



PUCRS

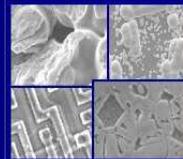
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO
VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE
DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

ALEXANDRE PAPROCKI

QUÍMICO INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2009



PUCRS

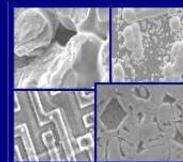
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA DESCONTAMINAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

ALEXANDRE PAPROCKI

QUÍMICO INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODROGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. JORGE ALBERTO VILLWOCK

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2009**

*O insucesso é apenas uma
oportunidade para recomeçar de
novo com mais inteligência
(Henry Ford)*

DEDICATÓRIA

Dedido este trabalho aos meus pais e aos meus irmãos, pelo constante apoio, sempre incentivando meu crescimento.

À Carolina, meu grande amor, pelo carinho e paciência que me foi dedicado durante o desenvolvimento deste trabalho e por ter me feito enxergar que o estudo era o caminho certo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marçal Pires pela orientação, paciência, incentivo e oportunidade de aprendizado profissional e pessoal desde a graduação.

Ao professor Jorge Alberto Villwock por ter auxiliado na orientação deste trabalho como coorientador.

À professora Carla Maria Nunes de Azevedo pelo constante apoio, incentivo e aconselhamento tanto na vida profissional quanto na pessoal.

À professora Rosane Ligabue pela participação na banca examinadora deste trabalho e pelas valiosas sugestões com relação ao infravermelho.

A Lizete Senandes Ferret pela participação na banca examinadora deste trabalho e pelo auxílio na realização de medidas e interpretação de análises por XRD.

Aos Engenheiros Antonio Siqueira e Francisco Porto da CGTEE, por permitir não somente uma visita técnica na Usina Termelétrica Presidente Médici, mas também a coleta de amostras de cinzas leves de carvão utilizadas neste trabalho.

Ao Engenheiro Edson Beltrame de Aguiar da CRM pela gentileza e fornecimento de dados técnicos da Mina de Candiota e pela coleta de amostra de DAM utilizada neste trabalho.

Ao Sr. Francisco Cacho da Industria Quimica del Ebro (Epanha) pela doação das amostras zeolíticas comerciais (NaP1 e 4A) que foram de extrema importância neste trabalho.

À professora Berenice pela participação da Banca de avaliação do anteprojeto e pela colaboração na interpretação dos resultados de MEV e EDS. Ao

centro de microscopia da PUCRS e GPSI pelas análises MEV/EDS e XRD, respectivamente.

Ao CNPq pelo suporte financeiro da pesquisa (CT-Mineral) e pela bolsa de mestrado (CT-Hidro) sem a existência do qual não seria possível a realização deste trabalho.

A PUCRS e em especial a FAQUI, pela disponibilização de espaço físico, pela concessão do uso de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica, Ariela M. Cardoso, Ariane Machado Lentz e Marta Eliza Hammerschmitt, pelo auxílio prestado na realização do trabalho.

Aos colegas do LQAmb pelo apoio moral, coleguismo, paciência, amizade e por proporcionarem um ambiente agradável e harmonioso de trabalho.

A minha família, pela estrutura proporcionada desde a minha educação básica até o ensino superior

A todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE QUADROS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVO GERAL	22
2.1. Objetivos específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRAFIA	23
3.1. Cinzas volantes de combustão de carvão	23
3.2. Zeólitas.....	26
3.2.1. Estrutura das zeólitas	26
3.3. Zeólitas naturais e sintéticas	29
3.3.1. Zeólitas naturais.....	30
3.3.2. Zeólitas sintéticas	30
3.3.2.1. Tipos e propriedades das zeólitas sintéticas	33
3.3.3. Aplicações das zeólitas.....	36
3.3.4. Caracterização das zeólitas	36
3.3.4.1. Difração de raios-X (XRD)	37
3.3.4.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	44
3.3.4.3. Capacidade de troca catiônica (CTC).....	49
3.3.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)	54
3.3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.4. Síntese hidrotérmica de zeólitas	57

3.4.1. Zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas volantes de combustão de carvão.....	61
3.5. Aplicações de zeólitas: tratamento de drenagem ácida de mina	61
3.5.1. Drenagem Ácida de Mina (DAM).....	63
3.5.1.1. Reações químicas e bioquímicas de geração da DAM.....	64
3.5.1.2. Métodos de tratamento de DAM.....	65
3.5.1.3. Uso de adsorventes como método de tratamento para efluentes de DAM.....	66
3.6. Região de estudo	68
3.7. Estudos desenvolvidos no Brasil	69
3.7.1. Cinzas volantes.....	69
3.7.2. Drenagem ácida de mina.....	69
4. METODOLOGIA.....	73
4.1. Materiais e Reagentes.....	73
4.2. Caracterização física, química e mineralógica das cinzas	74
4.2.1. Caracterização Física	74
4.2.1.1. Umidade e perda por calcinação	74
4.2.1.2. Distribuição Granulométrica.....	74
4.2.1.3. Análise morfológica e elemental.....	75
4.2.2. Caracterização química	75
4.2.2.1. Fluorescência de raios-X (XRF).....	75
4.2.2.2. Teste de lixiviação e análise do lixiviado	76
4.2.2.3. Infravermelho (FTIR).....	76
4.2.2.4. Capacidade de troca catiônica (CTC).....	77
4.2.2.5. Análise elemental de Carbono	77
4.2.3. Caracterização mineralógica.....	77
4.3. Tratamentos prévios das cinzas à síntese.....	78
4.3.1. Separação de frações por tamanho de partícula.....	78
4.3.2. Separação das partículas magnéticas.....	78
4.4. Síntese de Zeólitas a partir da cinza do carvão.....	79
4.4.1. Teste de dissolução e análise do dissolvido.....	81
4.5. Caracterização física, química e mineralógica das zeólitas sintetizadas ...	81
4.5.1. Caracterização física	81

4.5.2. Caracterização química	81
4.5.2.1. Capacidade de troca catiônica (CTC).....	82
4.5.2.2. Análise por Infravermelho	82
4.5.2.3. Análise por Absorção Atômica (AAS)	83
4.5.3 Caracterização mineralógica.....	83
4.6. Drenagem Ácida de Mina (DAM)	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1.1. Caracterização das cinzas volantes.....	85
5.1.1.1. Umidade e perda por calcinação	85
5.1.1.2. Distribuição Granulométrica.....	86
5.1.1.3. Análise morfológica.....	88
5.1.1.4. Fluorescência de Raios-X.....	93
5.1.1.5. Análise por Infravermelho	96
5.1.1.6. Análise de Carbono Elementar	100
5.1.1.7. Capacidade de troca catiônica.....	101
5.1.1.8. Testes de Lixiviação	102
5.1.1.9. Análise Mineralógica.....	104
5.1.2. Pré-tratamento das cinzas à síntese	106
5.1.3. Síntese de zeólitas.....	107
5.1.4. Caracterização das zeólitas sintéticas	112
5.1.4.1. Análise morfológica por MEV.....	112
5.1.4.2. Difração de raios-X (XRD)	114
5.1.4.3. Análise por Infravermelho	116
5.1.4.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	121
5.1.4.5. Análise do filtrado de pós-síntese.....	123
5.1.4.6. Processo de zeolitização otimizado	124
5.1.5. Tratamento da DAM.....	126
6. CONCLUSÕES	129
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXO A	152
ANEXO B	153
ANEXO C	156

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema das diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão24
- Figura 2. Unidades estruturais básicas das zeólitas.27
- Figura 3. Unidades de Construção Secundárias.....28
- Figura 4. Estrutura das Zeólitas: (a) A; (b) X ou Y.28
- Figura 5. Espectro de difração de raios-X (linha cheia) de amostra de quartzo, e posição e contagem relativa do padrão tabulado do mineral (pontos)...40
- Figura 6. Ilustração da análise do “método de adição conhecida” exemplificado para o caso.....44
- Figura 7. Exemplo do espectro de FTIR das vibrações de rede da zeólita Y.....47
- Figura 8. Imagens de MEV de quatro tipos diferentes de zeólita sintetizadas: a) NaP1, b) Analcima, c) kalsilita e d) Linde F.57
- Figura 9. Estratégias bióticas e abióticas para a remediação da drenagem ácida de mina67
- Figura 10. Imagens dos reatores empregados neste trabalho. (a) Reatores de aço tipo Parr, com copo de teflon móvel e (b) reatores poliméricos de PFA com válvulas de segurança adaptadas na tampa.79
- Figura 11. Histograma da cinzas UB (<38 μm) obtido a partir do método de distribuição contínuo.88
- Figura 12. Imagens por MEV mostrando as diferentes morfologias encontradas para as partículas contidas nas cinzas volantes da Unidade A (a) e B (b), desde esféricas (c) ate de morfologia diferenciada: (d) carvão incombusto, (e) partículas amorfa que sofreu difusão com outras partículas de cinzas.....90
- Figura 13. Imagens por BSE com espectro elementar de esferas aluminossilicas amorfas típicas: (a) cenosfera e (b) pleuroesfera.92
- Figura 14. Imagem por BSE com espectro elementar da superfície de uma microesfera de cinza volante mostrando a variação na textura e intensidade entre óxido de ferro (a), região mais clara, e a fase aluminossilica (b), região mais escura.....93

- Figura 15. Imagens por BSE mostrando as diferentes formas e texturas apresentadas pelas partículas de óxido de ferro contidas nas frações separadas magneticamente das cinzas UA Global (a), UB Global (b), UB < 38 μm (c) e UA < 38 μm (d-f). 94
- Figura 16. Espectro de infravermelho do KBr utilizado para a confecção das pastilhas, cinzas UA e UB global e de suas frações mais finas (UA e UB < 38). 97
- Figura 17. Espectros de infravermelho dos compostos puros de mullita, quartzo e sílica. 98
- Figura 18. Espectro calculado obtido a partir da soma dos espectros IV dos sólidos puros de mullita, quartzo e sílica e espectro IV das cinzas UA Global... 99
- Figura 19. Espectros de IV da Cinza UA Global, UA Global tratada (sem fração magnética) e fração magnética removida. 100
- Figura 20. Imagem por MEV das estruturas zeolíticas obtidas a partir das cinzas volantes utilizadas neste estudo. (a) NaP1; (b) analcima; (c) cancrinita; (d) chabazita, (e-f) estruturas de morfologia diferenciada, não identificada na literatura e (g) sodalita. 113
- Figura 21. Imagem por MEV de estruturas típicas das zeólitas (a) NaP1 e (b) analcima, com seus respectivos espectros EDS..... 114
- Figura 22. Difratoograma da zeólita comercial NaP1(a) e de uma amostra típica sintética obtida neste estudo (b) 115
- Figura 23. Espectros de infravermelho das zeólitas comerciais puras NaP1 e 4A da Indústria Química del Ebro (IQE). 117
- Figura 24. Curvas de calibração obtida a partir da variação da altura (a) e área (b) do pico em 3435 cm^{-1} do espectro infravermelho da zeólita comercial NaP1 utilizada para as análises quantitativas. 118
- Figura 25. Espectros de FTIR para alguns testes de zeolitização, bem como para as cinzas UB. 120

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Picos de difração de raios-X utilizados para a quantificação dos materiais constituintes das cinzas de carvão..... 39
- Tabela 2. Classificação da radiação infravermelha..... 46
- Tabela 3. Atribuições de infravermelho (IV) para zeólitas (comum para todas as zeólitas)..... 49
- Tabela 4. Valores de capacidade de troca catiônica (CTC) teórica de algumas estruturas zeolíticas, calculadas a partir de suas fórmulas químicas..... 53
- Tabela 5. Valores de capacidade de troca catiônica de amônio e metais pesados (meq.g^{-1}) para produtos zeolíticos obtidos a partir da síntese hidrotérmica de cinzas de carvão, bem como a seletividade destes materiais para cada um destes íons. 54
- Tabela 6. Alguns dados característicos do carvão de Candiota. (% p/p, base seca) .70
- Tabela 7. Descrição dos diferentes parâmetros de síntese e gama de variação utilizada neste estudo..... 80
- Tabela 8. Porcentagem da umidade e perdas por calcinação para as cinzas volantes em estudo. 86
- Tabela 9. Análise da distribuição granulométrica para as cinzas volantes da unidade A e B da UTPM determinados a partir do método da distribuição discreta..... 86
- Tabela 10. Análise de distribuição granulométrica para as cinzas UA e UB global e fração mais fina das cinzas UB ($<38 \mu\text{m}$) determinado a partir do método de distribuição contínua. 87
- Tabela 11. Composição química percentual das cinzas volantes UA e UB e de suas frações mais finas expressa na forma de óxidos, determinadas por XRF.95
- Tabela 12. Análise elementar de carbono, perda por calcinação e diferença entre ambos os parâmetros para as cinzas UA e UB global..... 101
- Tabela 13. Valores de capacidade de troca catiônica dos íons NH_4^+ apresentadas pelas cinzas UA e UB global e de suas frações mais finas ($< 38 \mu\text{m}$). 101
- Tabela 14. Análise por cromatografia iônica mostrando as concentrações dos ânions e cátions, bem como o percentual (%) de solubilização para os cátions e

sulfato, obtidos após os testes de lixiviação de uma mistura de cinza/água deionizada (20 g L ⁻¹).	103
Tabela 15. Valores de pH e condutividades das amostra de lixiviação da cinzas UA e UB e da água deionizada utilizada no teste.	104
Tabela 16. Análise quantitativa das fases cristalinas presentes nas cinzas volantes UA e UB global e fração fina (UB < 38 µm).	105
Tabela 17. Segregação do material incombusto com a diminuição do tamanho de partícula.	106
Tabela 18. Condições de síntese e caracterização básica das espécies zeolíticas obtidas. Todos os testes foram conduzidos a 150° C e razão L/S = 18 mL.g ⁻¹	108
Tabela 19. Influência do tipo e tempo de agitação prévia dos reagentes na dissolução do Al e do Si e na cristalinidade das zeólitas formadas.	110
Tabela 20. Coeficientes de correlação e a expressão da reta para as curvas de calibração obtidas utilizando como padrão a zeólita NaP1 comercial.	119
Tabela 21. Estimativas de pureza das zeólitas sintetizadas em alguns testes a partir da altura e das áreas de diferentes picos característicos do espectro FTIR, e a cristalinidade estimada pela CTC.	121
Tabela 22. Comparação entre os valores de CTC (meq NH ₄ ⁺ .g ⁻¹) e de cristalinidade da zeólita NaP1 reportados na literatura (síntese hidrotérmica de cinzas de outros países) e obtidas neste estudo.	122
Tabela 23. Concentrações residuais de alumínio e silício nas soluções reacionais após síntese.	124
Tabela 24. Concentrações de ânions e cátions na DAM e no efluente tratado com diferentes dosagens de zeólitas NaP1 comercial (IQE) e sintética (24° teste de zeolitização).	128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classificação dos Tectossilicatos porosos	29
Quadro 2. Espécies de zeólitas naturais reconhecidas pelo IMA até 1997, com seu código estrutural e respectiva fórmula simplificada.....	34
Quadro 3. Fatores que controlam as intensidades relativas e absolutas de XRD para amostras sob a forma de pó.	45
Quadro 4. Diferentes tipos de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes citados na literatura (a partir de 1993).....	62
Quadro 5. Estudos sobre zeolitização de cinzas volantes de carvões brasileiros. ...	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIPOs	Aluminofosfatos
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CB	Capacidade <i>Breakthrough</i>
CE	Capacidade Efetiva
CI	Cromatografia Iônica
CIENTEC	Fundação de Ciências e Tecnologia
CNMT	Capacidade de Nível Máximo de Troca
CO	Capacidade Operacional
CRM	Companhia Riograndense de Mineração
Crz	Cristalinidade das fases zeolíticas estimadas por CTC
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CTI	Capacidade de Troca Ideal
CTR	Capacidade de Troca Real
CTT	Capacidade de Troca Teórica
DAM	Drenagem Ácida de Mina
EDS	Spectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>
IMA	Associação Internacional de Mineralogia, do inglês <i>International Mineralogical Association</i>
IQE	Industrias Químicas del Ebro S.A
IV	Infravermelho
IZA	Associação Internacional de Zeólita, do inglês <i>International Zeolite Association</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDF	Arquivos de Difração em Pó, do inglês <i>Powder Diffraction File</i>
PE	Precipitador Eletrostático
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
SAPOs	Silicoaluminofosfatos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UTC	Usina Termelétrica Charqueadas

UTPM	Usina Termelétrica Presidente Médici
XRD	Difração de raios-X, do inglês <i>X-rays Diffraction</i>
XRF	Fluorescência de raios-X, do inglês <i>X-ray Fluorescence</i>

RESUMO

PAPROCKI, Alexandre. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de Drenagem Ácida de Mina (DAM)**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A contaminação do meio ambiente e a gestão de resíduos estão entre os problemas mais preocupantes da atualidade. A grande geração de resíduos sólidos é um dos maiores problemas enfrentados pela sociedade moderna, que vem utilizando a reciclagem/reuso de resíduos como uma alternativa para minimizar este efeito. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo utilizar cinzas volantes de carvão, resíduo sólido industrial de maior geração no sul do Brasil (~1,7 milhões de toneladas/ano), como matéria-prima para síntese de zeólitas, material este que possui uma vasta gama de aplicações industriais. Neste estudo foi utilizado o processo hidrotérmico em meio alcalino para a síntese da zeólita NaP1 utilizando cinzas volantes geradas a partir das unidades de combustão do carvão (A e B) da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM), localizada no município de Candiota (RS). Análises físicas, químicas e mineralógicas foram utilizadas para caracterizar as cinzas e zeólitas obtidas. Diversos testes de zeolitização foram realizados para otimizar a obtenção da zeólita NaP1 com elevado rendimento. Nas condições experimentais utilizadas foi obtido a zeólita NaP1, em alguns casos com traços de zeólita analcima, com rendimentos variando entre 40 a 77 % de conversão. Os produtos zeolíticos apresentaram valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de 1,9 a 3,9 meq.g⁻¹. Estes valores de CTC encontrados para esta zeólita indicam que este material pode ser uma alternativa eficaz para a remoção de metais na drenagem ácida de mina (DAM).

Palavras-Chaves: (cinzas volantes de carvão, síntese hidrotérmica, zeólitas, caracterização, DAM)

ABSTRACT

PAPROCKI, Alexandre. **Zeolite synthesis from coal fly ash aiming its application on the Acid Mine Drainage (AMD) decontamination**. Porto Alegre. 2009. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Nowadays, environment contamination and waste management are among of the most worrisome problems. The large generation of solid waste is one of the biggest problems faced by modern society, which is using the recycling/reuse of waste as an alternative to minimize this effect. In this context, this work aimed to use coal fly ash, the largest industrial solid waste generation in South of Brazil (about 1.7 million tons per year), as raw material for synthesis of zeolites. Zeolites are microporous material that has a wide range of industrial applications. In this study, coal fly ashes generated from units A and B of the Presidente Médici Thermoelectric Power Plant, located in Candiota/RS, were used for hydrothermal synthesis of NaP1 zeolite in alkaline media. Physical, chemical and mineralogical analyses were used to characterize the coal fly ashes as well as the zeolites obtained from these materials. Several zeolitization tests were performed to optimize the synthesis of NaP1 zeolite with high yield. In the experimental conditions applied in this study, was obtained NaP1 zeolite, in some cases with traces of analcime zeolite, with conversion yields ranging from 40 to 77%. The zeolitic products showed values of cation exchange capacity (CEC) from 1.9 to 3.9 meq.g⁻¹. These values of CTC indicate that these material can be an effective alternative for the removal of metals in acid mine drainage (AMD).

Key-words: (coal fly ashes, hydrothermal synthesis, zeolites, characterization, AMD)

1. INTRODUÇÃO

A energia consumida no mundo é obtida principalmente por meio dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), com pequena contribuição das energias de biomassa, hídrica, nuclear e eólica.

O carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis, com reservas provadas da ordem de 1 trilhão de toneladas (BP Statistical Review of World Energy, 2007), ocupando entre os recursos energéticos não renováveis a primeira colocação em perspectiva de vida útil para mais de duzentos anos, sendo a longo prazo a mais importante reserva energética mundial.

Em termos de participação na matriz energética mundial, segundo o Balanço Energético Nacional (2007), o carvão é atualmente responsável por cerca de 8,3 % de todo o consumo mundial de energia e de 40,3 % de toda a energia elétrica gerada.

Embora fontes renováveis, como biomassa, solar e eólica, venham a ocupar maior parcela na matriz energética mundial, o carvão deverá continuar sendo, por muitas décadas, o principal insumo para a geração de energia elétrica, especialmente nos países em desenvolvimento. Esta situação decorre, principalmente, da abundância e distribuição geográficas das reservas e das vantagens econômicas associadas à construção das usinas térmicas apoiadas neste combustível. As usinas a base de carvão necessitam um menor custo unitário de investimento, menor custo de operação e transmissão e oferecem um menor risco de déficit de energia, não dependendo de fatores climáticos, como chuvas e ventos.

A contaminação do meio ambiente e a gestão de resíduos constituem um dos problemas mais preocupantes da atualidade. A exploração e utilização de qualquer recurso natural consistem em uma atividade potencial para a produção de efeitos adversos ao ambiente. Consequentemente, o processo de mineração e uso do

carvão na geração de energia são colocados como grandes fontes de poluição ambiental.

A mineração de carvão em especial configura uma situação de risco real para os recursos hídricos, seja durante os procedimentos de lavra e beneficiamento ou na disposição de rejeitos no solo. A exposição de rochas e rejeitos de carvão à ação do intemperismo é responsável pela geração da drenagem ácida (Ortiz e Teixeira, 2002).

Drenagem ácida de minas (DAM) é um dos problemas ambientais mais sérios enfrentados pelo setor carbonífero. Resulta de reações químicas de sulfetos metálicos na presença de ar e água. Este tipo de poluição é comum em áreas de mineração, uma vez que a pirita e a marcassita (ambos FeS_2 , porém em forma cristalinas distintas) são encontradas nas jazidas de carvão. Os poluentes da drenagem ácida de mina afetam a qualidade de água, baixando o pH, reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos e, eventualmente, outros metais pesados. Estas fontes permanecem ativas por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção (Machado, 2007).

O processo de combustão do carvão, principalmente nas usinas termelétricas, envolve a geração de quantidade significativa de poluentes, entre os quais resíduos sólidos (cinzas). A formação das cinzas e suas características físicas, químicas e mineralógicas dependem de diversos fatores, entre os quais citam-se o tipo de carvão, o processo de combustão (temperatura, tempo de reação, etc.) e os equipamentos de controle - precipitadores eletrostáticos, filtros, ciclones, etc – (Ortiz e Teixeira, 2002).

A produção mundial de cinzas a partir da combustão do carvão excede 550×10^6 toneladas/ano (Reijnders, 2005). Deste total apenas uma pequena parcela é reaproveitada, principalmente, na produção do clínquer utilizado para a fabricação do cimento Portland (indústria da construção civil), o restante é disposto em bacias de cinzas ou utilizado para tapar poços de minas esgotados, que sob ação da chuva acaba tornando-se um poluidor potencial para águas superficiais ou subterrâneas através da percolação de elementos-traços potencialmente tóxicos presentes neste resíduo (Ferret, 2004).

Ultimamente, a disposição final de cinzas e a drenagem ácida de mina (DAM) vêm recebendo muita atenção devido aos efeitos danosos destes poluentes no meio ambiente (Somerset et al., 2004).

O desenvolvimento de tecnologias inovadoras para reduzir os efeitos danosos destes poluentes está sendo investigado constantemente, incluindo maneiras de promover a utilização de cinzas no processo de tratamento da DAM

As cinzas de carvão são basicamente constituídas de SiO_2 (quartzo) e $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullita)¹. Estudos prévios mostram que tal composição permite sua conversão em zeólitas através de um tratamento hidrotérmico alcalino (Ryu et al., 2006). Os produtos obtidos apresentam apreciável capacidade de troca catiônica em solução aquosa, o que permite sua utilização na remoção de cátions indesejáveis em efluentes contaminados, como a DAM.

Zeólitas são alumino-silicatos hidratados, largamente utilizados a nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais tais como: sorventes para a remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas, desidratantes, desodorantes e agentes antibactérias, suporte de catalisadores, fibras geotêxteis e agente suavizante de adubo e detergentes, entre outros (Damasceno e Luz, 1995).

Vários autores têm demonstrado a aplicabilidade de zeólitas na retenção seletiva de diversos metais presentes em elevadas concentrações em efluentes e águas (Yanxin et al., 2003 e Fungaro e D. A. e Izidoro, 2006).

O uso de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas é de especial interesse por que possibilita a transformação de um resíduo indesejável em produto de alto valor agregado ao mesmo tempo solucionando um grave problema ambiental causado pela DAM.

¹ Na língua portuguesa são encontrados duas grafias distintas para expressar o termo *mullita*: (a) a primeira, comumente encontrada em grande parte de artigos e livros científicos, escrita somente com uma letra "L" – **mulita** e (b) a segunda, encontrada em livros técnicos de geologia e utilizada por especialistas da área, com duas letras "LL" – **mullita**. Optou-se neste estudo utilizar o termo *mullita*. Cabe destacar que a origem do termo mullita vem do nome da Ilha de Mull, local onde este mineral existe na natureza como uma raridade mineralógica.

2. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste estudo é a otimização de processos de síntese de zeólitas, a partir de cinzas leves da combustão do carvão de Candiota (RS), destinadas a aplicações industriais e ambientais de grande relevância para o país.

2.1. Objetivos específicos

a) Otimizar as condições experimentais de síntese da zeólita NaP1 a partir de cinzas leves oriundas da combustão do carvão de Candiota-RS, verificando a influência do pré-tratamento destas cinzas sobre o processo de conversão deste material;

b) Caracterizar a matéria-prima (cinzas leves) e as zeólitas sintetizadas quanto aos parâmetros físicos, químicos e mineralógicos;

c) Testar a aplicação das zeólitas sintetizadas na imobilização de alguns compostos de interesse ambiental em drenagem ácidas de mineração na região de Candiota-RS;

3. REVISÃO BIBLIOGRAFIA

3.1. Cinzas volantes de combustão de carvão

O carvão é constituído basicamente por uma fração orgânica carbonosa as quais diferentes quantidades e composições de matéria mineral inorgânica, estão associadas. Essa matéria mineral é predominantemente constituída de argilas, com menores quantidades de quartzo, pirita, siderita e calcita (Stach, 1975).

A matéria mineral, associado ou não a matriz carbonosa (carvão), sofre com o aquecimento transformações químicas e físicas. No primeiro regime de combustão, a fração da matéria mineral disseminada na matriz não perde quantidades consideráveis de massa por vaporização. Entretanto, com o consumo da matriz e a conseqüente exposição das inclusões minerais à chama, importantes transformações se processam. Após o desprendimento dos voláteis e o consumo do carbono, a superfície da partícula recua e expõe as inclusões minerais, que, devido às altas temperaturas (1300 – 1600 °C), fundem, formando pequenas gotículas. Estas gotículas podem se aglomerar formando gotículas líquidas maiores. Com o desenvolvimento da combustão, esses fragmentos produzem as partículas de cinzas, geralmente esféricas, que por sua vez podem aglomerar-se gerando partículas maiores ou sofrer expansão, devido a formação de gases no seu interior (Pires, 2002). Na figura 1 está esquematizado as diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão.

Em função das características de queima a maior parte das cinzas produzidas (70-75%) acompanham os gases de combustão, e em função disso são chamadas de cinzas volantes (ou leves) em contraste das cinzas pesadas (ou de fundo), que permanecem na caldeira, sendo recolhida periodicamente através de processos secos ou úmidos.

As cinzas volantes são coletadas por quatro sistemas diferentes de controle: os precipitadores eletrostáticos (PE), os filtros de manga, os lavadores de gases e os coletores mecânicos, sendo os filtros de manga e o PE os mais utilizados em termelétricas, devido a suas maiores eficiências de coleta de partículas mais finas quando comparada aos demais equipamentos (Ortiz e Teixeira, 2002)

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas volantes da combustão de carvão, dependem de uma variedade de fatores, incluindo: a composição do carvão que lhes deram origem (precursor), as condições de combustão, do tipo e eficiência do sistema de controle de emissões, e os métodos de disposição utilizados (Ortiz e Teixeira, 2002). Conseqüentemente, é difícil generalizar a cerca da composição das cinzas, ou sobre o seu comportamento no ambiente. Contudo, certas características são bastante uniformes para a maioria das cinzas. Cinzas volantes são compostas predominantemente de partículas pequenas, vítreas e ocas, chamadas cenosferas, com granulometria de 0,01 a 100 μm (Pires, 2002). Sua cor varia do cinza claro ao escuro. A massa volumétrica varia de 1.900 a 2.900 kg/m^3 . Cinzas volantes são um material heterogêneo complexo constituído de ambas fases, amorfa e cristalina (Cherif et al., 2002).

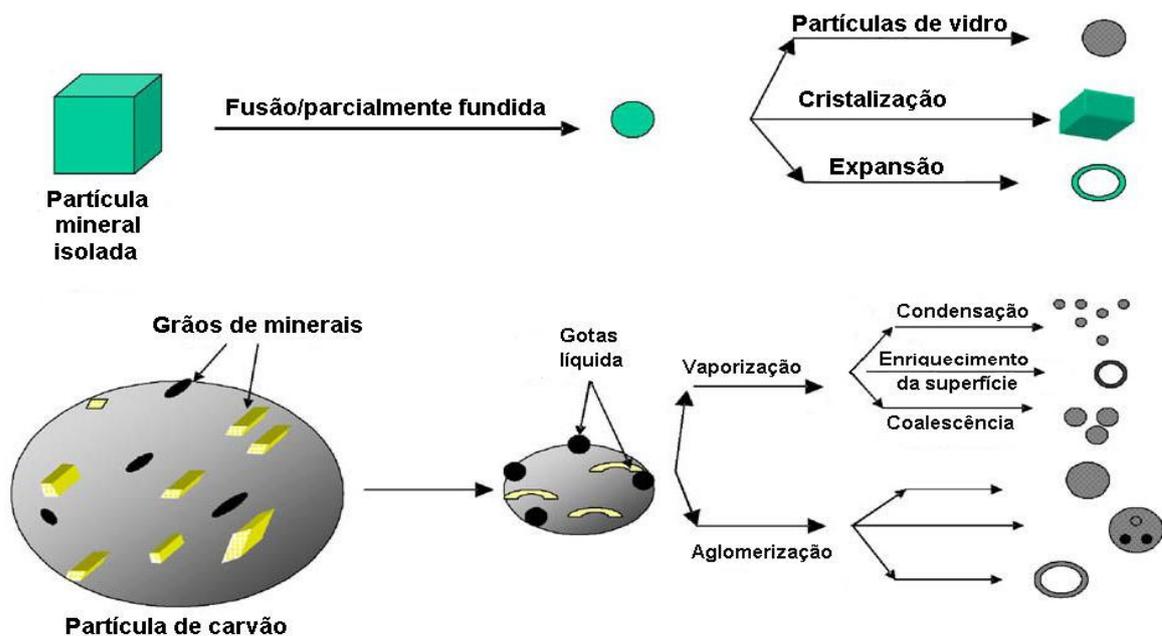


Figura 1. Esquema das diferentes transformações que a matéria mineral pode sofrer durante o processo de combustão do carvão

São geralmente consideradas como mineral aluminossilicato ferroso, com Al, Si, Fe, Ca, K e Na como elementos predominantes. Cinzas volantes contêm todos os elementos de ocorrência natural, e são substancialmente enriquecidas em elementos traços se comparadas com o carvão precursor. Estudos têm demonstrado que muitos elementos traços estão nas partículas menores. Entre os elementos que estão enriquecidos nas cinzas podem ser citados: As, B, Be, Ca, Mo, Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, S, Ni, Cr, Sb, Sn, Tl, Co, etc. (Pires, 2002; Ortiz e Teixeira, 2002 e Pires e Querol, 2004). Comparadas com os solos, cinzas são tipicamente pobres em N (próprio da volatilização durante a combustão), mas relativamente ricas na maioria dos outros nutrientes para as plantas. O pH das cinzas varia de 4,5 a 12 dependendo das características geoquímicas do carvão precursor.

Análise mineralógica das cinzas volantes mostram que de 70 a 90% das partículas são esferas vítreas, o restante constituído de quartzo (SiO_2), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) e uma pequena porção de carbono não queimado (1 a 2%). Em adição a estes minerais, podem ainda conter gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) (Umanã, 2002).

Entre as principais aplicações de cinzas volantes que estão estabelecidas, e que são prática comum em nível mundial citam-se: aditivos em cimento e cerâmicos, fabricação de blocos e tijolos (Calarge et al., 2000; Chies et al., 2003), ladrilhos e refratários (Silva et al., 1999), pavimentação e preenchimento de cava de mina de carvão (Queralt et al., 1997; Vassilev et al., 2001; Hall & Livingston, 2002).

Apesar das aplicações citadas acima, a utilização das cinzas representam uma quantidade muito pequena em comparação com o volume gerado a partir da combustão do carvão. Dados mundiais estimam que a quantidade de cinzas geradas (cinzas leves e pesadas) é próxima de 500 milhões de toneladas/ano (Reijnders, 2005). Com isso, muitos estudos de utilização de cinzas volantes estão sendo conduzidos ao redor do mundo. Exemplos destas aplicações são:

- Aditivos para a imobilização de resíduos de efluentes industriais e domésticos (Dirk, 1996; Andres et al., 1995).
- Extração de metais valiosos, tais como Al, Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni (Pickles et al., 1990; Kalderis et al., 2008).
- Estabilização de solos em áreas de mineração (Jarvis and Brooks, 1996)

- Agente de absorção para gases de dissulfurização (Garea et al., 1997).
- Materiais a prova de fogo (Vilches et al., 2002).
- Síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica (Ryu et al., 2006; Wang et al., 2003; Querol et al., 2007).

3.2. Zeólitas

O termo zeólita foi introduzido em 1876 pelo mineralogista sueco Alex Fredrick Cronstedt para designar uma família particular de minerais naturais que apresentavam como propriedade particular o intercâmbio de íons e a adsorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas: zeo – que ferve, e lithos – pedra, ou seja, pedra que ferve (Coombs et al., 1998).

3.2.1. Estrutura das zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos, estruturados em redes tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O). A Figura 2 mostra unidade estrutural básica para as zeólitas, também conhecida como unidade primária de construção destes materiais. Para uma estrutura completamente silicosa, a combinação das unidades TO_4 ($T = Si$) leva à forma da sílica (SiO_2), que é um sólido sem carga. Após a incorporação de alumínio dentro da estrutura da sílica, a carga 3^+ do Al deixa a estrutura carregada negativamente, necessitando a presença de cátions de compensação de valência (cátions inorgânicos ou orgânicos) para manter a neutralidade global da mesma. Os cátions de compensação são íons permutáveis, o que atribui a estes materiais uma rica troca iônica. A composição da zeólita pode ser descrita da seguinte maneira:



onde M é o cátion intercambiável ou de compensação de valência m; n é o número de moléculas de águas e $x + y$ é o número de tetraedros por célula unitária.

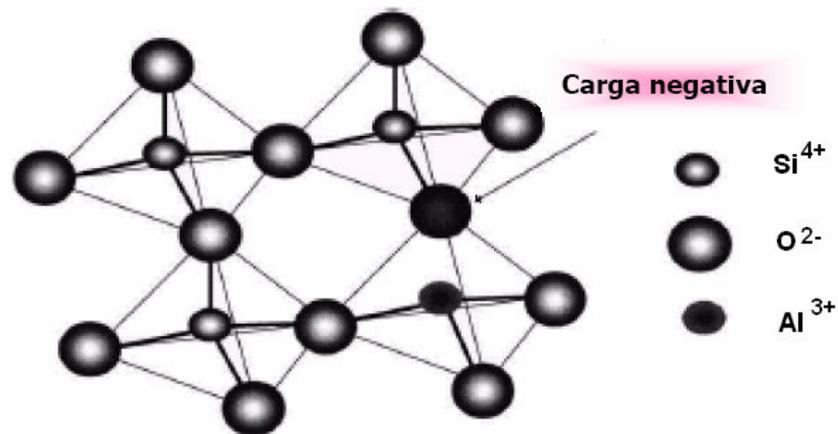


Figura 2. Unidades estruturais básicas das zeólitas.

Fonte: Coelho et al., 2004.

As redes tridimensionais formadas pelas unidades primárias de construção das zeólitas (tetraedros) leva a formação de unidades mais complexas, conhecidas como unidades secundárias de construção das zeólitas, que contém até 16T – átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a Figura 3. A estrutura da zeólita é formada pelo conjunto destes anéis, fazendo com que estes materiais apresentem diferentes tipos de configuração estrutural, como canais e cavidades intermoleculares de dimensões moleculares variadas, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de águas ou outros adsorbatos e sais. A figura 4 mostra a cavidade e a forma estrutural para duas diferentes zeólitas. Segundo Baerlocher et al. (2001) são listados aproximadamente 133 formas estruturais para as zeólitas. Este tipo de estrutura microporosa confere a zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa.

A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intercrystalinos, no entanto esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita. Desta forma, só podem ingressar ou sair do espaço intercrystalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Querol et al., 2002).

O melhor critério para distinguir zeólitas e matérias semelhantes (tectossilicatos porosos) de tectossilicatos densos é o número de átomos coordenados tetraedricamente por 1000 Å³. Para os tectossilicatos porosos, este número, conhecido como a densidade da estrutura, é menor do que 21 T átomos

por 1000 \AA^3 . Os ângulos ao redor dos átomos T no tetraedro TO_4 são próximos de um tetraedro real, enquanto que os ângulos T-O-T que conectam o tetraedro podem variar em uma larga escala $\sim 125^\circ$ a $\sim 180^\circ$.

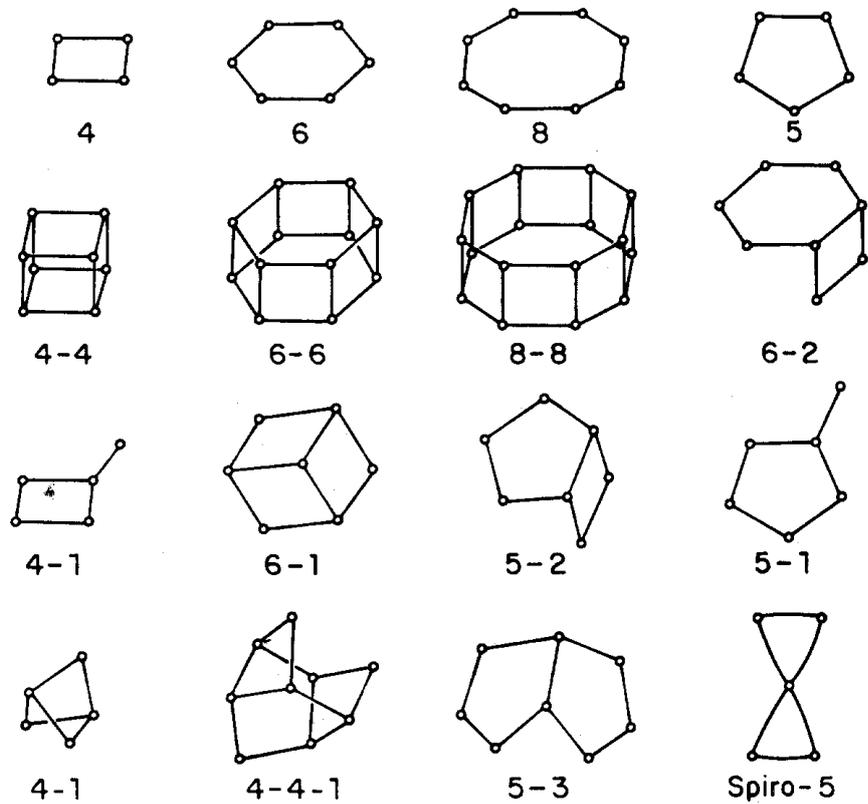


Figura 3. Unidades de Construção Secundárias.

Fonte: Luz, 1995

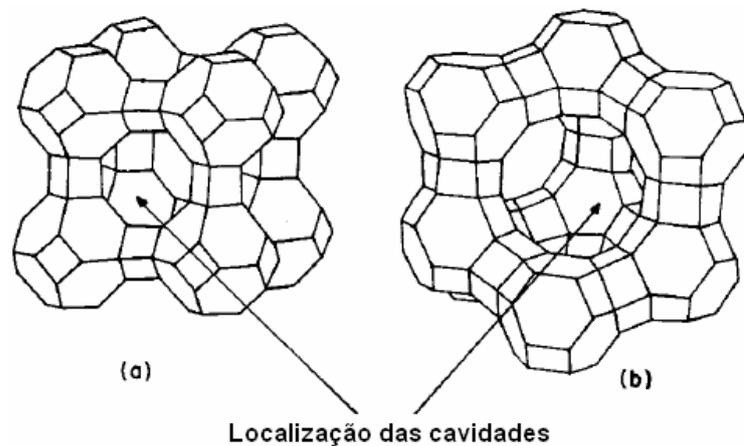


Figura 4. Estrutura das Zeólitas: (a) A; (b) X ou Y.

