

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MARTA ELIZA HAMMERSCHMITT

**ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CARVÃO E
DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE CARVÃO E DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

MARTA ELIZA HAMMERSCHMITT

QUÍMICA LICENCIATURA

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

Porto Alegre

Março, 2018



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CARVÃO E DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

MARTA ELIZA HAMMERSCHMITT

QUÍMICA LICENCIATURA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

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, 2018**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESCALONAMENTO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CARVÃO E DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

CANDIDATA: MARTA ELIZA HAMMERSCHMITT

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DRA. ARIELA MILBRATH CARDOSO - IFSUL

DR. ÉDER JÚLIO KINAST - UERGS

DRA. BERENICE A. DEDAUID - DO PGETEMA/ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

Ficha Catalográfica

H224e Hammerschmitt, Marta Eliza

Escalonamento da Síntese de Zeólitas a partir de Resíduos de Carvão e da Produção de Alumínio / Marta Eliza Hammerschmitt . – 2018.

115 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

1. Zeólitas 4A e FAU. 2. Resíduo da Combustão do Carvão. 3. Aumento de Escala. 4. Fontes Alternativas de Alumínio. 5. Processos Sustentáveis. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Título.

Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando á beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.

(Isaac Newton)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho á minha família. Fernando, por ser o maior incentivador desta caminhada, pelo carinho, paciência e por acreditar em meu potencial. Às minhas filhas, Sarah e Lívia, pelo amor e paciência para comigo. Meu pai e minha mãe, por sempre me apoiarem nas minhas escolhas.

Dedico a Deus, pela força e proteção que foram importantes para vivenciar mais esta maravilhosa conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marçal J. R. Pires pelas inúmeras orientações.

Aos bolsistas de iniciação científica Arthur K. Bittencourt, Maria Eduarda L. Travi, Nathan L. Karpinski e Eduardo Franceschini pelo auxílio durante as atividades laboratoriais.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental pelo apoio e constante aprendizado, em especial a Heldiane S. dos Santos, Marília Philippi e Suzana F. Ferrarini.

Ao professor Dr. Éder Júlio Kinast pelos ensinamentos de Refinamento de Rietveld e a ajuda na interpretação dos resultados de DRX.

Aos colaboradores do Laboratório de Caracterização de Materiais e Laboratório Central de Microscopia e Microanálise.

Ao professor Thiago Aquino e a Sabrina Estevam da SATC pelas informações e realização das análises.

Aos membros da banca, professora Dra. Ariela Cardoso e professora Dra. Rosane Ligabue pelas valiosas contribuições á este trabalho.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela oportunidade da realização da pesquisa e a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	17
RESUMO	18
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Zeólitas.....	23
3.1.1. Zeólitas Sintéticas Tipo A (LTA).....	26
3.1.2. Zeólitas Sintéticas Tipo FAU	27
3.2. Síntese de Zeólitas	27
3.2.1. Ativação hidrotérmica das cinzas	28
3.3. Produção de zeólitas em Escala Piloto	29
3.4. Matérias-Primas Alternativas	30
3.4.1. Resíduo Anódico de Alumínio	31
3.4.2. Cinzas Leves Provenientes da Combustão do Carvão	32
3.5. Caracterização das Zeólitas	35
3.5.1. Difração de Raios X (DRX)	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. Reatores utilizados na escala de bancada.....	40
4.2. Automação e Otimização do Reator em Escala Piloto.....	40
4.3. Produção das Zeólitas	42
4.3.1. Extração de Alumínio a partir de Resíduo	42
4.3.2. Extração das cinzas em escala piloto.....	43
4.3.3. Síntese hidrotérmica integrada em escala de bancada.....	45

