente, um conjunto de estruturas cúbicas, conforme citado em literatura (Shiguemoto et al., 1993; Wang et al., 2008; Yaping et al., 2008; Tanaka e Fujii, 2009).

Na Figura 39, foi possível identificar de forma clara outras partículas de morfologia não uniforme. Essas características morfológicas de não uniformidade podem ser explicadas pela origem de seus materiais precursores. Outro aspecto que está relacionado a não uniformidade, deve-se ao fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das partículas de cinzas que não reagiram após a síntese hidrotérmica (SINGH e KOLAY, 2002; OJHA et al., 2004). Isso pode ser comprovado pelo aumento do diâmetro médio das partículas após o processo de zeolitização.

As diferenças de morfologia observadas para as diferentes amostras podem também ser resultado da seleção de diferentes regiões a serem ampliadas pelo microscópio eletrônico de varredura quando a análise de morfologia estava sendo realizada.

5.8 Comparação do teor de zeolitização dos produtos sintetizados

Na Tabela 19 estão apresentados os valores do teor de zeolitização de todos materiais zeolíticos obtidos nesse estudo. Além dos diferentes tipos de cinzas, também estão listados os métodos de síntese e a fonte de alumínio.

Tabela 19 - Condições de síntese e percentuais de zeolitização dos produtos sintetizados.

Zeólita	Cinza	Método	CTC⁽¹⁾ (meq-g)	TZ (%)
Adição de aluminato de sódio (comercial)				
Z5	Carvão (leve)	Fusão	4,45	97,8
IZA-1	Carvão (leve)	IZA	2,49	54,72
Z6	Carvão (pesada)	Fusão	3,54	77,8
IZA-2	Carvão (pesada)	IZA	1,65	36,26
ZCANA-1	Cana-de-açúcar	Fusão	3,67	80,7
Adição de resíduo de alumínio				
ZLRA-2	Carvão (leve)	Fusão	3,34	73,4
ZCPJL	Carvão (pesada)	Fusão	3,04	66,8
ZCANA	Cana-de-açúcar	Fusão	3,18	69,8

(1) capacidade de troca catiônica
Fonte: autor da dissertação.

Comparando-se as cinzas utilizadas e o método de síntese foi identificada a zeólita 4A com maior percentual de aproveitamento mediante o método de fusão, para os diferentes tipos de cinzas.

A substituição do aluminato de sódio comercial pelo resíduo da indústria terciária de alumínio foi eficaz na síntese, porém só foi possível obter zeólita 4A utilizando-se o método de fusão. De acordo como foi explicado no item 5.3, a etapa de fusão é importante para a transformação de fases cristalinas em silicatos e/ou aluminatos de sódio solúveis.

Embora seja observada uma redução no teor de zeolitização em função da heterogeneidade do resíduo, obteve-se uma média percentual de 70%.

5.9 Estudo da adsorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa usando zeólitas sintetizadas a partir das diferentes cinzas e adição do resíduo de alumínio da indústria terciária

A capacidade de remoção de Cd^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas usando as zeólitas ZLRA2, ZCPJL e ZCANA como material adsorvente foi avaliada. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) foram usados para descrever os dados de equilíbrio de adsorção.

Nas Figuras 42 a 43 estão apresentadas as isotermas para o Cd^{2+} e Zn^{2+} sobre ZLRA -2, respectivamente e na Tabela 20 estão os respectivos parâmetros dos modelos.

Figura 42 - Isoterma de adsorção de Cd^{2+} sobre ZLRA-2

Fonte: autor da dissertação.