Fonte: Luz, 1995

Liebau e colaboradores (1986) propuseram uma classificação para os tectosilicatos porosos que distingue estruturas aluminosas (porolitas) e silicosas (porosil) assim como para estruturas que permitam (zeólitas/zeosils) e não permitam (Clathralitas/clathasils) troca de espécimes. O Quadro 1 mostra a classificação dos Tectosilicatos porosos.

Outros elementos, tais como B, Ge, Zn, P e elementos de transição, também podem ser incorporados dentro da estrutura da zeólita ocupando o lugar do Al e/ou Si, sendo conhecidos como penerias moleculares cristalinas. Os aluminofosfatos (AIPOs) tem unidades estritamente alternadas de AlO_2^- e PO_2^+ , possuindo estrutura neutra, organofílica e nanoacídica. A alteração de Al ou P conduz a uma carência de estruturas de anéis. A substituição do P por Si leva aos silicoaluminofosfatos (SAPOs) com habilidades de troca catiônica. Cátions metálicos também podem ser introduzidos dentro da estrutura, incluindo íons de metais de transição tais como Co, Fe, Mn e Zn.

Quadro 1. Classificação dos Tectosilicatos porosos

Porosils (baseado no SiO_2)		Porolitas (aluminossilicatos)	
<i>Clathrasils</i>	Zeosils	<i>Clathralites</i>	Zeólitas
Sílica sodalita	Silicalita	Sodalita	Faujasita
	Sílica ZSM – 22		Mordenita
Dodecasil	SSZ-24		ZSM-5
			Zeólita A

Fonte: Adaptado do Handbook of Zeolite Science and Technology, 2003

3.3. Zeólitas naturais e sintéticas

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. Estes minerais possuem um vasto campo de aplicação devido, principalmente, a sua composição química e estrutural cristalina. Sua importância econômica tem estimulado a sintetização de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecida, centenas de tipos diferentes já foram produzidas em laboratório. Nos itens seguintes serão descritos de forma

sucinta as zeólitas naturais com um maior aprofundamento nas zeólitas sintéticas, que é objetivo específico deste trabalho.

3.3.1. Zeólitas naturais

As zeólitas naturais são encontradas em uma grande variedade de ambientes geológicos variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos. A literatura é fértil de referências sobre zeólitas preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas máficas, especialmente lavas basálticas. É desse universo que provêm os mais belos exemplares de cristais zeolíticos, em geral expostos em museus ou disputados por colecionadores (Ferret, 2004; Luz e Lins, 2005).

Segundo Gottardi (1989) a ocorrência das zeólitas naturais pode ser classificada em quatro mecanismos básicos: hidrotermal, diagenética (por alteração de componentes de um sedimento), magmática (por erupção vulcânica) e geodos e vesículas em rochas (principalmente em basalto).

No Quadro 2 apresenta-se as zeólitas naturais reconhecidas pela International Mineralogical Association – (IMA) e suas respectivas fórmulas químicas simplificadas (Coombs et al., 1997). O IMA atualiza frequentemente essa listagem, com a incorporação de novas espécies descobertas.

Atualmente, os minerais de zeólitas são classificados segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* – IZA (2004), conforme também observado no Quadro 2.

Como as zeólitas de ocorrência natural normalmente possuem um teor elevado de impurezas, e/ou não possuem as propriedades necessárias ao seu uso principalmente em catálise e troca catiônica, zeólitas começaram a ser sintetizadas.

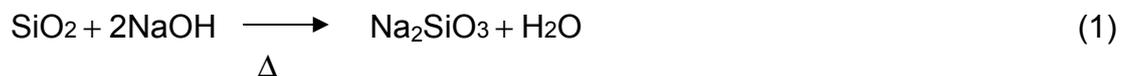
3.3.2. Zeólitas sintéticas

Os processos de obtenção das zeólitas sintéticas podem ser dividido em dois diferentes tipos: por via úmida (hidrotérmico) e por via seca (gel seco).

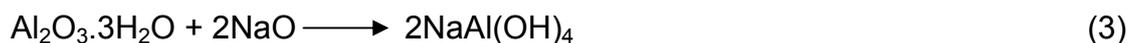
Existe basicamente um único processo comercial de fabricação de zeólitas, qual seja: o processo hidrotérmico, que é semelhante a um dos processos naturais de formação de zeólitas. O processo hidrogel e a conversão de materiais sólidos naturais e/ou resíduos são variantes do mesmo processo hidrotérmico. Enquanto o primeiro utiliza soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), o segundo usa como fontes de Si e Al aluminossilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão, etc.). A reação básica para processo hidrogel e para o processo de conversão do caulim são os seguintes (Luz, 1995):

a) Processo Hidrogel

As zeólitas são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxidos inorgânicos (geralmente Na e K). O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130 °C e pressão de 100 psi (Reação 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (Reação 2):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio: (reação 3)



A seguir tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os anions de silicato são arrançados em uma estrutura cristalina ordenada.

passagem de vapor de água e de vapores de amina (direcionador de estrutura) através de um gel de aluminossilicato. O processo de síntese de zeólitas de materiais sólidos, especialmente de cinzas volantes, que é feita na ausência de água, em meio de sais e bases fundidas (Park et al., 2000 a-b), pode ser visto como uma variante deste processo gel seco.

Neste trabalho foi estudado o processo hidrotérmico de síntese de zeólitas, utilizando cinzas de combustão do carvão como matéria-prima de partida para a obtenção das mesmas.

3.3.2.1. Tipos e propriedades das zeólitas sintéticas

As zeólitas sintéticas podem ser classificadas em três diferentes tipos: a) zeólitas com baixo teor de Si ou enriquecida em Al (1-1,5); b) zeólitas com teor intermediário de Si ($\text{Si/Al} = 2,0-5,0$) e c) zeólitas com alto teor de Si ($\text{Si/Al} = 10-100$ ou maior).

As propriedades destes materiais estão inteiramente relacionadas com a razão Si/Al do material.

A estabilidade térmica das zeólitas varia ao longo de uma larga escala de temperatura. A decomposição térmica para zeólitas com baixo teor de Si é próximo de 700 °C, enquanto para zeólitas completamente siliciosas, tal como a silicalita, é estável até 1300 °C. Zeólitas com baixo teor de Si são instáveis em ácido, tendem a ter estruturas com variados tamanhos de poros e são hidrofílicas, enquanto zeólitas com alto teor de Si são estáveis em ácidos minerais, instáveis em solução básica, possuem um único tamanho de poro e são hidrofóbicas. A transição de hidrofílica para hidrofóbica ocorre próximo da razão $\text{Si/Al} = 10$.

A concentração do cátion, localização e seletividade de troca varia significativamente com a razão Si/Al que tem um importante papel nas aplicações de adsorção, catálise e troca iônica. Embora a concentração dos locais ácidos diminuam com o aumento da razão Si/Al, os coeficientes de força ácida e atividade protônica aumentam com o decréscimo do teor de alumínio. As zeólitas também são caracterizadas pela propriedade única de a superfície interna ser muito acessível, conseguindo compor mais de 98% da área superficial total. As áreas superficiais são tipicamente da ordem de $300-700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Quadro 2. Espécies de zeólitas naturais reconhecidas pelo IMA até 1997, com seu código estrutural e respectiva fórmula simplificada

Espécies	Código do tipo estrutural	Fórmula simplificada	Espécies	Código do tipo estrutural	Fórmula simplificada
Amicita	GIS	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$	Laumontita	LAU	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$
Amonioleucita	ANA	$(NH_4)[AlSi_2O_6]$	Leucita	ANA	$K[AlSi_2O_6]$
Analcima	ANA	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Levynita – Ca	LEV	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot 17H_2O$
Barrerita	STI	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	Levynita - Na	LEV	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot 17H_2O$
Bellbergita	EAB	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Lovdarita	LOV	$K_4Na_{12}[Be_8Si_{28}O_{72}] \cdot 18H_2O$
Bikitaíta	BIK	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Maricopaíta	MAR	$(Pb_2Ca_2)[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}] \cdot n(H_2O,OH)$
Boggsita	BOG	$Ca_8Na_3[Al_{19}Si_{77}O_{192}] \cdot 70H_2O$	Mazzita	MAS	$(Mg_{2,5}K_2Ca_{1,5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Brewsterita – Sr	BRE	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O$	Merlinoíta	MER	$K_5Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Brewsterita – Ba	BRE	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O$	Mesolita	NAT	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}] \cdot 4H_2O$
Chabazita – Ca	CHA	$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$	Montesommaíta	MON	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Chabazita – Na	CHA	$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$	Mordenita	MOR	$(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$
Chabazita – K	CHA	$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$	Mutinaíta	MFI	$Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{85}O_{192}] \cdot 60H_2O$
Chiavennita	-CHI	$Ca,Mn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2] \cdot 2H_2O$	Natrolita	NAT	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$
Clinoptilolita – K	HEU	$(Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$	Offretita	OFF	$CaKMg[Al_5Si_{13}O_{36}] \cdot 16H_2O$
Clinoptilolita–Na	HEU	$(Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$	Pahasapaíta	RHO	$(Ca_{5,5}Li_{3,6}K_{1,2}Na_{0,2}x_{213,5})Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}] \cdot 38H_2O$
Clinoptilolita – Ca	HEU	$(Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$	Partheíta	-PAR	$Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Cowlesita	no	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$	Paulingita-K	PAU	$(KCa_{0,5}NaBa_{0,5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Dachiardita – Ca	DAC	$(Ca_{0,5},Na,K)_{4-5}[Al_{4-5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O$	Paulingita-Ca	PAU	$(KCa_{0,5}NaBa_{0,5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Dachiardita – Na	DAC	$(Ca_{0,5},Na,K)_{4-5}[Al_{4-5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O$	Perlialita	LTL	$K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}] \cdot 15H_2O$
Edingtonita	EDI	$Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$	Phillipsita – Na	PHI	$(K,Na,Ca_{0,5},Ba_{0,5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$
Epistilbita	EPI	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	Phillipsita – K	PHI	$(K,Na,Ca_{0,5},Ba_{0,5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$
Erionita – Na	ERI	$K_2(Na,Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Phillipsita – Ca	PHI	$(K,Na,Ca_{0,5},Ba_{0,5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$
Erionita – K	ERI	$K_2(Na,Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Pollucita	ANA	$(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, onde $(Cs+n)=1$
Erionita – Ca	ERI	$K_2(Na,Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Roggianita	traçoROG	$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2,5H_2O$

Quadro 2. Continuação

Espécies	Código do tipo estrutural	Fórmula simplificada	Espécies	Código do tipo estrutural	Fórmula simplificada
Escolecita	NAT	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Stellerita	STI	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Estilbita – Ca	STI	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	Terranovaíta	TER	$\text{NaCa}[\text{Al}_3\text{Si}_{17}\text{O}_{40}] \cdot >7\text{H}_2\text{O}$
Estilbita – Na			Thomsonita	THO	$\text{Ca}_2\text{Na}[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Faujasita – Na	FAU	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5}, \text{K})_x[\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Tschernichita	BEA	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot \sim 8\text{H}_2\text{O}$
Faujasita – Ca			Tschörtnerita	no	$\text{Ca}_4(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Cu}_3(\text{OH})_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Faujasita – Mg			Wairakita	ANA	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ferrierita – Mg	FER	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}_{0,5}, \text{Ca}_{0,5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Weinebeneíta	WEI	$\text{Ca}[\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ferrierita – K			Willhendersonita	CHA	$\text{K}_x\text{Ca}_{(1,5-0,5x)}[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; onde $0 < x < 1$
Ferrierita – Na			Yugawaralita	YUG	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Garronita	GIS	$\text{Na}, \text{Ca}_{2,5}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Minerais com estatus duvidoso de zeolita		
Gaultita	VSV	$\text{Na}_2[\text{Zn}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Paranatrolita		$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Gismondina	GIS	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	Tetranatrolita		$(\text{Na}, \text{Ca})_{16}[\text{Al}_{19}\text{Si}_{21}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gmelinita – Ca	GME	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	Tvedalita		$(\text{Ca}, \text{Mn})_4\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Gmelinita – K			Gobbinsita	GIS	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Gonnardita	NAT	$(\text{Na}, \text{Ca})_{6-8}[(\text{Al}, \text{Si})_{20}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			
Goosecrockita	GOO	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
Gottardita	NES	$\text{Na}_3, \text{Mg}_3, \text{Ca}_5[\text{Al}_{19}\text{Si}_{117}\text{O}_{272}] \cdot 93\text{H}_2\text{O}$			
Harmotoma	PHI	$(\text{Ba}_{0,5}, \text{Ca}_{0,5}, \text{K}, \text{Na})_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			
Heulandita – Ca	HEU	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot \sim 24\text{H}_2\text{O}$			
Heulandita – Sr					
Heulandita – K					
Hsianghualita	ANA	$\text{Li}_2\text{Ca}_3[\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{F}_2$			
Kalbornita	EDI	$\text{K}_6[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}]\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$			

Fonte: Adaptado de Luz e Lins (2005)

3.3.3. Aplicações das zeólitas

Todas as zeólitas com importância comercial devem seu valor a pelo menos uma de três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (Auerbach et al., 2003)

As propriedades catalíticas das zeólitas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al nas estruturas cristalinas com a conseqüente formação de sítios ácidos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas.

A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. A microestrutura é responsável pela seletividade de forma.

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está intrinsecamente relacionada com a sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por Al é gerado uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar seus cátions com os cátions de líquidos no qual elas estejam imersas. A preferência de 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. Esta é a principal função de uma zeólita em formulações de detergentes, ou seja, trocar seus cátions pelos Ca^{2+} presentes nas águas (Auerbach et al., 2003)

3.3.4. Caracterização das zeólitas

As propriedades das zeólitas são principalmente dependentes de sua estrutura, por esta razão é absolutamente necessário caracterizá-la, assim como as possíveis mudanças estruturais durante a síntese e uso das mesmas.

Diversas técnicas analíticas, físicas e químicas, são utilizadas para caracterizar zeólitas, dentre elas pode-se citar: difração de raios-X (XRD), microscopia de varredura eletrônica (MEV) acoplada a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia no

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), capacidade de troca catiônica (CTC), entre outras.

3.3.4.1. Difração de raios-X (XRD)

A difração de raios-X é o método mais utilizado para determinar a estrutura e pureza de zeólitas. Neste sentido, o livro *Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites* fornece informações sobre o grupo espacial e parâmetros da célula unitária (Treacy e Higgins, 2001), servindo como fonte de dados para comparação e identificação qualitativa destes materiais. A seguir serão apresentados em detalhe e em ordem de complexidade os seis métodos mais citados na literatura consultada, utilizados tanto para a quantificação de zeólitas quando de cinzas volantes.

a) Segundo a norma ASTM D5357-93 a medida quantitativa da cristalinidade relativa de uma zeólita pode ser feita pelo uso do método comparativo. Este método determina a cristalinidade percentual a partir da razão das intensidades de uma porção (picos) presentes no difratograma de uma amostra dividido pela intensidade dos picos correspondente do difratograma de um padrão da zeólita pura em questão que se quer analisar, considerado que o padrão é 100% cristalino. O termo “intensidade de difração de raios-X de um pico” refere-se à “intensidade integral” que pode ser a área da contagem abaixo do pico e acima da linha de base ou o produto da altura do pico versus a largura do pico a meia altura. O cálculo percentual da cristalinidade é expresso pela seguinte equação:

$$\text{Cristalinidade do material \%} = \frac{S_x}{S_r} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

S_x = soma da intensidade integral dos picos do difratograma da amostra, e

S_r = soma da intensidade integral dos picos do difratograma do padrão puro que se quer analisar.

Ambos os difratogramas obtidos, amostra e padrão puro, devem ser analisados nas mesmas condições instrumentais. Mudanças drásticas na intensidade dos picos individuais do difratograma do material zeolítico podem

resultar na mudança da distribuição da densidade eletrônica dentro da célula unitária da zeólita. A distribuição da densidade eletrônica é dependente do preenchimento dos poros da zeólita com moléculas, e da natureza destas moléculas. Neste método de XRD, deve ser usada a molécula de água para preencher completamente os poros. Algumas mudanças na intensidade dos picos podem também resultar da troca de cátions presentes na zeólita por outros cátions ou por mudanças na absorção de raios-X atribuída à fase amorfa, se presente, na amostra da zeólita.

b) Lee e colaboradores (2003) utilizaram o princípio de Alexander e Klug, desenvolvido em 1948, para determinar quantitativamente a composição mineralógica de cinzas de carvão. Este método está fundamentado na seguinte equação:

$$I_A = \frac{K_A \cdot W_A}{\rho_m \cdot \mu_m} \quad (7)$$

onde I_A é a intensidade de difração de um plano específico da fase cristalina “A” nas misturas pulverizadas, W_A é a fração mássica da fase cristalina “A” nas misturas pulverizadas, K_A é uma constante, ρ_m é a densidade da mistura e μ_m é o coeficiente de absorção mássico. Quando um padrão interno é usado, a Equação (7) é convertida, sendo expressa da seguinte forma:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_A}{K_S} \cdot \frac{W_A}{W_S} = K \cdot \frac{W_A}{W_S} \quad (8)$$

A equação acima, onde o coeficiente de absorção mássico (μ_m) é cancelado, representa a correlação entre a fração mássica e a razão das intensidades de difração. Em outras palavras, a razão entre as intensidades de difração da fase cristalina “A” e do padrão interno “S” é linearmente proporcional à razão entre as frações mássicas da fase cristalina “A” e padrão interno “S”. Seguindo este princípio, os autores utilizaram diferentes quantidades de quartzo (α -SiO₂), mullita (2SiO₂.3Al₂O₃), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e óxido de cálcio (CaO) misturados com quantidades fixas de fluorita (CaF₂, padrão interno) e sílica amorfa

(SiO₂, matriz) para preparar curvas de calibração baseada na Equação (8). A razão pela qual a sílica amorfa foi escolhida como matriz está relacionada com o fato de apresentar uma protuberância (halo) semelhante às cinzas volantes quando analisada por difração de raios-X, tornando possível recriar a elevação da linha de base devido a presença de vidro nas cinzas, e também por ser facilmente obtida. A fluorita foi escolhida como padrão interno devido a suas linhas difratométricas não se sobreporem com as linhas das fases cristalinas da cinza e por ser um material pouco higroscópico.

As amostras devem ser moídas e misturadas (granulometria < 10 µm) em sistema úmido (etanol). Os picos utilizados para as análises quantitativas estão apresentados na tabela 1. A área entre a linha de base e a linha do pico é tomada como a intensidade do pico. As curvas de calibração são obtidas a partir do método dos mínimos quadrados, plotando a fração mássica (massa %) do material quantificado no eixo vertical e a razão da intensidade entre o material e o padrão no eixo horizontal. Cada elemento é quantificado a partir de sua respectiva curva de calibração, a partir de um valor médio de três replicatas. Os autores também determinaram a quantidade de fase amorfa a partir da subtração das quantidades de fase cristalina e de perda por calcinação característica das cinzas.

Tabela 1. Picos de difração de raios-X utilizados para a quantificação dos materiais constituintes das cinzas de carvão.

Fase	Fórmula	2θ	Faixa do ângulo 2θ
Fluorita	CaF ₂	28,3	27,47 - 29,13
Quartzo	α-SiO ₂	20,8	20,00 - 21,66
Mullita	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	16,4	15,57 - 17,23
Hematita	Fe ₂ O ₃	24,1	23,27 - 24,93
Magnetita	Fe ₃ O ₄	30,1	29,27 - 30,93
Óxido de cálcio	CaO	32,4	31,60 - 33,26

Um espectro de difração de raios-X típico é exemplificado na Figura 5. Trata-se de um quartzo puro, e além do espectro de difração (contagens no eixo das ordenadas contra °2θ na abscissas) está também representado graficamente o seu padrão tabulado.

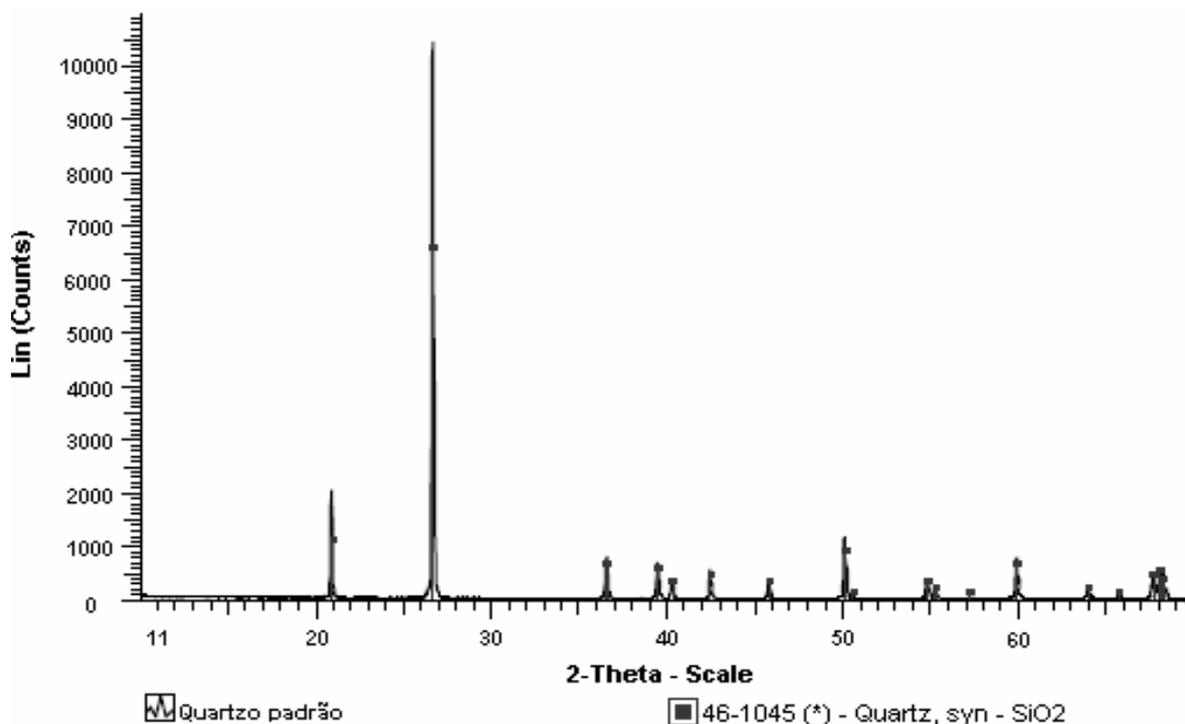


Figura 5. Espectro de difração de raios-X (linha cheia) de amostra de quartzo, e posição e contagem relativa do padrão tabulado do mineral (pontos)

Fonte: Adaptado de Neumann (2004)

c) Chung (1974) propõe um método quantitativo de análise multicomponente denominado “*Matrix-Flushing*” para a determinação da composição mineralógica de diferentes materiais. A equação de trabalho proposta é a seguinte:

$$X_i = \left(\frac{X_c}{k_i} \right) \cdot \left(\frac{I_i}{I_c} \right) \quad (9)$$

onde X_i e X_c são as frações em massa do componente i e do padrão c , I_i e I_c são as intensidades de difração de um plano (hkl) selecionado do componente i e do padrão c , respectivamente; e k_i é a razão de intensidade de referência. Note que a Equação (9) não apenas compreende o método de padrão interno proposto por Alexandre e Klug, anteriormente descrito, mas também descreve a inclinação da curva de calibração para todos os componentes da amostra, fazendo desnecessária a preparação destas curvas de calibração. As intensidades relativas dos picos em difratômetros de XRD variam levemente com o equipamento e as

condições de análise e podem ser obtidas a partir do *Powder Diffraction File* (PDF), porém somente com dois dígitos significativos. Caso uma análise quantitativa seja necessária as intensidades de referência dos compostos de interesse devem ser determinadas no equipamento e em condições similares as das amostras.

O agente de fusing escolhido deve ter alta pureza e não apresentar picos de maior intensidade que se sobreponham aos picos verificados nas amostras. Uma quantidade conhecida do agente é adicionada a amostra e a mistura deve ser moída a baixa granulometria e homogenizada. A mistura é analisada e a intensidade dos picos é quantificada e a concentração das espécies de interesse é obtida utilizando a Equação (9). Corundum (Al_2O_3), fluorita (CaF_2), rutilo (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) são exemplos comuns de compostos utilizados como padrão interno para análises quantitativas por XRD. A determinação do conteúdo do material amorfo pode ser feito através de um balanço de massa, utilizando a Equação (10):

$$\sum \frac{I_i}{k_i} = \frac{X_o}{X_c} \cdot I_c \quad (10)$$

onde X_o corresponde ao somatório das frações mássicas dos componentes originais da amostra ($X_o + X_c = 100\%$). Nesta equação se compara o valor teórico (lado direito da equação) do somatório das razões de intensidade com o valor obtido experimentalmente (lado esquerdo). Caso existam fases amorfas o valor experimental será menor que o teórico e a diferença pode ser atribuída ao conteúdo amorfo presente na amostra.

d) Gross et al. (2004) determinou a composição mineralógica através da construção de uma curva de calibração externa utilizando cinco misturas em diferentes quantidades de quartzo, mullita e sílica amorfa. O modelo é estabelecido sobre uma base de seis picos de difração, dois para o quartzo correspondendo aos índices de Miller (100) e (011) e quatro para a mullita correspondendo aos índices de Miller (120), (210), (111) e (121). Cada um dos cinco padrões é cuidadosamente misturado e moído por vários minutos e depois analisadas por XRD. Para cada pico de difração, a intensidade considerada é a média da intensidade de cinco leituras para cada um dos planos. A partir destes dados são construídas curvas de calibração para cada um dos picos. As amostras são analisadas e a intensidade

dos picos característicos de cada elemento é utilizada na determinação da sua concentração média. A interferência em algum destes picos podem ser facilmente identificada e a concentração corrigida.

Gross et al. (2004) também estimaram a parte amorfa da razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ utilizando os dados mineralógicos descritos anteriormente e a composição química obtida por fluorescência de raios-X (concentração total dos óxidos majoritários). A fase amorfa foi determinada por diferença, considerando que as únicas fases cristalinas presentes eram a mullita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) e quartzo (SiO_2).

e) White e Case (1990) utilizaram o “método de adição conhecida”, um método de padrão interno de análise quantitativa, para determinar quartzo e mullita em cinzas de carvão. Este método consistiu em misturar mullita e quartzo puro com cinza volante de carvão em diferentes proporções de modo que o somatório das misturas (sílica/cinza e mullita/cinza) seja igual 100%. A fração em peso da mullita e do quartzo nas cinzas foi determinada a partir da análise linear dos mínimos quadrados das mudanças na intensidade dos picos de XRD e a quantidade conhecida adicionada destas fases a cinza para induzir estas mudanças.

Os padrões puros de quartzo e mullita, cinza volante e das diferentes misturas quartzo/cinza e mullita/cinza foram analisados nas mesmas condições instrumentais. Foi avaliado o acréscimo da área para sete picos da mullita e cinco picos do quartzo. Porém somente os picos referentes ao ângulo 2θ de $42,63^\circ$ (mullita) e $59,90^\circ$ (quartzo) foram utilizados para a quantificação das respectivas fases nas cinzas. Um aplicativo computacional foi utilizado para determinar a área integrada da intensidade dos picos. Para ilustrar o método de análise, a Fig. 6 mostra um gráfico da intensidade integrada contra a quantidade percentual da fase adicionada à composição inicial. A massa percentual da fase na espécie original é determinada pela extrapolação da abscissa, como mostrado na Fig. 6.

f) O método de Rietveld (1969), ou método do espectro multifásico total, propõe um análise quantitativa utilizando todos os dados do difratograma, diminuído dessa forma o efeito de sobreposição bem como as demais limitações dos outros métodos. Este método utiliza informações cristalográficas dos minerais presentes na amostra para o cálculo de um espectro de XRD sintético que é subtraído do espectro observado da amostra em questão, sendo a diferença entre os dois minimizada através da adequação nos parâmetros da estrutura cristalina dos

minerais e nas funções que descrevem o formato dos picos. A base matemática do método é descrita na Equação 11:

$$Y_i = \sum_p \left[S_p \sum_k \left[L_k P_k H_k |F_k|^2 G(\Delta\Theta_{ik}) PO_k \right] \right] + y_{bi} \quad (11)$$

Onde a intensidade calculada para cada ponto do espectro (Y_i) é a soma da intensidade do background com todas as reflexões de Bragg (k) para as fases p . As variáveis nesta equação S_p , L_k , P_k , H_k , F_k , $G(\Delta\Theta_{ik})$, PO_k e Y_{bi} correspondem, respectivamente, ao fator de escala, fator de Lorentz, fator de polarização, fator de multiplicidade, fator estrutural, função de perfil da reflexão, função de orientação preferencial e background refinado. Os valores de fator de escala obtidos são utilizados na Equação 12, determinando assim a quantidade dos minerais.

$$X_p = \frac{S_p \rho_p V_p^2}{\sum_j S_j \rho_j V_j^2} \quad (12)$$

onde X_p é a fração do mineral em massa, ρ é a densidade, V o volume celular e j é o número de fases. Para maiores detalhes sobre a base matemática do método aconselha-se a consulta do livro editado por Young (1993). Segundo Ryan et al. (2000), como nas demais técnicas quantitativas de XRD, a adição de um padrão interno cristalino é necessária quando componentes amorfos estão presentes na amostra.

Para a aplicação deste método é necessário a utilização de aplicativos específicos baseados na rotina de parâmetros fundamentais de refinamento por Rietveld.

Assim como as demais técnicas analíticas, o uso da difração de raios-X como ferramenta para análise semiquantitativa ou quantitativa, requer certos cuidados. Todos os métodos quantitativos por XRD requerem a aquisição precisa e acurada das posições e intensidades dos picos para uma amostra.

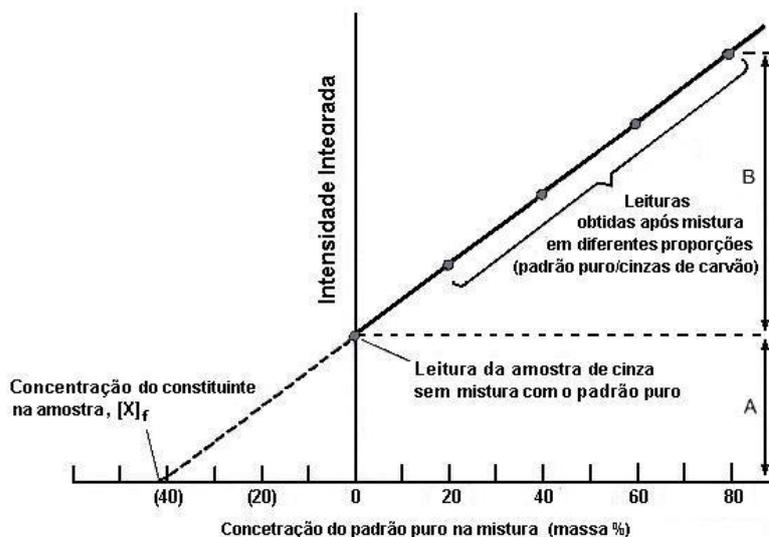


Figura 6. Ilustração da análise do “método de adição conhecida” exemplificado para o caso.

Fonte: Adaptação de Harris (2001).

No Quadro 3 estão sumarizados os diversos fatores que controlam as intensidades relativas e absolutas de XRD para amostras sob a forma de pó. Dentre estes fatores pode-se destacar a preparação da amostra como sendo uma dos parâmetros que mais influenciam os trabalhos quantitativos. O preparo da amostra é um fator de grande importância, principalmente no que se refere ao tamanho de partícula. Enquanto alguns tipos de análise (ex. forma da partícula e estrutura de argilas) necessitam da orientação preferencial dos planos, muitas requerem uma uniformidade no tamanho de partícula sob a forma de pó fino aleatoriamente orientado para produzir intensidades que reflitam precisamente a estrutura e a composição de uma fase ou mistura de fases analisadas. Uma análise quantitativa por XRD pode ser bem sucedida quando a amostra apresenta um número grande de cristalitos finos com tamanho uniforme (idealmente 1-2 μm) orientados aleatoriamente. Uma das técnicas mais utilizadas para obter partículas finas e homogêneas é a moagem da amostra em sistema úmido (Chung, 1974; Lee et al., 2003), utilizando etanol como solvente.

3.3.4.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Embora a difração de raios-X seja a técnica mais utilizada para identificação e quantificação da estrutura e tipo de zeólitas, outras técnicas também fornecem

informações estruturais úteis, especialmente a espectroscopia no infravermelho – IV (Ojha et al., 2004).

Quadro 3. Fatores que controlam as intensidades relativas e absolutas de XRD para amostras sob a forma de pó.

Fatores	Parâmetros
1. Relacionado à estrutura	Fator de espalhamento atômico Fator estrutura Polarização Multiplicidade Temperatura
2. Relacionado ao instrumento (a) Intensidades absolutas (b) Intensidades relativas	Fonte de intensidade Eficiência do difratômetro Variação na voltagem Deslocamento do ângulo do tubo Largura da fenda de entrada Divergência axial permitida Divergência de abertura da fenda Tempo de vida do detector
3. Relacionado à amostra	Microabsorção Tamanho do cristalito Grau de cristalinidade Estresse residual Grau de sobreposição de partícula Orientação da partícula
4. Relacionado à medida	Método da medida da área do pico Grau de sobreposição dos picos Método de subtração da linha de base <i>Stripping</i> ou não da radiação $K\alpha_2$ Grau de suavização empregado nos dados

Fonte: Adaptado de Connolly (2003)

As propriedades das zeólitas são principalmente dependentes de sua estrutura, por esta razão é absolutamente necessário caracterizá-la, assim como as possíveis mudanças estruturais durante a síntese e uso das mesmas. A espectroscopia no infravermelho é a forma mais comum de espectroscopia vibracional. Por mais de 30 anos esta técnica foi comumente usada para caracterizar zeólitas e sistemas zeólita-adsorbato (Auerbach et al., 2003). A radiação infravermelha é subdividida em três categorias, como ilustrado na Tabela 2.

O espectro vibracional de uma zeólita é formado por uma série de contribuições, isto é, das vibrações a partir da estrutura da zeólita, a partir do balanço de carga dos cátions e a partir de grupos relativamente isolados, por exemplo, a superfície dos grupos OH (Auerbach et al., 2003).

Tabela 2. Classificação da radiação infravermelha.

Região do Infravermelho	Comprimento de onda (μm)	Energia (meV) ^a	Número de onda (cm^{-1})	Deteccção das
Infravermelho	1000 – 1	1,2 – 1240	10 – 10000	—
Distante	1000 – 50	1,2 – 25	10 – 200	Vibrações da rede
Médio	50 – 2,5	25 – 496	200 – 4000	Vibrações moleculares
Próximo	2,5 – 1	496 – 1240	4000 – 10000	<i>Overtones</i>

^a 1meV = 8,0655 cm^{-1}

As vibrações das estruturas das zeólitas geram bandas típicas na região do infravermelho médio e infravermelho distante (Tabela 2). Em geral, o espectro IV de uma zeólita pode ser dividido em dois grupos vibracionais (interno e externo) que descrevem as vibrações internas das unidades tetraédricas TO_4 da estrutura e das ligações externas entre elas (ex. anéis duplos como nas zeólitas do tipo-A, -X, -Y e abertura do poro como na mordenita), respectivamente. As frequências vibracionais conhecidas como os modos de vibração da rede de zeólitas (modos de estiramento e de deformação angular das ligações T-O e das vibrações específicas adicionais de unidades estruturais discretas) foram estudadas pela primeira vez por Flanigen e colaboradores (1971).

Um exemplo típico de espectro infravermelho (IV) apresentados pelas zeólitas está sendo mostrado na Figura 7. As bandas mais predominantes ocorrem nas faixas de 1250 a 950 cm^{-1} , 790 a 650 cm^{-1} e 500 a 420 cm^{-1} , indicando o modo de estiramento assimétrico ($\leftarrow\text{OTO}\leftarrow$), modo de estiramento simétrico ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$) e o modo de deformação angular (T-O) do tetraedro TO_4 , respectivamente. Igualmente, as bandas em torno de 650-500 cm^{-1} e 420-300 cm^{-1} correspondem às vibrações das ligações externas, conhecidas como as vibrações dos anéis duplos de quatro, cinco ou seis tetraedros (D4R, D5R e D6R) e vibrações da abertura dos poros.

Os cátions na zeólita também podem ser identificados e analisados por FTIR nas regiões do infravermelho distante e médio. As bandas no infravermelho distante

(250-50 cm^{-1}) estão principalmente atribuídas às vibrações de estiramento dos cátions relativo à rede da zeólita (Auerbach et al., 2003). Já as bandas no infravermelho médio (400-700 cm^{-1}), conhecidas como bandas dos anéis, são atribuídas às alterações na densidade eletrônica dos cages da zeólita devido à presença dos cátions dentro da estrutura (Mozgawa e Bajda, 2006). A posição das bandas de infravermelho correspondentes aos cátions depende da sua carga, massa, bem como da interação com a zeólita. Este tipo de análise pode ser muito interessante para os testes de capacidade de troca catiônica das zeólitas (próximo item de discussão), pois a troca dos cátions da estrutura da zeólita por outros cátions externos (monovalente ou divalente) pode ser acompanhada pela modificação espectral do material.

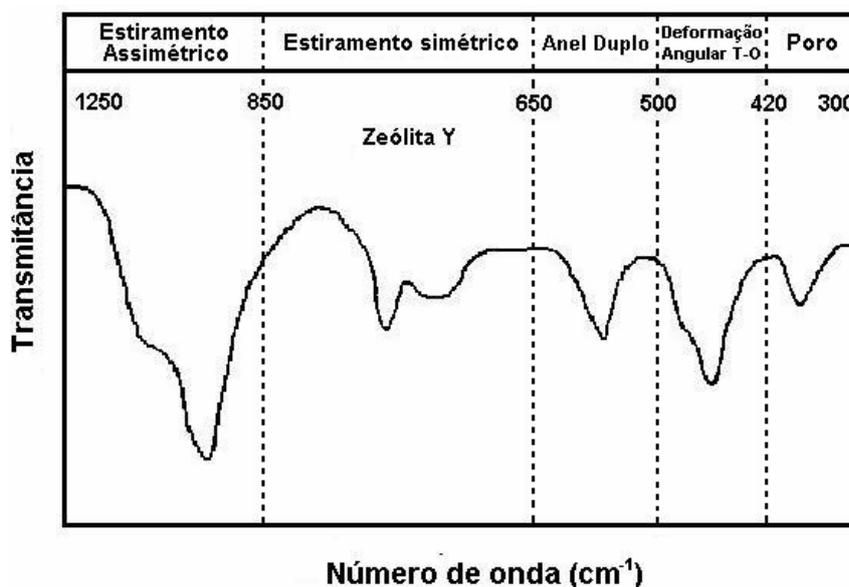


Figura 7. Exemplo do espectro de FTIR das vibrações de rede da zeólita Y.

Fonte: Adaptação de Auerbach et al., 2003.

Em geral cada zeólita tem um padrão de infravermelho característico, o que possibilita a identificação qualitativa das diferentes estruturas zeolíticas. Devido à semelhança estrutural das zeólitas (presença do tetraedro - TO_4), algumas características comuns são observadas nos espectros por IV, que inclui o estiramento assimétrico e simétrico, vibrações duplas do anel, modos de deformação angular T-O e possivelmente modos de abertura do poro. Na Tabela 3 são apresentadas as regiões de frequência, onde diferentes tipos de vibrações estão localizados nas zeólitas.