4.3.4. Síntese Hidrotérmica Integrada em Escala Piloto.....	46
4.4. Caracterização das matérias-primas alternativas e das zeólitas	49
5. RESULTADOS	52
5.1. Caracterização de Matérias – primas.....	52
5.1.1. Fontes alternativas de Alumínio.....	52
5.1.1.1. Solução Cáustica de Aluminato de Sódio Comercial.....	52
5.1.1.2. Resíduo do Processo Anódico de Alumínio	55
5.1.2. Cinza Leve do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda /SC	58
5.2. Testes de extração	60
5.2.1. Testes de extração do lodo de Alumínio em bancada.....	60
5.2.2. Caracterização dos Extratos das Cinzas Leves.....	65
5.3. Síntese de Zeólitas em Escala de Bancada	71
5.3.1. Utilizando os Extratos de Cinzas e diferentes fontes de Alumínio	71
5.4. Caracterização das zeólitas.....	73
5.5. Síntese de zeólitas em escala piloto a partir de resíduos	82
5.6. Caracterização das zeólitas.....	83
5.6.1. Zeólita tipo LTA Rota A	83
5.6.2. Zeólitas LTA e FAU da Rota B	86
5.6.3. Zeólita tipo FAU/LTA Rota A.....	88
6. CONCLUSÕES	94
7. PROPOSTAS FUTURAS	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXOS.....	106
8.1. Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS)	106
8.2. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	107
8.3. Fluorescência de Raios X (FRX).....	107
8.4. Difractogramas de raios – X dos lodos de alumínio bruto e calcinado (Aquino, 2017).....	108
8.5. Caracterização das Cinzas Leves do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda (CTJL) por Ferrarini <i>et al.</i> , 2015	109
8.6. Difractogramas de raios X das Cinzas Leves de CTJL (Aquino, 2017).....	109
APÊNDICE A	110
APÊNDICE B	111

APÊNDICE C..... 112
APÊNDICE D..... 113

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Representação das unidades formadoras das zeólitas: tetraedros do tipo TO_4 . Fonte: Braga e Morgon, 2007 (adaptado por Izidoro, 2013)..... 23
- Figura 3.3. Cavidades características das estruturas zeolíticas LTA e FAU, respectivamente (Aguiar, 2002)..... 25
- Figura 3.4. Imagens do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda/SC. Fonte: www.tractebelenergia.com.br 33
- Figura 3.5. Diagrama de fluxo da síntese de zeólitas 4A e Na-P1 por processo integrado 2 (Cardoso, 2012)..... 35
- Figura 4.1. Fluxograma do resumo dos testes e códigos das amostras..... 39
- Figura 4.2. A) Reator A utilizado em extração e síntese de zeólitas em escala de bancada, por método hidrotérmico; e B) Reator C utilizado na extração em bancada de Alumínio. 40
- Figura 4.3. Reator B utilizado em extração e síntese de zeólitas em escala piloto, por método hidrotérmico. 41
- Figura 4.4. Fluxograma de processo da 1ª etapa da síntese integrada 1 em escala piloto. Legenda: ECz1.p: Extrato da cinza do teste 1 piloto de ciclo único; Balão azul: sólido; Balão verde: líquido. Fonte: Do autor adaptado de Cardoso (2012)..... 44
- Figura 4.5. Fluxograma de processo da 1ª etapa da segunda síntese em escala piloto. Legenda: ECz2.p1: Extrato da cinza do teste 2 piloto do ciclo 1; ECz2.p2: Extrato da cinza do teste 2 piloto do ciclo 2; Balão azul: sólido; Balão verde: líquido. Fonte: Do autor adaptado de Cardoso (2012)..... 45
- Figura 4.6. Fluxograma da síntese integrada em escala piloto das duas etapas A e B. Legenda: ZSc1.Ap: Zeólita com solução comercial do teste 1 da rota A piloto; ZEf1.Bp: Zeólita com efluentes do teste 1 da rota B piloto; Balão azul: sólido; Balão verde: líquido. Fonte: Do autor. 48
- Figura 4.7. Fluxograma da síntese 2 em escala piloto pela etapa A. Legenda: ZSc2.Ap: Zeólita com solução comercial do teste 2 da rota A piloto; 49
- Figura 5.1. Imagem MEV-FEG Solução Cáustica de Aluminato de Sódio comercial, Sc (1000x). 54