Figura 43 - Isoterma de adsorção de Zn^{2+} sobre ZLRA-2

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 20 - Parâmetros não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para Cd^{2+} e Zn^{2+} sobre ZLRA-2

Parâmetros	Cd^{2+}	Zn^{2+}
<i>Langmuir</i>		
$Q_o (\text{mg g}^{-1})$	78,0	35,8
$b_L (\text{L mg}^{-1})$	0,265	0,254
R^2	0,935	0,752
X^2	1,28	6,14
<i>Freundlich</i>		
$k_F (\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	40,0	13,4
$1/n$	0,112	0,223
R^2	0,945	0,920
X^2	0,766	1,01
<i>Temkin</i>		
$k_T (\text{L g}^{-1})$	143,0	8,94
B_T	7,13	5,32
$b_t (\text{kJ mol}^{-1})$	0,348	0,466
R^2	0,970	0,899
X^2	0,403	1,48
<i>D-R</i>		
$\beta (\text{mol}^2 \text{J}^{-2})$	$1,20 \times 10^{-9}$	$2,20 \times 10^{-9}$
$k_{DR} (\text{mol g}^{-1})$	$8,79 \times 10^{-4}$	$9,95 \times 10^{-4}$
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	20,4	15,1
R^2	0,973	0,921
X^2	0,376	1,13

Fonte: autor da dissertação.

O valor mais alto de R^2 e o menor valor de X^2 indicaram que o modelo D-R foi mais adequado para descrever o equilíbrio de adsorção de Cd^{2+} sobre ZLRA-2.

De acordo com a Tabela 20, os resultados da adsorção de Zn^{2+} sobre ZLRA-2 implicaram que ambos os modelos de Freundlich e D-R eram adequados ao ajuste aos dados experimentais, pois não houve uma diferença significativa com base nos valores R^2 e X^2 .

As isotermas de adsorção de Cd^{2+} e Zn^{2+} para ZCANA elaboradas com os valores observados e aqueles obtidos pelos modelos encontram-se nas Figuras 44 e 45, respectivamente. Os parâmetros dos modelos estão apresentados na Tabela 21.

Figura 44 - Isoterma de adsorção de Cd^{2+} sobre ZCANA.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 45 - Isoterma de adsorção de Zn^{2+} sobre ZCANA.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 21 - Parâmetros não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para Cd^{2+} e Zn^{2+} sobre ZCANA.

Parâmetros	Cd^{2+}	Zn^{2+}
<i>Langmuir</i>		
$Q_o (\text{mg g}^{-1})$	391	194
$b_L (\text{L mg}^{-1})$	$7,41 \times 10^{-2}$	$9,31 \times 10^{-3}$
R^2	0,625	0,954
X^2	18,5	2,59
<i>Freundlich</i>		
$k_F (\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	131	7,69
$1/n$	0,189	0,534
R^2	0,945	0,962
X^2	3,21	1,76
<i>Temkin</i>		
$k_T (\text{L g}^{-1})$	3,25	$8,77 \times 10^{-2}$
B_T	55,6	43,2
$b_t (\text{kJ mol}^{-1})$	$4,46 \times 10^{-2}$	$5,73 \times 10^{-2}$
R^2	0,89	0,94
X^2	5,86	3,23
<i>D-R</i>		
$\beta (\text{mol}^2 \text{J}^{-2})$	$2,15 \times 10^{-9}$	$6,61 \times 10^{-9}$
$k_{DR} (\text{mol g}^{-1})$	$5,44 \times 10^{-3}$	$7,69 \times 10^{-3}$
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	15,2	8,7
R^2	0,904	0,962
X^2	5,4	1,84

Fonte: autor da dissertação.

Os melhores ajustes foram obtidos por intermédio do modelo da isoterma de *Freundlich* para o Cd^{2+} e em ambos os modelos de Freundlich e D-R para o Zn^{2+} , evidenciados pelos valores do coeficiente de determinação (R^2) e Qui-quadrado (X^2), expostos na Tabela 21.

Não foi possível a modelagem e a estimação de parâmetros das isotermas de adsorção para os sistemas envolvendo Cd^{2+} e Zn^{2+} e a zeólita das cinzas pesadas ZCPJL. Para esse estudo as seguintes faixas de remoção foram observadas: 99% - 79% e 76% - 55% para o Zn^{2+} com ZLRA-2 e ZCANA, respectivamente; 99% - 61% e 89% - 66% para o Cd^{2+} com ZLRA-2 e ZCANA, respectivamente, 99% - 61%.