O infravermelho também pode ser utilizado para estimar medidas quantitativas da cristalinidade de zeólitas através do método comparativo, muito semelhante ao método ASTM para análise por difração de raios-X (primeiro método de quantificação “a” discutido no item 3.3.4.1). Em comparação com o XRD, o infravermelho é uma técnica de manuseio mais simples permitindo analisar um maior número de amostra para um mesmo intervalo de tempo. A seguir são mostrados dois trabalhos que utilizaram o método comparativo para calcular a cristalinidade de zeólitas por infravermelho. A Equação 13 ilustra a fórmula matemática adotada por ambos os grupos de pesquisa.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\left(\frac{A_x}{A_y} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{A_x}{A_y} \right)_{\text{padrão puro}}} \times 100 \quad (13)$$

Onde A_x e A_y são correspondes à área abaixo dos picos (a) ou a intensidade máxima de energia absorvida para dos picos (b)

a) Mintova e colaboradores (1994) calcularam o grau de cristalinidade da zeólita ZSM-5 através da razão entre as áreas abaixo dos picos em 550 e 460 cm^{-1} no espectro de absorção para o material em estudo dividido pela mesma razão para uma amostra de referência (ZSM-5 pura), considerada ser 100 % cristalina.

b) Rayalu e colaboradores (2005) determinaram a cristalinidade da zeólita-A por IV a partir da comparação da razão da máxima intensidade dos picos em 560 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , com a razão correspondente para um padrão puro (100%) da zeólita-A

Igualmente a difração de raios-X, o preparo da amostra para análises quantitativas por FTIR é um fator crítico para obtenção de dados que possam ser utilizados para os cálculos quantitativos. Para uma análise quantitativa acurada, o tamanho de partícula não deve exceder $2,5 \text{ }\mu\text{m}$. Este limite coincide com os menores comprimentos de ondas usados nas análises por infravermelho médio ($2,5 \text{ }\mu\text{m}$). As partículas que são comparáveis em tamanho com o comprimento de onda da radiação infravermelha, a qual está incidindo sobre elas, levam ao alargamento de picos, inclinação da linha de base, decréscimo na intensidade da banda de absorção e a um aumento no background (Xu et al., 2008). Xu e colaboradores

propõem um método de preparo de amostras para análises quantitativas por FTIR, que consiste na moagem em almofariz com etanol absoluto por 5 minutos, seguido de centrifugação da solução resultante a 750 rpm por 3 minutos para remover as partículas maiores, acima de 2,5 μm . A suspensão sobrenadante remanescente, contendo partículas com tamanho de 2,5 μm ou menores, é separada e centrifugada novamente a 4000 rpm por 5 minutos para coletar todo o material sólido em suspensão. Este material sólido é então seco a 105° graus por 24 horas e usados para preparar os discos de KBr para leitura no FTIR.

Tabela 3. Atribuições de infravermelho (IV) para zeólitas (comum para todas as zeólitas)

Modo Vibracional	Nº. de onda (cm^{-1}) ⁽¹⁾
Interno:	
Estiramento assimétrico	1250-950
Estiramento simétrico	720-650
Flexão T-O	420-500
Externo:	
Anéis duplos	650-500
Abertura do poro	300-420
Estiramento assimétrico	750-820
Estiramento simétrico	1050-1150 (agudo)

⁽¹⁾A localização de uma banda (ou pico) de absorção no IV pode ser especificada em unidades relacionadas com a frequência, por seu número de onda ($\bar{\nu}$), medidos em centímetros recíprocos (cm^{-1}), ou por seu comprimento de onda (λ), medido em micrômetros (μm). O número de onda é o número de ciclos das ondas ao longo de cada centímetro do feixe de luz

Fonte: Ojha et al., 2004

3.3.4.3. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades das zeólitas, visto que estes materiais possuem uma vasta gama de aplicações como adsorventes. A CTC é utilizada para verificar a mobilidade entre os cátions

originalmente presentes na estrutura zeolítica, quando em presença de outros eletrólitos, fornecendo informações da capacidade máxima de captura do íon (*uptake*) ou a seletividade de captura de uma mistura de íons por unidade de massa do material, geralmente expressa por miliequivalente de íons X por unidade de massa da zeólita em gramas (meq X.g^{-1}), onde X pode representar íons de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , entre outros íons.

A CTC pode ser explicada por que as zeólitas são carregadas negativamente devido ao desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T (T= Si e Al) da sua estrutura, sendo esta carga balanceada por íons de carga oposta, chamados de cátions de compensação. Estes cátions de compensação estão fracamente ligados a estrutura da zeólita, isto é, são fáceis de serem trocados. Quando zeólitas, contendo íons A, são imersas em uma fase líquida, contendo íons B, então o processo de difusão é estabelecido e os íons A difundem para fora da zeólita e os íons B difundem para dentro da estrutura do sólido, conforme é representado na reação 14.



onde (A) representa os cátions na fase zeolítica (Z) que são trocados pelos cátions (B) da fase líquida.

Esta difusão é um resultado da diferença considerável de concentração entre as fases. Ao longo do tempo, um equilíbrio é estabelecido (representado pelo sinal da igualdade na reação acima), mostrando a tendência dos íons em nivelar a diferenças das concentrações existentes que é balanceada pela ação do campo elétrico do sólido (Inglezakis, 2005). Quando este ponto de equilíbrio é alcançado, significa que todos os íons A, originalmente presente na zeólita (AZ), foram substituídos pelos íons B da fase aquosa. Sabendo-se a concentração inicial dos íons (B), que sempre se encontra em excesso durante o processo de CTC, e final, bem como a quantidade de material zeolítico utilizado durante o processo, é possível determinar o valor da capacidade de troca catiônica da zeólita AZ.

Inglezaski (2005), a fim de criar uma metodologia unificada para a capacidade de troca catiônica de zeólitas, classificou a CTC em sete tipos: capacidade de troca teórica (CTT), capacidade de troca ideal (CTI), capacidade de

troca real (CTR), capacidade de nível máximo de troca (CNMT), capacidade operacional (CO), capacidade efetiva (CE) e capacidade breakthrough (CB). Dentre estes diferentes tipos de capacidades, a CNMT é a mais utilizada na ciência das zeólitas e é bem definida (Inglezaski 2005).

A capacidade de nível máximo de troca (CNMT) é uma propriedade característica do sistema específico de troca dos íons. Um sistema de troca de íons é definido aqui como um sistema consistindo de um material e uma solução líquida que contem o íon a ser trocado, sob uma temperatura e normalidade especificada. A CNMT das zeólitas pode ser determinada por diversos métodos, não existindo uma metodologia padrão para sua obtenção. Dentre estes, cita-se a determinação da CTC pelo método da simples e dupla trocas.

a) O método da simples troca consiste em colocar a amostra zeolítica em contato com a solução do íon que se deseja trocar, geralmente o íon NH_4^+ , em constante agitação por um determinado período de tempo (até alcançar a saturação), a temperatura ambiente. A concentração inicial dos íons da solução, antes do contato com a zeólita e a final após o contato são determinados no sobrenadante. A quantidade de íons incorporada à zeólita (CTC) é calculada pela seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (15)$$

onde: C_0 = concentração inicial (mg/l); C_f = concentração final (mg.L^{-1}); V = volume (L) m = massa de zeólita (g) (Englert e Rúbio, 2004).

b) O método da dupla troca é principalmente utilizado para os casos no qual os cátions da zeólita não podem ser facilmente retirados, devido à baixa mobilidade e as fortes forças de ligação dentro da estrutura do material. Por esta razão o seguinte procedimento é proposto:

1) na primeira etapa a zeólita é pré-tratada e convertida para a forma homoiônica (método da simples troca), principalmente na forma de Na, pois se sabe que este íon geralmente forma ligações fracas com as zeólitas. Porém, nada

impede o uso de outros íons no processo de pré-tratamento, visto que cada tipo de zeólita possui uma seletividade diferente para íons, conforme pode ser observado na tabela 5.

2) na segunda etapa um segundo cátion é envolvido no processo com o objetivo de trocar novamente os cátions da zeólita na forma homoiônica (dupla troca) e determinar a quantidade destes cátions que são realmente trocáveis. O mesmo cálculo utilizado no método anterior é aplicado para este método.

Diferentes técnicas analíticas podem ser utilizadas para determinar a concentração inicial (C_0) e final (C_f) dos íons em solução (equação 15), dos quais pode-se destacar o método colorimétrico (geralmente utilizado para determinação dos íons amônio), absorção atômica (AA) e espectroscopia com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP) (Oliveira e Rubio, 2007; Englert e Rubio, 2005; Frini-Srasra e Srasra, 2002; Moreno et al., 2001; Juan et al., 2007; Mondale et al., 1995; Pena Penilla et al., 2006; Endres et al., 2001; Juan et al., 2009).

Em comparação com a difração de raios-X e o FTIR, o CTC requer menos preparo e cuidado com as amostra e também permite a análise de um grande número de amostras em um mesmo intervalo de tempo. Porém, algumas precauções devem ser tomadas para que os resultados de CTC sejam confiáveis. Para o caso de zeólitas sintetizadas a partir de recursos minerais ou resíduos industriais, como argilas e cinzas de carvão, os valores de CTC destes materiais devem ser determinados e descontados, visto que a conversão em zeólitas não é completa. Outro fator importante é garantir que as condições experimentais nas quais os testes de CTC estão sendo realizados, permita alcançar a máxima capacidade de troca para o material zeolítico puro (S_r) – capacidade teórica de troca catiônica do material – que está sendo usado como referência para o cálculo da Equação 16.

A capacidade teórica de troca catiônica de uma zeólita pode ser facilmente obtida a partir de sua fórmula química. Vejamos o exemplo para a zeólita NaP1, cuja fórmula química é $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Note que seis equivalentes de cátions monovalentes podem ser trocados pelas seis unidades Na^+ da estrutura. O peso de uma unidade da fórmula pode ser calculado pela soma do peso atômico dos elementos constituintes da fórmula química. Para a fórmula acima, esta quantidade é 1308 gramas. Assim, a zeólita NaP1 em particular apresenta uma CTC de 6 equivalentes por 1308 gramas, ou, recalculando, 0,00460 equivalentes por grama,

ou 4,60 miliequivalentes (meq) por grama. Na Tabela 4 são apresentados valores de CTC teórica para algumas estruturas zeolíticas, calculadas a partir de suas fórmulas químicas.

Tabela 4. Valores de capacidade de troca catiônica (CTC) teórica de algumas estruturas zeolíticas, calculadas a partir de suas fórmulas químicas.

	Fórmula Química	CTC teórica (meq.g ⁻¹)
NaP1	(Na ₆)(Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂).12H ₂ O	4,60
Clinoptilolita	(NaK ₃)(Al ₆ Si ₄₀ O ₉₆).24H ₂ O	2,16
Mordenita	(Na ₈)(Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆).24H ₂ O	2,29
Erionita	(Na ₃ Ca ₃ K ₂)(Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂).27H ₂ O	3,14
Chabazita	(Na ₆ K ₆)(Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂).40H ₂ O	3,70
Phillipsita	(Na ₆ K ₆)(Al ₁₀ Si ₂₂ O ₆₄).20H ₂ O	3,87
Faujazitita	(Na ₅₈)(Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄).240H ₂ O	3,39

Fonte: Tabela adaptada do site <http://www.gsaresources.com/cationexchange.html> e calculados.

O CTC, além de ser uma técnica utilizada para determinar a mobilidade dos cátions dentro da estrutura do sólido, pode ser utilizado para estimar dados semiquantitativos da cristalinidade da zeólita no material zeolítico sintético. Segundo Querol e colaboradores (2002) isto é feito a partir da comparação direta dos valores de CTC de um padrão zeolítico puro (~ 100 %) com os valores de CTC do material zeolítico sintético, conforme a equação mostrada a seguir:

$$\text{Teor da zeólita \%} = \frac{S_x}{S_r} \times 100 \quad (16)$$

Onde S_x e S_r correspondem aos valores de CTC do material zeolítico sintético e da zeólita pura que se quer analisar, respectivamente.

Na tabela 5 são mostrados os valores de capacidade de troca catiônica encontrados na literatura para o amônio e outros metais pesados (meq.g⁻¹) para produtos zeolíticos obtidos a partir da síntese hidrotérmica de cinzas de carvão, bem como a seletividade destes materiais para cada um destes íons.

Como pode ser observado os valores são inferiores aos teóricos indicando fases zeolíticas não puras e/ou conversões incompletas. Por exemplo, para o

material zeolítico NaP1 observou-se uma CTC para o amônio de 1,32 correspondendo a 29% do valor máximo teórico (4,60).

Tabela 5. Valores de capacidade de troca catiônica de amônio e metais pesados (meq.g^{-1}) para produtos zeolíticos obtidos a partir da síntese hidrotérmica de cinzas de carvão, bem como a seletividade destes materiais para cada um destes íons.

	NH_4^+	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Ba^{2+}	Seletividade
NaP1	1,32	1,38	1,82	0,81	2,61	$\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ = \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
Phillipsita	1,72	0,63	1,45	0,51	1,40	$\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} = \text{Ba}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$
Analcima	0,61	0,26	0,56	0,28	0,44	$\text{NH}_4^+ = \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$
Kalsilita	0,14	0,06	0,41	0,18	0,04	$\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{NH}_4^+ > \text{Cd}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$
Sodalita	0,50	0,77	ND	0,61	0,56	$\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Ba}^{2+} = \text{NH}_4^+$
Linde F	1,74	1,09	1,84	0,70	1,75	$\text{NH}_4^+ = \text{Ba}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
Cancrianita	0,39	0,49	ND	0,51	0,19	$\text{Zn}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+}$
Tobermorita	0,55	0,80	ND	0,50	0,63	$\text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{NH}_4^+ = \text{Zn}^{2+}$
K-Chabazita	1,09	1,12	1,53	0,66	1,67	$\text{Ba}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ = \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
Nephelina	0,30	0,37	0,29	0,20	0,24	$\text{Cd}^{2+} = \text{NH}_4^+ = \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$
Herschelita	2,07	1,52	1,91	0,87	1,73	$\text{NH}_4^+ = \text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

ND = Não determinado

Fonte: Tabela adaptada da tese de Umaña (2002).

3.3.4.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X é uma técnica quantitativa que possibilita determinar os elementos maiores constituintes das cinzas de carvão e das zeólitas, expressos sob a forma de óxidos. O silício e o alumínio são os constituintes principais da composição das zeólitas e a relação Si/Al é um fator importante a ser informado sobre o material, pois através desta relação pode-se conhecer a aplicabilidade da mesma.

Esta técnica também é muito utilizada para avaliar o processo de preparação da forma homoiônica da zeólita para os testes de capacidade de troca catiônica (Inglezakis, 2005).

Segundo Baccouche e colaboradores (1998) o FRX também pode ser utilizado para determinar a quantidade de zeólita formada após o processo de conversão de argilas ou cinzas de carvão em zeólitas através da síntese

hidrotérmica. Para isto é necessário saber a fórmula química da zeólita que se quer analisar, para assim determinar a relação entre os óxidos de seus elementos constituintes. A seguir será exemplificado este método para a zeólita NaP1, que é a zeólita de interesse deste trabalho devido a sua elevada capacidade de troca catiônica, conforme mostrado no item anterior.

Baerlocher e Meier (1972) mostram que o padrão cristalográfico da zeólita NaP1 está de acordo com a fórmula:

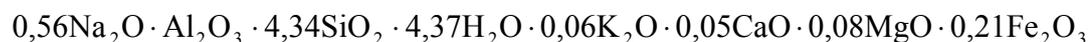


Que pode ser escrita como:



Cada mol de Na_2O corresponde a 1 mol de Al_2O_3 . Esta relação molar junto com a análise de FRX do material zeolitizado permite calcular os teores de conversão da zeólita em questão. Como as cinzas de carvão geralmente não apresentam Na_2O pode-se considerar que toda a presença deste óxido no sólido analisado por FRX é correspondente a fase zeolítica.

Para ficar mais claro o cálculo matemático aplicado neste método, vamos propor um caso cuja forma molecular determinada a partir da FRX para o sólido reagido seja:



Seu peso molecular aparente é $M1 = 521 \text{ g}$.

Assumindo que a fase zeolítica presente é a zeólita NaP1 que não contém nenhum outro óxido além do Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O , e usando a fórmula (18) como referência, verifica-se que 0,56 mol de Na_2O requer a seguinte fase zeolítica:



Cujo peso é $M2 = 246,16 \text{ g}$

Os óxidos em excesso, que estão contidos nos materiais não zeolitizados, são:



A partir das relações molares e dos dados de FRX o percentual da fase zeolítica pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad (19)$$

onde M_1 é o peso molecular aparente determinado a partir da análise de FRX da amostra sólida contendo a fase zeolítica mais as impurezas e M_2 é o peso molecular corresponde, neste caso, a zeólita NaP1 contida na amostra sólida.

Substituindo os valores de M_1 e M_2 , determinados para o exemplo acima, na Equação 19, encontra-se o percentual de zeólita na amostra. $(246,16/521) \times 100 = 47\%$.

3.3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV pode ser escolhido para determinar o tamanho e a morfologia dos cristais das zeólitas. Algumas zeólitas possuem uma morfologia característica da sua estrutura, podendo ser identificada simplesmente por sua imagem. A figura 8 mostra alguns exemplos da aplicação do MEV na identificação de zeólitas. Enquanto a NaP1 geralmente apresenta um aglomerado de cristais alongados (Fig. 8 a), a analcima (Fig. 8 b) apresenta uma estrutura facetada com planos cristalinos bem característicos. Já a kalsilita (Fig. 8 c) apresenta um conjunto de cristais com formatos hexagonais e Linde F (Fig. 8d) em formato de bastões que pode estar aglomerado ou não.

Quando acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) o MEV torna-se uma ferramenta mais poderosa de caracterização, permitindo não só obter informações detalhadas da morfologia e textura da superfície das partículas individuais, mas também a composição elementar destas partículas.

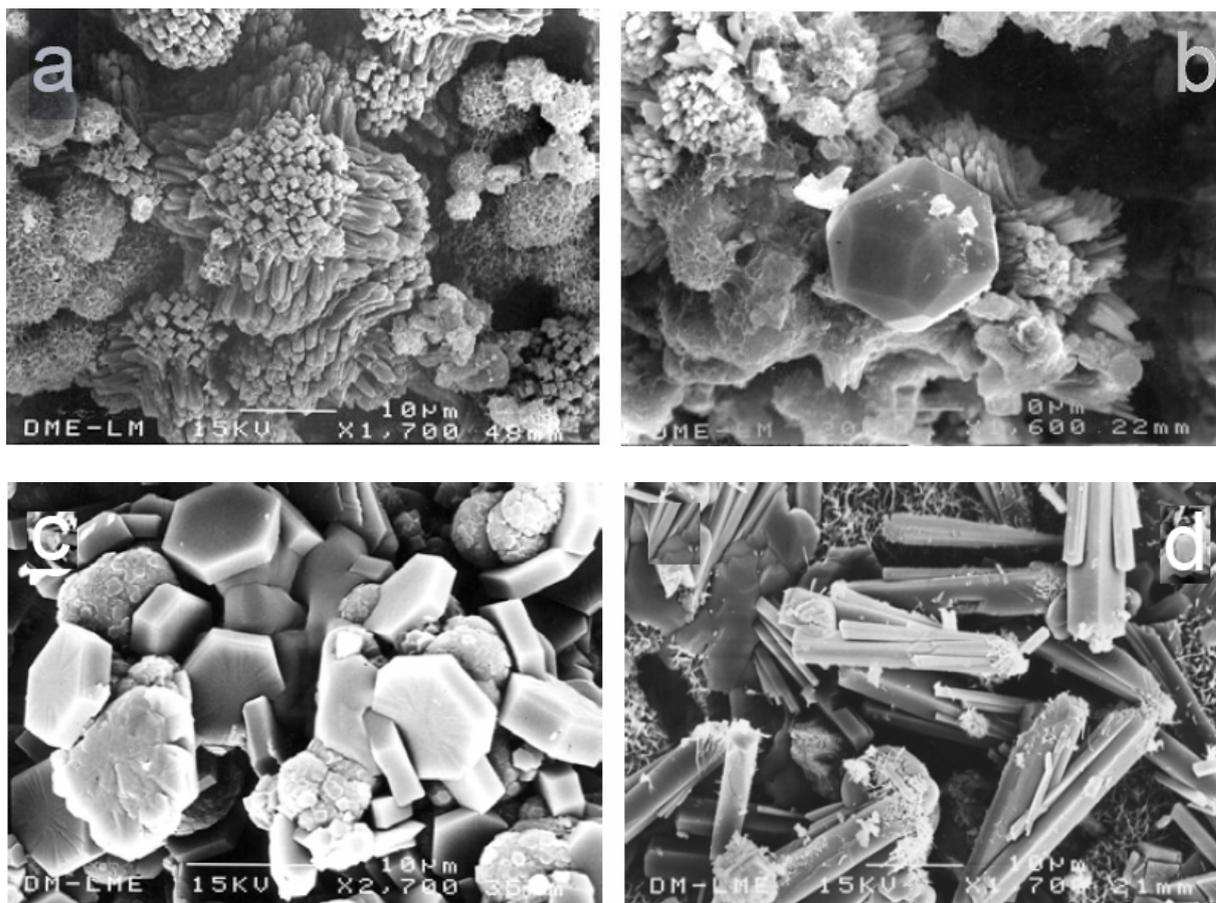


Figura 8. Imagens de MEV de quatro tipos diferentes de zeólita sintetizadas: a) NaP1, b) Analcima, c) kalsilita e d) Linde F.

Fonte: Umaña, 2002.

3.4. Síntese hidrotérmica de zeólitas

O termo hidrotérmico é de origem puramente geológica, o qual descreve como através da ação da água e elevadas temperaturas e pressões a crosta terrestre sofreu mudanças que levaram a formação de várias rochas e minerais. Para entender estas transformações minerais foi desenvolvida a tecnologia hidrotermal. Em 1892 esta tecnologia foi utilizada pela primeira vez industrialmente para beneficiamento de minério de ouro. Somente em 1948, foi sintetizada por R. Barrer a primeira zeólita por processo hidrotérmico, de forma reprodutível e sem análogo natural, quando foi aberto um novo campo das ciências, qual seja o das peneiras moleculares (Ferret, 2004).

Zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos em condições operacionais bastante rígidas (Barrer, 1982),

como dito anteriormente em processo análogo àquele que ocorre na natureza (Gottardi, 1989). Por exemplo, em muitos casos, a variação de poucos graus na temperatura leva a formação de estrutura zeolítica bastante diferente da desejada.

As cinzas volantes de combustão do carvão são fonte de alumínio e silício, sendo estes os principais elementos da composição das zeólitas. Conseqüentemente, o elevado conteúdo de fases reativas das cinzas volantes e a fina granulometria das mesmas, fazem com que este resíduo de combustão seja uma matéria-prima excelente para síntese de zeólitas (Querol et al., 1997) por meio da ativação hidrotermal alcalina (adição de soluções de hidróxidos). Os rendimentos de conversão das cinzas volantes em zeólitas, relatados na literatura, podem variar de 50-75 % (Singer e Berkgaut, 1995).

A conversão de cinzas volantes em materiais zeolítico é estudada a mais de 20 anos (Höller & Wirsching, 1985), principalmente por investigadores asiáticos e europeus (Kato, 1985; Shigemoto, 1993 e 1995; Steenbruggen e Hollman, 1998; Hollman et al., 1999).

Dependendo das condições experimentais e da composição da cinza utilizada são obtidos diferentes tipos de zeólitas.

Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão, entre eles cabe destacar: tipo e composição das cinzas, tipo e concentração do meio reacional; pressão, temperatura e tempo de reação; relação solução/cinzas; uso de promotores (sementes, direcionadores...).

- *Tipo e composição das cinzas.* A quantidade de metais alcalinos (Hüller e Hantschel, 1989), ferro (Mondragon et al, 1990), relação Si/Al (Shigemoto et al, 1995) e a forma estrutural a qual se encontram minerais de Al e Si (cristalino ou amorfo) são fatores preponderantes na determinação do tipo de zeólita formada. O óxido de cálcio (CaO) é um exemplo de alcalino que, em concentração superior a 4,5 %, passa a agir como inibidor para a formação de zeólita A (Catalfalamo et al, 1994). A influência do ferro e dos alcalinos está relacionada com o fato destes materiais se encontrarem na superfície do material precursor (cinzas volantes), impedindo a cristalização das zeólitas sobre a superfície das mesmas e, também, diminuindo a reatividade do meio, isto é, interferindo na dissolução do silício e alumínio. Em princípio, a relação Si/Al da matéria prima (cinzas volantes) é um fator importante para a formação de zeólitas por tratamento hidrotérmico, porque ela é a

fonte de Si e Al para a solução na qual zeólitas irão cristalizar. Além disso, a forma estrutural dos minerais que são fontes de silício e do alumínio é de extrema importância. A sílica amorfa é componente mais solúvel das cinzas volantes, a sua taxa de dissolução é alta. A concentração de Si na fase líquida determinará as taxas de dissolução da mullita e, por conseguinte a concentração de Al na fase líquida (Ferret, 2004). Consequentemente, é importante salientar a necessidade das cinzas volantes apresentarem alto teor de fase vítrea. Zeólitas com baixo teor de silício apresentam um melhor comportamento em relação à capacidade de troca catiônica, uma alta seletividade por moléculas apolares e um grande volume de poros. (Höller e Wirsching, 1985).

- Tipo e concentração do meio reacional. As zeólitas são estáveis em valores de pH elevado e são assim sintetizadas pela adição de soluções de hidróxido. São utilizados soluções de hidróxido de Na, K, Ca, Li, Ba e Sr. Em alguns casos são utilizadas outras soluções, como de cloretos, carbonatos, silicatos e aluminatos para alterar o tipo de zeólita formada. A seleção da solução reagente influi diretamente no tipo de zeólita sintetizada, devido à presença dos íons constituintes da mesma que definem o tipo de zeólita obtida (Umaña, 2002). A concentração do agente de ativação leva a obtenção de diferentes tipos de zeólitas com propriedades estruturais bastantes diversas (Fukui et al, 2006). Geralmente, as soluções de ativação mais utilizadas são NaOH e KOH numa faixa de concentração de 0,5 a 5,0 M (Querol et al, 2002). Os mecanismos relacionados com este processo ainda não estão muito bem compreendidos.

- Pressão e temperatura de reação. Os experimentos mais freqüentes são realizados geralmente com temperaturas entre 20 e 250 °C. O limite de temperatura num processo hidrotérmico aberto, pressão de 0,1 MPa, é a temperatura de ebulição da água, isto é 100 °C. Daí vem que, em um tratamento hidrotérmico para aumentar à temperatura de reação, é necessária a pressurização do sistema. Assim, processos a temperatura de até 100 °C são atmosféricos (sistemas abertos), para se obter temperaturas acima de 100 °C o sistema é fechado com pressão suficiente (pressão autógena) para aumentar a temperatura de ebulição da solução aquosa até a temperatura desejada para o teste de zeolitização. Assim, para se ter uma temperatura no tratamento hidrotérmico de 200 °C, por exemplo, a pressão do

sistema deverá ser de 1,53 MPa. Assim, os estudos de zeolitização de cinzas, podem ser separados em dois grupos (Ferret, 2004).

a) sistemas abertos (atmosféricos) – em temperatura ambiente, 40-100 °C (Mondragon et al., 1990; La Rosa et al., 1992; Catalfamo et al., 1993; Shih & Chang, 1995; Berggaut & Singer, 1995; Hollman et al, 1999; Fernandes et al, 1999; Ferret et al, 1999)

b) sistemas fechados (pressurizados) – em temperaturas de 100-250 °C (Bellardi et al, 1998; Querol et al, 1999)

Para temperaturas inferiores a 150 °C é possível se sintetizar a maior parte das zeólitas, com exceção da cancrinita que se obtém a temperaturas acima de 200 °C (Lin e Hsi, 1995, Ghobark e Schaf, 1999).

- Tempo de reação. O tempo de reação é um importante parâmetro para o tipo de zeólita formada. Este fator também influencia no crescimento dos cristais zeolíticos, onde para maiores tempos de reação maior é o tamanho dos cristais formados. Os tempos de reação investigados para a zeolitização de cinzas volantes vão desde horas, dias até semanas. Experimentos recentes com uso de microondas têm reduzido efetivamente os tempos de reação de 24-48 h para somente 30-120 minutos (Querol et al., 1997; Inada et al., 2005).

- Relação líquido/sólido (L/S). A relação L/S influi no rendimento da reação e no tipo de zeólita formada. A relação L/S dos experimentos relatados estão entre 2 e 50 (Querol et al, 1995). Este fator é de grande importância no ponto de vista econômico, pois há elevado consumo de água, a secagem das cinzas volantes e o tratamento das soluções para sua reutilização ocasionam em gastos adicionais.

- Promotores. Na síntese de zeólitas puras é muito comum o uso de sementes, já que muitas vezes, nas mesmas condições operacionais é possível sintetizar duas zeólitas diferentes, por exemplo, as zeólitas philipsita e faujasita (zeólita Y), podem ser sintetizadas puras em gel de mesma composição e mesmo outros parâmetros operacionais. Para favorecer a cristalização de uma delas em

dentrimento da outra, é usual colocarem-se sementes (poucas gramas são suficientes) da que se deseja (Dutta & Bronic, 1994). Já na síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão, este expediente raramente tem sido utilizado. Em rara ocasião, quando sementes de faujasita Y foram usadas, não foi observado um aumento na produção da mesma, porém, houve um aumento da taxa de formação, e conseqüentemente uma diminuição de tempo de reação necessário para uma dada conversão (Shih & Chang, 1995). Um trabalho mais recente (Gross et al., 2006) utilizou sementes de zeólita NaX para sintetizar faujasita pura a partir de cinzas de combustão do carvão por ativação hidrotérmica em condições brandas (temperatura < 50 °C e pressão atmosférica). Apesar do baixo rendimento de transformação 20-25 %, a fausajita foi obtida de forma pura.

Direcionadores são substâncias, geralmente orgânicas (álcoois, aminas, cetonas, etc.) ou sais minerais, que favorecem determinados tipos de estruturas zeolíticas, ou seja, quando se busca uma determinada estrutura, deve-se usar um direcionador apropriado. O uso de direcionadores é bastante usual em síntese de zeólitas puras de alto teor de Si (Gianneto, 1990), porém para zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão isto não tem sido testado.

3.4.1. Zeólitas obtidas por tratamento hidrotérmico de cinzas volantes de combustão de carvão.

Como visto anteriormente, dependendo das características da matéria prima e das condições de processo, uma série de zeólitas pode ser formada no processo de zeolitização de cinzas volantes de combustão de carvão por tratamento hidrotérmico em meio alcalino. O quadro 4 mostra alguns artigos técnicos publicados na literatura internacional relatando a síntese de diferentes zeólitas pelo método de ativação hidrotérmica das cinzas.

3.5. Aplicações de zeólitas: tratamento de drenagem ácida de mina

A gama de aplicações de zeólitas é muito grande, desde o uso mais nobre em processos catalíticos, quando zeólitas puras são utilizadas como catalisador, e

até mesmo em processos de remoção de metais de efluentes líquidos e separação de gases.

Quadro 4. Diferentes tipos de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes citados na literatura (a partir de 1993).

Tipo da zeólita	Referência
Faujasita	Querol et al., 2001; Shih e Chang, 1996
Zeólita X	Querol et al., 2001; Tanaka et al., 2006; Amrhein et al., 1996.
Zeólita Y	Srinivasan e Grutzeck, 1999; Rayalu et al., 1998.
Zeólita A	Querol et al., 2001; Tanaka et al., 2006; Querol et al., 2001; Srinivasan e Grutzeck, 1999; Rayalu et al., 1998; Catalfamo et al., 1993.
Zeólita P	Shih e Chang, 1996; Tanaka et al., 2006; Catalfamo et al., 1993; Berggaut e Singar, 1996.
Zeólita P1	Querol et al., 2001; Amrhein et al., 1996; Steemburggen e Hollman, 1998; Vucinic et al.; 2003; Pengthmkeerati et al., 2008; Wu et al., 2008.
Gobbinisita	Mouhtariss et al., 2003
Analcima	Querol et al., 2001; Querol et al., 1997; Lin e His, 1995.
Herschelita	Querol et al., 2001
Sodalita	Querol et al., 2001; Mondragon et al., 1990; Singer e Berggaut, 1995; Murayama et al., 2002; Querol et al., 1997; Zeng et al., 2002; Vucinic et al.; 2003;
Hidroxi-sodalita	Shih e Chang, 1996; Tanaka et al., 2006; Murayama et al., 2003; Berggaut e Singar, 1996; Steemburggen e Hollman, 1996; Scott et al., 2001; Mouhtariss et al., 2003; Murayama et al., 2002; Moreno et al., 2001; Inada et al., 2005; Pengthmkeerati et al., 2008; Wu et al., 2008
Sodalita octahidratada	Scott et al., 2001.
Cancrinita	Lin e His, 1995.
Philipsita	Scott et al., 2001.

As possíveis aplicações para as zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes podem ser as mesmas que as das zeólitas naturais, bem como das produzidas a partir de materiais naturais (por exemplo, caulim) ou de resíduos industriais silico-aluminosos. Tanto as zeólitas naturais quanto àquelas sintetizadas a partir de materiais de menor pureza, possuem componentes estéreis agregados, o que limita os usos possíveis em:

- i) Inativação de metais pesados tóxicos e/ou radioativos de solos (Umanã, 2002 e Moreno, 2001).
- ii) Em detergentes, em substituição ao fosfato (Costa et al., 1988; De Lucas et al., 1993; Rayalu et al., 2001).
- iii) Tratamento de solos e melhoria no crescimento de plantas.
- iv) Remoção de metais de efluentes líquidos industriais (Wang et al., 2003; Penilla et al., 2006; Wang et al., 2006).
- v) Tratamento de gases de efluentes atmosféricos (Auerbach et al., 2003).
- vi) Tratamento da drenagem ácida de mina (Moreno et al., 2001; Fungaro e Izidoro, 2006;).

3.5.1. Drenagem Ácida de Mina (DAM)

A extração mineral do carvão, como várias outras atividades antrópicas, é potencialmente degradadora do ambiente. Os impactos ambientais causados pela mineração do carvão, principalmente a céu aberto, atingem a biosfera nos meios, solo, ar e água, causando impactos que podem ser permanentes ou temporários.

O processo de lavra e beneficiamento do carvão gera uma grande quantidade de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, constituídos basicamente por materiais carbonosos e minerais (pirita e argilominerais) sem valor comercial, que são depositados em áreas próximas ao local de mineração.

Estes estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro oxidam-se em presença do ar, da água e da ação de bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*, desencadeando o processo de acidificação de drenagens e a dissolução de metais, como Fe, Al, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Hg e Mn, eventualmente presentes nestes materiais, originando a drenagem ácida de mina – DAM (Fungaro e Izidoro, 2006, Menezes et al., 2002). A drenagem ácida é responsável pela poluição hídrica, que ocorre na maioria das áreas de mineração de carvão e de metais, devido às alterações do pH das águas e a conseqüente liberação de substâncias e elementos traço, muitas vezes de potencial elevado de toxicidade (Ortiz e Teixeira, 2002).

A DAM é considerada um dos problemas ambientais mais graves associados à mineração. Portanto, em função dos severos impactos ambientais causados por estes efluentes, técnicas de controle de drenagem ácida devem ser aprimoradas.

3.5.1.1. Reações químicas e bioquímicas de geração da DAM

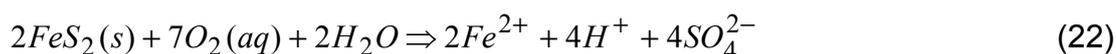
A oxidação bacteriana de minerais sulfetados é a principal causa da geração de ácido sulfúrico nos rejeitos de mineração do carvão. A oxidação ocorre segundo uma seqüência de reações envolvendo mecanismos microbiológicos diretos e indiretos. Algumas reações de oxidação resultam na geração de efluentes ácidos, enquanto outras, na dissolução e mobilização de metais pesados. A pirita (FeS_2) é o principal mineral responsável pela geração de ácidos. A reação de solubilização da pirita envolve a oxidação anódica de íons disulfeto (S_2^{2-}) até o íon sulfato (SO_4^{2-}) segundo a equação a seguir.



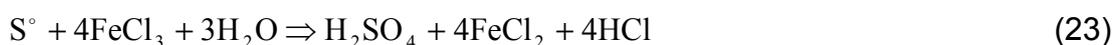
A oxidação é acompanhada pela redução catódica do O_2 dissolvido:



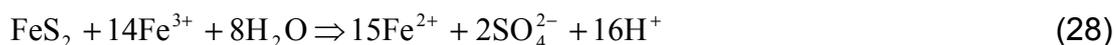
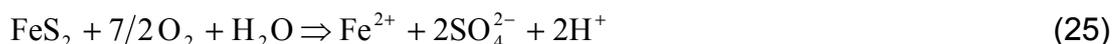
A reação global da oxidação da pirita é:



Em geral, a pirita é o mineral predominante e responsável pela maior parte da acidez. Entretanto, para os demais metais bivalentes (Fe, Zn, Cd, Pb, Cu e Ni), são válidas as mesmas reações. Ainda, pode ocorrer a oxidação anaeróbica do enxofre elementar e de compostos desse elemento, pela ação oxidante da bactéria *thiobacillus denitrificans*, que é capaz de oxidar compostos de enxofre, produzindo ácido sulfúrico, conforme as reações (23) e (24).



Os mecanismos de oxidação da pirita (FeS_2) catalisada por bactérias são de extrema importância, especialmente em valores de pH abaixo de 4. As bactérias envolvidas neste processo são do gênero thibacillus e leptospirillus inclui a espécie thibacillus ferrooxidans, que é o microorganismo mais comum envolvido da oxidação de sulfetos. Esta é uma espécie quimiotrófica acidofílica indispensável, capaz de oxidar Fe^{2+} e S^0 e outros metais sulfetados, bem como outros compostos de enxofre. O processo pode ser representado pelas seguintes reações:



Os hidróxidos ferrosos e férrico dão a cor vermelho-alaranjada, que é característica da drenagem ácida e pode ser observada geralmente nos corpos de d'água das áreas de mineração de carvão (Fugaro e Izidoro, 2006).

3.5.1.2. Métodos de tratamento de DAM

Existem vários métodos de tratamento de DAM utilizados para alcançar os níveis de descarga de poluentes permitidos pela legislação do Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução CONAMA 357/2005. A melhor entre as alternativas dependerá de fatores técnicos (volume do efluente, tipo e concentração dos contaminantes presentes, etc) e econômicos.

Os métodos de tratamento mais comum são os métodos químicos como, por exemplo, a neutralização utilizando substâncias alcalinas como cal (CaO), hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou uma combinação destes reagentes (Rúbio e Tessele, 2001). Esse tratamento resulta na precipitação de ânions sulfatos, de cátions de metais pesados na forma de sais sulfatados e hidróxidos, gerando

grandes quantidades de lodo que devem ser dispostos de maneira adequada (em aterro de resíduos industriais perigosos) envolvendo altos custos (Goldani, 2007).

Outros tratamentos vêm sendo empregados na tentativa de serem eficazes para o grande volume de efluentes gerados. Esses, por sua vez, divididos em abióticos e bióticos, podem ser melhor compreendidos através da Figura 9

3.5.1.3. Uso de adsorventes como método de tratamento para efluentes de DAM

Nos últimos anos, vêm se buscando alternativas para o tratamento da DAM. A adsorção é um dos métodos que pode ser aplicado tanto para a remoção como para a recuperação dos íons metálicos do efluente ácido de mineração. O carvão ativado tem sido usado como um adsorvente padrão, mas devido ao seu alto custo são desenvolvidas pesquisas focando materiais alternativos.

Diferentes tipos de adsorventes convencionais e não-convencionais têm sido testados para a remoção de vários íons metálicos, como por exemplo, cinzas volantes de combustão do carvão, zeólitas naturais, zeólitas modificadas e/ou sintéticas, terra de diatomáceas, bentonita, kianita (Al_2SiO_3), argila natural estratificada (mistura de diversos argilominerais), montmorilonita, microesferas de quitosana, etc (Goldani, 2007).

Dentre os exemplos citados acima, as cinzas volantes tem recebido um grande interesse para o tratamento da DAM por apresentar um menor custo de aplicação, além de reduzir os impactos ambientais decorrentes da sua disposição final. Porém, estudos recentes têm demonstrado que seu uso in natura como adsorvente possui algumas desvantagens quando comparada com os outros materiais alternativos. Entre estas desvantagens pode-se citar: a quantidade superior de material utilizado para alcançar a mesma eficiência de tratamento quando comparada, por exemplo, com CaO e CaSO_4 , e a necessidade de pré-tratamento das mesmas para retirada de impurezas, como os metais pesados.

Ao invés de utilizar as cinzas in natura, as mesmas podem ser matéria-prima para a síntese de zeólita, uma vez que são constituídas basicamente de sílica e alumina. Ao convertê-las em material zeolítico, após tratamento hidrotérmico em meio alcalino, as substâncias tóxicas que a cinza contém podem ser parcialmente removidas na solução básica. O material zeolítico resultante pode ser utilizado

como adsorvedor de baixo custo, apresentando elevada capacidade de troca catiônica (100 a 360 meq.100g⁻¹) fazendo deste material um excelente recurso para tratamento de efluentes contendo metais, como a DAM.