- Figura 5.2. Análise de ânions e cátions de solução cáustica de aluminato de sódio comercial. 55
- Figura 5.3. Imagens MEV-FEG do Resíduo anódico A) bruto e B) calcinado proveniente do beneficiamento de Alumínio em diferentes magnitudes.57
- Figura 5.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da CTJL..... 59
- Figura 5.5. Difrátogramas de raios X do resíduo anódico de alumínio calcinado antes e depois em diferentes tempos de extração alcalina. 63
- Figura 5.6. Análise por cromatografia iônica mostrando as concentrações de sódio e de ânions em diferentes tempos de extração alcalina do resíduo anódico de alumínio. 64
- Figura 5.7. Concentrações dos cátions e ânions nos extratos oriundos das cinzas em escala piloto..... 67
- Figura 5.8. Imagens MEV-FEG do Precipitado formado no Extrato (ECz1.p) após: A) 2 meses de estocagem e B) 6 meses de estocagem. (50.000 x)..... 69
- Figura 5.9. Imagens MEV-FEG de A) Cinza de carvão Jorge Lacerda (10000 x); B) Cinza de carvão Jorge Lacerda reagida após 2 h de contato com NaOH 2 M (1000x); e C) Cinza de carvão Jorge Lacerda reagida após 6 meses (5000x)..... 70
- Figura 5.10. Imagens MEV-FEG de Zeólitas sintetizadas em escala de bancada do tipo LTA (20000x): A) ZSc1.b; B) ZSc4.b; C) ZSc3.b; D)ZSc2.b; E) ZRc1.b; F) 4A IQE; e do tipo FAU: G) ZSc5.b; H) ZRc2.b; I) ZRc3.b; J) ZSc6.b; K) ZSc9.b; L) FAU IQE. 75
- Figura 5.11. Difrátogramas de raios X de zeólitas comerciais (IQE) e sintetizadas em bancada A) tipo 4A e B) tipo FAU..... 79
- Figura 5.12. A) Imagem de MEV-FEG de Zeólita 4A produzida pela rota A piloto (20000x) e B) DRX comparativo da zeólita piloto 4A com refinamento de Rietveld..... 84
- Figura 5.13. Difrátogramas de raios X comparativos de zeólitas 4A produzidas pela rota A em escala piloto e em escala de bancada, bem como a zeólita comercial. 85
- Figura 5.14. Zeólitas (ZEf1.Bp) produzida pela rota B piloto A) e B) Imagens MEV-FEG (5000x); C) DRX com indexação dos picos de Braag e identificação das fases. 87

Figura 5.15. A) Imagem MEV-FEG de Zeólita FAU produzida pela rota A piloto (100000x) e B) DRX com indexação dos picos de Braag e identificação de fases. 89

Figura 5.16. DRX comparativo de zeólita FAU/LTA produzida pela rota A piloto. 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Identificação das extrações do Resíduo de Alumínio bruto e calcinado realizadas em escala de bancada	42
Tabela 4.2. Descrição das sínteses realizadas em escala de bancada (Reator A, 0,5 L).	46
Tabela 5.1. Resultados da composição química do reagente Aluminato de Sódio comercial obtido por FAAS.	52
Tabela 5.2. Composição Química do Resíduo de Alumínio bruto e calcinado.	56
Tabela 5.3. Resultados dos testes de extração do Resíduo bruto e calcinado em escala de bancada.....	60
Tabela 5.4. Composição Química por FRX do Resíduo calcinado antes e depois dos testes de Extração.	62
Tabela 5.5. Caracterização da composição química por FAAS dos extratos proveniente da Cinza CTJL.	66
Tabela 5.6. Monitoramento por FAAS das concentrações de Na, Si e Al no extrato das cinzas volantes obtido em escala piloto, em diferentes tempos de estocagem.	68
Tabela 5.7. FRX do precipitado gerado ao longo do tempo de estocagem do extrato.	71
Tabela 5.8. Sínteses de zeólitas em bancada.	72
Tabela 5.9. FRX de Zeólitas LTA e FAU sintetizadas em bancada.	77
Tabela 5.10. Resultados de CTC (meq/g) para zeólitas sintetizadas em bancada e comerciais.....	81
Tabela 5.11. Resultados de FRX para a zeólita piloto (ZSc1.Ap) via processo principal.	86
Tabela 5.12. Resultado da composição química, por FRX, para a zeólita sintetizada em escala piloto via rota B.....	88
Tabela 5.13. Resultados de FRX para a zeólita piloto (ZSc2.Ap) via processo principal.	91