Os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} foram escolhidos para avaliação dos materiais adsorventes por serem amplamente aplicados em atividades industriais. Esses elementos não são

degradados naturalmente, permanecendo no meio por tempo indeterminado, disponíveis para plantas e animais com a possível transferência para cadeias alimentares humanas.

O Cd^{2+} é usado, sobretudo como anticorrosivo em aço galvanizado, pigmento em plásticos, manufatura de pilhas e baterias de níquel cádmio e em componente eletrônicos e reatores nucleares (CETESB, 2012a).

A galvanização é a fonte de consumo do Zn^{2+} mais importante no Brasil e também aparece na composição de várias ligas, nas indústrias de cerâmica, borracha, tinta, têxtil, na preservação de madeiras e em compostos na indústria farmacêutica (CETESB, 2012c).

Além disso, foi demonstrado que a zeólita de cinzas de carvão do tipo 4A possui alta afinidade pelos íons Cd^{2+} e Zn^{2+} (IZIDORO et al., 2013).

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, materiais zeolíticos, com fase predominante correspondente à zeólita do tipo 4A, foram sintetizados a partir de cinzas leves de carvão, cinzas pesadas de carvão e cinzas do resíduo de cana-de-açúcar. Aluminato de sódio ou resíduo da indústria terciária de alumínio foram usados como fonte de alumínio. Os materiais zeolíticos foram caracterizados e avaliados como adsorventes na remediação de soluções aquosas contendo cádmio e zinco. A partir dos resultados obtidos, as principais conclusões foram:

- A análise química das matérias-primas mostrou a predominância dos compostos SiO_2 e Al_2O_3 para cinzas leve e pesada de carvão (soma de 90% e 77%, respectivamente), 80% de SiO_2 nas cinzas de cana e 28% de alumínio no resíduo da indústria terciária.
- A composição mineralógica comprovou a presença de quartzo e mulita cristalinos e de fase amorfa nas cinzas de carvão; quartzo cristalino nas cinzas da cana e sais de cloreto e compostos de alumínio no resíduo da indústria terciária.
- A zeólita 4A foi sintetizada com adição de aluminato de sódio comercial utilizando-se tratamento hidrotérmico alcalino pelo método de fusão a partir dos três tipos de cinzas e pelo método IZA a partir somente das cinzas de carvão. O maior teor de zeólita foi obtido pelo método de fusão com as cinzas leve de carvão (~ 98%).
- A zeólita 4A foi sintetizada com adição de resíduo da indústria terciária a partir dos três tipos de cinzas utilizando-se tratamento hidrotérmico alcalino pelo método de fusão. O teor de formação de zeólita 4A ficou em torno de 70% para os três tipos de cinzas.
- A análise de microscopia eletrônica de varredura confirmou a presença de zeólita 4A, onde as estruturas cúbicas características foram identificadas em todas as amostras.
- Os materiais zeolíticos obtidos a partir das cinzas com adição de resíduo da indústria terciária de alumínio demonstraram grande potencial na remoção de íons zinco e cádmio de solução aquosa em alta concentração.

Pode-se concluir que é possível utilizar as cinzas de carvão mineral, as cinzas de resíduo de cana-de-açúcar e o resíduo da indústria terciária de alumínio como matérias-primas alternativas para obtenção de zeólita do tipo 4A. Além disso, os materiais desenvolvidos nesse trabalho podem ser utilizados como material adsorvente de baixo custo para a remoção de metais tóxicos de efluente aquoso.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

1. Realizar uma complementação da caracterização das zeólitas sintetizadas a partir das três cinzas e o resíduo da indústria terciária de alumínio: análise textural; análise granulométrica; composição química; caracterização ambiental, etc.
2. Complementar os estudos de adsorção dos íons metálicos sobre as zeólitas por meio de: modelagem cinética; planejamento fatorial dos principais parâmetros que afetam a adsorção e ensaios multi-elementar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRALATAS. Brasil reciclou quase 300 mil toneladas de latas de alumínio. São Paulo, dez. 2018. Disponível em: < <http://www.abralatas.org.br/brasil-reciclou-quase-300-mil-toneladas-de-latas-de-aluminio/>>. Acesso em: 02 fev 2019.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

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

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. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

ALDAHRI, T.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. *Fuel*, v. 182, p. 494-501, 2016.