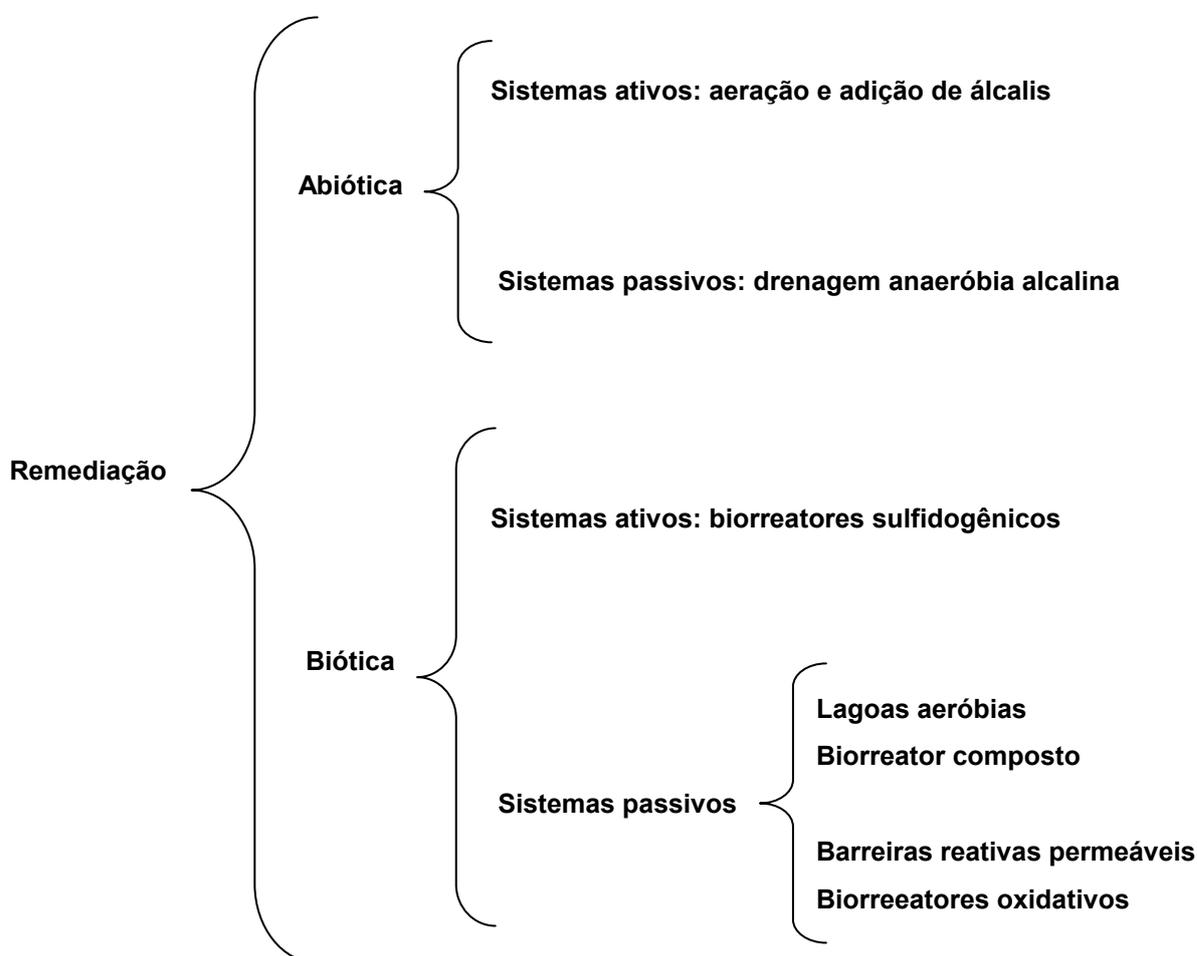


Figura 9. Estratégias bióticas e abióticas para a remediação da drenagem ácida de mina
 Fonte: Goldani, 2007.

Conseqüentemente, diversos estudos têm sido feitos para sintetizar zeólitas de elevada capacidade de troca catiônica a partir da ativação hidrotérmica de cinzas volantes para sua utilização na remoção de metais em efluentes líquidos (Querol et al., 1999; Wang et al., 2003; Ryu et al., 2006; Penilla et al., 2006; Wang et al., 2006).

3.6. Região de estudo

O Brasil possui reservas carboníferas na ordem de 32 bilhões de toneladas, fazendo do carvão mineral a maior fonte de energia não renovável do país. As maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (Streck et al., 2004).

O Rio Grande do Sul possui as maiores reservas de carvão do País (cerca de 88%). Na Região de Candiota, composta pelos municípios de Aceguá, Bagé, Candiota, Herval, Hulha Negra, Pedras Altas e Pinheiro Machado, situada no sudoeste do Estado, encontra-se a maior reserva carbonífera brasileira, a chamada jazida Grande Candiota. Esta reserva abrange uma área aproximada de 2.500 km² e representa cerca de 38 % das reservas de carvão brasileiro, totalizando aproximadamente 12,3 bilhões de toneladas, dos quais 30 % são mineráveis a céu aberto (Fritz, 2004)

Um dos principais empregos para o carvão mineral, no cenário tecnológico atual, é a termoeletricidade (geração de eletricidade), na medida em que o carvão é transformado, nas proximidades das minas, em um energético nobre, de uso diversificado. Atualmente, o município de Candiota detém um complexo termelétrico instalado com 446 MW de potência, com previsão de aumento da capacidade para 796 MW, a partir da instalação da primeira máquina da Usina de Candiota III, e incremento de mais 125 MW a médio prazo. O carvão nesta Região é explorado pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM) e gera uma produção de cerca de 100.000 t/mês, que é destinada basicamente ao abastecimento da Usina Termelétrica Presidente Médici – (UTPM).

A área definida como “Pólo Econômico de Candiota”, com aproximadamente 1.000 km², é o lugar onde se dão as principais atividades industriais. Dentre estas, incluem-se a exploração e beneficiamento do carvão mineral e de calcário, usinas termelétricas e fábricas de cimento.

Apesar de Candiota possuir em seu subsolo um potencial energético que gera vantagens sob ótica do empreendedor e das conveniências de mercado, a exploração deste recurso mineral não renovável (tanto a céu aberto como em profundidade) e o seu uso na geração de energia causam sérios danos ao meio ambiente (Teixeira e Pires, 2004).

A drenagem ácida é um problema constante desta região, principalmente pelo fato da mina de Candiota ser a céu aberto e, ainda, pelos resíduos de mineração possuírem teores consideráveis de enxofre que estão disponíveis a ação do intemperismo.

O alto teor de cinzas deste carvão (Tabela 6) também é um grande problema, pois quando utilizado na UTPM para geração de energia elétrica, produz uma quantidade muito grande de resíduo sólido (cinzas). A produção anual de cinzas de carvão no Brasil é de aproximadamente $1,7 \times 10^6$ toneladas, sendo que 50% deste valor é gerado nesta Região (Endres et al., 2001).

3.7. Estudos desenvolvidos no Brasil

3.7.1. Cinzas volantes

No Brasil, alguns estudos têm sido realizados para sintetizar zeólitas a partir das cinzas de carvão, bem como de algumas aplicações dessas zeólitas no tratamento de efluentes. O Quadro 5 mostra os estudos encontrados na literatura sobre este assunto.

Dentre estes estudos cabe salientar o trabalho de doutoramento de Ferret (2004) que sintetizou diferentes tipos de zeólitas utilizando níveis diferentes de temperatura (60-200 °C) e tempo de reação (1-10 dias) através da ativação hidrotérmica das cinzas de carvão das Usinas Termelétricas de Charqueadas e Candiota, com soluções de NaOH e KOH (2,0-5,0 M). Obtendo diferentes tipos de zeólitas: sodalita, chabazita, zeólita tipo P, X, A, F, W, LTL.

Apesar dos estudos desenvolvidos no país, a aplicação de cinzas volantes na síntese de zeólitas é incipiente. No que concerne as zeólitas produzida com capacidade de remoção de metais para tratamento da DAM existe somente um estudo de Fungaro e Izidoro (2006).

3.7.2. Drenagem ácida de mina

O problema da poluição causado por DAM no Brasil tem sido notificado em várias regiões carboníferas do sul. Três bacias hidrográficas do Estado de Santa

Catarina são consideradas impactadas pela atividade mineradora de carvão: a Bacia do Rio Araranguá do Rio Tubarão e do Rio Urussanga (Fungaro e Izidor, 2006).

Tabela 6. Alguns dados característicos do carvão de Candiota. (% p/p, base seca)

Teor de cinzas	56,2
Teor de carbono	31,6
Poder calorífico superior kcal/kg	2945
Teor de enxofre	1,13
Umidade total	17,8
Matéria volátil	18,7

Fonte: Endres et al., 2001

Quadro 5. Estudos sobre zeolitização de cinzas volantes de carvões brasileiros.

Autores	Título
Ferret et al., 1999	Zeoliticization of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal.
Fernandes et al., 1999	Crystalline Microstructure Modification of Brazilian Coal Ash with Alkaline Solution.
Endres et al, 2001	The Removal of Fe, Zn, Cu, and Pb from Wastewater Using Chabazite Zeolite Produced from Southern Brazilian Coal Ashes.
Fungaro et al., 2002	Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.
Coelho et al., 2004	Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão do Sul do Brasil para aplicação ambiental.
Coelho et al., 2005	Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir do tratamento alcalino hidrotérmico de cinzas de carvão.
Ferret, 2004	Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e uso.
Fungaro et al., 2004	Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.
Fungaro et al., 2005	Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.
Fungaro et al, 2006	Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão.

No circuito das águas da Indústria Carbonífera Rio Deserto do Sistema Mina do Trevo, em Santa Catarina, foram avaliadas 29 áreas em atividade de mineração constatando-se que a maioria das instalações não possui qualquer tipo de remediação e houve uma piora na qualidade das águas entre 2002 e 2003 (Macedo, 2003).

Uma situação muito grave de danos à agricultura, pecuária e saúde da população local foi relatada em 2004, em Capivari de Baixo (SC), provocada pelos efluentes de mineração da usina termelétrica Jorge Lacerda (Maschio, 2004).

Os rejeitos provenientes da lavra e do beneficiamento das minas de carvão de Figueira (PR) cobrem uma área de 0,4 km², tornando-se uma fonte potencial para geração de DAM (Fungaro e Izidoro, 2006).

Estudos recentes na região de Candiota, Rio Grande do Sul, têm sido feito para avaliar a contaminação aquática e estimar o fluxo de elementos metálicos na região (Streck et al., 2004). Os resultados do estudo das águas superficiais nessa região mostraram contaminação do arroio Poacá em função da influência direta da mineração de carvão. O arroio Candiota apresentou também alterações na qualidade das águas em locais à jusantes das fontes relacionadas às atividades do processamento de carvão, efluentes de mineração atuais (Malhas IV e VII) e desativadas (Malhas I e II e Mina do Seival) e efluentes de cinzas da usina termelétrica.

Outros trabalhos têm sido feitos em Candiota para avaliar áreas impactadas por atividades de processamento de carvão. Alves et al. (2004) fez um estudo da distribuição espacial de metais como cádmio, níquel, zinco, cromo, manganês, ferro e alumínio na Bacia hidrográfica do arroio Candiota, procurando identificar possíveis carregadores geoquímicos e estabelecer relações com fontes potenciais de liberação de metais pesados, associados a mineração, ao beneficiamento de carvão e à lixiviação de depósitos de rejeitos. Assim como o estudo realizado por Streck os arroios Poacá e Candiota foram ressaltados, devido principalmente a quantidade considerável de resíduo de carvão com elevado teor de carbono orgânico e enxofre, além de baixo pH (arroio Poacá) e elevada concentração de Cu, Zn e Fe (Candiota).

Fontoura et al. (2004) avaliou o efeito da contaminação aquática sobre a riqueza específica e na distribuição da fauna nas áreas que sofrem influência do processamento do carvão na Região de Candiota. O estudo revelou o comprometimento da bacia hidrológica, indicando a necessidade de implementação/redirecionamento das bacias de contenção de efluentes, com vistas a minimização da elevada carga de sólidos lançados ao sistema.

Tendo em vista o quadro apresentado acima, são necessários monitoramentos e investimentos constantes para minimizar os danos ambientais

provocados pelos efluentes de mineração, adequando tecnologias para amenizar e mesmo extinguir esse passivo ambiental dentro dos princípios do desenvolvimento sustentável.

Neste contexto o uso de zeólitas, sintetizadas a partir das cinza volantes do carvão de Candiota, no tratamento da DAM proveniente da mineração deste carvão pode colaborar para a implementação de tecnologias limpas para o uso sustentável deste combustível fóssil no Brasil.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e Reagentes

O presente trabalho foi realizado com amostras de cinzas leves de carvão, retidas nos precipitadores eletrostáticos (PE) da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM) e da Usina Termelétrica Charqueada (UTC). Quanto ao efluente, foi utilizada uma amostra de DAM proveniente de águas superficiais da mina de Candiota de responsabilidade da Companhia Riograndense de Mineração (CRM).

Em Abril de 2007, amostras de aproximadamente 2 kg de cinzas leves foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos por funcionários da Termochar da UTC e enviadas para o laboratório, onde foram estocadas e utilizadas como recebidas (sem pré-tratamento) para os testes iniciais de zeolitização, com objetivo de conhecer melhor o processo. Em Junho de 2007 foram coletadas duas amostras de cinzas leves com aproximadamente 10 kg, oriundas das plantas A e B da UTPM, local este alvo de interesse deste estudo. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e imediatamente levadas ao laboratório, onde foram quarteadas em sub-amostras de aproximadamente 1 kg, e estocadas em baldes plásticos incolores e opacos ao abrigo da luz e a temperatura ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) até serem analisadas e utilizadas para os testes de zeolitização.

Em Julho de 2008, uma amostra de 5 L de efluente de DAM foi coletado por funcionários da CRM, em um recipiente plástico, e enviado para o laboratório, onde foi imediatamente caracterizada quanto aos parâmetro físico-químicos de interesse e, posteriormente, estocada ao abrigo de luz e sob refrigeração (4°C) até os testes de tratamento.

Amostras de zeólitas comerciais NaP1 (5 kg) e 4A (5 kg), fornecidas pela Industria Quimica del Ebro (IQE), foram utilizadas como material de referência para a caracterização das zeólitas sintéticas obtidas neste estudo.

Reagentes de grau p.a. NaOH (99,5 %) e NH₄OH (99,0 %) da Merck foram utilizados para o preparo de soluções de diferentes concentrações destes compostos. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada ultra pura (Milli-Q Plus, Millipore, >18 MΩ cm⁻¹). Para as análises por infravermelho foram utilizados sólidos puros de quartzo (Institute for Reference Materials and Measurements, alta pureza), mullita (Sigma-Aldrich, alta pureza), Sílica amorfa (Sigma-Aldrich, 99,8%) e brometo de potássio (Sigma Aldrich - grau FTIR).

4.2. Caracterização física, química e mineralógica das cinzas

Os testes de caracterização física, química e mineralógica das cinzas foram feitos nos laboratórios da Faculdade de Química da PUCRS, exceto os testes de análise de Difração de Raios-X (XRD) e distribuição de partícula por espectrômetro de laser realizados na Fundação de Ciências e Tecnologia – CIENTEC e Fluorescência de Raios-X (XRF), realizado no Instituto de Geociências da UFRGS.

4.2.1. Caracterização Física

As caracterizações físicas das cinzas leves englobam análises de umidade, perda por calcinação, distribuição granulométrica e estudo morfológico por microscopia. Estes parâmetros foram estudados devido a sua importância na reatividade das cinzas volantes durante a síntese de zeólitas.

4.2.1.1. Umidade e perda por calcinação

A umidade e perda por calcinação foram determinadas a 105 e 750 °C, respectivamente, de acordo com a norma ASTM C311- 96a.

4.2.1.2. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das cinzas UA e UB global foi obtida por meio de duas diferentes técnicas: a) distribuição discreta utilizando um conjunto de peneiras de 60, 100, 150, 200, 270 e 400 mesh em agitador vibratório BERTEL, conforme especificações do equipamento e b) distribuição contínua com uso de um

espectrômetro de laser da CILAS 1180 líquido com capacidade de detecção entre a faixa de 0,04-2500 μm . As amostras foram dispersas em água por 60 segundos com auxílio de um banho ultrasônico e posteriormente analisadas. Neste último, além das amostras de cinzas globais também foi analisado a fração mais fina das cinzas UB ($< 38 \mu\text{m}$).

4.2.1.3. Análise morfológica e elementar

O estudo da morfologia das partículas foi feito no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS, por meio do microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30 com um sistema EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) para análises elementares qualitativas, utilizando o software EDAX.

A amostra seca foi fixada com o auxílio de uma fita adesiva de carbono ou cobre em um suporte metálico, porta-amostra do microscópio (*stub*), sendo revestida com um filme condutor de ouro para evitar efeitos de carregamento.

Essa análise permitiu verificar a eficiência de separação do peneirador bem como estudar as diferentes morfologias das partículas em função dos seus tamanhos.

4.2.2. Caracterização química

As caracterizações químicas das cinzas englobam análises por fluorescência de raio-X (FRX), testes de lixiviação (cromatografia iônica - CI), Infravermelho (FTIR), capacidade de troca catiônica (CTC) e análise elementar de carbono.

4.2.2.1. Fluorescência de raios-X (XRF)

Os elementos maiores constituintes das cinzas foram determinados na forma de óxidos, segundo o método registrado (ASTM D4326 - 94, 1996), utilizando um equipamento Rigaku modelo RIX 2000 com fonte de radiação de Ródio. Para a preparação das pastilhas fundidas foi utilizado um forno de indução Rigaku e para a confecção das pastilhas uma prensa Herzog.

4.2.2.2. Teste de lixiviação e análise do lixiviado

Os testes de lixiviação das cinzas leves foram realizados em sistema fechado seguindo metodologia descrita por Querol et al.(2000). Um grama de amostra foi pesado dentro de um frasco plástico de polietileno, onde foi adicionado 50 mL de água deionizada (Milli-Q Plus, Millipore, $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). A mistura foi agitada por 2 horas (agitador de Wagner), seguida de centrifugação e medida de pH (Digimed DM 21) e condutividade (SHOT Lab 960). Os elementos extraídos pelo teste de lixiviação foram analisados por cromatografia iônica (CI).

As análises por cromatografia iônica, indicadas neste estudo, foram realizadas em um cromatógrafo Dionex (modelo DX500) com auto-supressão operando em reciclo (ASRS-ULTRA II 4 mm, 50 mA) e detecção por condutividade elétrica ED40. Para a análise dos ânions foi utilizada uma coluna IonPac AS9-HC (Dionex, 250 x 4 mm) e pré-coluna IonPac AG9-HC (Dionex, 50 x 4 mm) com sistema de eluição isocrático com Na_2CO_3 9 mM como eluente, em fluxo de 1 mL min^{-1} e volumes de injeção de 200 μL . A análise dos cátions foi feita com uma coluna IonPac CS12 (Dionex, 250 x 4 mm) e pré-coluna IonPac CG12A (Dionex, 50 x 4 mm) com sistema de eluição isocrático com H_2SO_4 13,5 mM como eluente, em fluxo de 1 mL min^{-1} e volume de injeção de 100 μL . A calibração do Cromatógrafo Iônico foi realizada conforme o Standard Reference Material, utilizando-se soluções-padrão mistas de íons inorgânicos com diferentes concentrações.

4.2.2.3. Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho das cinzas volantes UA e UB da UTPM de maior (global) e menor granulometria ($< 38 \text{ }\mu\text{m}$), obtida no teste de distribuição granulométrica, e de suas frações magnéticas foram analisadas utilizando um Espectrômetro FT-IR (PerkinElmer, Instrument-spectro One), no modo de transmissão, em uma escala entre 4000 e 400 cm^{-1} . Para obter um melhor entendimento dos espectros vibracionais das cinzas amostras individuais de quartzo, mullita e sílica amorfa também foram analisadas por infravermelho. Quantidades pré-determinada das amostras (90 a 160 mg) foram misturadas com aproximadamente 500 mg de KBr. As amostras foram pesadas dentro de um cadinho de porcelana, moídas e homogeneizadas com o auxílio de um pistilo. Após,

foram transferidas para vidros de relógio e levadas para estufa a 105 °C e deixadas secar à noite inteira. No dia seguinte as amostras foram retiradas da estufa e deixadas esfriando até a temperatura ambiente dentro de um dessecador de vidro. Massas de aproximadamente 50 mg das amostras foram pesadas dentro de um recipiente plástico (ependorf) e utilizadas para a confecção das pastilhas. A quantidade de amostra utilizada para a confecção das pastilhas foi escolhida de modo que a pastilha, após a compactação, ficasse translúcida e com uma fina espessura. Uma prensa (modelo PerkinElmer) foi utilizada para comprimir (10 t cm²) sob vácuo as amostras.

4.2.2.4. Capacidade de troca catiônica (CTC)

As medidas de capacidade de troca catiônica das cinzas leves e suas frações mais finas (< 38 µm) foram feitas utilizando o íon amônio (NH₄⁺). Uma solução de NH₄NO₃ 0,1 M foi utilizada para este teste. A concentração inicial e final do íon NH₄⁺, após o contato com as cinzas, foi determinada colorimetricamente (420 nm) usando o método de Nessler (ABNT, 1998)

4.2.2.5. Análise elementar de Carbono

Para complementar o teste de perda por calcinação das cinzas análise elementar de carbono foi feito utilizando um aparelho da LECO modelo TRUSPEC CHN Macro. Um padrão da Leco com baixo teor de carbono (LECO 502-029) foi utilizado para a construção da curva de calibração de acordo com as especificações do aparelho.

4.2.3. Caracterização mineralógica

A composição mineral das cinzas volantes foi analisada utilizando um difratômetro de raios-X da Rigaku Dengi modelo D-Max 2000 com radiação Cu K α , gerada a 30 kV e 15 mA, e com o auxílio do programa de computador Jade Plus 5 (MDI, 2000). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para compostos inorgânicos.

A análise quantitativa das fases cristalinas e do percentual amorfo das cinzas foi determinada conforme os procedimentos adotados por Ferret (2004).

4.3. Tratamentos prévios das cinzas à síntese

Os processos que foram utilizados na descontaminação das cinzas se restringirão àqueles que podem ser utilizados industrialmente. Foram realizados dois tipos diferentes de ensaios. O primeiro pode ser considerado como a separação de frações por tamanho por meio do peneiramento vibratório, visando verificar a possível segregação das partículas magnéticas e carbonáceas das partículas em interesse. O segundo tipo de ensaio foi à extração das partículas magnéticas por meio de um ímã permanente.

4.3.1. Separação de frações por tamanho de partícula

A separação das frações por tamanho de partícula das cinzas foi obtida por meio de um conjunto de peneiras de 60, 100, 150, 200, 270 e 400 mesh em agitador vibratório BERTEL conforme especificações do equipamento. Cem gramas de amostra foram peneiradas a seco por 30 minutos e as frações obtidas, pesadas e armazenadas em recipientes plásticos, sendo os teores de carbono e material magnético em cada uma das frações analisados posteriormente.

4.3.2. Separação das partículas magnéticas

A separação das partículas magnéticas na cinza global e de suas frações mais finas ($< 38 \mu\text{m}$), obtidas no item anterior, foi feita a partir do seguinte procedimento experimental: um grama de amostra foi colocado sobre uma folha de papel de baixa porosidade suportada sobre um ímã permanente (Magnetos Gerais Ltda, 6000 Gauss) e, com o auxílio de um pincel, espalhada sobre a superfície da folha. A fração magnética foi então separada da amostra global e pesada em balança analítica. Foram feitas três replicatas para cada fração e a média dos resultados utilizada para determinar a fração mássica das partículas magnéticas

nas amostras. No Anexo A são mostrados algumas fotos do processo de separação magnética das cinzas realizadas neste estudo.

4.4. Síntese de Zeólitas a partir da cinza do carvão

As cinzas leves brutas e tratadas foram utilizadas na síntese de zeólitas, segundo metodologia adaptada dos trabalhos de Querol et al. (1997, 2001) e Ferret (2004). A conversão das cinzas em zeólita foi estudada em função de diferentes parâmetros e estão descritos na tabela 7. A razão líquido/sólido (18 L.kg^{-1}) e temperatura de reação ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) foram mantidas constantes, devido as altas eficiências de conversão alcançadas em estudos realizados anteriormente nas mesmas condições (Querol et al., 1995). Todos os testes de zeolitização foram realizados em sistema fechado, utilizando reatores de aço tipo Parr, equipados com um suporte interno de Teflon móvel (180 mL), ou reatores poliméricos de PFA com válvulas de segurança de escape de pressão adaptadas nas tampas (Figura 10). A pressão alcançada nos testes de zeolitização foi de 4,7 atm. Para o aquecimento dos reatores foi utilizada uma estufa de laboratório MARCONI, com controlador de temperatura e recirculação de ar.

O processo de zeolitização foi feito de duas maneiras distintas, com ou sem a etapa de dissolução prévia.

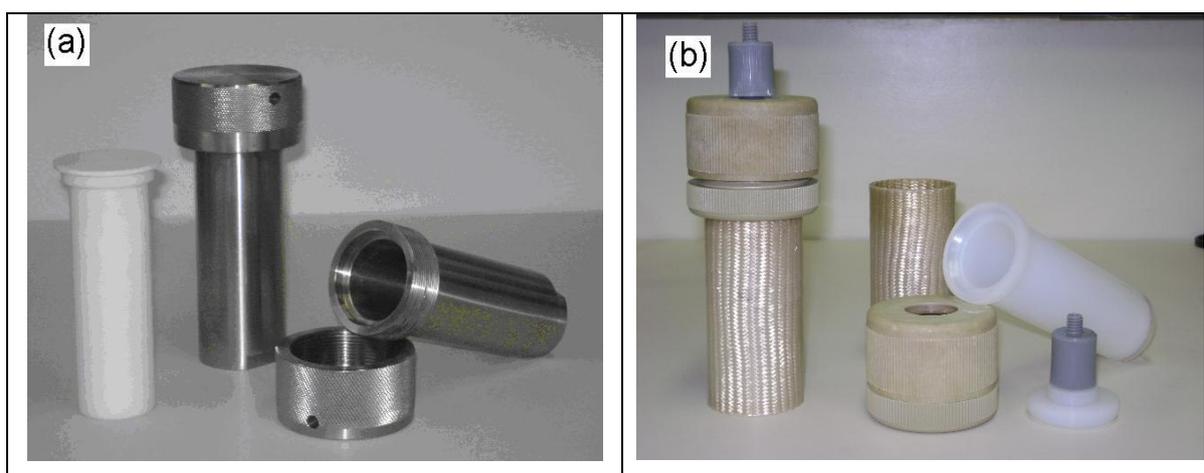


Figura 10. Imagens dos reatores empregados neste trabalho. (a) Reatores de aço tipo Parr, com copo de teflon móvel e (b) reatores poliméricos de PFA com válvulas de segurança adaptadas na tampa.

Tabela 7. Descrição dos diferentes parâmetros de síntese e gama de variação utilizada neste estudo.

Parâmetro	Tipo	Gama de variação
Dissolução prévia		<i>Com - sem</i>
a) <i>Tipo de agitação</i>	<i>Mecânica Magnética Assistida por ultrassom</i>	<i>Intensidade - tempo</i>
b) <i>Temperatura</i>		<i>Ambiente Aquecimento</i>
Granulometria		<i>Amostra global < 38 µm</i>
Separação de frações		<i>Magnética Não magnética</i>
Concentração de NaOH		<i>0,5 a 3,5 M</i>
Razão L/S		<i>18 mL/1g</i>
Temperatura		<i>150 °C</i>
Tempo de reação		<i>16 a 48 h</i>
Promotores	<i>Sementes de cristalização</i>	<i>Sim ou não</i>

O procedimento de síntese sem a etapa de dissolução consistiu em adicionar 1,0 grama de cinza a 18 mL de solução NaOH (razão L/S 18 L.kg⁻¹) diretamente no reator pré-aquecido (150° C). O reator foi fechado e colocado na estufa aquecida a 150° C por um tempo especificado, retirado e deixado esfriar a temperatura ambiente. O produto resultante da ativação térmica foi então filtrado em membrana de fibra de vidro (Millipore) e lavado com pequenos volumes de água deionizada (~ 82 mL) e seco em estufa a 105 °C por 2 h. O filtro contendo o sólido seco foi deixado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, sendo então pesado. A recuperação do material sólido foi calculada pela diferenças das pesagens em relação a massa inicial de cinza. O filtrado foi coletado em frascos de polietileno a temperatura ambiente ao abrigo da luz até a análise dos elementos de interesse (alumínio e silício). O sólido separado do filtro com o auxílio de uma espátula foi então acondicionado em frascos plásticos sendo guardado dentro do dessecador a temperatura ambiente e ao abrigo da luz até caracterização e/ou utilização.

No caso do procedimento da síntese com dissolução prévia uma massa de 1 g de cinzas foi colocada dentro de um recipiente adequado para o tipo de agitação desejada (mecânica, magnética ou assistida por ultrassom) ao qual adicionou-se 12 mL de solução reagente NaOH. Após o término do tempo desejado de agitação o

líquido reacional foi transferido do recipiente para o reator (previamente aquecido, 150°C), sendo o recipiente lavado com mais 6 mL da solução para auxiliar a transferência total da massa para o reator e manter a razão L/S em 18 L.kg⁻¹. O reator foi então colocado em estufa, sendo seguido o mesmo procedimento descrito anteriormente.

4.4.1. Teste de dissolução e análise do dissolvido

Testes de dissolução das cinzas foram feitos para determinar os teores de lixiviação do Si e Al utilizando uma solução de NaOH 1,0 M. Esta solução alcalina, bem como sua concentração são comumente empregadas como agente mineralizador em testes de zeolitização (Querol et al., 2002). Uma mistura com razão líquido/sólido de 12 mL/g foi agitada de três maneiras diferentes: (a) agitação assistida por ultrassom por 120 minutos; (b) agitação mecânica em mesa vibratória (CIENTEC, modelo CT-156) em diferentes tempos (120, 240 e 480 min); e (c) agitação magnética sob aquecimento (80° C). Após a mistura foi filtrada e os teores de Si e Al no sobrenadante determinados por espectroscopia de absorção atômica. Também foram determinados o pH (Digimed DM 21) e a condutividade (SHOT Lab 960) de uma suspensão cinza/água deionizada (10g/L, 120 min).

4.5. Caracterização física, química e mineralógica das zeólitas sintetizadas

4.5.1. Caracterização física

A caracterização física das zeólitas engloba a análise e estudo morfológico por microscopia com procedimentos similares aos descritos para as cinzas.

4.5.2. Caracterização química

A caracterização química das zeólitas engloba análise de determinação de capacidade de troca catiônica (CTC), espectroscopia no infravermelho (IR), Absorção Atômica (AAs).

4.5.2.1. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica para a zeólita comercial NaP1 (IQE) pura e zeólitas sintéticas foram determinadas a partir do método da simples troca, discutido anteriormente na revisão bibliográfica no item de caracterização de zeólitas. Os íons Na^+ da estrutura da zeólitas foram trocados pelos íons NH_4^+ de soluções puras de nitrato de amônio (NH_4NO_3), conforme procedimento descrito a seguir. Aproximadamente 0,5 g de zeólita foi pesada dentro de um erlenmeyer de 100 mL, onde foi adicionado 50 mL de solução 0,1 M de nitrato de amônio. A mistura (10 g.L^{-1}) foi agitada em mesa vibratória Cientec CT-156 por 30 minutos. Após o término de agitação um volume de solução de 2 mL da mistura foi pipetado e transferido para tubo de ensaio e centrifugado por 5 minutos em centrífuga (Excelsa Baby II, Modelo 206-R da empresa FANEM). Volumes de 0,1 a 4 mL do centrifugado foram utilizado para análise. A concentração de íons NH_4^+ antes e após o contato com o material zeolítico foi determinado colorimetricamente, usando o método de Nessler adaptado (ABNT, 1988) e por cromatografia iônica (mesmo procedimento descrito no item 4.2.2.2). A cromatografia iônica não só permitiu determinar as concentrações dos íons NH_4^+ como também as concentrações dos íons Na^+ , liberados para o meio aquoso, resultante da troca catiônica entre os íons da solução e o material zeolítico.

Para as medidas colorimétricas foi utilizado um espectrofotômetro Hewlett Packard-HP 8453 e cubetas de quartzo com caminho ótico de 10 mm. As medidas de absorbância para determinar a concentração dos íons amônio foram feitas no comprimento de onda de 420 nm. O equipamento foi calibrado com solução de dicromato de potássio 60 mg L^{-1} em ácido sulfúrico 0,01 N, conforme procedimento NIST (Burke e Mavrodineanu, 1977).

4.5.2.2. Análise por Infravermelho

A análise por infravermelho das zeólitas sintéticas obtidas neste estudo foi feito seguindo o mesmo procedimento descrito para as cinzas. O espectro de infravermelho da zeólita NaP1 comercial (IQE) foi inicialmente determinado e, após análise detalhada dos picos de absorção, utilizado para identificação e quantificação das estruturas zeolíticas. O espectro de infravermelho da zeólita

comercial 4A também foi obtido e utilizado apenas para fins comparativos com o espectro da zeólita NaP1 (IQE). Para algumas zeólitas foi feito a análise quantitativa segundo metodologia descrita a seguir:

Quantidades pré-determinadas da zeólita NaP1 comercial (2,1; 3,8; 6,2; 7,9 e 9,2 mg) foram misturadas com 500 mg de KBr para obter cinco misturas com quantidades diferentes desta zeólita. As misturas foram tratadas (moída, homogeneizada e seca), prensadas sob forma de pastilha e posteriormente analisadas, nas mesmas condições experimentais. As mudanças na intensidade dos picos de absorção da zeólita observado para cada uma das misturas foram utilizadas para construção de curvas de calibração. A área e a altura dos picos foram tomadas como a intensidade dos picos. Todos os picos presentes no espectro infravermelho da zeólita foram utilizados para a construção das curvas. Um aplicativo computacional foi utilizado para correção da linha de base dos espectros e para determinar a área integrada da intensidade e a altura dos picos. Estas curvas foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados, plotando a razão (massa NaP1-IQE/massa KBr) no eixo das ordenadas e a área ou altura do pico no eixo das abscissas. A quantificação das zeólitas sintéticas foi determinada a partir da equação da reta das curvas obtidas tanto em função da área como altura dos picos.

4.5.2.3. Análise por Absorção Atômica (AAS)

Para acompanhar o processo da reação de zeolitização, a presença dos íons Al^{3+} e Si^{2+} no filtrado de pós-síntese das zeólitas foram determinadas no laboratório da Bioensaios por espectrometria de absorção atômica.

4.5.3 Caracterização mineralógica

A identificação das fases zeolíticas foi realizada em diferentes laboratórios (UFRGS, CIENTEC e PUCRS), conseqüentemente em diferentes difratômetros e condições experimentais. Portanto, é importante ressaltar que os difratogramas apresentados neste trabalho apresentam em alguns casos contagens diferentes para a mesma amostra em função das especificidades dos equipamentos utilizados. Nos testes de difração realizados na UFRGS foi utilizado um difratômetro

de raios-X SIEMENS modelo D5000 com goniômetro θ - θ e radiação $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. O aparelho da PUCRS utilizado foi um Shimadzu modelo 7000 com radiação $Cu K\alpha$, gerada nas condições de 40 kV e 30 mA. As especificações e condições de análise dos difratômetros de raios-X da CIENTEC estão descritos no item 4.2.3, correspondente a caracterização mineralógica das cinzas. Como as cinzas, as identificações das estruturas zeolíticas foram determinadas a partir do banco de dados softwares destes aparelhos

4.6. Drenagem Ácida de Mina (DAM)

Foi realizado um teste preliminar para avaliar a eficiência das zeólitas sintetizadas no processo de remoção de íons contidos na amostra de DAM. O estudo foi realizado em duas etapas:

a) A amostra de DAM foi primeiramente misturada com a zeólita NaP1 comercial (IQE) em diferentes dosagens de 10, 20 e 40 g.L⁻¹. Visando uma comparação com os dados de CTC o experimento foi conduzido em condições semelhantes (30 minutos de agitação, temperatura ambiente, etc.)

b) O tratamento da amostra de DAM foi testado com uma zeólita sintetizada neste trabalho (24º teste de zeolitização) na dosagem de 10 g.L⁻¹, e nas mesmas condições do teste (a). Essa zeólita foi escolhida por apresentar valor de CTC intermediário, sendo representativa das amostras sintetizadas. Esse material foi utilizado sem nenhum pré-tratamento, visando verificar a capacidade de neutralização da DAM pelo excedente de hidróxido de sódio contido no material zeolitizado. Em função de não ter sido lavada a zeólita utilizada poderá eventualmente conferir ao efluente tratado o incremento de alguns compostos lixiviados a partir do sólido. Estes aspectos também serão avaliados neste estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1. Caracterização das cinzas volantes

5.1.1.1. Umidade e perda por calcinação

A determinação destes dois parâmetros é de grande importância devido à influência negativa de ambos, quando em elevado teor, no processo de conversão em zeólita que implicará em uma maior presença de fases não reativas durante o processo de síntese.

A Tabela 8 mostra os valores de umidade e de perda por calcinação para as cinzas volantes das caldeiras de combustão A (UA) e B (UB) de Candiota. Ambas as amostras apresentaram um mesmo teor de umidade (0,14 %). A baixa umidade é devido ao fato de as amostras serem coletadas diretamente dos precipitadores eletrostáticos a temperatura elevada. Os resultados da determinação de perda por calcinação mostram que as cinzas UB apresentam um valor percentual 1,5 vezes menor do que as cinzas UA. Como a porcentagem da perda por calcinação pode ser um indicador da eficiência de combustão de uma central termelétrica, pode-se supor que a Unidade B da UTPM é mais eficiente do que a Unidade A. Cabe salientar que a Unidade B iniciou suas atividades em 1986 enquanto a unidade A entrou em operação 1974 (CGTEE, 2007). Outro aspecto importante é o uso de combustíveis secundários (óleos diesel e combustível) na UA que, provavelmente, é responsável por parte do material incombusto encontrado.

Os baixos teores encontrados nas cinzas para os parâmetros umidade e perda por calcinação, mostram que, provavelmente, a presença dos mesmos não afetará o processo de zeolitização destes materiais

Tabela 8. Porcentagem da umidade e perdas por calcinação para as cinzas volantes em estudo.

	Umidade (%)	Perda por Calcinação (%)
Unidade A	0,14	0,41
Unidade B	0,14	0,27

5.1.1.2. Distribuição Granulométrica

A influência do tamanho de partícula na reatividade das cinzas volantes para a síntese de zeólitas é dada pelo fato de que quanto mais fino for o tamanho de partícula maior será a reatividade.

Na Tabela 9 são mostrados os resultados de análise granulométrica encontrada para as cinzas da unidade A e B obtidas a partir do método da distribuição discreta.

Tabela 9. Análise da distribuição granulométrica para as cinzas volantes da unidade A e B da UTPM determinados a partir do método da distribuição discreta.

diâmetro médio (um)	Cinza volante Unidade A				Cinza volante Unidade B			
	fração mássica	Percentual (%)	Fração Acumulada		fração mássica	Percentual (%)	Fração Acumulada	
			Finos	Grosso			Finos	Grosso
> 250	0,03	2,84	97,2	2,8	0,01	1,43	98,6	1,4
200	0,04	4,00	93,2	6,8	0,05	5,29	93,3	6,7
128	0,07	6,72	86,4	13,6	0,10	9,67	83,6	16,4
90,5	0,21	21,14	65,3	34,7	0,37	37,38	46,2	53,8
64	0,17	16,90	48,4	51,6	0,17	25,3	20,9	79,1
45,5	0,25	25,40	23,0	77,0	0,25	11,54	9,4	90,6
< 38	0,23	23,00	0,0	100,0	0,12	9,39	0,0	100,0
Total	1.00	100			1.00	100		

Por extrapolação dos dados de distribuição granulométrica apresentados na tabela acima foi possível estimar os diâmetros das partículas que correspondentes a 50% da massa das amostras (D_{50}) de 79 e 93 μm para as cinzas das Unidades A e B, respectivamente. Esses valores são superiores ao encontrado para estas cinzas a partir do método de distribuição contínua, realizados com o espectrômetro de laser (Tabela 10). Conforme pode ser observado nesta tabela, os diâmetros D_{50} encontrados para as cinzas UA e UB Global foram de 32 e 18 μm , respectivamente.

Tal fato pode ser atribuído, em parte, aos diferentes métodos de quantificação utilizados, sendo o método de distribuição contínuo mais sensível do que o método de distribuição discreta.

Cabe ainda destacar a diferença no comportamento de distribuição apresentados pelas cinzas por ambos os métodos utilizados, onde pelo método da distribuição discreta as partículas da cinza UA apresentaram um tamanho de partícula mais fino do que as partículas da cinza UB e pelo método da distribuição contínuo é verificado comportamento inverso. Este comportamento contraditório pode ser explicado pela possível absorção de umidade das cinzas UB durante o processo de separação das partículas pelo método de distribuição discreta, visto que este material sofreu processo de secagem antes do teste, ocasionando na aglomeração das partículas e impedindo a passagem das mesmas pelas malhas da peneira, resultando em valores errôneos.

Os valores de tamanho de partícula encontrados neste trabalho são diferentes dos indicados na literatura para cinzas volantes de Candiota, que indicam diâmetro D_{50} de 50 μm (Pires e Querol, 2004). Porém, a diferença dos tamanhos de partículas encontrados para estes materiais, quando comparada com o dado de literatura, não é considerado tão significativo, visto que as cinzas são materiais heterogêneos e que a análise de distribuição de cinzas coletadas em diferentes períodos de um mesmo local dificilmente se reproduzirá. Em comparação com cinzas volantes geradas em outros países pode-se dizer que os valores de diâmetro apresentado pelas partículas das cinzas utilizadas neste estudo estão dentro da escala de tamanho mencionada na literatura (Moreno et al., 2005).