Tabela 5.14. Resultados de CTC (meq/g) para zeólitas sintetizadas em maior escala e padrões comerciais.....	93
---	----

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Ampére	
CFA	Cinzas Leves de Carvão (do inglês <i>Coal Fly Ash</i>)	
CTJL	Complexo Termelétrico Jorge Lacerda	
GIS	Zeólita Gismondina, ou Zeólita P ou Zeólita NaP1	
d	Densidade	kg/cm ³
DRX	Difração de Raios X	
EDS	Espectrometria de Raios X de Energia Dispersiva	
FAU	Zeólita Faujasita	
LTA	Zeólita Tipo A (do inglês <i>Linde Type A</i>)	
M	Molaridade	mol .L ⁻¹
mA	Mili Ampére	
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	
PTFE	Politetrafluoretileno	
T _f	Temperatura de Fusão	° C
T	Temperatura	
ECz1.p	Extrato 1 de cinza em escala piloto	
ERr2.b	Extrato 2 do resíduo de alumínio bruto em escala de bancada	
ERc2.b	Extrato 2 do resíduo de alumínio calcinado em escala de bancada	
Sc	Aluminato de Sódio comercial	
ZSc1.b	Síntese 1 com alíquota EC1p e Sc em escala de bancada	
ZSc1.Ap	Síntese 1 com Sc via rota A em escala piloto	
ZEf1.Bp	Síntese 1 com efluente via rota B em escala piloto	
ZRc1.b	Síntese 1 com alíquota EC1p e ER2b em escala de bancada	

RESUMO

HAMMERSCHMITT, Marta Eliza. **Escalonamento da síntese de Zeólitas a partir de Resíduos de Carvão e da Produção de Alumínio.** Porto Alegre. 2018. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Zeólitas são aluminossilicatos com ampla utilização, que podem ser produzidas com matérias-primas alternativas como resíduos, contribuindo para a diminuição de possíveis impactos ambientais e esgotamento dos recursos naturais finitos. Neste estudo foram objetos de caracterização passivos ambientais, como as cinzas de carvão fóssil, e o lodo resultante do beneficiamento do alumínio como fonte alternativa de alumínio, além de solução comercial de aluminato de sódio. O desafio desse trabalho residiu em adaptar o reator (60 L) de baixo custo e escalar a síntese de zeólitas visando dar subsídio para a produção em escala comercial. Por se tratar de resíduos, a síntese foi dividida em duas etapas, uma de extração alcalina de silício e alumínio e outra, hidrotérmica, de aquecimento de gel do aluminossilicato resultante. Sínteses foram realizadas em bancada e as melhores condições foram aplicadas na realização do escalonamento desta síntese em escala piloto. Pela rota A, preparou-se zeólitas do tipo 4A e FAU/4A que apresentaram elevado teor de pureza e rendimento mássico considerando o Al de 98,84 % e 70,91 %, respectivamente. Pela rota B, foi produzida uma mistura 4A/FAU com o reuso de efluentes gerados no próprio processo. Estes materiais sintetizados foram caracterizados, suas fases identificadas a partir dos picos de Bragg e com refinamento de Rietveld (ZSc1.Ap). As elevadas capacidades de troca catiônica (CTC) para os íons Ca^{+2} e Mg^{+2} indicam a aplicabilidade das zeólitas produzidas.

Palavras-Chaves: Zeólitas 4A e FAU, resíduo da combustão do carvão, aumento de escala, fontes alternativas de alumínio, processos sustentáveis.