ALEXANDRE, A.; MEUNIER, J.D.; COLIN, F.; KOUD, J.M. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 677-682, 1997.

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. *Environment Science Technology*, v. 30, p. 735 - 742, 1996.

ANDERSON, D.L. Soil and leaf nutrient interactions following application of calcium silicate slag to sugarcane. *Fertilizer Research*, v.30, p. 9-18, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO – ABAL. Reciclagem no Brasil. 2016. Disponível em: <<http://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/reciclagem-no-brasil/>>. Acesso em: 02 fev 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Resíduos Sólidos – classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004 (NBR 10004).

AUSTRALIAN INSTITUTE OF HIGH ENERGETIC MATERIALS - Zeolites for water and wastewater treatment: An overview. 2012. - <<http://www.ausihem.org>>. Acesso em: 19 set. 2018.

BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. *Cerâmica*, v. 59, p. 466-472, 2013.

BOLETIM TÉCNICO 36. Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil Rio Grande do Sul: Cientec, jul. 2016.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº 410 de 04 maio 2009. **Diário Oficial da União**, Brasília, 05 de maio de 2009. Seção 1, p.106.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Resolução nº 518 de 25 de março 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 de março 2004. Seção 1, p. 266.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de maio 2011. Seção 1, p.89.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA . Resolução n.º 313 de 29 de outubro 2002. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 de novembro 2002. Seção 1, p.85-91.

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

BUHRKE, V. E.; JENKINS, R.; SMITH, D. K. Preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis. London: Wiley-VCH, 1998.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. (2012a) Ficha de Informação Toxicológica (FIT). Cádmio e seus compostos. Disponível em: <

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>>. Acesso em: 26 abril 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO – CETESB. (2012c) Ficha de Informação Toxicológica (FIT). Zinco. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>>. Acesso em: 26 abril 2019.

CHANG, H. L.; SHIH, W. H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with cobalt ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 4185 - 4191, 2000.

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.

CHIES, F.; SILVA, N.I.W.; ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão- CIPECAL. *Coletânea Habitar*, v.4, p. 218-239, 2003.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira: Cana-de-açúcar, Terceiro levantamento safra 2018/19. Brasília, n° 3, p. 1-71, 2018.

COSAN – Relatório de resultados anual - 3° trimestre. São Paulo: Raizén, nov. 2018.

DELGADO, A. L.; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R.; PADILLA, I. GALINDO, R.; LÓPEZ-ANDRÉS, S. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 226, p. 267-277, 2016.

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.

DYER, A. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Chichester (John Wiley & Sons), 1988.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristics curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences*, v. 1, p. 875, 1947.

ENGIE - TRACTEBEL ENERGIA. Relatório de Monitoramento Ambiental – Complexo Termelétrico Jorge Lacerda – Pátios de Carvão. Santa Catarina. 2º trimestre 2018.

Disponível em: < http://www.tractebelenergia.com.br/wps/wcm/connect/8514223d-186c-4eb3-9ffd-557631fc4d1b/Relat_2Tri_2017_Patio_Carvao.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

ENGIE - TRACTEBEL ENERGIA. Usina termelétrica de Charqueadas vai ser desativada em agosto. Rio Grande do Sul, 08 maio 2016. Disponível em: <http://www.diariodecanoas.com.br/_conteudo/2016/05/noticias/rio_grande_do_sul/326440-usina-termeletrica-de-charqueadas-vai-ser-desativada-em-agosto.html>.