Tabela 10. Análise de distribuição granulométrica para as cinzas UA e UB global e fração mais fina das cinzas UB (<38 μm) determinado a partir do método de distribuição contínua.

		Cinza UA Global	Cinza UB Global	Cinza UB<38 μm
Diâmetro (μm)	10%	5,63	2,65	2,22
	50%	32,67	18,43	12,1
	90%	70,02	67,45	26,83

Na figura 11 é mostrado de forma demonstrativa o histograma da cinza UB (< 38 μm) obtido pelo método da distribuição contínua. Como pode ser observado nesta figura, aproximadamente 98% das partículas contidas nesta fração possuem partículas com tamanho < 38 μm , indicando uma boa eficiência de separação desta fração. Na Tabela 10 são apresentados valores de distribuição contínua para esta fração, que apresentou um diâmetro D_{50} de 12,1 μm .

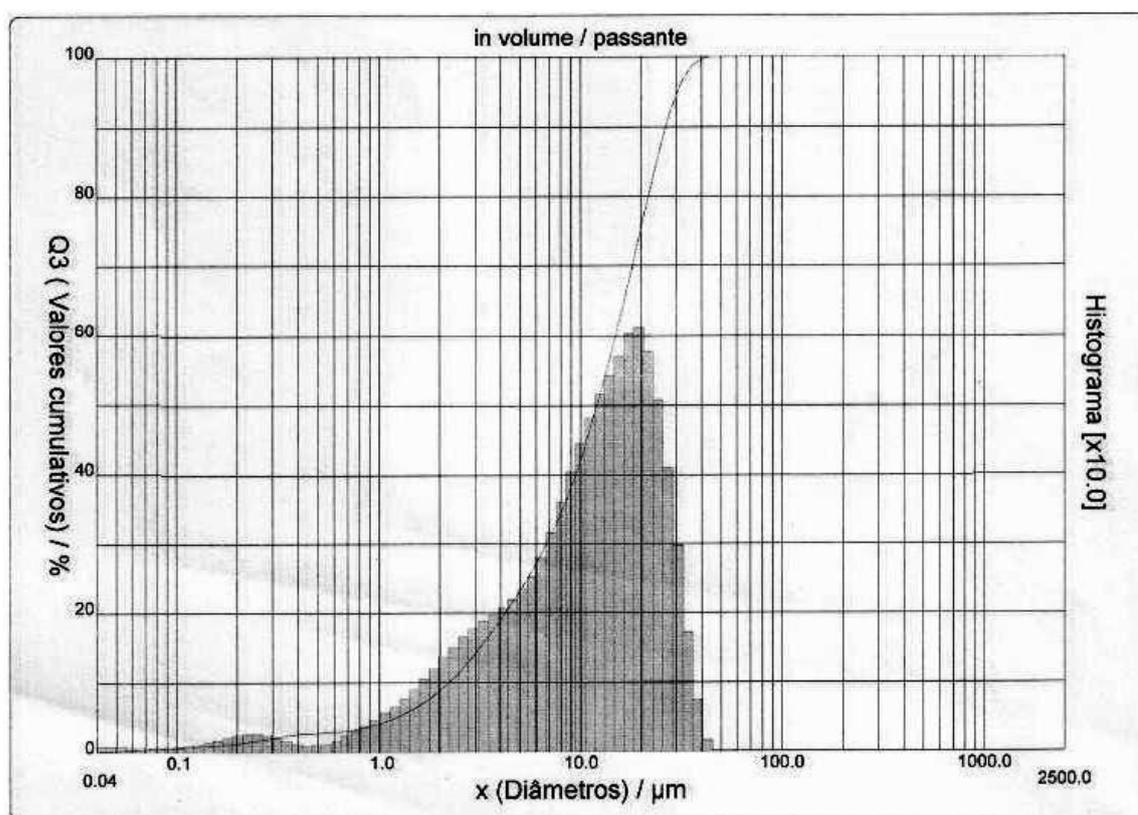


Figura 11. Histograma da cinzas UB (<38 μm) obtido a partir do método de distribuição contínua.

A fina granulometria observada para ambas as cinzas em estudo (UA e UB) deve influenciar de forma positiva o processo de síntese.

5.1.1.3. Análise morfológica

Na Figura 12 é mostrada a morfologia das cinzas UA e UB obtidas por MEV. Verifica-se de uma maneira geral que as duas amostras de cinzas volantes apresentam-se muito similares (Fig. 12-a e b).

Foi verificada a presença de partículas heterogêneas com diferentes diâmetros e formas, desde esféricas (Fig.12-c), até formatos bastante irregulares, essas últimas sendo características de carvão incombusto (Fig. 12-d), partículas amorfas que sofreram difusão em intercontato com outras partículas ou rápido resfriamento (Fig. 12-e), partículas magnéticas de óxido de ferro (Fig. 12-f,) e minerais (Fig. 12-g e h). Dados de literatura mostraram estruturas semelhantes para cinzas volantes de outros países (Gross et al., 2007; Vassilev et al., 2003).

Os espectros de EDS comprovaram a composição química das partículas tanto das minerais quanto das carbonáceas. Na Figura 12, além das imagens feitas por MEV, são mostrados os espectros elementares obtidos por EDS para cada umas das partículas. As análises das partículas individuais das cinzas volantes revelam que os elementos predominantes destas partículas foram o silício, alumínio com menores quantidades de ferro, cálcio, potássio e magnésio. O alumínio estava primordialmente associado com o silício e a quantidade relativa destes compostos variou de esfera para esfera (Fig. 13-a e b). As partículas mostradas na figura 13 são comumente encontradas em amostra de cinzas de carvão e devido a sua morfologia são conhecidas como cenoesferas (Fig. 13-a), partículas ocas resultante da expansão dos gases em seu interior durante o processo de solidificação, e pleuroesferas (Fig. 13-b), partículas ocas que sofreram o mesmo processo de formação do que as cenosferas, porém contendo em seu interior partículas menores de cinzas.

As imagens obtidas por MEV das partículas magnéticas separadas das cinzas UA e UB global e de suas frações mais finas ($< 38 \mu\text{m}$), utilizando modo de detecção de elétrons retroespalhados, mostram que muito das partículas consistiram de óxido de ferro depositado sobre a superfície das esferas aluminossilicosas amorfas. A figura 14 mostra a variação na textura e intensidade entre o ferro e a fase aluminossilicosa na superfície de uma microesfera, onde a região brilhante indica um maior teor de ferro e a região mais escura a fase aluminossilicosa. Ainda na figura 14 são mostrados os espectros de EDS em ambas as regiões (A) brilhante, contendo elevados teores de ferro e (B) escura, referente à fase aluminossilicosa.

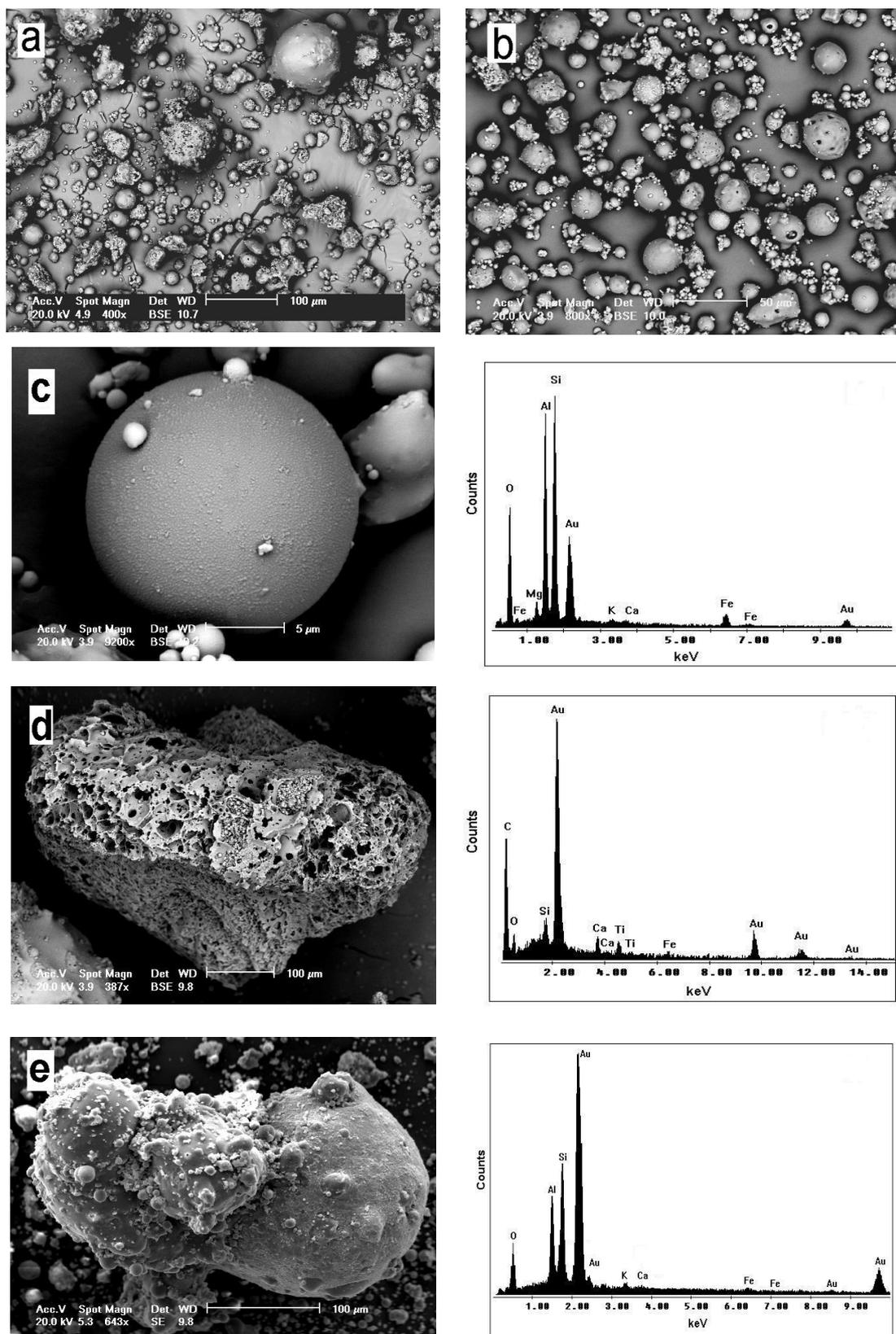


Figura 12. Imagens por MEV mostrando as diferentes morfologias encontradas para as partículas contidas nas cinzas volantes da Unidade A (a) e B (b), desde esféricas (c) até de morfologia diferenciada: (d) carvão incombusto, (e) partículas amorfa que sofreu difusão com outras partículas de cinzas

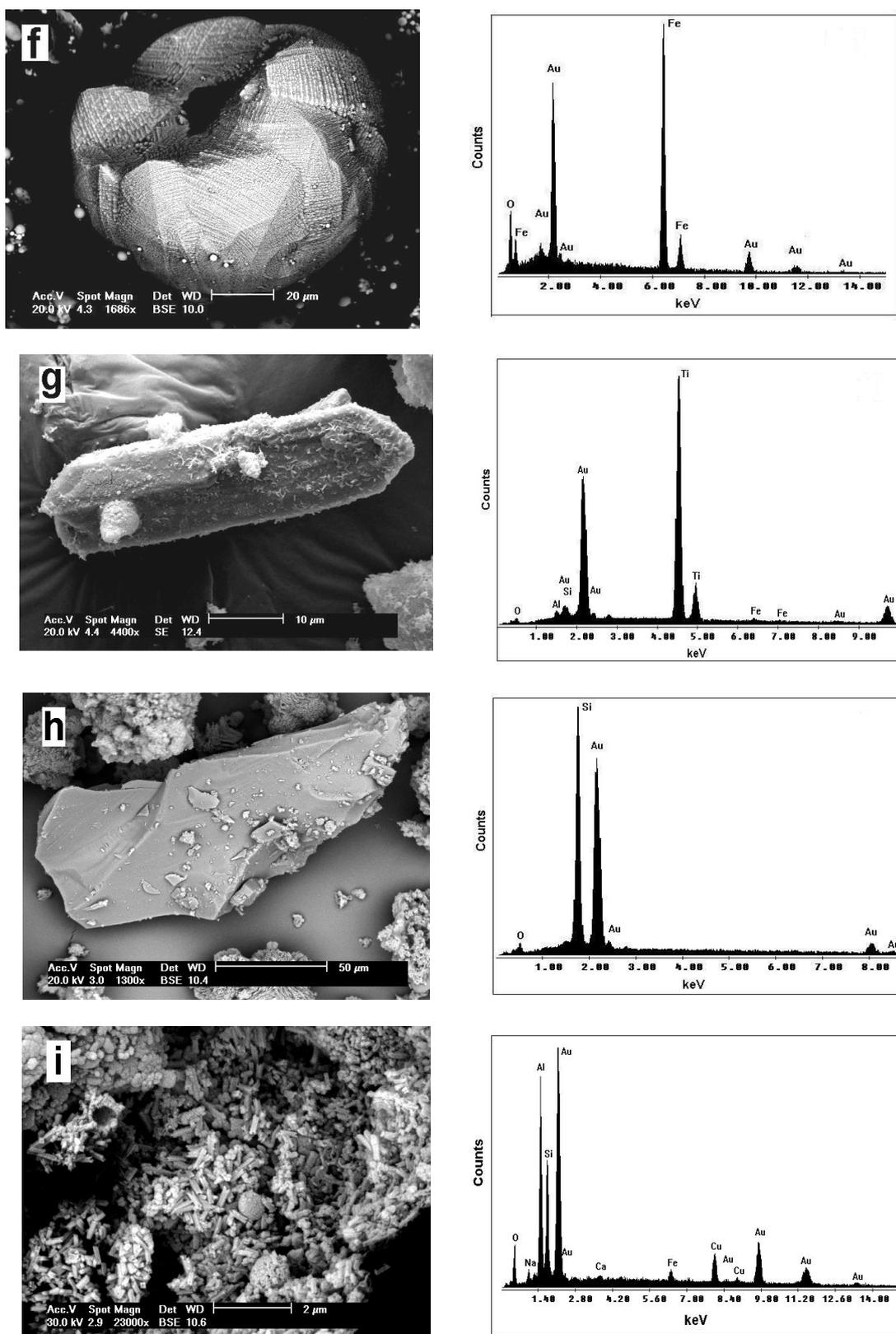


Figura 12. (Continuação) (f) partícula magnética constituída por óxido de ferro, (g) partícula mineral contendo elevado teor de Ti, parcialmente fundida, (h) quartzo e (i) aglomerado de partículas de mullita.

Os óxidos de ferro depositados sobre a superfície das esferas aluminossilicas apresentaram várias texturas e formas diferentes (Fig. 15 a-c) assim como as partículas inteiramente composta por óxido de ferro, conhecidas como ferrosferas (Fig. 15 d-f). A Figura 15 (a) mostra um exemplo de partícula encontrado na fração magnética da cinza UA global que apresenta um padrão de distribuição dendrítico sobre a superfície da esfera. Já a figuras 15 (b e c) mostram partículas encontradas nas frações magnéticas da cinza UB Global e sua fração mais fina ($< 38 \mu\text{m}$), apresentando sobre a superfície da esfera estruturas poligonais (placas) e pequenas felpas ponte-agudas, respectivamente. A fig. 115 (d-f) mostra partículas de ferrosferas encontradas na fração mais fina ($<38 \mu\text{m}$) da cinza UA. As ferrosferas assim como as partículas pleurosféricas das cinzas pode conter no seu interior partículas menores de cinzas (Fig 115-d). Partículas de óxido de ferro com morfologias muito semelhante foram encontradas em frações separada magneticamente de cinzas volantes de outros países (Vassilev et al., 2004; Kutchko e Kim, 2006).

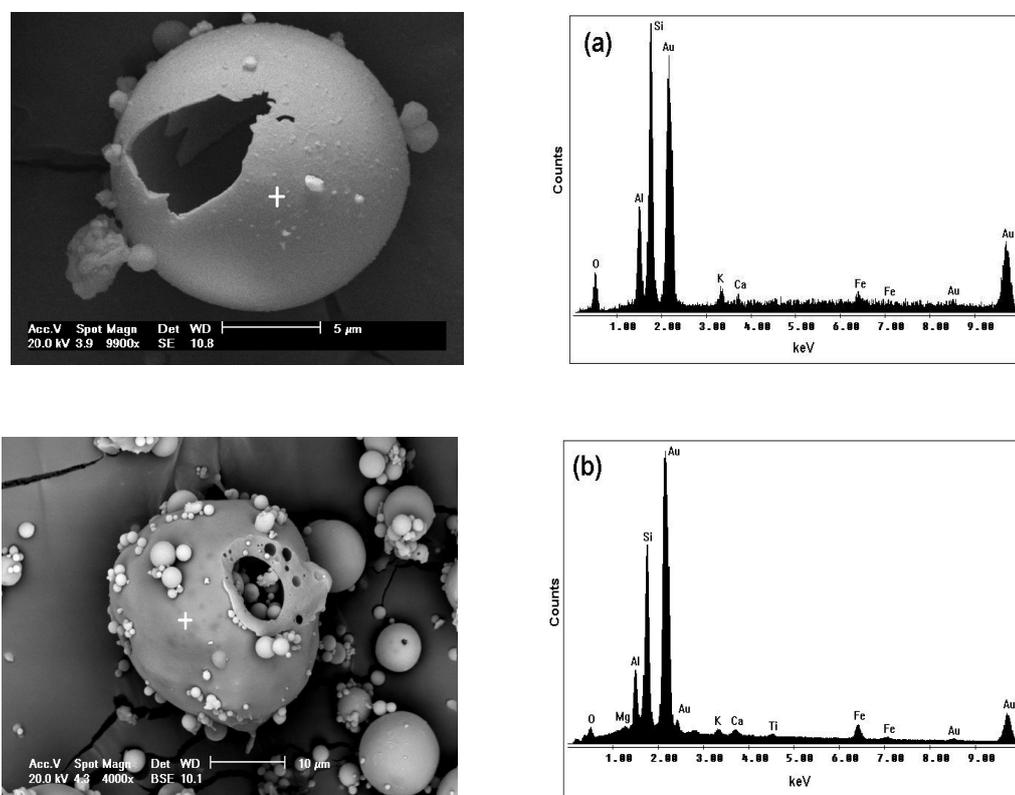


Figura 13. Imagens por BSE com espectro elemental de esferas aluminossilicas amorfas típicas: (a) cenosfera e (b) pleurosfera.

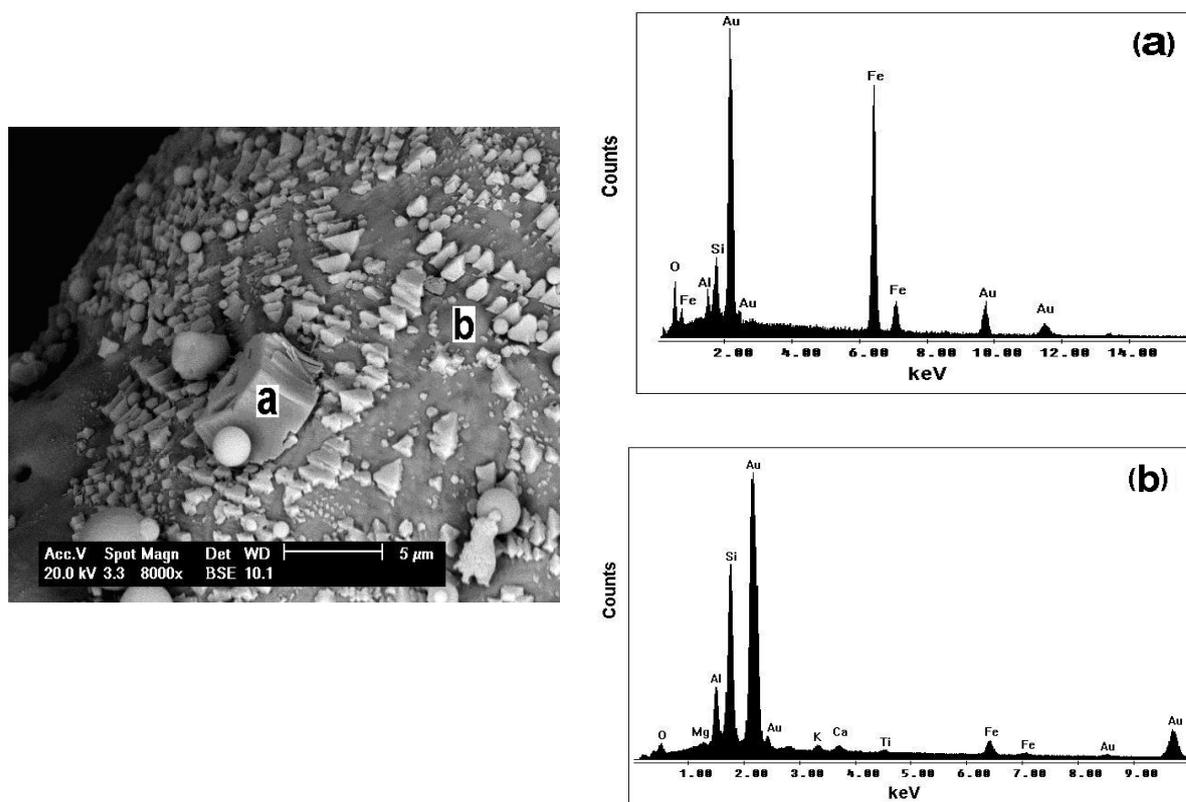


Figura 14. Imagem por BSE com espectro elementar da superfície de uma microesfera de cinza volante mostrando a variação na textura e intensidade entre óxido de ferro (a), região mais clara, e a fase aluminossilicosa (b), região mais escura.

5.1.1.4. Fluorescência de Raios-X

Na Tabela 11 é apresentada a composição química das cinzas UA e UB e de suas frações mais finas ($< 38 \mu\text{m}$) obtidas por XRF. Verifica-se que não há variações significativas de composição entre as duas cinzas, nem entre as frações global e fina. Para todas as amostras o SiO_2 e Al_2O_3 são os componentes majoritários correspondendo a aproximadamente 90% do material. Outros constituintes importantes são os óxidos de ferro (expresso como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 5\%$) e óxido de cálcio ($\sim 1,5\%$). A presença desses óxidos diminui o potencial de aplicação deste material como matéria-prima para a síntese de zeólitas, conforme discutido anteriormente. Porém, os teores apresentados pelas cinzas volantes foram muito baixos. Cinzas volantes de outros países, com quantidades semelhantes destes

constituintes apresentaram bons rendimentos de conversão em material zeolítico (Umanã, 2002).

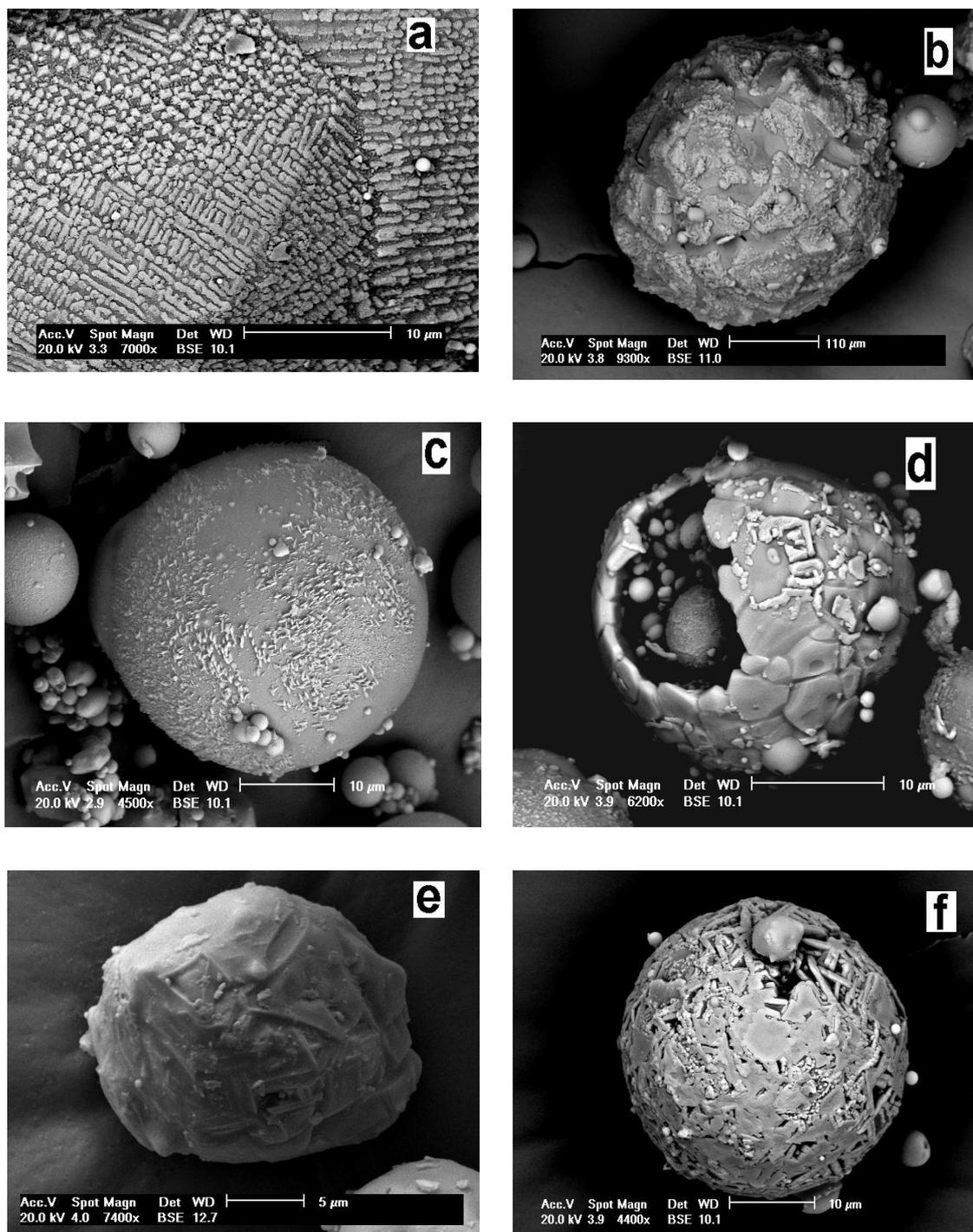


Figura 15. Imagens por BSE mostrando as diferentes formas e texturas apresentadas pelas partículas de óxido de ferro contidas nas frações separadas magneticamente das cinzas UA Global (a), UB Global (b), UB < 38 μm (c) e UA < 38 μm (d-f).

De acordo com a classificação da ASTM C618-92a, as cinzas utilizadas neste estudo estão incluídas dentro grupo F. Este grupo possui propriedades pozolânicas e são caracterizadas por (a) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$, (b) $\text{SO}_3 < 5\%$, (c) teor de umidade $< 3\%$ e (d) perda por calcinação $< 6\%$. Outra forma possível de classificação destas cinzas é em relação aos teores dos seus óxidos maiores. A partir desta concepção, as cinzas em questão, estão contidas no grupo de cinzas tipo siálica, isto é, cinzas contendo teores muito elevados de alumina e sílica e baixos teores de impurezas (Fe, Ca, S). Uma melhor exemplificação deste tipo de classificação é demonstrada por Moreno et al. (2005) e Querol et al. (1999).

Tabela 11. Composição química percentual das cinzas volantes UA e UB e de suas frações mais finas expressa na forma de óxidos, determinadas por XRF.

	Cinzas volantes			
	UA		UB	
	global	< 38 um	global	< 38 um
SiO₂	67,53	67,89	66,63	64,51
Al₂O₃	20,54	21,94	22,18	22,47
TiO₂	0,76	0,78	0,76	0,75
Fe₂O₃	4,88	4,49	5,05	5,72
MnO	0,02	0,02	0,03	0,03
MgO	0,87	0,86	0,85	0,80
CaO	1,53	1,38	1,65	1,38
Na₂O	nd	nd	nd	nd
K₂O	1,83	1,95	1,83	1,85
P₂O₅	0,05	0,05	0,05	0,05
SO₄	0,1	0,10	0,80	0,31
LOI^a	0,56	0,30	0,56	0,48
Total	98,67	99,76	100,39	98,35
Si/Al	2,9	2,7	2,7	2,5

^aLOI = perda por calcinação; nd = não determinado

No que concerne à síntese de zeólita a razão Si/Al das cinzas é um parâmetro importante a ser avaliado, pois essa proporção é determinante no tipo de zeólitas gerada. A relação Si/Al para as cinzas UA, UB e frações finas (< 38 µm) foram semelhantes variando de 2,5 a 2,9; indicando a possibilidade de sintetizar zeólitas com teores intermediários de silício (1,5 – 3,8), as quais são de interesse em diversas aplicações tais como tratamento de drenagem ácidas de minas (Auerbach et al., 2003).

5.1.1.5. Análise por Infravermelho

Na Figura 16 são mostrados os espectros de infravermelho obtidos para cinzas UB e UA global e suas frações mais finas (UA e UB < 38 μm). Ainda, na Fig. 16, é mostrado de forma demonstrativa o espectro de infravermelho para o brometo de potássio (KBr) puro utilizado como matriz para confecção das pastilhas.

Ambas as amostras UA e UB global e suas frações mais finas (UA e UB < 38 μm) apresentaram espectros vibracionais muito semelhantes, constituídos por quatro bandas de absorção próximas de 1090 cm^{-1} (mais larga e intensa), 800 cm^{-1} (com uma bifurcação na ponta, lembrando uma tesoura), 562 cm^{-1} (menos intensa) e 471 cm^{-1} (mais estreita e de intensidade intermediária). Espectros muito semelhantes foram encontrados por Fernández-Jiménez e colaboradores (2007) para cinzas volantes geradas em uma usina termoeletrica espanhola. Segundo estes autores as bandas em 1090 cm^{-1} e 471 cm^{-1} são características das vibrações internas no tetraedro TO_4 (T = Al, Si) e estão associadas às vibrações de estiramento assimétrico e deformação angular T-O, respectivamente. Estes tetraedros são as unidades básicas de construção da mullita, quartzo e sílica que são os principais constituintes das cinzas leves.

Na Figura 17 são mostrados os espectros de infravermelho obtidos para os sólidos puros de mullita, quartzo e sílica amorfa. Como pode ser observado, estes compostos possuem bandas de absorção bem características para a mesma faixa de frequência (número de onda) apresentada pelos espectros das cinzas. A mullita apresentou duas bandas de absorção, uma larga correspondendo a faixa de $1196\text{-}699\text{ cm}^{-1}$ e a segunda localizada próxima de 500 cm^{-1} . O espectro infravermelho da mullita apresentado neste trabalho está de acordo com dados de literatura (Jin et al., 2002). O quartzo apresentou um espectro diferenciado ao encontrado na literatura (Larsen et al., 1971), com uma larga banda de absorção localizada na faixa de $1555\text{-}853\text{ cm}^{-1}$ e três outras bandas em 767 , 684 e 549 cm^{-1} . Já a sílica apresentou três bandas de absorção bem definidas na faixa de $1451\text{-}875$, 800 e 473 cm^{-1} .

A partir da análise espectral da mullita, quartzo e sílica foi possível determinar as contribuições individuais de cada um destes constituintes nos espectros das cinzas mostrados na Figura 16. A larga banda de absorção das

cinzas próxima a 1090 cm^{-1} é resultante da sobreposição das bandas da mullita, quartzo e sílica correspondentes as faixas de frequência de $1196\text{-}699\text{ cm}^{-1}$, $1555\text{-}853\text{ cm}^{-1}$ e $1451\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 17), respectivamente, sendo a sílica responsável pela maior parte deste sinal. Segundo Fernández-Jiménez et al. (2007) a banda próxima de 1090 cm^{-1} fornece informações do grau de cristalinidade de uma amostra de cinza de carvão. Os picos apresentados pelas cinzas próximos de 795 e 776 cm^{-1} (pico com bifurcação) são correspondentes aos picos da sílica em 800 cm^{-1} e do quartzo em 767 cm^{-1} , respectivamente. Os picos nas cinzas em 691 e 471 cm^{-1} são correspondes ao quartzo (684 cm^{-1}) e sílica (473 cm^{-1}), já o pico próximo de 562 cm^{-1} é característico da sobreposição dos picos de 500 e 549 cm^{-1} da mullita e do quartzo, respectivamente.

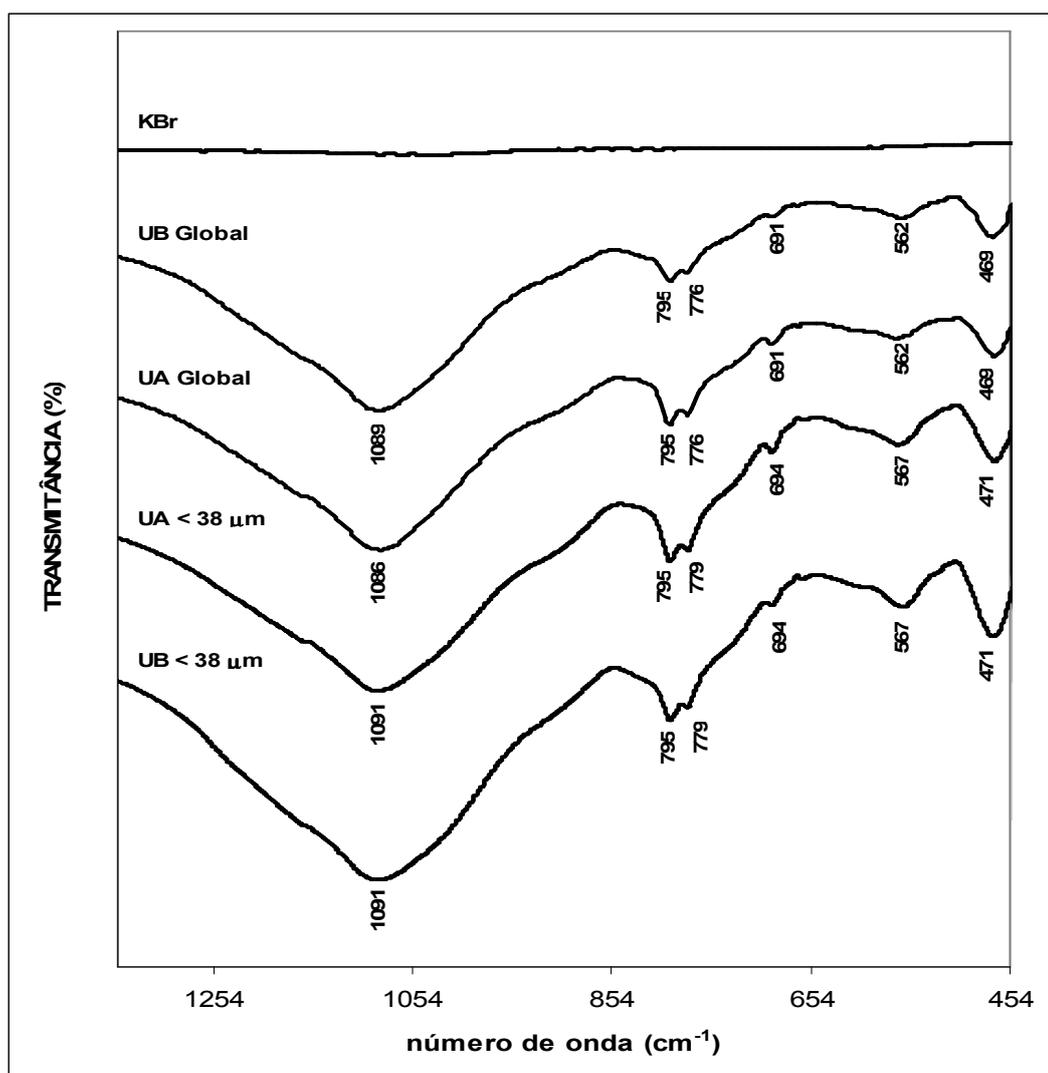


Figura 16. Espectro de infravermelho do KBr utilizado para a confecção das pastilhas, cinzas UA e UB global e de suas frações mais finas (UA e UB < 38).

Com a ajuda do software da PerkinElmer Spectrum STD v 6.3 foi possível construir um espectro teórico de cinza a partir da soma dos espectros individuais da mullita, quartzo e sílica. Na figura 18 é mostrado o espectro calculado junto com o espectro infravermelho da cinza UA global. Este último foi utilizado de forma demonstrativa. Como pode ser observado, há uma boa concordância entre os picos do espectro calculado e os picos da amostra da cinza UA global. A diferenciação no formato dos picos do espectro calculado em 1103 e 800 cm^{-1} , quando comparados com os picos da amostra UA global de mesma localização, é provavelmente resultante da operação aritmética utilizada para a sua construção.

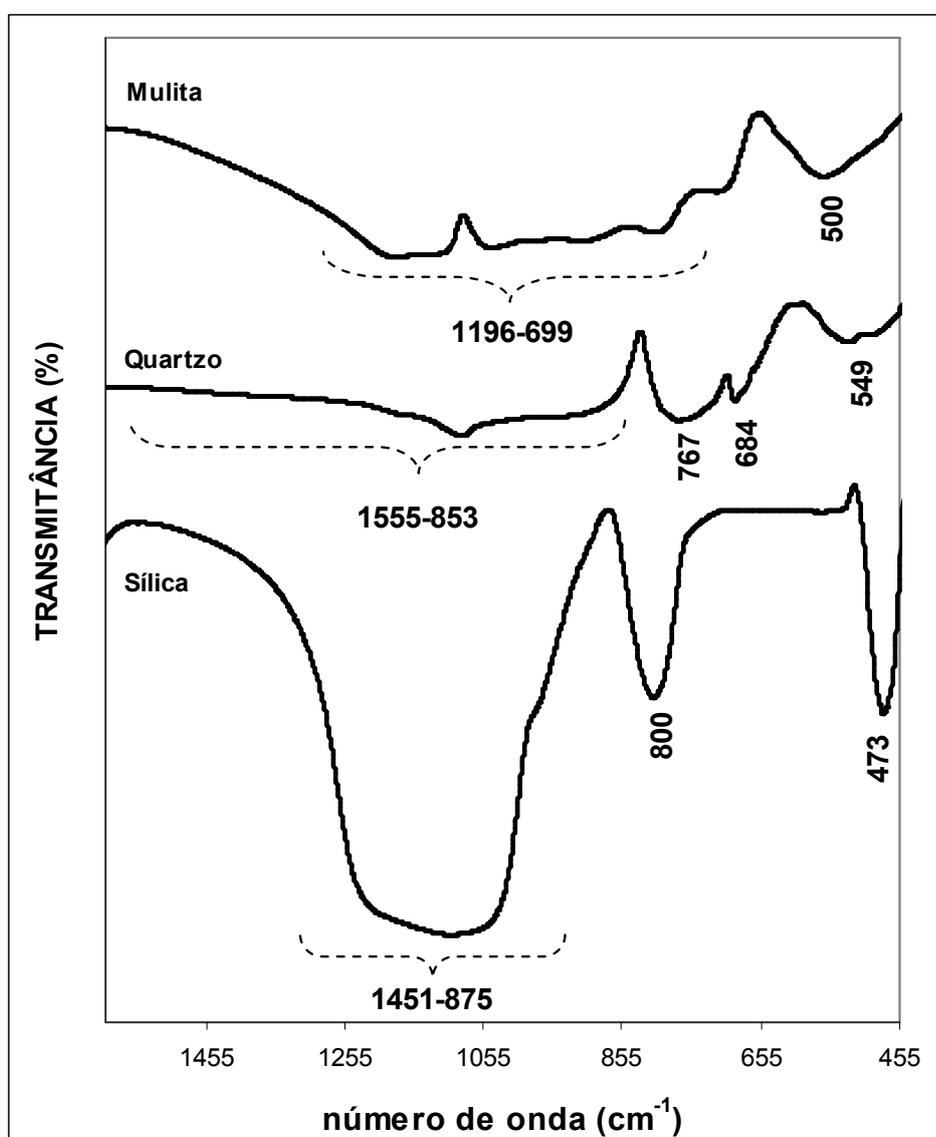


Figura 17. Espectros de infravermelho dos compostos puros de mullita, quartzo e sílica.