ABSTRACT

HAMMERSCHMITT, Marta Eliza. *Scale up of the synthesis of Zeolites from Coal Waste and Aluminum Production*. Porto Alegre. 2018. Project of Master. Graduation Program in Materials Engineering and technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Zeolites are aluminosilicates with wide use, which can be produced with alternative raw materials as waste, contributing to the reduction of possible environmental impacts and depletion of finite natural resources. In this study, environmental liabilities were characterized, such as fossil coal ash, and sludge resulting from the processing of aluminum used as an alternative source of aluminum and commercial sodium aluminate solution. The challenge of this work was to adapt the reactor (60 L) of low cost and to scale the synthesis of zeolites aiming the production in commercial scale. Due to the use of residues, the synthesis was divided into two stages, one of alkali extraction of silicon and aluminum and the other, hydrothermal gel-heating from the resulting aluminosilicate. Syntheses were carried out in bench and the best conditions were applied in making the scheduling of this synthesis on a pilot scale. Four route A, was prepared zeolite type 4A and FAU / 4A showed that high-purity and yield considering the mass of Al 98.84% and 70.91%, respectively. By route B, a mixture was produced 4A/FAU with the reuse of effluents generated in the process itself. These synthesized materials were characterized, their phases identified from the Bragg peaks and the Rietveld refinement (ZSc1.Ap). The high cation exchange capacity (CEC) of the Ca^{+2} and Mg^{+2} ions indicate the applicability of the zeolites produced.

Key-words: Zeolites 4A and FAU, Coal combustion residue, Scale up, Alternative Sources for Aluminum, Sustainable processes.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o esgotamento dos recursos naturais e o impacto ambiental causado pelos resíduos é crescente, pois milhões de toneladas são gerados anualmente.

Em 2014, 66,7 % da produção mundial de eletricidade ainda era proveniente de usinas que utilizam combustíveis fósseis, conforme IEA, 2014, principalmente o carvão (40,80 %). Na geração de energia primária global cerca de 30 % ainda provêm do uso de carvão fóssil, utilizado principalmente para a geração de eletricidade. Motivos que o tornaram tão popular estão relacionados à sua abundância, baixo custo, transporte, armazenamento e utilização acessíveis.

As reservas carboníferas brasileiras ocupam o 10º lugar no “ranking” mundial totalizando 7 bilhões de toneladas de carvão composto principalmente por altos teores de cinza (50 %) e enxofre (2,5 %). Cerca de 5 milhões de toneladas de cinzas de carvão são produzidas anualmente nas termelétricas e no setor industrial nacional (Rohde e Machado, 2016).

Reaproveitar o resíduo do carvão gerado na geração de energia tem estimulado pesquisas para a obtenção de zeólitas sintéticas. Estas cinzas são constituídas por uma mistura de fases cristalinas e amorfas, compostas basicamente de óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3), que correspondem a cerca de 61 % e 26 % respectivamente, principais componentes das zeólitas (Zen, 2016).

Outro resíduo a ser avaliado, é o lodo produzido na anodização do alumínio. A anodização do alumínio é um processo eletroquímico de oxidação superficial que gera uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) (Ribeiro, 2004). Este processo é

comumente utilizado para conferir à superfície dos componentes maior resistência à corrosão (Silva, 1981 apud Casagrande *et al.*, 2008).

Não foram encontrados relatos de quantificação do resíduo produzido pelas indústrias do setor no país. Entretanto, há estimativas que indicam a geração de uma tonelada de lama para cada tonelada de alumínio anodizado produzido (Casagrande *et al.*, 2008). Considerando que a produção nacional de alumínio primário em 2016 foi de 792.700 toneladas (Associação Brasileira de Alumínio, 2017) quantidade semelhante de resíduo foi gerada.

As zeólitas são aluminossilicatos importantes pois as suas estruturas internas apresentam pequenas aberturas que podem ser utilizados para adsorção de poluentes ou apresentar boa capacidade de troca iônica com potencial aplicações industriais e podem ser amplamente utilizados especialmente em tratamento de águas residuárias, como detergente (Chen *et al.*, 2015).

A maioria dos estudos de síntese de zeólitas a partir de resíduos, foram realizados em escala de bancada (Cardoso, 2012; Mainganye *et al.*, 2013; Franus *et al.*, 2014; Zen, 2016). A composição das cinzas volantes diferem com as diferentes condições de combustão (Bebon *et al.*, 2002). Por esta razão, o primeiro passo na ampliação da síntese de zeólitas é otimizar as condições na escala de bancada (Du Plessis 2014), priorizando a identificação das melhores condições a serem aplicadas na realização da síntese em maior escala.

O uso das cinzas de carvão e do lodo da produção de alumínio na síntese de zeólitas pode contribuir para a diminuição do custo de produção envolvido no aumento de escala. Dessa forma é esperado que o processo torne-se mais competitivo comercialmente, contribuindo para o melhor reaproveitamento desses resíduos.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é otimizar a síntese de zeólitas em escala piloto, a partir da utilização de resíduos, como cinzas leves de carvão e lodo anódico de alumínio.