Acesso em: 19 jan. 2019.

EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Matriz Energética e Elétrica. Brasil, 2018. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica#ENERGETICA>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

FERREIRA, K.D. *Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos*. 1998. Dissertação (mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERRET, L.S. Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso. 2004. 4 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais- PPGEM) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FERRET, L. S., Obtenção de zeólitas e sílica de cinzas de carvão, 2013. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais- PPGEM) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FOLLETO, E. L.; HOFFMAN, R.; HOFFMAN, R. S.; PORTUGAL JR.; V. L., JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova*, v.28, p.1055-1060, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2 – 10, 2010.

FUKASAWA, T.; KARISMA, A.D.; SHIBATA, D.; HUANG, A.N.; FUKUI, K. Synthesis of zeolite from coal fly ash by microwave hydrothermal treatment with pulverization process. *Advanced Powder Technology*, v. 28, p. 798-804, 2017.

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.

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.; 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. Estudo da Remoção de Íons Metálicos em água utilizando Zeólitas Sintetizadas com Cinzas de Carvão. *Tchê Química*, vol.3, p. 21-30, 2006.

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.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinza de carvão diferentes. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

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, pp. 145-164, 2013.

GALINDO, R.; PADILLA, I.; RODRÍGUEZ, O.; LÓPEZ-DELGADO, A.; SHINZATO, M.C.; BRAZ, I.G.; CARVALHO, F.M.S; LÓPEZ-ANDRÉS, S. Current state of the hazardous waste recycling in the aluminium metallurgy in Spain and Brazil. *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, vol 180, 2014.

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

GILES, C. H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, v.1, p. 3973-3993, 1960.

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.

GONZALO, L.D.; DELGADO, A.L.; LOPEZ, F.A.; ALGUACIL, F.J.; SOL, L.A. Recycling of hazardous waste from tertiary aluminium industry in a value-added material. *Waste Management & Research*, v.15, p. 127-134, 2011.

GRIMES, N. W. Interpretation of the infrared spectrum of spinel. *Spectrochimica Acta*, England, v. 28A, p. 2217 – 2225, 1972.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Environmental Science and Technology*, v.90, p. 2313–2342, 2009.

HENMI, T. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Science Plant Nutrition*, v. 33, p. 517-522, 1987.

HERNÁNDEZ, S. R; DELGADO, S. A; PADILLA, I.; GALINDO, R.; LÓPEZ, A. S. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 226, p. 267–277, 2016.

HERNÁNDEZ, S. R; PADILLA, I.; LÓPEZ, A. S.; DELGADO, S. A. Eco-friendly bench-scale zeolitization of an Al-containing waste into gismondine-type zeolite under effluent recycling. *Journal of Cleaner Production*, v. 161, p. 792–802, 2017.

HERNÁNDEZ, S. R.; PADILLA, I.; LÓPEZ, A. S.; DELGADO, S. A. Al-Waste-Based Zeolite Adsorbent Used for the Removal of Ammonium from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, v.1, p. 1-11, 2018.

HUI, K.S.; CHAO, C.Y.H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 401–409, 2006.

HUI, K.S.; CHAO, C. Y.H.; KOT, S.C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p.89–101, 2005.

HUI, K.S.; HUI, K.N.; 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 Industrial and Manufacturing Engineering*, v. 3, n° 5, p. 489-496, 2009.

HO, Y.S. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, v. 42, p. 2115–2116, 2004.

HÖLLER, H.; WIRSCHING, U. Zeolite formation from fly ash. *Environmental Science and Technology*, v. 63, p. 21-43, 1985.

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, 2005.

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, 2005.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. 2012a. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/natural/index.htm>>. Acesso em: 13.04.2018.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. 2012b. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/natural/index.htm>>. Acesso em: 13.04.2018.

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. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

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

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. *Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão*. 2013. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

JHA, B.; SINGH, D.N. A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash 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.