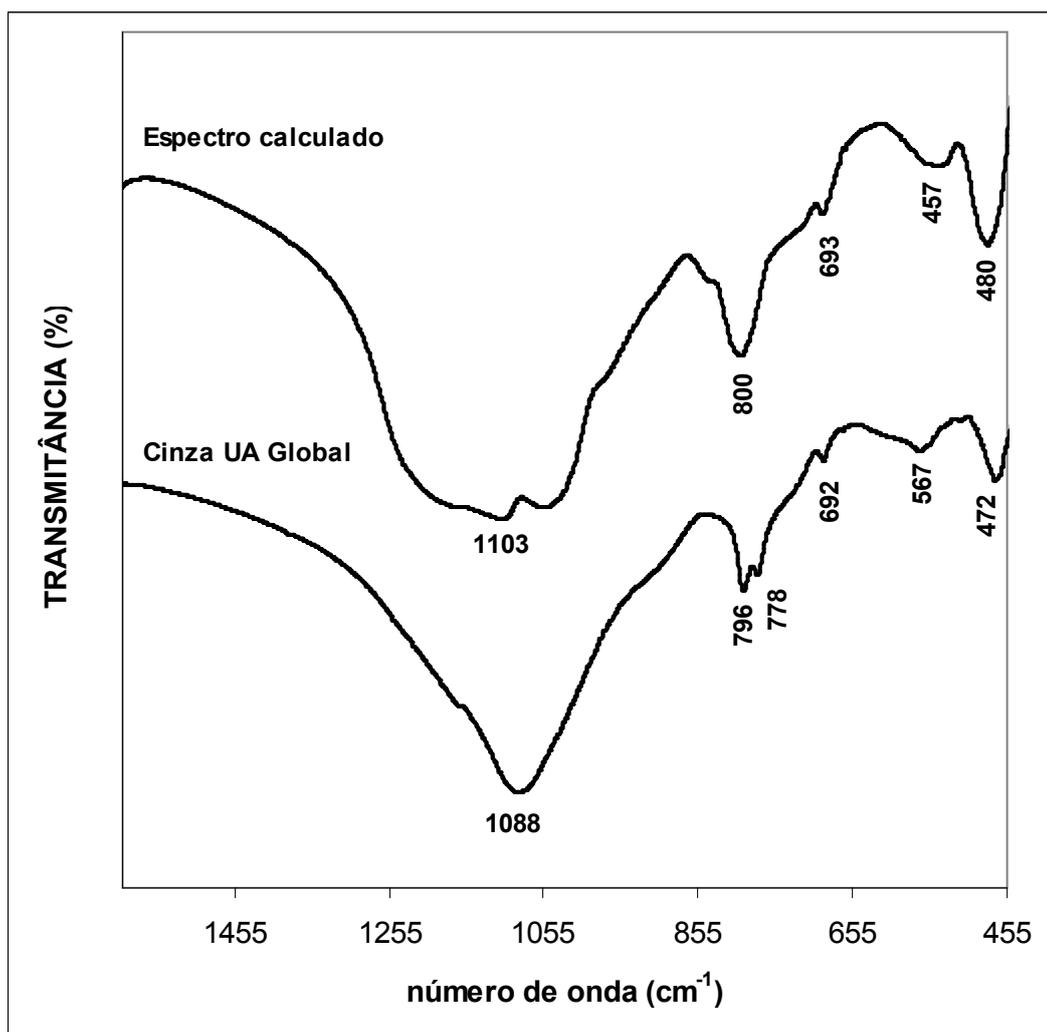


Figura 18. Espectro calculado obtido a partir da soma dos espectros IV dos sólidos puros de mullita, quartzo e sílica e espectro IV das cinzas UA Global.

Para complementar as análises por infravermelho, a fração magnética retiradas das cinzas também foi analisada. Na figura 19 é mostra o espectro de infravermelho das cinzas UA global, UA global tratada (sem a fração magnética) e a fração magnética removida. Através da comparação direta dos espectros de IV obtidos para as ambas as cinzas UA global com e sem a fração magnética observou-se que os espectros são muito semelhantes, indicando que a fração magnética não contribui para o sinal encontrado para as cinzas por infravermelho, sendo neste caso transparente a este tipo radiação. Os fracos sinais apresentados pela fração magnética nas regiões de 1062, 767, 556 e 451 cm⁻¹ deste espectro não correspondem às partículas magnéticas, mas provavelmente as partículas de cinzas arrastadas durante o processo de separação.

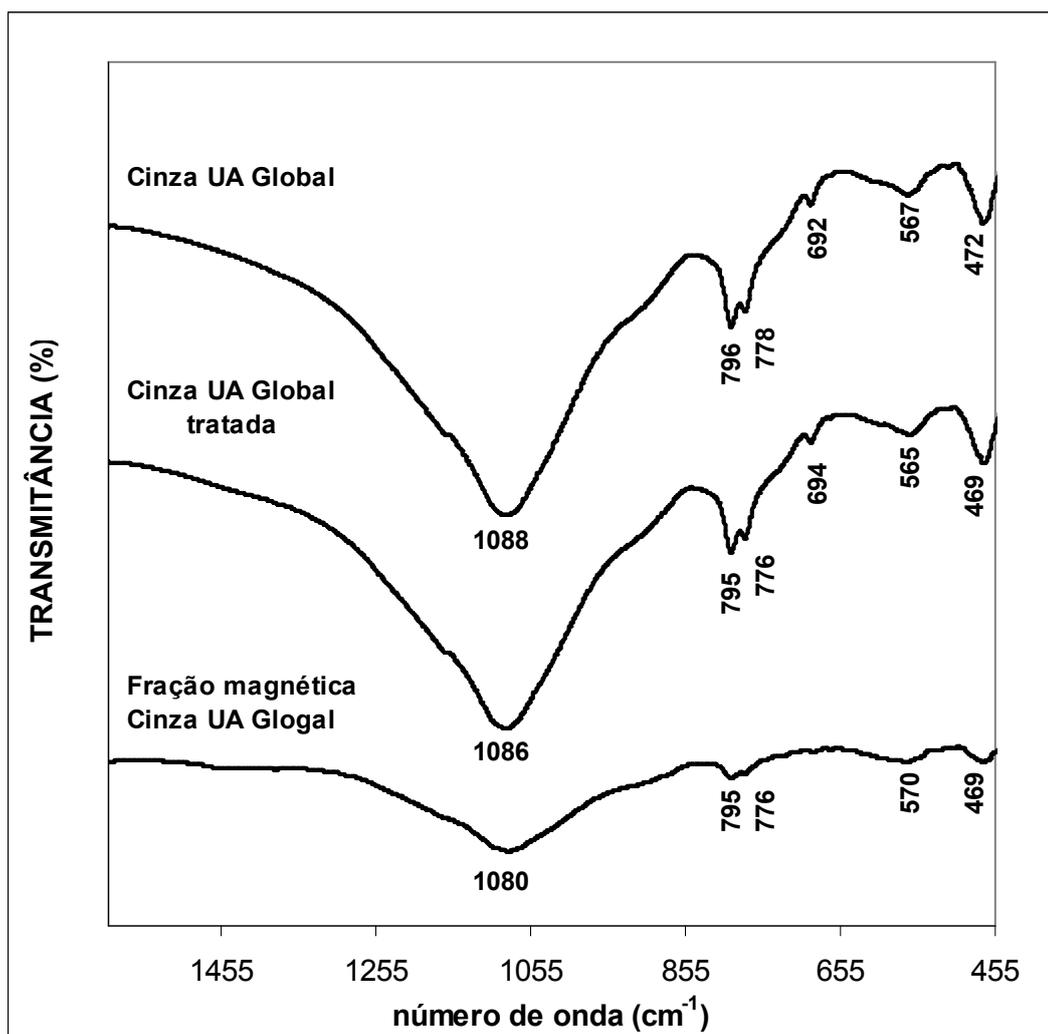


Figura 19. Espectros de IV da Cinza UA Global, UA Global tratada (sem fração magnética) e fração magnética removida.

5.1.1.6. Análise de Carbono Elementar

Na tabela 12 são mostrados os teores de carbono encontrados para as cinzas UA e UB global a partir das análises elementares (LECO). Também, nesta tabela, são apresentados os valores de perda por calcinação encontrada para estas cinzas, bem como a diferença entre estes resultados.

Conforme pode ser observado na tabela acima, as cinzas UA e UB global apresentaram teores de carbono de 0,39 % e 0,21 %, o que representa 95 % e 78 % do valor total de perda por calcinação encontrado para estas cinzas, respectivamente. Estes valores já eram esperados, pois segundo Querol et al. (1999) embora a volatilização e decomposição de espécies inorgânicas possa

contribuir para um porção dos valores de perda por calcinação, a maior parte do teor de carbono é atribuída a oxidação das partículas de carvão incombusto ou parcialmente combusto. Estes valores justificam o que foi anteriormente mencionado nas análises físicas a respeito da Unidade B ser mais eficiente do que a Unidade A, visto que as cinzas geradas na Unidade B apresentam teores duas vezes menores de incombusto do que as cinzas geradas na Unidade A.

Tabela 12. Análise elementar de carbono, perda por calcinação e diferença entre ambos os parâmetros para as cinzas UA e UB global.

	Carbono^a %	Perda por Calcinação %	diferença^b %
UA Global	0,39	0,41	0,02
UB Global	0,21	0,27	0,06

^aDeterminado por análise elementar (LECO).

^bDiferença entre os resultados de perda por calcinação (%) e carbono (%).

As diferenças percentuais de 0,02 % para a cinza UA e 0,06 % para a cinza UB, resultantes da subtração entre o teor de perda por calcinação e teor percentual de carbono, que correspondem a 5 % e 22 % do valor total de perda por calcinação das cinzas, provavelmente estão relacionados com as transformações de fase ou estruturais sofridas pelas partículas inorgânicas durante o processo de aquecimento destes materiais no teste de perda por calcinação. Entretanto estes valores são baixos e pode estar simplesmente associados à precisão da análise destes parâmetros.

5.1.1.7. Capacidade de troca catiônica

Na tabela 13 são apresentados os valores de CTC encontrados para as cinzas volantes UA e UB global e suas frações mais finas.

Tabela 13. Valores de capacidade de troca catiônica dos íons NH_4^+ apresentadas pelas cinzas UA e UB global e de suas frações mais finas (< 38 μm)

	Cinza UA Global	Cinza UA < 38μm	Cinza UB Global	Cinza UB < 38μm
CTC (meq.g^{-1})	0,04 \pm 0,01	0,72 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01	0,23 \pm 0,03

Os resultados de CTC encontrados para as cinzas foram baixos ($<0,05 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$) para as amostras globais e 0,72 e 0,23 $\text{meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ para as frações finas ($< 38 \mu\text{m}$) das cinzas UA e UB, respectivamente. A diferença de CTC apresentada entre as cinzas globais e suas partículas mais finas possivelmente está relacionada com a variação do tamanho de partícula (maior área de contato) e concentração de materiais mais adsorventes. Estes baixos valores de CTC encontrados para as cinzas em estudo evidenciam a necessidade e importância da conversão deste resíduo em materiais com uma maior capacidade de adsorção, sendo a conversão zeolítica deste material muito apropriada para esta finalidade.

5.1.1.8. Testes de Lixiviação

Na tabela 14 são mostrados os resultados referentes à lixiviação dos ânions e cátions analisados por cromatografia iônica (CI) das cinzas UA e UB global, após o tempo de 2 horas de contato destas cinzas com água deionizada (S/L de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). Para garantir que os valores de concentração dos ânions e cátions apresentados na tabela fossem resultantes da lixiviação das cinzas, a água deionizada utilizada neste teste foi analisada por CI e seus íons identificados. Os teores de íons encontrados na água deionizada foram muito baixos ($<0,005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), consequentemente estes valores foram desprezados.

Dentre os ânions que foram identificados e quantificados por CI os íons sulfato (SO_4^-) foram o que apresentaram maior concentração de 36,07 e 101,58 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, para as cinzas UA e UB global, respectivamente. Conforme pode ser observado, as cinzas UB apresentaram um valor de concentração para os íons SO_4^- três vezes maior do que para as cinzas UA. Isto pode estar relacionado com a constituição da matriz de ambas as amostras que provavelmente diferem em composição mineralógica de compostos que possuem o íon sulfato em suas composições químicas e que são mais ou menos solúveis na condição em que se encontram. Apesar de apresentar concentrações de íons sulfato relativamente elevadas as soluções de lixiviação das amostras UA e UB ainda estão abaixo do limite de concentração previsto pela legislação vigente CONAMA, resolução nº. 356 que é $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para este composto. Outros dois ânions também identificados resultantes da lixiviação das amostras UA e UB foram os íons fluoreto (F^-) e o cloreto (Cl^-), mas em concentrações muito menores do que encontrado para os íons

sulfato, conforme pode ser observado na tabela 14. Os íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) também foram identificados, porém suas concentrações não puderam ser determinadas por apresentarem concentrações abaixo do menor ponto da curva de calibração ($0,03 \text{ mg.L}^{-1}$) utilizada para estes íons.

Tabela 14. Análise por cromatografia iônica mostrando as concentrações dos ânions e cátions, bem como o percentual (%) de solubilização para os cátions e sulfato, obtidos após os testes de lixiviação de uma mistura de cinza/água deionizada (20 g L^{-1}).

	UA	Solubilizado	UB	Solubilizado
	Global	%	Global	%
Ânions	mg.L⁻¹		mg.L⁻¹	
Fluoreto	1,01	—	1,00	—
Cloreto	0,21	—	0,25	—
Nitrito	< 0,03	—	n.d.	—
Nitrato	< 0,03	—	< 0,03	—
Sulfato	36,07	9	101,58	3
sub-total	37,35		102,86	
Cátions				
Sódio	0,64	—	2,42	—
Potássio	1,42	0,47	2,10	0,66
Magnésio	0,56	0,53	0,19	0,18
Cálcio	39,42	18	38,22	15
sub-total	42,04		42,93	
Total	79,39		145,79	

Os cátions identificados após os testes de lixiviação das cinzas foram sódio (Na^+), potássio (K^+), Magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}). Apesar destes íons não possuírem concentrações limites de descarte estipulados pela legislação o monitoramento dos mesmos é importante, principalmente devido as alterações que ocorrem no pH da solução resultante da presença destes íons em elevadas concentrações. Segundo Kim et al. (2003) o monitoramento da presença de íons como o Ca^{2+} e Mg^{2+} é um fator importante a se determinar em testes de lixiviação de cinzas volantes, devido ao fato da solubilidades de diversos elementos traços serem dependentes do pH do meio.

Os valores percentuais de solubilização dos cátions e de sulfato, calculados a partir das concentrações obtidas por XRF (Tabela 11) das cinzas, mostram que pequenas frações de potássio (0,47%-UA e 0,66%-UB) e magnésio (0,53%-UA e 0,18%-UB) são solubilizados para a fase aquosa. Porém, os teores percentuais de

solubilização encontrados para o cálcio foram relativamente altos, 18% para as cinzas UA e 15% para as cinzas UB. Esse comportamento também é observado no caso do sulfato, onde observa-se solubilizações de 3 e 9 % dos compostos sulfurados presentes nas cinzas UA e UB, respectivamente. Como consequência destes elevados teores de cálcio dissolvido e também da presença dos demais cátions identificados, ambas as soluções de lixiviação UA e UB apresentaram um pH final alcalino (>9,5), conforme pode ser observado da Tabela 15. Como a análise de fluorescência de raios-X das cinzas não detectou a presença de sódio, provavelmente por este composto estar presente a baixo do limite mínimo de detecção do aparelho, não foi possível calcular o percentual de solubilização deste elemento.

A tabela 15 mostra os valores de pH e condutividade encontrados para as soluções aquosas de lixiviação das cinzas UA e UB e para a água deionizada utilizada neste teste. Apesar de ter apresentado concentrações relativamente elevadas de íons sulfato, as soluções de lixiviação das cinzas, apresentaram valores de pH básicos que são justificados pela presença dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) de caráter alcalino. O grande aumento da condutividade (até 25.000 vezes) das soluções de lixiviação das cinzas UA e UB é um indicativo a mais da solubilização dos íons durante o processo de agitação.

Tabela 15. Valores de pH e condutividades das amostra de lixiviação da cinzas UA e UB e da água deionizada utilizada no teste.

	Inicial		Final		Aumento da condutividade
	pH	cond. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	cond. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Razão
Água deionizada	6,88	1,3	—	—	—
Cinzas UA	—	—	10,61	321,0	24.600
Cinzas UB	—	—	9,49	220,0	16.800

5.1.1.9. Análise Mineralógica

No Anexo B são mostrados os difratogramas das cinzas UA e UB global e da fração fina (UB < 38 μm). As fases cristalinas mais importantes detectadas foram o quartzo (SiO_2) e mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), além de quantidades pequenas de hematita

(Fe₂O₃). A larga sinuosidade apresentada nos difratograma destas amostras de 15 a 35° deve-se à parte amorfa aluminossilicosa das cinzas.

Na Tabela 16 são mostrados os resultados quantitativos das fases cristalinas presentes nas amostras. Conforme pode ser observado nesta tabela, a cinza UA global apresenta uma maior quantidade das fases cristalinas (quartzo, mullita e hematita) do que a cinzas UB global. Tal fato pode estar atribuído as diferentes condições de combustão do carvão das Plantas A e B da UTPM, visto que a formação destes materiais são dependentes da temperatura e taxa de resfriamento (Ferret, 2004). Ainda na tabela 16 pode ser observado que há uma segregação das partículas cristalinas com a diminuição do tamanho de partículas para o caso específico da cinza UB. No que concerne ao aumento da concentração da hematita na fração fina, comportamento semelhante foi observado na análise de separação magnética dessa cinza, comentado no próximo item.

Tabela 16. Análise quantitativa das fases cristalinas presentes nas cinzas volantes UA e UB global e fração fina (UB < 38 µm).

	Fases cristalinas (%)			Amorfos (%)	SiO ₂ Amorfo (%)	Al ₂ O ₃ Amorfo (%)
	Quartzo	Mullita	Hematita			
UA global	16,7	9,3	1,4	72,6	71	67
UB global	10,7	6,4	1,1	81,8	81	79
UB < 38 µm	11,6	8,4	1,3	78,7	78	73

Estes resultados estão de acordo com dados de literatura para estas cinzas (Ferret, 2004), os quais indicam a presença somente das três fases cristalinas indicadas na tabela 16 com amorfos representando 76,5 % das cinzas volantes de Candiota.

A partir dos teores de quartzo e mullita mostrados na tabela 21, e dos teores totais dos óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃), medidos por XRF (Tab. 11), foi estimada parte amorfa destes óxidos nas cinzas. Observa-se que a cinza UB apresenta teores mais elevados (Tab. 16) de materiais amorfos indicando que a sua utilização favorecerá a dissolução de alumínio e silício e por consequência a produção de zeólitas. Observa-se também uma diminuição das fases amorfas para a fração mais fina das cinzas UB, quando comparada a fração global. Este comportamento deve estar provavelmente aos processos de formação dessas

partículas. Esses resultados indicam, para as cinzas estudadas, que a utilização do material mais fino não favorece o processo de zeolitização no que concerne a facilidade de dissolução do alumínio e silício

5.1.2. Pré-tratamento das cinzas à síntese

Na tabela 17 são mostrados os resultados de segregação do material incombusto com a diminuição do tamanho de partícula, bem como a redução percentual deste parâmetro para cada uma das frações obtidas. Os teores de incombusto foram determinados pelo teste de calcinação das amostras. A redução percentual foi calculada com base nos teores de incombusto encontrados nas cinzas UA e UB global. Os sinais (+) e (-) representam o aumento e a diminuição percentual de incombusto na fração referente ao teor inicial deste parâmetro na amostra global. Conforme pode ser observado na tabela, há uma redução de 46% e 52% do teor de material incombusto para as frações mais finas (<38 μm) das cinzas UA e UB, respectivamente. No ANEXO C são apresentadas as frações obtidas neste teste. Para as frações de maior granulometria é possível visualizar a segregação das partículas incombustas (partículas escuras). Este comportamento também foi observado para outras cinzas volantes (Vassilev et al., 2005).

Tabela 17. Segregação do material incombusto com a diminuição do tamanho de partícula.

diâmetro médio (μm)	Cinza UA		Cinza UB	
	Incombusto	redução	Incombusto	redução
	%	%	%	%
> 250	6,52	+1491	0,85	+215
200	2,07	+405	0,33	+23
128	0,82	+100	0,22	-20
90,5	0,59	+44	0,14	-48
64	0,42	+3	0,19	-31
45,5	0,35	-16	0,14	-50
< 38	0,22	-46	0,13	-52
Global	0,41		0,27	

Os percentuais de fração magnética encontrados nas cinzas globais UA e UB foram de 5,1% e 3,3%, respectivamente. Segundo Vassilev e Vassileva (2005) a quantidade de material magnético separado de cinzas volantes é normalmente significativa (0,5 a 5%), sendo constituído principalmente de ferro (20-61%). Os

dados obtidos indicam um aumento significativo na fração magnética das partículas mais finas (< 38 um) para a cinza UB (3,3 para 9,8%), enquanto as cinzas UA apresentam comportamento inverso (redução de 5,1 para 1,9%). Dados de literatura reportam um aumento da concentração da fração magnética nas partículas mais finas, como observado para as cinzas UB (Sakar et al., 2006; Hower et al., 1999). O comportamento não esperado das cinzas UA pode estar relacionado com prováveis variações entre as condições de queima das duas Unidades.

Para a síntese das zeólitas foram utilizadas tanto as cinzas volantes UA e UB global (não tratadas) quanto as frações finas destas cinzas (< 38 um) com ou sem remoção da porção magnética. As cinzas da Termochar foram utilizadas como recebidas (sem nenhum pré-tratamento) uma vez que o interesse do uso destas cinzas foi apenas com intuito de comparação uma vez que a mesma apresenta composição diferenciada.

5.1.3. Síntese de zeólitas

Na tabela 18 são mostradas todas as condições de síntese e as espécies zeolíticas obtidas nos 39 testes feitos neste estudo. Além das características das cinzas utilizadas (origem, granulometria e pré-tratamento), do detalhamento da síntese (pré-dissolução, adição de semente, concentração do alcali, tempo de reação e temperatura) a tabela traz também as fases zeolíticas identificadas pela morfologia (MEV) e pela análise mineralógica (XRD) e suas capacidades de troca catiônica (CTC) determinadas a partir da troca do sódio pelo amônio.

Para uma melhor visualização dos resultados os testes, numerados de forma cronológica, foram classificados quanto a origem das cinzas (Candiota –UA e UB; Charqueadas-UT), concentração do alcali (0,5; 1,0 e 3,5M) e granulometria das cinzas (global ou fração < 38 um).

Os testes realizados com as cinzas UT tiveram como objetivo somente adquirir um melhor conhecimento do processo de zeolitização. Nestes testes foram variados os parâmetros concentração (0,5 M e 1,0M), tempo de reação (24h e 48h) e adição do processo de agitação. Os resultados preliminares obtidos indicaram as melhores condições para a formação das zeólitas NaP1 e Analcima.

Tabela 18. Condições de síntese e caracterização básica das espécies zeolíticas obtidas. Todos os testes foram conduzidos a 150° C e razão L/S = 18 mL.g⁻¹

1.

No teste	Cinzas			Tipo de Reator	Pré-dissolução			Adição	Síntese		Identificação de Fases ^b		CTC ^c meq NH ₄ ⁺ .g ⁻¹	Crz ^d (%)
	Origem	Granul.	Remoção FM ^a		Semente	Agitação		Conc. NaOH	t (h)	MEV	XRD			
						Tipo	tempo					%		
6	UA	Global	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	0,5 M	24	NaP1**, An*	Mu, Qtz, NaP1	2,1	44
11	UA	≤ 38 µm	sim	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	0,5 M	24	NaP1**, An*	Mu, NaP1	1,9	40
5	UA	Global	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, NaP1	2,4	50
32	UA	Global	não	aço B	Sim	mecânica	8 h	-	1,0 M	24	NaP1***, An*	-	2,7	52
7	UA	≤ 38 µm	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, NaP1	2,5	43
9	UA	≤ 38 µm	sim	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, An, NaP1	2,1	44
17	UA	≤ 38 µm	sim	polimérico	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**, Cha*, An*	-	2,4	50
13	UB	Global	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	0,5 M	24	NaP1**, An*	Mu, NaP1	2,4	50
12	UB	≤ 38 µm	sim	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	0,5 M	24	NaP1**	-	2,2	46
21	UB	Global	não	polimérico	Não	-	-	-	1,0 M	16	NaP1***, An*	-	3,0	63
24	UB	Global	não	polimérico	Não	-	-	-	1,0 M	16	NaP1***, An*	-	2,8	58
18	UB	Global	não	polimérico	Não	-	-	-	1,0 M	24	NaP1*, An*	Mu, NaP1	3,7	77
22	UB	Global	não	aço B	Não	-	-	-	1,0 M	24	NaP1***, An*	-	2,9	60
23	UB	Global	não	polimérico	Não	-	-	-	1,0 M	24	NaP1***, An*	Mu, NaP1	2,8	58
29	UB	Global	não	polimérico	Não	-	-	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	-	2,6	59
30	UB	Global	não	polimérico	Não	-	-	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	-	2,6	59
39	UB	Global	não	aço A	Sim	magnética	4 h	-	1,0 M	24	An***	-	0,4	n.d.
20	UB	Global	não	aço	Sim	mecânica	2 h	-	1,0 M	24	NaP1***, An*	-	3,6	75
25	UB	Global	não	aço A	Sim	mecânica	2 h	-	1,0 M	24	NaP1**	Mu, NaP1	2,6	54

^aFM = fase magnética^bQtz, quartzo; Mu, mullita; An, analcima; ***, teor elevado; **, médio teor; *, baixo teor^cCTC = capacidade de troca catiônica^dCrz = cristalinidade

n.d.= não determinado

Tabela 18. Continuação

No teste	Cinzas			Tipo de Reator	Pré-dissolução			Adição Semente	Síntese		Identificação de Fases ^b		CTC ^c meq NH ₄ ⁺ .g ⁻¹	Crz ^d (%)
	Origem	Granul.	Remoção FM ^a		Agitação				Conc. NaOH	t (h)	MEV	XRD		
						Tipo	tempo	%						
26	UB	Global	não	aço B	Sim	mecânica	4 h	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	-	3,1	65
27	UB	Global	não	aço A	Sim	mecânica	4 h	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, An, NaP1	2,5	47
28	UB	Global	não	aço B	Sim	mecânica	4 h	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, An, NaP1	2,5	47
31	UB	Global	não	aço A	Sim	mecânica	8 h	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	-	3,2	61
33	UB	Global	não	aço C	Sim	mecânica	4 h	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	-	2,7	54
36	UB	Global	não	aço B	Sim	mecânica	4 h	2	1,0 M	24	NaP1***	-	2,7	54
34	UB	Global	não	aço A	Sim	mecânica	4 h	4	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, NaP1	3,3	65
35	UB	Global	não	aço B	Sim	mecânica	4 h	8	1,0 M	24	NaP1***, An*	-	3,2	62
14	UB	Global	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**	Mu, NaP1	2,5	52
19	UB	Global	não	aço	Sim	ultrasom	2 h	-	1,0 M	24	NaP1*, An*, Cha*	-	2,3	48
8	UB	≤ 38 μm	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**, An**	Mu, NaP1	2,2	46
10	UB	≤ 38 μm	sim	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	1,0 M	24	NaP1**, An*	Mu, An, NaP1	2,6	54
16	UB	Global	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	3,5 M	48	Can, Sod, Tipo X	-	2,0	n.d.
15	UB	Global	não	aço	Sim	ultrasom	30 min	-	3,5 M	24	Can, Sod, Tipo X	Can, Sod, Tipo X	1,0	n.d.
2	UT	Global	não	aço	Não	-	-	-	0,5 M	24	NaP1***	-	3,4	67
1	UT	Global	não	aço	Não	-	-	-	1,0 M	24	NaP1***	-	3,9	76
3	UT	Global	não	aço	Não	-	-	-	1,0 M	48	NaP1***	NaP1	3,9	77
4	UT	Global	não	aço	Sim	ultrasom	1 h	-	1,0 M	24	NaP1**, An**	An, NaP1	-	-
37	UT	Global	não	aço A	Sim	mecânica	4 h	-	1,0 M	24	NaP1***, An*	-	3,4	68
38	UT	Global	não	aço C	Sim	mecânica	4 h	4	1,0 M	24	NaP1***, An***	-	2,7	54

^aFM = fase magnética

^bQtz, quartzo; Mu, mullita; An, analcima; ***, teor elevado; **, médio teor; *, baixo teor

^cCTC = capacidade de troca catiônica

^dCrz = cristalinidade

n.d.=não determinado

Os melhores resultados de zeolitização apresentados para as cinzas UT, no que concerne a obtenção da zeólita NaP1, foram aplicados para as cinzas de Candiota UA e UB que são o foco deste trabalho. Os resultados preliminares indicaram um rendimento inferior de zeolitização para as cinzas UA quando comparada com as cinzas UB. Em função disto foi feito um estudo de forma mais detalhada para os processos de síntese utilizando a cinza UB.

Um dos parâmetros estudados foi a influência da agitação prévia dos reagentes. Na Tabela 19 estão mostrados os dados de dissolução do alumínio e do silício durante o processo de agitação (1 g cinzas, temperatura ambiente) para alguns testes de zeolitização. Foram avaliados a influência da agitação: tipo (assistida por ultrassom, mecânica e magnética) e tempo (2, 4 e 8 horas). Os resultados são mostrados na forma da massa dos elementos transferidos para a fase líquida e o percentual extraído levando em consideração a composição química da cinza testada (tabela 11).

Observa-se uma pequena dissolução tanto do Al quanto do Si em todos os testes de agitação feitos a temperatura ambiente (0,1 a 0,4%) com um pequeno incremento com o aumento do tempo de agitação. Esse comportamento também foi observado para a cinza UA. Em função desses resultados foi testado um sistema a temperatura mais elevada (80 °C) sob agitação magnética com o intuito de aumentar as taxas de dissolução. Essas modificações foram efetivas para o Al que apresentou um incremento significativo em sua dissolução (25%) em 4 horas de agitação enquanto que para o silício não houve um incremento significativo (0,6%)

Tabela 19. Influência do tipo e tempo de agitação prévia dos reagentes na dissolução do Al e do Si e na cristalinidade das zeólitas formadas.

Teste	Amostra	Tipo de Agitação	Tempo (h)	Al		Si		Si/Al massa	Crist %
				mg	(%) ext.	mg	(%) ext.		
19	UB	ultrassom	2	0,508	0,4	0,729	0,2	1,4	48
20	UB	mecânica	2	0,262	0,2	0,335	0,1	1,3	75
26	UB	mecânica	4	0,286	0,2	0,460	0,1	1,6	65
31	UB	mecânica	8	0,320	0,3	0,991	0,3	3,1	61
32	UA	mecânica	8	0,139	0,1	0,617	0,2	4,4	52
39	UB	magnética*	4	7,520	25,0	0,685	0,6	0,1	n.d.

*aquecimento (80 °C)

De uma forma geral observa-se que a agitação mecânica prévia dos reagentes não favorece a reação de zeolitização, visto que o aumento do tempo desse procedimento causa uma diminuição na cristalinidade dos produtos obtidos, (75 para 65%) quando se agita de 2 a 8 horas. Cabe também destacar que apesar do aumento significativo da solubilidade do Al obtido a 80° C o produto de síntese nesse caso não foi a zeólita de interesse (NaP1), mas sim a analcima (confirmada por MEV). Esses resultados indicam que o procedimento de agitação é dispensável para o processo de zeolitização.

Além da agitação foram feitos testes adicionais com a cinza UB, nos quais foram testados a influência do tipo de reator (polimérico ou aço com suporte móvel polimérico) e adição de semente. Os reatores poliméricos foram testados com o intuito de verificar a influência do aquecimento e resfriamento do sistema na reação de zeolitização. Durante o estudo com os reatores metálicos verificou-se que a pressão autógena do sistema atingia no máximo 4,7 psi, permitindo a utilização de reatores poliméricos sem proteção metálica, mas dotados de válvulas de segurança. Outra vantagem do uso desses outros reatores, além do menor custo, é a possibilidade do acompanhamento visual da reação uma vez que os mesmos são translúcidos. Os resultados mostrados na tabela 18 indicam valores de rendimento semelhantes para os dois tipos de reator e em alguns casos até mesmo superior (cristalinidade de 77 %) ao reator padrão, indicando a possibilidade de redução do tempo de reação (16h).

Esse comportamento pode estar relacionado às taxas mais rápidas de aquecimento e resfriamento, que nas condições estudadas parecem favorecer a formação da zeólita NaP1. Levando em consideração o que foi mencionado e a maior facilidade no manuseio dos reatores poliméricos, os mesmos seriam os mais indicados para a produção de zeólitas em escala de laboratório. Porém deve-se ter um cuidado redobrado com as questões de segurança uma vez que a temperatura máxima de uso dos mesmos é 200 °C e devido aos riscos de explosão.

A adição de semente (2, 4 e 8% da zeólita NaP1 comercial) às cinzas foi feito com intuito de se tentar aumentar a cristalinidade da zeólita desejada. Conforme a tabela 18, observa-se que com a adição de 2 % de semente não há alteração na cristalinidade da amostra quando comparado ao teste sem adição de semente realizado em condições semelhantes. Com a adição de 4% de semente há um acréscimo de 7% na cristalinidade. Entretanto com a adição suplementar (8%) de

semente não há incremento na cristalinidade. Este comportamento não é bem entendido, com isso testes adicionais devem ser feitos para elucidar possíveis reações secundárias que causam este efeito.

5.1.4. Caracterização das zeólitas sintéticas

5.1.4.1. Análise morfológica por MEV

Na figura 20 são mostradas imagens por MEV das zeólitas produzidas a partir das cinzas volantes utilizadas neste trabalho. Algumas estruturas como a zeólitas NaP1 (Fig. 20-a), Analcima (Figura 20-b), cancrinita (Figura 20-c) e chabazita (Figura 20-d) apresentaram estruturas caracterizadas por planos de cristalização bem definidos já reportados na literatura (Querol et al., 1997; Umaña, 2002; Ferret, 2004). Também foi verificada a formação de outras estruturas de morfologia diferenciada, as quais não puderam ser identificadas a partir da comparação com a literatura. Na figura 20-e observa-se uma estrutura com cristais na forma de bastonetes, que podem indicar a estrutura da zeólita sodalita (Uamná, 2002). Já a estrutura mostrada na figura 20-f é caracterizada por finos cristais com morfologia muito diferenciada não encontrada na literatura. Já a última estrutura mostrada na figura 20-g apresenta cristais na forma de “novelo de lã” que já foi reportada na literatura em alguns casos sendo identificada na forma de sodalita.

Algumas estruturas zeolíticas também foram analisadas quanto a composição elementar através do uso do EDS. Na Figura 21 é mostrada a imagem por MEV de estruturas típicas de zeólitas tipo NaP1 (Fig. 21-a) e analcima (Fig. 21-b) e seus respectivos espectros EDS. Como esperado verifica-se a presença de silício e alumínio em ambas as estruturas sem uma diferenciação significativa do nível destes elementos. Entretanto pela fórmula molecular a analcima deveria apresentar uma maior razão Si/Al. Estes resultados indicam que a técnica não é sensível suficiente para complementar a identificação das estruturas zeolíticas no nível desejado e nas condições experimentais utilizadas.

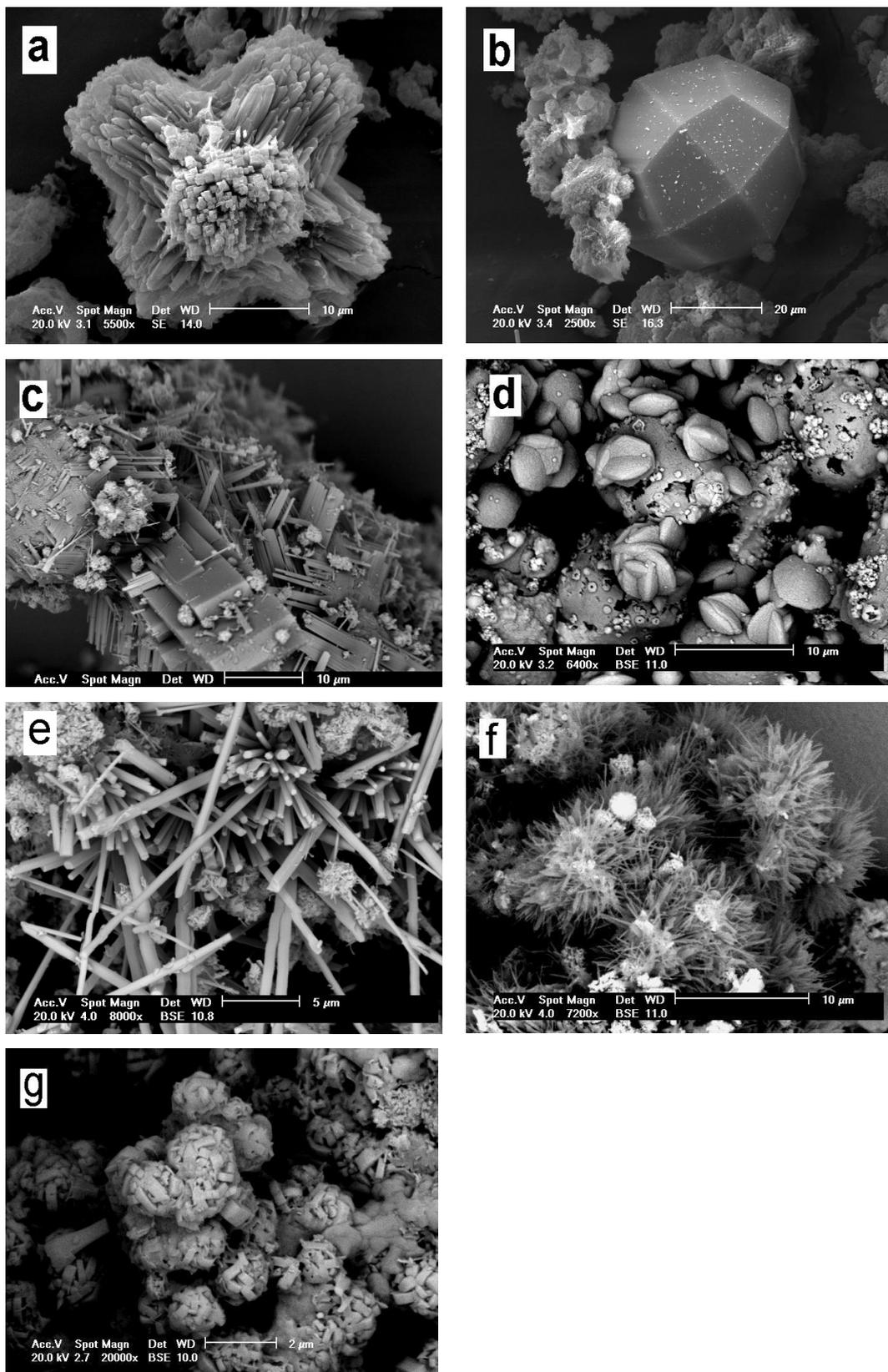


Figura 20. Imagem por MEV das estruturas zeolíticas obtidas a partir das cinzas volantes utilizadas neste estudo. (a) NaP1; (b) analcima; (c) cancrinita; (d) chabazita, (e-f) estruturas de morfologia diferenciada, não identificada na literatura e (g) sodalita.

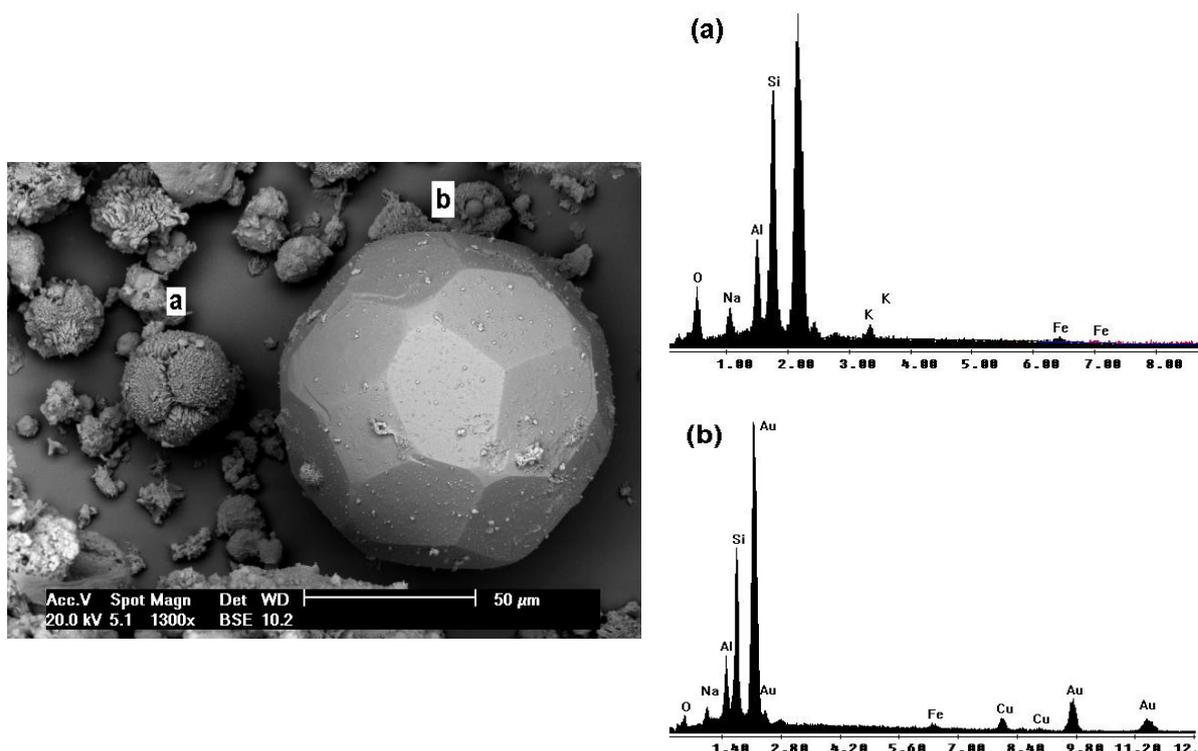


Figura 21. Imagem por MEV de estruturas típicas das zeólitas (a) NaP1 e (b) analcima, com seus respectivos espectros EDS.