KIZGUT, S.; CUHADAROGLU, D.; SAMANLI, S. Stirred grinding of coal bottom ash to be evaluated as a cement additive. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 32, p. 1529-1539, 2010.

KOFFLER, N. F.; LIMA, J.F.W.F.; LACERDA, M.F.; SANTANA, J.F.; SILVA, M.A. *Caracterização edafo-climática das regiões canavieiras do Brasil*. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA) – Planalsucar, 1986. 78p.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

KYZAS, G.; KOSTOGLU, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials*, v. 7, p. 333–364, 2014.

LANCHANCE, G. R.; CLAISSE, F. *Quantitative X-ray fluorescence analysis – Theory and Application*. London: Wiley, 1995.

LATASA. Latasa Reciclagem. São Paulo, 14 ago. 2018. Disponível em: < <https://www.latasa.ind.br/pt/institucional/latasa>>. Acesso em: 21.01.2013.9.

LE BLOND, J.S.; HORWELL, C.J.; WILLIAMSON, B.J.; OPPENHEIMER, C. Generation of crystalline silica from sugarcane burning. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, p.1459-70, 2010.

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.

LI, Y.; LIU, J.; JIA, Z. Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process. *Material Letters*, v. 60, p.3586-3590, 2006.

LUCA, E. F.; CHAPLOT, V.; MUTMEMA, M.; FELLER, C.; FERREIRA, M. L.; CERRI, C. C.; COUTO, H. T. Z. Effect of conversion from sugarcane preharvest burning to residues green-trashing on SOC stocks and soil fertility status: Results from different soil conditions in Brazil. *Geoderma*, v. 310, p. 238–248, 2018.

MARSHALL, J. PM 2.5. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 110, p. 8756, 2013.

MAKRESKI, P.; JOVANOVSKI, G.; KAITNER, B.; STAFILOV, T.; BOEV, B.; CIBREV, D. Minerals from Macedonia. X. Separation and identification of some oxide minerals by FTIR spectroscopy, AAS, AES-ICP and powder XRD. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie- Abhandlungen*, vol. 3, p.215-243, 2004.

MATICHENKOV, V.V.; CALVERT, D.V. Silicon as a beneficial element for sugarcane. *Journal American Society of Sugar Cane Technologists*, v. 22, p. 21-30, 2002.

MEI, L.I.; ZHANG, Y.J.; JING, H.X. The present situation and prospect of comprehensive utilization of fly ash in China. *Value Engineering*, v. 16, p. 183-185, 2016.

MEUNIER, J.D.; GUNTZER, F., KIRMAN, S., KELLER, C. Terrestrial plant-Si and environmental changes. *Mineralogical Magazine*, v. 72, p. 263-267, 2008.

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.

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.

NCIBI, M.C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal Hazard Materials*, v. 153, p.207-212, 2008.

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

PALMEROLA, N.M.; QUEROL, X.; UMAÑA, J.C.; JUAN, R.; HERNÁNDEZ, S.; FERNANDEZ- PEREIRA, C.; AYORA, C.; JANSSEN, M.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; LINARES-SOLANO, A.; CAZORLA-AMOROS, D. Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.77, n°3, p. 292-298, 2002.

PATHAK, C.Y.; ROY, D., DAS, S. Utilization of fly ash by product in synthetic zeolites. *World Journal of Civil Engineering and Construction Technology*, v. 1, p. 2-11, 2014.

PETKOWICZ, D. I. *Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*, v.76, p. 793 – 799, 1997.

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, n° 9, p. 2527–2533, 1997.

QUEROL, X.; UMANA, 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.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANA, 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.

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.

R, L. Analysis on the causes of overcapacity of coal in China and the countermeasures. *China Coal Industry*, v.8, 2016.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. *Sep. Sci. Technol.* v. 28, p. 2179 - 2195, 1993.

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.

RIBABLU: Carvão ativado na filtragem de água. **Blog da Ribablue**, São Paulo, mar. 2012. Disponível em: <<http://ribablue.blogspot.com/2012/03/carvao-ativado-na-filtragem-de-agua.html>>. Acesso em: 10 mar. 2019.

ROCHA, L.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.

ROVANI, S.; SANTOS, J. J.; CORIO, P.; FUNGARO, D. A. Highly Pure Silica Nanoparticles with High Adsorption Capacity Obtained from Sugarcane Waste Ash. *ACS Omega*, v.3, p. 2618–2627, 2018.

SANGSTER, A.G.; HODSON, M. J.; TUBB, H.J. Silicon deposition in higher plants. In: DATNOFF, G.H.; SNYER, G.H.; KORNDORFER, G.H. (Ed.). *Silicon in Agriculture*. United Kingdom, v.8, p. 85-113, 2001.

SALEM, R. E. P; CHINELLATO, A. S. A.; CHINELLATO, A. L. Synthesis of alumina powders by a modified Pechini method with addition of seeds in different calcination atmospheres. *Cerâmica*, v. 60,nº353, p. 108-116, 2014.

SCAPIN, M. A. *Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais*. 2003. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SCHAETZL, R.J.; ANDERSON, S. *Soils: Genesis and Geomorphology*. New York: Cambridge University Press, 2005.

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, nº 17, p. 4781-4786, 1993.

SHINZATO, M.C.; HYPOLITO, R. Como reciclar alumínio sem riscos ambientais. *Ciência Hoje*, v. 29, nº 169, p. 66-69, 2001.

SHINZATO, M.C.; HYPOLITO, R. Solid waste of aluminium recycling process: characterization and reuse of its valuable constituents. *Waste Management*, v. 25, p.37-46, 2005.

SHOUMKOVA, A. Zeolites for water and wastewater treatment: an overview 2011 Research Bulletin of the Australian Institute of High Energetic Materials. *Special Issue on Global Fresh Water Shortage*, v.2, p.10–70, 2011.

SILVA, L.F.O.; BOIT, K.M. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 174, p. 187-197, 2011.

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.

SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environmental Science & Technology*, v.29, p. 1748 - 1753, 1995.

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.

TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and kinetics of processes on non homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Environmental Science & Technology*, v. 15, p. 296 – 332, 1941.

TREACY, M. M. J.; DAWSON, C. J.; KAPKO, V.; RIVIN, I. Flexibility mechanisms in ideal zeolite frameworks. *Philosophical Transactions of The Royal Society*, v.372, p. 1-16, 2014.

TSUKADA T.; SEGAWA, H.; YASUMORI, A.; OKADA, K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 549-553, 1999.

UMAÑA-PEÑA, J. C.; CARLOS, J. *Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón*. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Mineração e Recursos Naturais) Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.

ÚNICA. UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Bioeletricidade: O que falta para esta alternativa energética deslançar. São Paulo, out. 2012. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/colunas/470156692036979688/bioeletricidade-por-cento3A-o-que-falta-para-esta-alternativa/>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Sewage Sludge Incineration. *AP-42*, v.1, p.1-53, 2016. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch02/final/c02s02.pdf>>. Acesso em 03.10.2017.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J.C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier: Amsterdam, 1991.

WALEK, T.; SAITO, F.; ZHANG, Q.; KANO, J. Zeolite synthesis from fly ash: Current processes and their benefits and drawbacks. *Bull Institute Advanced Materials Processing*, v. 1, p.86-95, 2007.

WANG, C.; LI, J.; SUN, X.; WANG, L.; SUN, X. 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

YALÇIN, Ş.; MUTLU, İ.H. Structural Characterization of Some Table Salt Samples by XRD, ICP, FTIR and XRF Techniques. *Acta Physica Polonica*, v. 121, n° 1, p. 51-52, 2012.

YANG, L.; QIAN, X.; YUAN, P.; BAI, H.; MIKI, T.; MEN, F.; LI, H.; NAGASAKA, T., İ.H. Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na₂O₃. *Journal of Cleaner Production*, v. 212, p. 250-260, 2019.

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, Inovações e Comunicações.