5.1.4.2. Difração de raios-X (XRD)

Na Figura 22 são mostrados dois espectros de difração da amostra NaP1 comercial (Fig. 22-a) e de uma amostra sintetizada típica (Fig. 22-b) do 10º teste de zeolitização. Pode se observar que além da presença dos picos característicos da zeólita NaP1 verifica-se a formação em menores quantidades de analcima e ainda mullita residual.

Todas as demais amostras analisadas apresentaram características semelhantes e os difratogramas obtidos foram utilizados para identificar a presença das fases cristalinas e são mostradas na Tabela 18. Como pode-se observar, esses dados estão de acordo com os resultados obtidos por MEV.

Diversas técnicas quantitativas foram aplicadas para os dados de XRD conforme indicado na revisão bibliográfica. Infelizmente, devido a não uniformidade dos procedimentos analíticos adotados nos laboratórios onde as análises de XRD foram executadas, os resultados quantitativos mostrara-se na maior parte dos casos incoerentes. Aspectos como quantidade de amostra, tempo de exposição e

granulometria são fundamentais para obter-se reprodutibilidade neste tipo de análise. Apesar de estudos de literatura terem demonstrado a possibilidade da quantificação precisa de fases zeolíticas por XRD, esse tipo de análise exige procedimentos mais complexos, raramente utilizados em análises qualitativas de rotina.

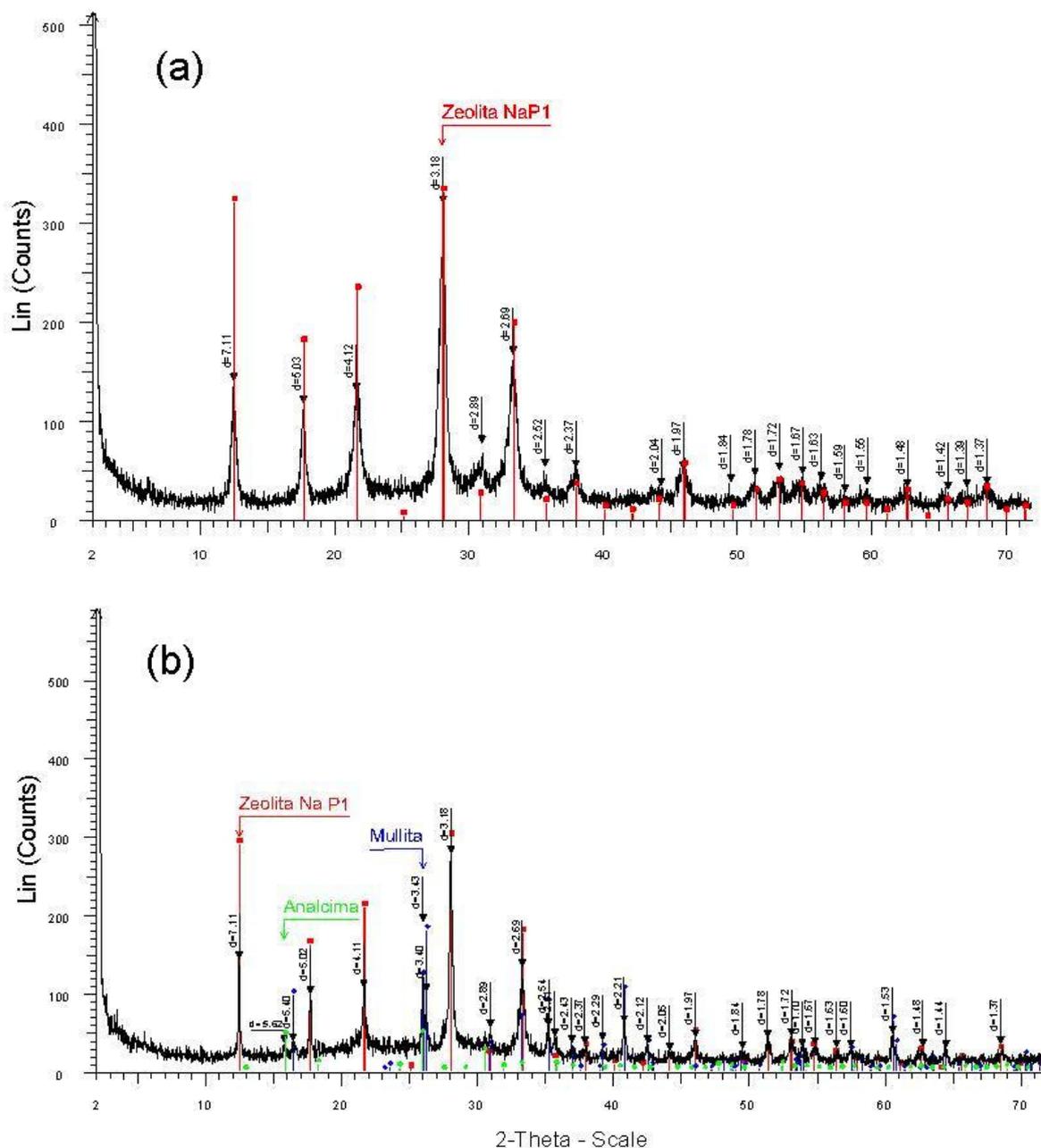


Figura 22. Difratoograma da zeólita comercial NaP1(a) e de uma amostra típica sintética obtida neste estudo (b)

Em função dessas limitações um estudo mais aprofundado do uso do FTIR como técnica alternativa para não só a identificação, mas também para a quantificação de zeólitas sintéticas, foi feito neste estudo e é apresentado a seguir.

5.1.4.3. Análise por Infravermelho

Na figura 23 são mostrados os espectros de infravermelho para as zeólitas comerciais puras NaP1 e 4A da Industria Química del Ebro (IQE). A zeólita 4A foi utilizada apenas de forma demonstrativa para mostrar as diferenciações no sinal dos espectros de infravermelho que ocorrem entre os diferentes tipos de zeólitas. A zeólita NaP1 (IQE) apresentou seis picos característico em 3435, 1644, 994, 739, 664 e 608 cm^{-1} . Os picos em 3435 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} corresponde ao sinal de estiramento e deformação angular da hidroxila (O-H) das moléculas de água de hidratação da zeólita, respectivamente. Nas zeólitas, as moléculas de água estão associadas com os cátions e com algum hidrogênio da hidroxila ligado aos íons de oxigênio da estrutura da zeólita. Segundo Rayalu et al. (2005), o alargamento do pico em 3435 cm^{-1} é característico do hidrogênio do OH ligado aos íons de oxigênio da estrutura da zeólita. De acordo com a tabela 6, apresentada no item 3.3.4.2 da revisão bibliográfica, o pico em 994 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento assimétrico T-O das vibrações internas dos tetraedros TO_4 (T=Si, Al) da estrutura da zeólita. Os picos em 739 cm^{-1} e 664 cm^{-1} podem ser atribuídos ao modo de estiramento simétrico das vibrações internas do tetraedro e das ligações externas entre estas estruturas tetraédricas. O pico em 608 cm^{-1} é característico do anel duplo de 4 tetraedros (D4R) da unidade de construção secundária desta zeólita.

A zeólita 4A (IQE) também apresentou seis picos característicos em 3446, 1645, 998, 664, 557 e 466 cm^{-1} , que estão de acordo com espectros de infravermelho encontrado na literatura para este material (Rayalu et al., 2005). Segundo este autor e colaboradores os picos da zeólita 4A em 3446 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} , são correspondentes a presença de água de hidratação deste material. Os picos em 998 cm^{-1} (agudo e com alta intensidade) e 466 cm^{-1} (pequena intensidade) são atribuído as modos vibração de estiramento assimétrico e de deformação angular T-O, respectivamente. O pico em 664 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento simétrico T-O e tem menor intensidade comparada ao estiramento

assimétrico. O outro pico agudo e de intensidade menos intensa que ocorre em 557 cm^{-1} , está relacionada a presença do anel D4R na estrutura deste material.

Quando comparado os espectros de IV de ambos os materiais zeolíticos NaP1 e 4A (Figura 23), pode-se observar a semelhança espectral em algumas regiões de frequência do espectro como próximo das regiões de 3430 , 1640 e 998 cm^{-1} . Isto é devido à semelhança estrutural da zeólita (presença de água de hidratação e dos tetraedros TO_4) e já foi anteriormente discutido no item 3.3.4.1. Porém, na região de frequência correspondente a faixa de $750\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, região esta conhecida como impressão digital da zeólita (do termo inglês *fingerprint*), é onde ocorrem as grandes diferenciações espectrais resultantes das diferentes configurações estruturais destes materiais. A figura 23 ilustra bem a diferenciação espectral para a faixa de $750\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ das zeólitas em questão.

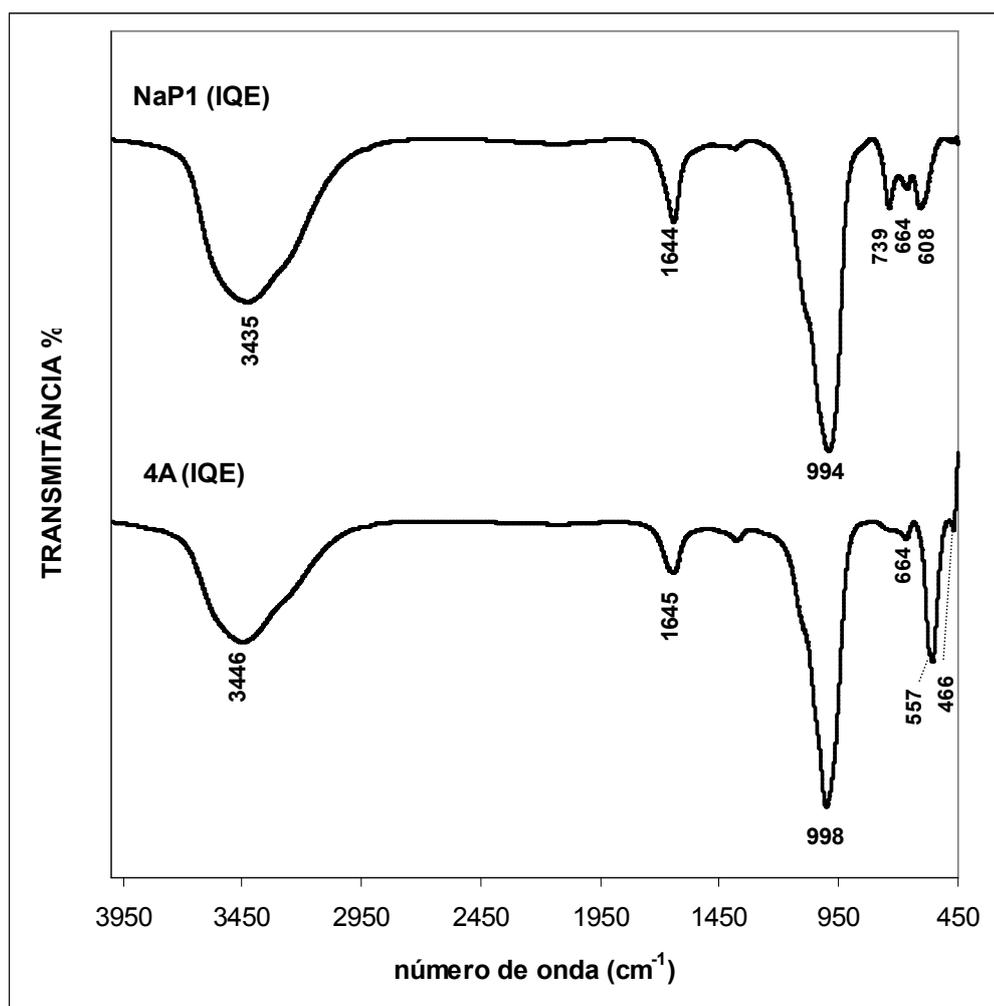


Figura 23. Espectros de infravermelho das zeólitas comerciais puras NaP1 e 4A da Indústria Química del Ebro (IQE).

A partir da avaliação espectral da zeólita comercial NaP1 (IQE) foi possível construir curvas de calibração conforme metodologia descrita no item 4.5.2.4. Na figura 24 é mostrado de forma demonstrativa duas curvas de calibração utilizada para as análises quantitativas das zeólitas sintéticas. Ambas as curvas são referentes ao pico de infravermelho em 3435 cm^{-1} e foram construídas a partir da variação da altura (Fig.24-a) e área (Fig.24-b) deste pico (eixo das abscissas) em função do acréscimo da quantidade da zeólita NaP1 comercial na mistura zeólita/KBr (eixo das ordenadas).

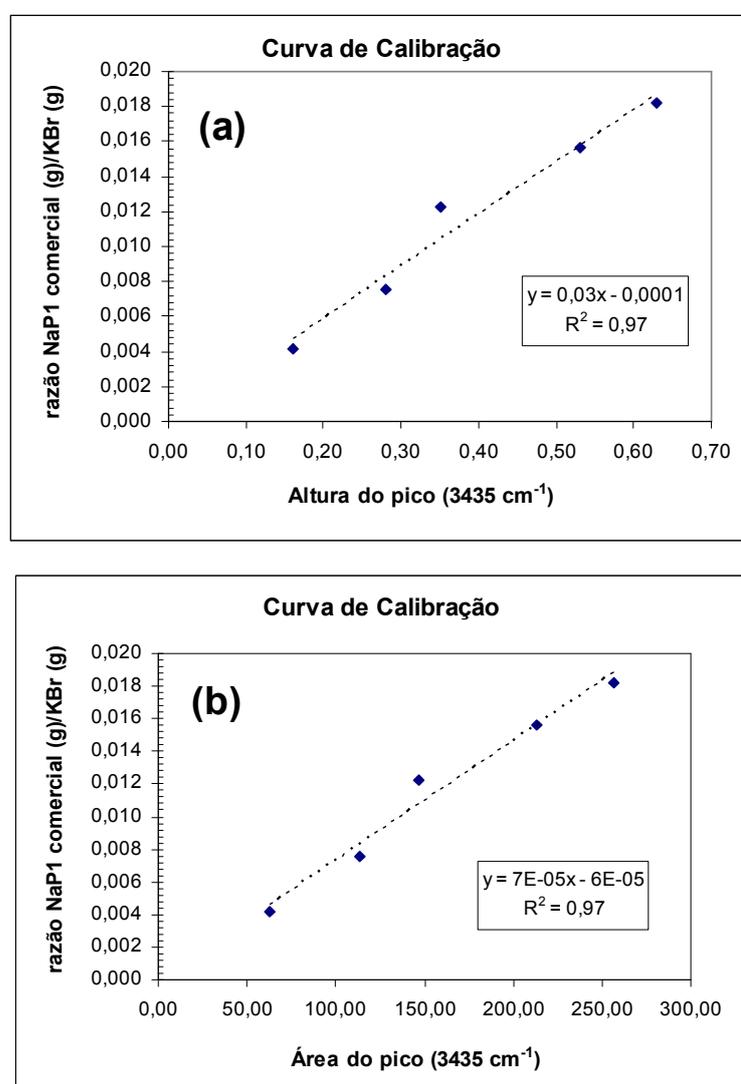


Figura 24. Curvas de calibração obtida a partir da variação da altura (a) e área (b) do pico em 3435 cm^{-1} do espectro infravermelho da zeólita comercial NaP1 utilizada para as análises quantitativas.

Conforme observado na figura acima tanto a curva obtida pela altura quanto pela área apresentaram uma boa linearidade entre os pontos, resultando em

coeficientes de correlação (R^2) de 0,97 para ambos os casos. Na tabela 20 são apresentados os coeficientes de correlação e a expressão da reta obtida por regressão linear para todos os picos estudados, quantificados tanto pela altura quanto pela área dos mesmos. Pode se observar boas correlações em todas as condições (R^2 0,97-0,98).

Tabela 20. Coeficientes de correlação e a expressão da reta para as curvas de calibração obtidas utilizando como padrão a zeólita NaP1 comercial.

Pico (cm ⁻¹)	Expressão da reta	R ²	
		Altura	Área
3435	y = 0,0296x - 3E-04	0,97	0,97
1644	y = 0,0733x - 3E-05	0,98	0,97
994	y = 0,0296x - 5E-04	0,98	0,98
739	y = 0,0296x - 6E-04	0,98	—
664	y = 0,0296x - 7E-04	0,98	—
608	y = 0,0296x - 8E-04	0,98	—

Na figura 25 são mostrados alguns espectros de FTIR de testes de zeolitização, bem como o espectro da cinza UB utilizada como reagente nesses testes. Nessa figura também é mostrado um espectro FTIR do 1º teste de zeolitização foi feito com as cinzas da UTC para comparação com os demais testes pela presença da zeólita NaP1 com elevada cristalinidade (Tab.18). Observa-se que os espectros das amostras são bastante semelhantes ao espectro da zeólita NaP1 comercial (Fig. 23) indicando a presença deste composto nas amostras zeolitizadas. Entretanto foi observado pequenas alterações nos espectros do 12º e 25º teste, na região de frequência de 750-450 cm⁻¹, em comparação com o espectro do padrão (zeólita comercial). Observa-se também um alargamento do pico em torno de 1002 cm⁻¹ para todos os testes. Essas diferenças são devidas provavelmente a presença da cinza não reagidas nas amostras.

Conforme discutido anteriormente as cinzas apresentam um espectro típico com picos em torno de 1070, 787, 549 e 463 cm⁻¹ relacionados a presença de sílica, quartzo e mullita (Fig 17). A cinza UB apresenta estas características (Fig 25) e a sua porção não reagida, especialmente a mullita, deve estar influenciando o espectro das amostras zeolitizadas. A presença de mullita nesses sistemas foi confirmada por XRD e já era esperada em função da menor dissolução deste

mineral em comparação a sílica amorfa e até mesmo cristalina. Cabe destacar o desaparecimento do pico em 463 cm^{-1} das cinzas, correspondente à sílica amorfa (ver item 5.1.1.5), após a ativação hidrotérmica do material, indicando a dissolução total desta fase durante o processo de síntese.

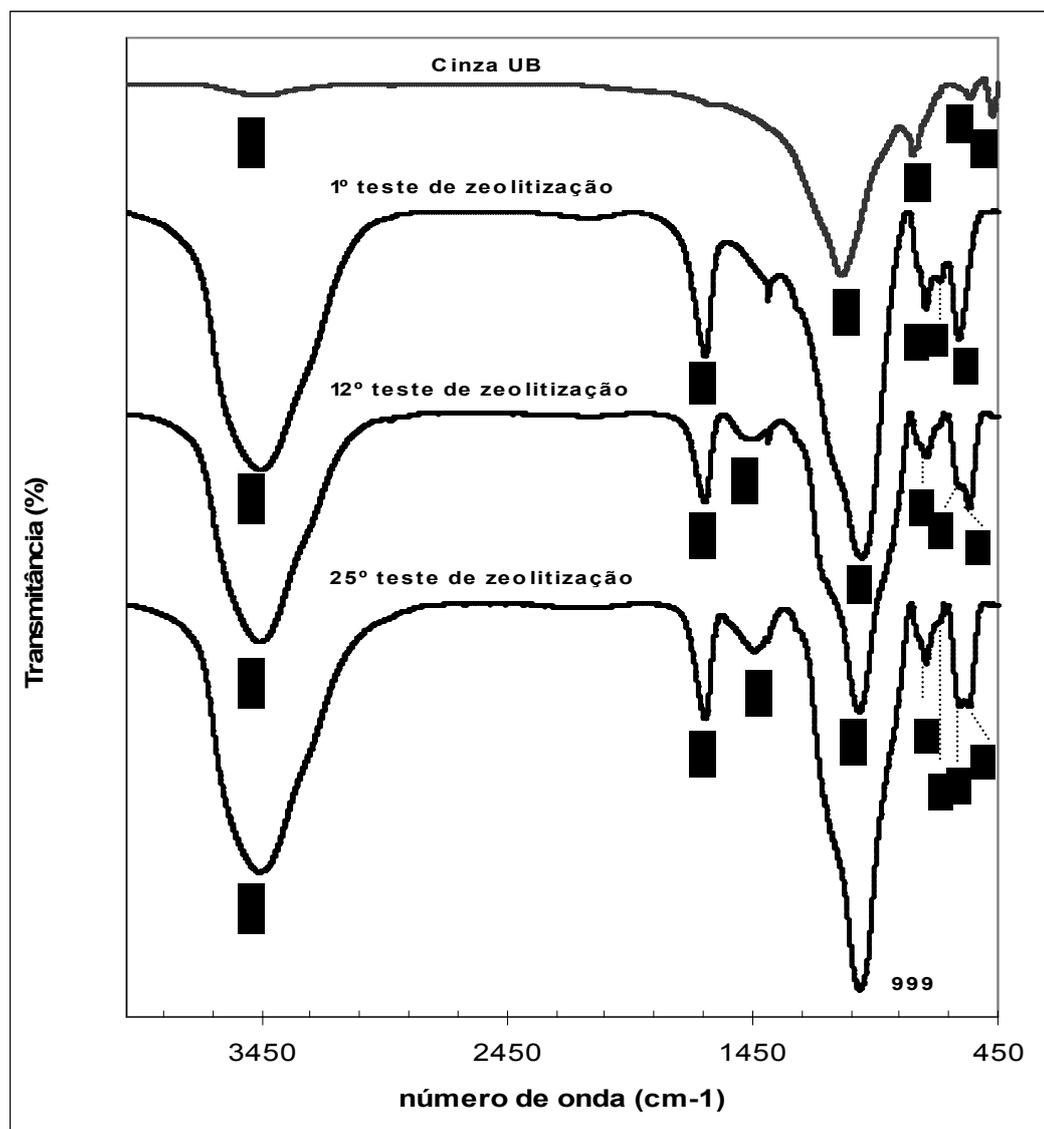


Figura 25. Espectros de FTIR para alguns testes de zeolitização, bem como para as cinzas UB.

A estimativa da pureza das zeólitas NaP1 sintetizadas, para as quais foram obtidos espectros FTIR, foi feita utilizando as retas de correlação mostradas anteriormente (tabela 20). As estimativas das purezas estão mostradas na Tabela 21, juntamente com os valores de cristalinidade calculados a partir dos dados de CTC destas amostras (procedimento mostrado no próximo item).

A partir dos resultados mostrados nessa tabela verifica-se que o valor da cristalinidade é mais próximo da pureza estimada por FTIR quando a estimativa é feita a partir da área dos picos. Observou-se também que o pico 1645 cm^{-1} apresenta as melhores estimativas para as amostras estudadas. Entretanto este pico não é específico para a zeólita NaP1 (Fig. 23) sendo atribuído a O-H (deformação angular) das moléculas de água de hidratação da zeólita.

Tabela 21. Estimativas de pureza das zeólitas sintetizadas em alguns testes a partir da altura e das áreas de diferentes picos característicos do espectro FTIR, e a cristalinidade estimada pela CTC.

Amostra	3462 cm^{-1}		1645 cm^{-1}		1007 cm^{-1}		740 cm^{-1}	606 cm^{-1}	CTC crist.
	Altura	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura	Altura	
1°	53	49	53	58	22	49	44	60	76
3°	54	52	56	62	28	58	51	69	77
12°	45	39	36	37	14	40	19	43	46
14°	76	70	68	66	52	85	38	69	52
19°	85	77	73	69	48	82	35	69	48
20°	47	43	38	37	22	47	23	40	75
21°	54	47	43	43	17	44	20	36	63
22°	70	63	65	64	41	79	33	63	60
24°	54	47	45	44	26	51	23	40	58
26°	69	62	63	62	48	-3	32	58	65
27°	47	45	45	47	-8	-2	22	36	47
32°	59	53	52	52	31	62	30	54	52
34°	72	66	69	67	48	80	35	63	65
35°	97	84	88	84	69	102	42	80	62

Por outro lado os picos que são mais específicos da NaP1 (740 e 606 cm^{-1}) apresentaram dificuldades na determinação da área, tendo sido possível somente a quantificação a partir da altura. Os resultados obtidos foram piores que os estimados a partir do pico 1645 cm^{-1} , devido provavelmente a interferência do material não reagido (quartzo e mullita) naquela região do espectro, conforme anteriormente discutido e mostrado na Fig. 25.

5.1.4.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Na Tabela 18 são mostrados os valores de CTC obtidos para os produtos zeolíticos sintetizados neste estudo. Observa-se que as amostras sintéticas apresentaram valores de CTC variando de 1,0 a 3,9 meq $\text{NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$, com valores médios de $2,8 \pm 0,5$ meq $\text{NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$. Estes valores são muito superiores aos da CTC

apresentada pelas cinzas “in natura” (item 5.1.1.7), indicando que estes materiais zeolíticos sintéticos possuem um elevado potencial para utilização como trocadores iônicos. Como na maioria dos casos foi confirmada a estrutura da zeólita NaP1 como fase majoritária (análises por XRD e MEV), o valor de cristalinidade foi calculado considerando essa zeólita a única fase com capacidade de troca presente na amostra.

Para o cálculo da cristalinidade das amostras a CTC da zeólita padrão (NaP1 comercial, considerada 100 % pura) foi determinada segundo metodologia descrita no item 3.3.4.3, resultando no valor médio de $4,6 \pm 0,3 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (Tab. 22). Este valor está próximo do valor teórico $4,7 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ estimado para esta zeólita (item 3.3.4.3., Tab. 4). O valor experimental da CTC do padrão, juntamente com as CTCs de cada amostra, foi utilizado na equação 16 para determinar a cristalinidade das amostras. Os valores de cristalinidade da zeólita NaP1 encontrado no material zeolítico estão mostrados na Tabela 18.

Na Tabela 22 são mostrados de forma comparativa os valores de CTC ($\text{meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$) e de cristalinidade reportados na literatura para a zeólita NaP1, sintetizada a partir da ativação hidrotérmica de cinzas volantes de outros países, juntamente com os valores de CTC obtidas neste estudo.

Tabela 22. Comparação entre os valores de CTC ($\text{meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$) e de cristalinidade da zeólita NaP1 reportados na literatura (síntese hidrotérmica de cinzas de outros países) e obtidas neste estudo.

Zeólita NaP1	CTC^a	CTC	CRZ^b
Literatura	Padrão puro	($\text{meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$)	(%)
Amrhein et al., 1996	4,7	3,0	64
Kim et al., 1997	5,2	2,2	40
Hollman et al., 1999	5,0	2,0 - 2,5	40 - 45
Moreno et al., 2001	5,0	2,0 - 2,7	45 - 65
Querol et al., 2001	4,7	1,6 - 2,6	35 - 40
Zeng et al., 2002	4,7	2,0 - 2,1	40
Inada et al., 2005	4,7	3,0	64
Ryu et al., 2006	4,7	2,2	47
Wu et al., 2008	4,7	1,9	40
Juan et al., 2009	4,7	1,3	28
Neste estudo	$4,6 \pm 0,3$	1,9 - 3,9	41 - 78

^aValor de referência utilizado para o cálculo da cristalinidade (equação 16).

^bCristalinidade.

Conforme observa-se na tabela acima, o valor de CTC e de cristalinidade para a zeólita NaP1 sintetizada neste estudo apresentou valor semelhante e, até mesmo, superior ao de literatura. Cabe destacar o elevado valor de CTC de $3,9 \text{ meq.g}^{-1}$ encontrado para esta zeólita, correspondendo a uma cristalinidade de 78%. Este valor de cristalinidade é 1,2 vezes maior do que os valores apresentados na literatura para a zeólita NaP1 (65 %), indicando um material com menor teor de impurezas (cinzas não reagidas) e que conseqüentemente, por possuir uma maior fase de material zeolítico, apresentará uma maior capacidade de troca no que concerne a remoção de íons metálicos de efluentes.

5.1.4.5. Análise do filtrado de pós-síntese

As soluções reativas após a separação das fases zeolíticas foram estocadas a temperatura ambiente para posterior tratamento e disposição adequada desse resíduo. Após alguns dias de estocagem verificou-se a formação de cristais nessas soluções, que foram separadas por filtração em membrana de fibra de vidro, as quais foram analisadas por MEV. A morfologia dos cristais formados sugerem a presença da zeólita NaP1. Este comportamento indica que o processo de zeolitização prossegue mesmo a temperatura ambiente e que deve existir a presença de silício e alumínio na solução reativa. A presença desses elementos é citada em alguns trabalhos de literatura.

Visando um melhor aproveitamento deste efluente, foram feitas análises para verificar a concentração residual destes compostos. Na tabela 23 são mostrados valores de concentração de Al e Si residual para alguns testes de zeolitização. Observa-se de maneira geral que as soluções de pós-síntese apresentaram concentrações elevadas de Si. Estes valores representam teores 11 a 15% da massa de silício presente na cinza original (Tab. 11). Para o alumínio observa-se valores menores (0,1 a 0,3%) o que é esperado devido a menor solubilização e o seu consumo mais intenso na reação de zeolitização propriamente dita.

Esses resultados indicam que estas soluções podem ser reutilizadas no processo de zeolitização o que aumenta a viabilidade do processo em escala industrial.

Tabela 23. Concentrações residuais de alumínio e silício nas soluções reacionais após síntese.

Teste	Al residual		Si residual		Si/Al massa
	mg.L-1	%*	mg.L-1	%*	
25	1,58	0,3	7,9	0,5	1,9
26	1,50	0,3	238,4	15,2	59,9
31	1,10	0,2	199,8	12,8	68,5
39	0,48	0,1	181,1	11,3	143,1

5.1.4.6. Processo de zeolitização otimizado

A partir dos resultados de síntese e de caracterização das zeólitas formadas foi possível indicar as melhores condições para a obtenção da zeólita NaP1 a partir do processo de formação hidrotérmica utilizando cinzas volantes de carvão da UTPM (Candiota/RS).

- a) O uso da cinzas sem pré-tratamento: separação do incombusto e magnética e uso da fração mais fina não melhoram o processo de zeolitização;
- b) Curta agitação mecânica dos reagentes: o uso do ultrassom e períodos prolongados de agitação mecânica têm pequena influência na reação, o aumento de temperatura favorece a dissolução de alumínio, mas ocasiona na formação de fases zeolíticas não desejada (Analcima).
- c) Reator polimérico aquecido (150 °C, 24h): apresenta a mesma eficiência de rendimento de síntese dos reatores de aço e em alguns casos até mesmo superior. Possibilita o acompanhamento visual da reação uma vez que os mesmos são translúcidos. É de melhor manuseio, além de apresentar menor custo.
- d) Solução de NaOH 1,0 M: Para a solução do álcali de menor concentração (0,5 M) foi observado a dissociação parcial das fases cristalinas das cinzas resultando em rendimentos inferiores de síntese

e quando utilizado de maior concentração (3,5 M) observa-se a formação de fases zeolíticas não desejadas atribuindo a amostra pequenos valores de CTC.

- e) Razão líquido/sólido (18 mL.g^{-1}): Estes parâmetro foi mantido fixo neste estudo, pois sabe-se que os maiores rendimentos de síntese são obtidos em 12-24 h usando uma alta razão solução/cinzas ($10\text{-}20 \text{ mL.g}^{-1}$) favorecendo a dissolução de mullita, quartzo e matrix vítrea (Querol et al., 2002). A diminuição da razão S/L reduz o tempo de reação, porém obtem-se materiais zeolíticos com maior teor de impurezas (quartzo e mullita não reagidos).
- f) Adição de semente (4% em massa): Observa-se que com teores menores (2%) e maiores (8%) de semente não há alteração na cristalinidade da amostra.
- g) Reutilização da solução reativa pós-síntese: As soluções de pós-síntese apresentaram teores de Si e Al não reagido (elevadas concentrações de silício), indicando a possibilidade de reutilização destas soluções no processo de zeolitização.
- h) Separação por filtração em membrana de fibra de vidro, lavagem com água e secagem em estufa ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) das zeólitas formadas: a separação da amostra por centrifugação torna mais difícil o processo de recuperação do sólido de dentro do recipiente. As membranas de fibra de vidro apresentam uma melhor resistência após o processo de secagem na estufa (menos quebradiças). O volume de água pode ser dosado em função da basicidade residual desejada (em função da acidez do efluente a ser tratado) e água de lavagem reutilizada no processo de síntese. A secagem a temperatura ambiente além de ser mais demorada pode interferir em alguns métodos de caracterização do material.

5.1.5. Tratamento da DAM

Na tabela 24 são mostradas as concentrações de ânions e cátions presentes na DAM antes e após tratamento com diferentes dosagens das zeólitas NaP1 comercial (IQE) e sintética (24º teste de zeolitização). Observa-se que a DAM apresenta elevada concentração de eletrólitos e acidez moderada cabendo destacar a presença dos íons sulfato e cálcio. O tratamento em batelada deste efluente com 10 g L^{-1} da zeólita comercial por um período de 30 minutos resultou na remoção praticamente total dos íons K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} (< 98%) e a remoção parcial mais significativa (52 %) do amônio presente na DAM. Foram também verificadas remoções dos ânions brometo e sulfato que era menos esperado uma vez que esta zeólita apresenta características de troca catiônica.

Por outro lado verificou-se o aumento em solução da concentração de fluoreto, cloreto e nitrato, bem como de sódio. A elevação da concentração desse último íon era esperada uma vez que o mesmo é o íon de compensação da estrutura da zeólita que é trocado pelos íons em solução. Já o aumento dos níveis dos ânions deve estar relacionado a lixiviação a partir do sólido. Este comportamento pode ser comprovado através do contato da zeólita com água deionizada nas mesmas condições do teste (Tabela 24). O aumento da dosagem da zeólita comercial (20 e 40 g.L^{-1}) piora a remoção dos analitos de interesse e, além disso, aumenta a lixiviação de compostos indesejáveis presentes na zeólita. Cabe destacar o aumento significativo da concentração do íon amônio para as maiores dosagens de zeólita utilizada. Estes resultados podem estar ligados a dificuldade analítica na separação dos íons Na^+ e NH_4^+ e não a presença efetiva deste último íon em solução.

Em função dos melhores resultados com a dosagem de 10 g L^{-1} da zeólita comercial, foi testado uma zeólita sintética, com valor de CTC intermediário ($2,8 \text{ meq NH}_4^+.\text{g}^{-1}$) mais representativo das sínteses obtidas. Observou-se remoções semelhantes para os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} e uma menor afinidade para o íon K^+ (9%). A zeólita sintética também removeu sulfato com eficiência semelhante a zeólita comercial, mas porém apresentou níveis de lixiviação para o sódio e demais ânions mais elevados que para a zeólita padrão. Entretanto a zeólita sintética apresenta um valor de CTC que é a metade da zeólita comercial além de ter um custo menor.

Esses resultados preliminares indicam a potencialidade do uso das zeólitas sintetizadas neste estudo no tratamento da DAM proveniente da mineração de carvão. Mais testes devem ser feitos para encontrar-se as condições otimizadas de tratamento, verificando principalmente o comportamento dos metais pesados frente a NaP1, bem como a qualidade final do efluente tratado.

Tabela 24. Concentrações de ânions e cátions na DAM e no efluente tratado com diferentes dosagens de zeólitas NaP1 comercial (IQE) e sintética (24^o teste de zeolitização).

	DAM	NaP1 _(IQE) /Milli-Q (10g.L ⁻¹)	NaP1 _(IQE) (10g.L ⁻¹)	Var. %	NaP1 _(IQE) (20g.L ⁻¹)	Var. %	NaP1 _(IQE) (40g.L ⁻¹)	Var. %	NaP1 _(sint.) (10g.L ⁻¹)	Var. %
pH	4,99	10,53	10,2		10,47		10,7		10,02	
cond. (uS.cm ⁻¹)	175,9	267,0	351,0		490,0		742,0		598,0	
Ânions	mg.L⁻¹	mg.L⁻¹	mg.L⁻¹		mg.L⁻¹		mg.L⁻¹		mg.L⁻¹	
Fluoreto	0,12	—	0,36	+210	0,28	+141	0,65	+463	0,34	+192
Cloreto	4,17	0,21	4,49	+8	4,21	+1	4,71	+13	6,40	+54
Nitrito	n.d.	0,03	0,03	—	0,04	—	0,09	—	n.d.	—
Brometo	0,03	—	0,01	-71	0,01	-78	n.d.	—	0,04	+18
Nitrato	1,27	0,08	1,38	+8	1,53	+20	1,58	+24	1,75	+37
Sulfato	75,63	0,06	59,94	-21	60,25	-20	61,52	-19	61,64	-18
Cátions										
Sódio	5,98	37,33	13,15	+120	93,26	+1460	93,26	+2053	132,38	+2115
Amônio	0,66	—	0,32	-52	2,00	+203	2,00	+251	2,69	+306
Potássio	3,38	0,20	0,06	-98	0,58	-83	0,58	-89	3,09	-9
Magnésio	5,08	0,01	0,04	-99	0,21	-96	0,21	-95	0,25	-95
Cálcio	14,77	0,57	0,12	-99	0,864	-94	0,864	-92	2,22	-85

6. CONCLUSÕES

Dentro dos objetivos propostos neste estudo conclui-se que as cinzas volantes geradas na Usina Termelétrica Presidente Médici apresentam propriedades favoráveis para sua utilização como matéria-prima para a síntese de zeólitas com propriedades favoráveis a sua aplicação no tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). Dentre estas propriedades pode-se citar: baixos teores de impurezas tais como CaO (1,38-1,65 %), Fe₂O₃ (4,88-5,72 %), carbono (0,21-0,47 %) e elementos solúveis indesejáveis; granulometria adequada; elevados teores de Si e Al, principais constituintes estruturais das zeólitas; razão Si/Al variando entre 2,5 a 2,9 que favorece a síntese de zeólitas com teores intermediários de silício as quais são de interesse em diversas aplicações no tratamento da DAM; e elevados teores de fase vítrea (aluminossilicato amorfo 76 %) e menores quantidades de fases cristalinas (quartzo – 11%) e mullita (7 %).

Foram realizados diversos testes de zeolitização para otimizar a obtenção da zeólita NaP1, com elevado rendimento, a partir da síntese hidrotérmica. A conversão das cinzas em zeólita foi estudada em função do tipo e tempo do pré-tratamento de dissolução (agitação assistida por ultrassom, mecânica e magnética nos tempos de 0,5-8h), granulometria (global e < 38 um), remoção da fase magnética, concentração NaOH (0,5 – 3,5 M), tempo de reação (16-48h) e adição de semente (2-8 %). A razão líquido/sólido (18 L.kg⁻¹) e temperatura de reação (150 °C) foram mantidas constantes. Nas condições experimentais utilizadas neste estudo foi obtido zeólitas do tipo NaP1, em alguns casos com traços de zeólita analcima, com rendimentos variando entre 40 a 77 % de conversão. Mesmo para o caso de conversões não tão elevadas, os valores de CTC obtidos são maiores do que para algumas zeólitas naturais e comerciais (ex: clinoptilolita ou phillipsita) podendo substituir o uso da aplicação das mesmas em certos processos industriais.

O método quantitativo por infravermelho proposto neste estudo para determinar a cristalinidade das zeólitas sintéticas do tipo NaP1 mostrou ser uma

técnica alternativa bastante promissora para este fim. A avaliação comparativa das metodologias de IR e CTC usadas para estimar os percentuais de cristalinidade das amostras mostram que os valores são muito próximos um do outro, porém para condições onde a cristalinidade da amostra seja superiores a 50 %. Para amostras com baixo teor de conversão, cristalinidades inferiores a 50 %, é verificada uma interferência da matriz (cinza não reagida), nos espectros de IR das amostras zeolíticas resultando em valores errôneos de cristalinidade. Entretanto, a cristalinidade estimada usando os métodos de IR e CTC é bastante comparável e por isso pode ser usado como método para monitorar a síntese da zeólita NaP1 a partir de uma matrix complexa como as cinzas de carvão.

Os resultados preliminares do tratamento da DAM mostram que as zeólitas sintéticas apresentam uma capacidade de remoção para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} muito semelhante ao encontrado para a zeólita comercial, indicando a potencialidade do uso das zeólitas sintetizadas neste estudo no tratamento da DAM proveniente da mineração de carvão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. F. C.; Rodrigues, M. L. K.; Teixeira, E. C.; Formoso, M. L. Estudos da distribuição espacial de metais em sedimentos fluviais em áreas impactadas por atividades de processamento de carvão. In: **Estudos Ambientais em Candiota: Carvão e seus impactos**. Porto Alegre, 2004, p. 127-134

American Society for Testing and Materials (ASTM), 1992. Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete (C 618 - 92a). In: Annual Book of ASTM Standards: Concrete and Aggregates, v. 04.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp.194.

American Society for Testing and Materials (ASTM), 1996. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or natural Pozzolans for use as a mineral Admixture in Portland-Cement Concrete (C311-96a). In: Annual Book of ASTM Standards: Concrete and Aggregates, v. 04.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 184-190.

American Society for Testing and Materials (ASTM), 1996. Standard Test for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence (D 4326 – 94). In: Annual Book of ASTM Standards: Gaseous Fuels; Coal and Coke, v. 05.05, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 369-372.

American Society for Testing and Materials (ASTM), 1996. Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite Sodium by X-Ray Diffraction (D 5357 – 93). In: Annual Book of ASTM Standards: Gaseous Fuels; Coal and Coke, v.

05.05, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 1061-1069.

AMRHEIN, C.; Haghnia, G. H.; Kim, T. S.; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; Amanios, T.; Torre, L. L. Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 735-742, 1996.

ANDRES, A.; Ortiz, I.; Viguri, J. R.; Irabien, A. Long-term Behaviour of Toxic Metals in Stabilized Steel Foundry Dusts. **Journal of Hazardous Material**, v. 40, p. 31-42, 1995.

ARNOLD, A.; Hunger, M.; Weitkamp, J. Dry-gel synthesis of zeolites [Al] EU-1 and [Ga] EU-1. **Microporous and Microporous Materials**, v. 67, p. 205-213, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1998. Águas – Determinação de nitrogênio amoniacal - Métodos de nesslerização, fenato e titulométrico (NBR 10560). 14 p.

AUERBACH, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 585 p.

BACCOUCHE, A.; Srasra, E.; El Maaoui, M. Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite–smectite. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 255-273.

BAERLOCHER, C. H.; Meier, W. M.; Olson, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. New York: ELSEVIER, 2001. 299 p.

BAERLOCHER, Ch.; Meier, W.M. The crystal structure of synthetic zeolite Na-P1, an isotype of gismondine. **Z. Kristallogr**, v. 135, p. 339–354, 1972.

BARRER, R. M. **Hydrothermal chemistry of zeolites**. London: Academic Press, 1982. 360p.

BARTH-WIRSCHING, U.; Höller, H. Experimental studies on zeólita formation conditions. **European Journal of Mineralogy**, v.1, p. 489-506, 1989.

BELLARDI, G.; Massimilla, S.; Piga, L. Crystallization of K-L and K-W zeolitas from fly-ash. **Resources, Conservation and Recycling**, v.24, p. 167-181, 1998.

BERKGAUT, V.; Singer, A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. **Applied Clay Science**, v. 10, p. 369-378, 1995.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. Complete coal Section. Disponível em:<<http://www.bp.com>>. Acesso em: dezembro 2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2007: Ano base 2006. Rio de Janeiro: EPE, 2006. 188 p.

BURKE, R.W.; Mavrodineanu, R. **Certification and use of acidic potassium dichromate solutions as an ultraviolet absorbance standardn**. NIST Special Publication 260-54, Gaithersburg, MD, 1977.

CALARGE, L. M., et al. Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada. I – caracterização da cinza pesada. In: FRANKEBERG, C. L. C., RAYA-RODRIGUES, M. T., CANTELLI, M. (Eds). **Gerenciamento de resíduos e certificação ambiental**. Porto Alegre, 2000. p. 130-139.

CATALFAMO, P. et al. Study of the pré-crystallization stage of hydrothermally treated amorphous aluminosilicates through the composition of the aqueous phase. **Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions**, v. 89, p. 171-175, 1993.

CATALFAMO, P., et al. The presence of calcium in the hydrothermal conversion of amorphous aluminosilicates into zeolite: Interference and removal. **Materials Engineering**, v. 5, p. 159-173, 1994.

CHEN, J.; Kong, H.; Wu, D.; Hu, Z.; Wang, Z.; Wang, Y. Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 491-497, 2006.

CHEN, X.; Farber, M.; Gao, Y.; Mehta, A.; Gurnarl, L.; Suuberg, E.; Hurt, R. Ozonation for the Chemical Modification of Carbon Surfaces. In: **International Ash Utilization Symposium**: 2001. Proceedings of the International Ash Utilization Symposium, 2001. Paper 58.

CHERIAF, M.; Rocha, J. C.; Pêra, J.; Pozzobon, C. E. Reaproveitamento dos resíduos do carvão. In: **Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre, 2002, p. 373-409.

CHUNG, F. H. Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flusing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 7, p. 526-531, 1974.

COELHO, C. F. Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir do tratamento alcalino hidrotérmico de cinza de carvão. In: **Anais da XIII Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 1-8.

COELHO, C. F.; Barbosa, J. P.; Souza, V. P. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão do sul do Brasil para aplicação ambiental. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. 11p.

Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE). Disponível em: <<http://www.cgtee.gov.br/content/home/index.php>>. Acesso em: janeiro 2007.

CONNOLLY, J. R. Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods. Disponível em: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrd-course-info.htm>. Acesso em: fevereiro 2008.

COOMBS, D. S.; Alberti, A.; Armbruster, T.; Artioli, G.; Colella, C.; Galli, E.; Grice, J. D.; Liebau, F.; Mandarino, J. A.; Mlnato, H.; Nickel, E. H.; Passaglia, E.; Peacor, D.

R.; Quartieri, S.; Rinaldi, R.; Ross, M. I.; Sheppard, R. A.; Tillmanns, E.; Vezzalini, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals; Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **European Journal of Mineralogy**, v. 10, p. 1037-1081, 1998.

COOMBS, D. S.; Alberti, A.; Armbruster, T.; Artioli, G.; Colella, C.; Galli, E.; Grice, J. D.; Liebau, F.; Mandarino, J. A.; Mlnato, H.; Nickel, E. H.; Passaglia, E.; Peacor, D. R.; Quartieri, S.; Rinaldi, R.; Ross, M. I.; Sheppard, R. A.; Tillmanns, E.; Vezzalini, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals; Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 1571-1606, 1997.

COSTA, E., et al. Synthesis of 4^a zeolite from calcined kaolins for use in detergents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27, p. 1291-1296, 1988.

DAMASCENO, E.; Luz, E. C. D. A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, **BRASIL MINERAL**, v. 134, p. 48-51, 1995.

DIRK G. Pulverized Fuel Ash Products Solve the Sewage Sludge Problems of the Wastewater Industry. **Waste Manegement**, v. 16, p. 51-58, 1996.

DUTTA, P. K.; Bronic, J. Mechanism of zeolite formation : seed-gel interation. **Zeolites**, v. 14, p. 250-255, 1994.

ENDRES, J. C. T.; Ferret, L. S.; Fernandes, I. D.; Hofmeister, L. C. The Removal of Fe, Zn, Cu, and Pb from Wastewater Using Chabazite Zeolites Produced from Southern Brazilian Coal Ashes. In: **International Ash Utilization Symposium**, 2001. Proceedings of the International Ash Utilization Symposium, 2001.

ENGLERT, A. H.; Rubio, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, p. 21-29, 2005.

FERNANDES, I. D., et al. Crystalline microstructure modification of brazilian coal ash with alkaline solution. In: **International Ash Utilization Symposium: 1999**, Lexington, Kentucky, USA. Proceeding of the International Ash Utilization Symposium, Lexington: University of Kentucky, 1999. p. 239-246.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; Criado, M.; Palomo, A. Alkali activation of fly ash: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio. Part I: FTIR study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, p. 180-191, 2007.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; Palomo, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkaline-activated fly ash structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 207-214, 2005.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais). PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

FERRET, L. S.; Fernandes, I. D.; Khahl, C. A.; Endres, J. C. T.; Maegawa, A. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil Candiota coal. In: **International Ash Utilization Symposium: 1999**. Proceedings of the International Ash Utilization Symposium. 1999. Paper 89.

FLANEGEN, E. M.; Khatami, H.; Seymenski, H. A. In: EM Flanigen, LB Sands, eds. **Advances in Chemistry Series** 101, American Chemical Society, Washington, DC, 1971, pp 201–228.

FONTOURA, N. F. F.; Reis, R. E.; Volkmer-Ribeiro, C.; Mansur, M. C. D.; Streck, C. D.; Hoffmann, M. A.; Teixeira, E. C. Efeito da contaminação aquática sobre a riqueza específica e distribuição de fauna em áreas que sofrem influência das atividades do processamento de carvão – Região de Candiota – RS. In: **Estudos Ambientais em Candiota: Carvão e seus impactos**. Porto Alegre, 2004, p. 143-154.

FRANKENBERG, C. L. C.; Raya-Rodrigues, M. T.; Canielli, M. (Eds). **Gerenciamento de resíduos e certificação ambiental**. Porto Alegre, 2000. p. 130-139.

FRINI-SRASRA, N.; Srasra, E. Uptake of Cd^{2+} by synthesized zeolite from thermally activated Tunisian kaolinite. **Asian Journal of Chemistry**, v. 14, p. 1203-1208, 2002.

FRITZ, K. B. B. Impactos sócio-econômicos do uso do carvão mineral na região de Candiota – RS. In: **Estudos Ambientais em Candiota: carvão e seus impactos**. Porto Alegre, 2004, p.31-50.

FUKUI, K.; Nishimoto, T.; Takiguchi, M.; Yoshida, H. Effects of NaOH concentration on zeolite synthesis from fly ash with a hydrothermal treatment method. **Kona**, v. 24, p. 183-191, 2006.

FUNGARO, D. A.; Flues, M. S.; 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. 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.; 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.

GAREA, A.; Viguri, J. R.; Irabien, A. Kinetics Of Flue Gas Desulphurization At Low Temperatures: Fly Ash/Calcium (3/1) Sorbent Behaviour. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 715-732, 1997.

GHOBAR, H.; Schaf, O. Effect of the Temperature on Hydrothermal Synthesis of Analcime and Viseite. **Material Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 60, p. 163-167, 1999.

GIANNETO, G. **Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: EdiT Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170p.

GOLDANI, E. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão**. 2007. 69 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Faculdade de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, v. 1, p. 479-487, 1989.

GROSS, M.; Soulard, M.; Caullet, P.; Patarin, J.; Saude, I. Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, p. 67-76, 2007.

HALL, M.; Livingston, W. R. Fly ash quality, past, present and future, and effect of ash on the development of novel products. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 234-239, 2002.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 5ª Edição, 1999. 862 p.

HÖLLER, H.; Wirsching, U. Zeolites formation from fly ash. *Fortschrift*. **Mineralogie**, v. 63, p. 21-43, 1985.

HOLLMAN, G. G.; Steenbruggen, G.; Janssen-Jurkovicova, M. A Two-Step Process for the Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash. **Fuel**, v. 78, p. 1225-1230, 1999.

HOWER, J. C.; Rathbone, R. F.; David Robertson, J.; Peterson, G.; Trimble, A. S. Petrology, mineralogy, and chemistry of magnetically-separated sized fly ash. **Fuel**, v. 78, p. 197-203, 1999.

HÜLLER, R.; Hantschel, P. **Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zeolith aus Abfallstoffen von Verbrennungsanlagen**. DE 39 23 462 AI, 25 de jul. de 1989.

INADA, M.; Eguchi, Y.; Enomoto, N.; Hojo, J. Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different sílica-alumina composition. **Fuel**, v. 84, p. 299-304, 2005.

INADA, M.; Tsujimoto, H.; Eguchi, Y.; Enomoto, N.; Hojo, J. Microwave-assisted zeólita synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. **Fuel**, v. 84, p. 1482-1486, 2005.

INGLEZAKIS, V. J. The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 68-79, 2005.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. (2002). Database of Zeolite Structure. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org>>. Acesso em: 16 dezembro. 2007.

ISHIKAWA, H.; Horii, K. Synthetic faujasite type zeolite formed from allophone. **Nippon Kagaku Kaishi**, v. 8, p. 1445-1450, 1973.

JARVIS, S. T.; Brooks, T. G. The use of PFA: Cement Pastes in The Stabilisation of Abundant Mineworkings. **Waste Management**, v. 16, p. 135-144, 1996.

JIN, X.; Gao, L.; Guo, J. The structural change of diphasic mullite gel studies by XRD and IR spectrum analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1307-1311, 2002.

JUAN, R.; Hernández, S.; Andrés, J. M.; Ruiz, C. Ion Exchange uptake of ammonium in wastewater from a Sewage Treatment Plant by zeolitic materials from fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 781-786, 2009.

JUAN, R.; Hernández, S.; Andrés, S. H.; Ruiz, C. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. **Fuel**, v. 86, p. 1811-1821, 2007.

KALDERIS, D.; Tsolaki, E.; Antoniou, C.; Diamadopoulos, E. Characterization and treatment of wastewater produced during the hydro-metallurgical extraction of germanium from fly ash. **Desalination**, v. 230, p. 162-174, 2008.

KATO, Y. Manufacture of P-Type Zeolite, 1985. Japanese Patent No. PIJP 61178416 A2 860811.

KIM, A. G.; Kazonich, G.; Dahlberg, M. Relative Solubility of Cations in Class F Fly Ash. **Environmental Science & Technology**, v. 37, P. 4507-4511, 2003.

KIM, W.; Jung, S.; Ahn, B. J. Synthesis of Na-P1 Zeolite from Coal Fly Ash. **Journal of Ind. & Eng. Chemistry**, v. 3, p. 185-190, 1997.

KUCEBA, M.; Nowak, W. Thermal Analysis of fly ash-based zeolites. **Jouranl of Thermal Analysis and Caloirmetry**, v. 77, p. 125-131, 2004.

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

LA ROSA, J. L.; Kwan, S.; Grutzek, M. W. Zeolite formation in class F fly ash blended cement pastes. **Journal of American Ceramic Society**, v. 75, p. 1574-1580, 1992.

LARSEN, D. J.; Von Doenhoff, L. J.; Crable, J. V. The Quantitative Determination of Quartz in Coal Dust by Infrared Spectroscopy. **American Industrial Hygiene Association Journal**, p. 367-372, 1971.

LEE, S. H.; Kim, K. D.; Sakai, E.; Daimon, M. Mineralogical Variability of Fly Ashes Classified by Electrostatic Precipitator. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 111, p. 11-15, 2003.

LIEBAU, F.; Gies, H.; Gunawardne, R. P.; Marles, B. **Zeolites**, v.6, p. 373–377, 1986.

LIN, C. F.; HIS, H. C. Resources Recovery of Waste Ash: Synthesis of Zeolites-Like Materials. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 1109-1117, 1005.

LUCAS, A., et al. Use of Spanish natural clays as additional silica sources to synthesis 13X zeolite from kaolin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 1645-1650, 1993.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. 35 p.

LUZ, A. B.; LINS, F. F.; **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 726 p.

MACÊDO, M. I. F.; Resumos do Encontro Nacional de Química Analítica, São Luís, Brasil, 2003.

MACHADO, L. A. **Ensaio estático e cinético para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas na mineração de carvão com cinzas de termelétricas e escória de aciaria**. 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais)-PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MASCHIO, J. Folha de São Paulo, São Paulo, Caderno Cotidiano, 21 de novembro de 2004, p. C5.

MENEZES, C.T.B., SANTOS, E.L., LEAL FILHO, L.S. - Desenvolvimento de método alternativo para o tratamento de drenagens ácidas de mina (DAM). In: **XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, 19, 2002, Recife. Anais do Congresso. Volume 2. 226-232.

Ministério do meio Ambiente. Resolução CONAMA nº. 357 de 17 de Março de 2005, Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>. Acesso em 04 dezembro 2006.

MINTOVA, S.; Mihailova, B.; Valtchev, V.; Konstantinov, L. The Degree of Crystallinity of ZSM-5 determined by Raman Spectroscopy. **Journal of Chemical Society**, p. 1791-1792, 1994.

MONDALE K.D.; Carland, R. M.; APLAN, F. F. The Comparative Ion-Exchange Capacities of Natural Sedimentary and Synthetic Zeolites. **Minerals Engineering**, v. 8, p. 535-548, 1995.

MONGRAGON, F.; Rincon, F.; Sierra, L.; Escobar, J.; Ramiriz, J.; Fernandez, J. New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. **Fuel**, v. 69, p. 263-266, 1990.

MORENO, N.; Quero, X.; Ayora, C.; Alastuey, A.; Fernández-Pereira, C.; Janssen-Jurkovicová, M. Potencial Environmental Application of Pure Zeolitic Material Synthesis from Fly Ash. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, p. 994-1002, 2001.

MORENO, N.; Querol, X.; Andrés, J. M.; Stanton, K.; Towler, M.; Nugteren, H.; Janssen-Jurkovicová, M.; Jones, R. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. **Fuel**, v. 84, p. 1351-1363, 2005.

MORENO, N.; Querol, X.; Ayora, C.; Pereira, C. F.; Jassen-Jurkovicová, M. Utilization of Zeolites Synthesized from Coal Fly Ash for the Purification of Acid Mine Waters. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 3526-3534, 2001.

MOUHTARIS, T.; Charistos, D.; Kantiranis, N.; Filippidis, A.; Kassoli-Fournaraki, A.; Tsirambidis, A. GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, p. 57-67, 2003.

MOZGAWA, W.; Bajda, T. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeólitas. **Journal of Molecular Structure**, v. 792-793, p. 170-175, 2006.

MURAT, M.; Amokrane, A.; Bastide, J. P.; Montanaro, L. Synthesis of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite - Some Observations on Nucleation and Growth. **Clay Minerals**, v. 27, p. 119-130, 1992.

MURAYAMA, N.; Yamamoto, H.; Shibata, J. Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrithermal reaction using various alkaline sources. **Journal of Chemical technology and Biotechnology**, v. 77, p. 280-286, 2002.

MURAYAMA, N.; Yoshida, S.; Takami, Y.; Yamamoto, H.; Shibata, J. Simultaneous removal of NH_4^+ and PO_4^{3-} in aqueous solution and its mechanism by using zeolite synthesised from coal fly ash. **Separation Science and Technology**, v. 38, p. 113-129, 2003.

NETO, B. B.; Sacrminio, I. S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2001.

NEUMANN, R.; Scheneider, C. L.; Neto, A. A. In: **Tratamento de Minérios**. Caracterização Tecnológica de Minérios. Rio de Janeiro, 2004, p. 54-108.

OJHA, K.; Pradhan, N. C.; Samanta, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin Materials Science**, v. 27, p. 555-564, 2004.

OLIVEIRA, C. R.; Rubio. New basis for adsoption of ionic pollutants onto modified zeolites. **Minerals Engineering**, v. 20, p. 552-558, 2007.

ORTIZ, L.; Teixeira, E. B. Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. In: **Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre, 2002, p. 301-340.

OTAL, E.; Vilches, L. F.; Moreno, N.; Querol, X.; Vale, J.; Fernández-Pereira, C. Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes. **Fuel**, v. 84, p. 1440-1446, 2005.

PARK, M. Choi, C. L.; Lim, W. T.; Kim, M. C., Choi, J.; Heo, N. H. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 37, p. 81-89, 2000a.

PARK, M. Choi, C. L.; Lim, W. T.; Kim, M. C., Choi, J.; Heo, N. H. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 37, p. 91-98, 2000b.

PENGTHAMKEERATI, P.; Satatoanajaru, T.; Chularuengoaksorn, P. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution. **Fuel**, v. 87, p. 2469-2476, 2008.

PENILLA, R. P.; Bustos, A. G.; Elizalbe, S. G. Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash. **Fuel**, v. 85, p. 823-832, 2006.

PICKLES, C. A.; Mclean, A.; Alcock, C. B.; Nikolic, R. N. Plasma Recovery of Metal Values: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 55, p. 772-780, 1996.

PINETOWN, K. L.; Ward, C. R.; Van Der Westhuizen, W. A. Quantitative evaluation of minerals in coal deposits in the Witbank and Highveld Coalfields, and the potential impact on acid mine drainage. **International Journal of Coal Geology**, v. 70, p. 166-183, 2007.

PINTO, L. F. S.; Kampf, N. Contaminação dos solos construídos. In: Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização, 2002. Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização. 498p.

PIRES, M. Caracterização do carvão de Candiota e de suas cinzas visando a avaliação do impacto ambiental e a síntese de zeólitas. Barcelona: FAPERGS, 2002. 53 p. (Relatório Final).

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

QUERALT, I.; Querol, X.; López-Soler, A.; Plana, F. Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station. **Fuel**, v. 76, p. 787-791, 1997.

QUEROL, X.; Alastuey, A.; López-Soler, A.; Plana, F.; Andrés, J. M.; Juan, R.; Ferrer, P.; Ruiz, C. R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeólita synthesis. **environmental science and technology**, v. 31, p. 2527-2533, 1997.

QUEROI, X.; Moreno, N.; Umaña, J. C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

QUEROL, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. **Fuel**, v. 76, p. 793-799, 1997.

QUEROL, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A. Synthesis of Industrial Minerals From Fly Ash. **Coal Science and Technology**, v. 24, p. 1979-1982, 1995.

QUEROL, X.; Umanã, J. C.; Alastuey, A.; Ayora, C.; Lopez-Soler, A.; Plana, F.; Pires, M. Extration of soluble major and trace elements from fly ash. **Fuel**, v. 80, p. 801-813, 2000.

QUEROL, X.; Umaña, J. C.; Alastuey, A.; Bertrana, C.; López-Soler, A.; Plana, F. Physicochemical Characterization of Spanish Fly Ashes. **Energy Sources**, v. 21, p. 883-898, 1999.

QUEROL, X.; Umaña, J. C.; Plana, F.; Alastuey, A.; Lopez-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M. J.; Garcia-Rojo, E. Synthesis of Zeolite from Fly Ash in a Pilot Plant Scale. Examples of Potential Environmental Applications. In: **International Ash Utilization Symposium**, 1999. Proceedings of the International Ash Utilization Symposium, 1999. Paper 12.

QUEROL, X.; Umaña, J. C.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M. J.; Garcia-Rojo, E. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Example of potential environmental applications. **Fuel**, v. 80, p. 857-865, 2001.

RAYALU, S. S.; Udhoji, J. S.; Meshram, S. U.; Naidu, R. R.; Devotta, S. Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. **Current Science**, v. 89, p. 2147-2151, 2005.

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

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROHDE, G. M.; Zwonok, O.; Chies, F.; Silva, N. L. W. **Cinzas de Carvão no Brasil – Avaliação Técnica e Ambiental**. Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 2006. 202 p.

RUBIO, J.; Tessele, F. Processos para o tratamento de efluentes de mineração. In: **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro, 2001, p. 637-700.

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

SAKAR, A.; Rano, R.; Udaybhanu, G.; Basu, A. K. A Comprehensive Characterisation of fly ash from a thermal power plant in Eastern India. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 259-277, 2006.

SCOTT, J.; Guang, D.; Naeramitmarnsuk, K.; Thabuot, M.; Amal, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of leads ions from aqueous solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 63-69, 2001.

SHIGEMOTO, N.; Hayashi, H.; Miyaura, K. Selective Formation of Na-X Zeolita From Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide Prior to Hydrothermal Reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 4781-4787, 1993.

SHIGEMOTO, N.; Hayashi, H.; Miyaura, K. Seletive formation of Na-X, Na-A, zeólitas from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 4781-4786, 1993.

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

SHIGEMOTO, N.; Sugiyama, S.; Hayashi, H. Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ahs zeólitas and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 5777-5783, 1995.

SHIGEMOTO, N.; Sugiyama, S.; Hayashi, H.; Miyaura, J. Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and the amorphous precursors by IR, MAS, NMR and XPS. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 5777-5782, 1995.

SHIH, W.; Chang, H. Shen, Z. Conversion of class-F fly ash to zeolites. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 37, p. 39-44, 1995.

SILVA, N. I. W., et al. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, p. 184-187, 1999.

SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1748-1753, 1995.

SOMERSET, V. S.; Petrik, L. F.; White, R. A.; Klink, M. J.; Key, D.; Iwuoha, E. The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. **Talanta**, v. 64, p. 109-114, 2004.

SRINIVASAN A.; Grutzeck, M. W. The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 1464-1469, 1999.

STACH, E. **Coal Petrology**. 2^a ed. Gebruder Borntraeger: Berlin, 1957.

STEENBRUGGEN, G.; Hollman, G. G. Synthesis of Zeolites from Fly Ash and the Properties of the Zeolite Products. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 305-309, 1998.

STRECK, C. D.; Teixeira, E. C.; Ortiz, L. S.; Sanchez, J. D. Estudo da contaminação aquática e estimativa de fluxos de elementos metálicos na região de Candiota/RS. In: Estudos Ambientais em Candiota: carvão e seus impactos. Porto Alegre, 2004, p. 113-125.

TANAKA, H.; Eguchi, H.; Fujimoto, S.; Hino, R. Two-step process for synthesis of a single phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis. **Fuel**, v. 85, p. 1329-1334, 2006.

TANAKA, H.; Furusawa, S.; Hino, R. Synthesis, Characterization, and Formation Process of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 10 (3), p. 143-148, 2002.

TREACY, M. M. J.; Higgins, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites**. New York: ELSEVIER, 2001. 383 p.

UMAÑA, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termeléctricas de carbon**. Barcelona. 2002. 254 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Universid UPC, Espanha.

VASSILEV, S. V., et al. Multicomponent utilization of fly ash: dream or reality. In: **International Ash Utilization Symposium**, 2001. Proceeding of International Ash Utilization Symposium, 2001. p. 216-234.

VASSILEV, S. V.; Menendez, R.; Alvarez, D.; Diaz-Somoano, M.; Martinez-Tarazona, M. R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. **Fuel**, v. 82, p. 1793-1811, 2003.

VASSILEV, S. V.; Menendez, R.; Borrego, A. G.; Diaz-Somoano, M.; Martinez-Tarazona, M. R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates. **Fuel**, v. 83, p. 1563-1583, 2004.

VASSILEV, S. V.; Vassileva, C. G.; Karayigit, A. I.; Bulut, Y.; Alastuey, A.; Querol, X. Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes and fly ashes at the Soma Power Station, Turkey. **international journal of coal geology**, v.61, p. 35-63, 2005.

VASSILEV, S. V.; Vassileva, C. G. Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1084-1098, 2005.

VILCHES, L. F., et al. Development of new FIRE-proof products made from coal fly ash: the CEFYR project. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 361-366, 2002.

VUCINIC, D.; Miljanovic, I.; Rosic, A.; Lazic, P. Effect of Na₂O/SiO₂ mole ratio on the crystal type of zeolite synthesized from coal fly ash. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 68, p. 471-478, 2003.

WALEK, T. T.; Saito, F.; Zhang, Q. The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash. **Fuel**, v. 87, p. 3194-3199, 2008.

WANG, S.; Soudi, M.; Li, L.; Zhu, Z. H. Coal ash conversion into effective adsorbent for removal of heavy metals and dye from wastewater. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 133, p. 243-251, 2006.

WANG, Y.; Guo, Y.; Yang, Z.; Cai, H.; Querol, X. Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters. **Science in China**, v. 46, p. 967-976, 2003.

WARD, C. R.; FRENCH, D. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. **Fuel**, v. 85, p. 2268-2277, 2006.

WHITE, S. C.; Case, E. D. Characterization of fly ash from coal-fired power plants. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 5215-5219, 1990.

WINBURN, R. S.; Grier, D. G.; McCarthy, G. J.; Peterson, R. B. Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials. **Powder Diffraction**, v. 15 (3), p. 163-172, 2000.

WOOLARD, C. D.; Petrus, K.; Van Der Horst. M. The use of a modified flyash as an adsorbent for lead. **Water SA**, v. 26, p. 531-536, 1999.

WU, d.; Sui, Y.; Chen, X.; He, S.; Wang, X.; Kong, H. Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. **Fuel**, v. 87, p. 2194-2200, 2008.

XU, W.Y.; Li, J.Q.; Liu, G.H. Synthesis of Zeolite KZSM-48 in the Nonaqueous System $K_2O-H_2N(CH_2)_6NH_2-SiO_2-Al_2O_3-(C_2H_5)_3N$. **Zeolites**, v. 10, p. 753-759, 1990.

XU, Z.; Bahne, C. C.; Popko, D. C.; Pennington, W. D.; Wood, J. R.; Hwang, J. Quantitative Mineral Analysis by FTIR Spectroscopy. **The Internet Journal of Vibration Spectroscopy (On-line)**, v. 5, 1^a edição, setembro 2005. Disponível em: <http://www.ijvs.com/>. Acesso em: 23 outubro 2008.

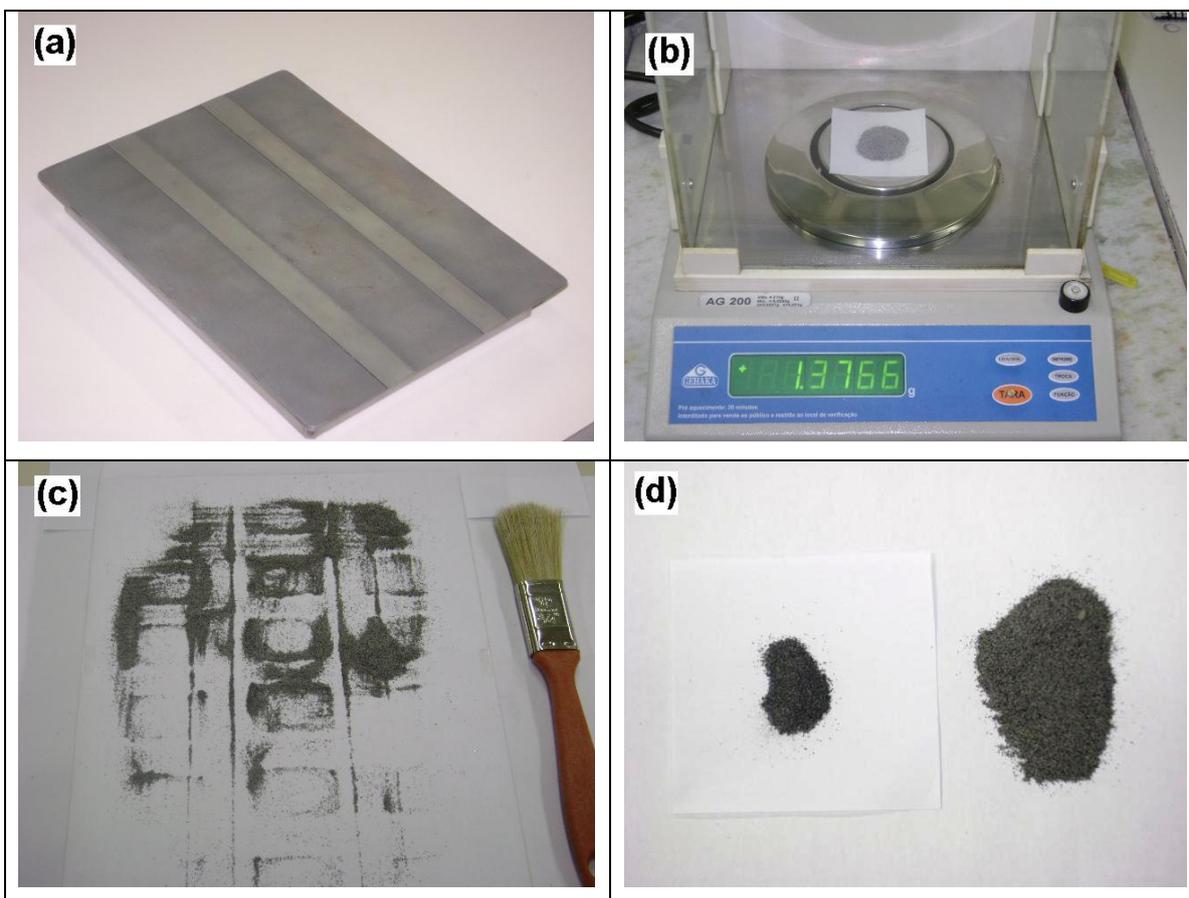
YANXIN, W.; Yonglong, G.; Zhihua, Y.; Hesheng, C.; Querol, X. Synthesis of zeolites using fly ash and their application in removing heavy metals from waters. **Science in China (Series D)**, v. 46, p. 967-976, 2003.

YOUNG, R. A. 1993. The Rietveld Method, Intl. Union of Crystallographers Monograph on Crystallography V.5, Oxford University Press, 298p.

ZENG, R.; Umaña, J. C.; Querol, X.; López-Soler, A.; Plana, F.; Zhuang, X. Zeolita síntesis from a high Si-Al fly ash from East China. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 267-273, 2002.

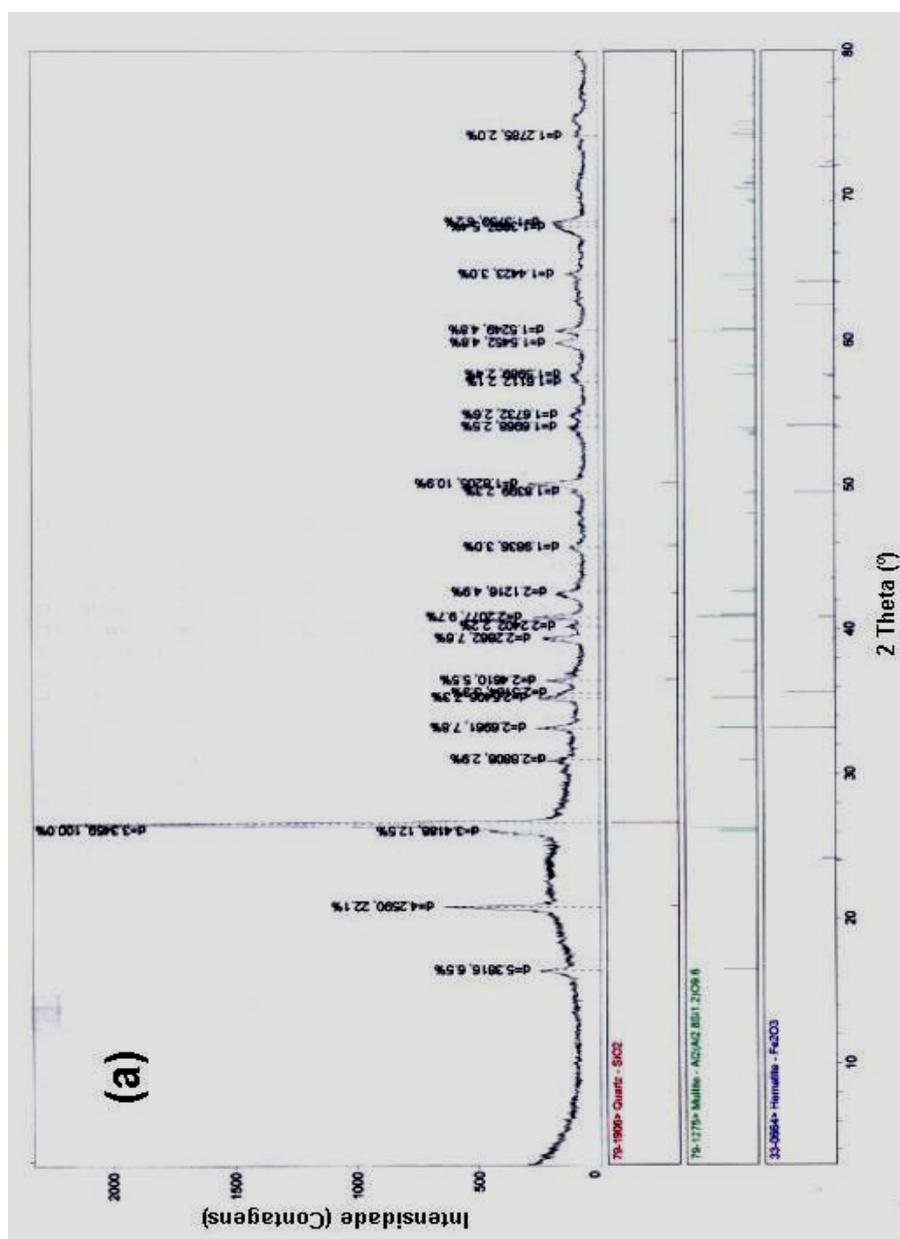
ANEXO A

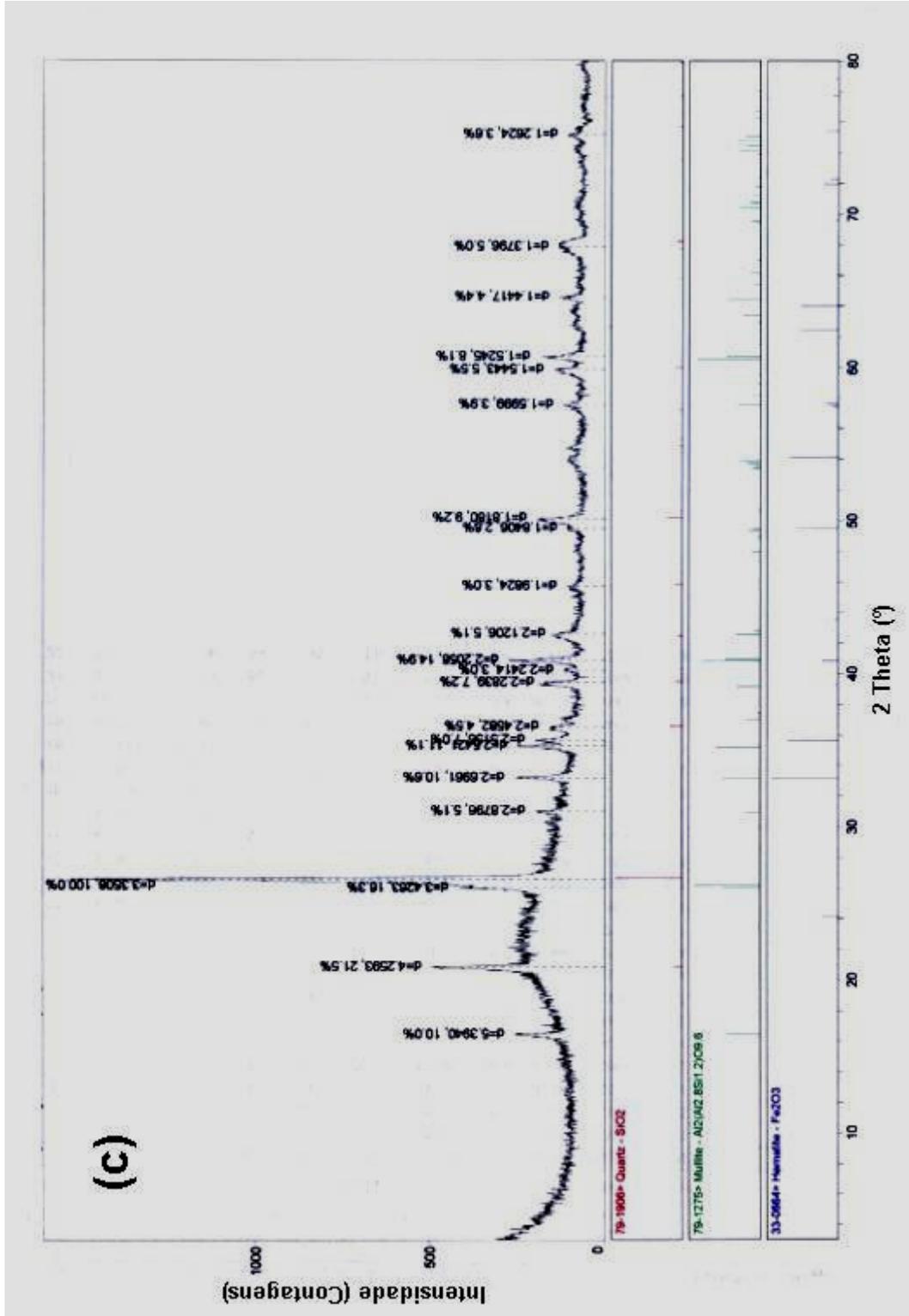
Imagens do processo de separação magnética das cinzas. (a) placa magnética utilizada no teste; (b) Pesagem da massa de cinzas; (c) distribuição da cinza sobre a placa magnética, recoberta com papel de baixa porosidade, com o auxílio de pincel; e (d) fração magnética (esquerda) separa da cinza.



ANEXO B

Difratograma das cinzas da UTPM utilizadas neste estudo: (a) UA global; (b) UB global e (c) fração mais fina UB (c) (<38 μm).





ANEXO C

Imagem mostrando as frações obtidas após o processo de separação, onde é possível visualizar a segregação das partículas incombusta com a diminuição do tamanho das partículas. Diâmetro médio: (a) $> 250 \mu\text{m}$; (b) $200 \mu\text{m}$; (c) $128 \mu\text{m}$; (d) $90,5 \mu\text{m}$; (e) $64 \mu\text{m}$; (f) $45,5 \mu\text{m}$ e (g) $< 38 \mu\text{m}$.