2.1. Objetivos Específicos

Caracterizar matérias primas alternativas como o reagente comercial e resíduos oriundos da combustão de carvão, como as cinzas leves e de processos de produção de alumínio, como lodos.

Otimizar o processo hidrotérmico integrado em bancada, nas etapas de extração e síntese, comparando diferentes rotas, variando tempo, temperatura e razão de Si/Al, visando a produção de zeólitas.

Aplicar as melhores condições de síntese em escala piloto de diferentes tipos de zeólitas com mitigação e reuso de efluentes e resíduos gerados no processo.

Caracterizar as zeólitas sintetizadas utilizando diversas técnicas, visando determinar sua pureza e fases mineralógicas presentes, para avaliar/indicar as possíveis aplicações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Zeólitas

As zeólitas são constituídas por tetraedros do tipo TO_4 , onde “T” representa diferentes átomos com baixa eletronegatividade como, por exemplo, silício, alumínio, fósforo e zinco. Os átomos centrais são ligados tridimensionalmente aos átomos de oxigênio, onde cada oxigênio pertence a dois tetraedros (Auerbach, Carrado e Dutta, 2003). A unidade formadora de zeólitas pode ser observada na Figura 3.1. Essa configuração tetraédrica é chamada de “unidade primária de construção” (Gianetto, 1990; Kerr, 1989).

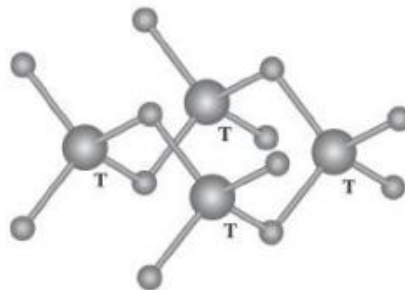


Figura 3.1. Representação das unidades formadoras das zeólitas: tetraedros do tipo TO_4 .

Fonte: Braga e Morgon, 2007 (adaptado por Izidoro, 2013)

Segundo Gianetto (1990), a fórmula química da célula unitária da zeólita é representada por:



onde M é o cátion de valência n, m o número de moléculas de água e x+y é o número de tetraedros por cela unitária.

Os tetraedros que formam o modelo estrutural aberto das zeólitas tem átomos de Si, O e Al geradores de um sistema de poros e cavidades com dimensões moleculares conforme apresentado na Figura 3.2 (Ozdemir e Piskin, 2013).

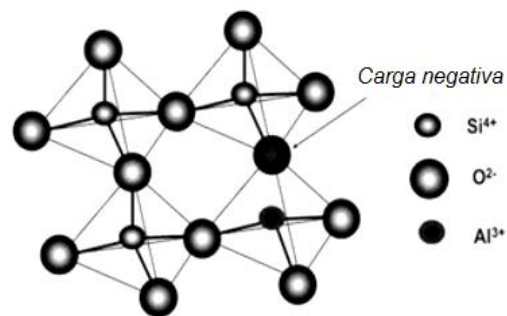


Figura 3.2. Modelo estrutural tetraédrico aberto das zeólitas (Ozdemir e Piskin, 2013).

A estrutura zeolítica formada de Si/Al apresenta um desequilíbrio de cargas, pois o íon Si apresenta carga +4 enquanto o íon Al apresenta carga +3. Assim, a estrutura inicial fica carregada negativamente e para preservar a neutralidade eletrônica, cátions extraestruturais se mantêm ligados eletrostaticamente à estrutura da zeólita (Petkowicz, 2009).

As diferentes estruturas contêm diferentes cavidades na forma de canais conforme mostrado na Figura 3.3. Estes canais e cavidades de dimensões moleculares, são interconectados, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos. A estrutura da zeólita permite transferência de moléculas entre os espaços inter cristalinos, mas esta transferência é limitada pelo diâmetro do poro da zeólita, só podendo entrar e sair do espaço inter cristalino (poro), moléculas cujas dimensões sejam inferiores a certo valor que varia de uma zeólita para outra (Aguiar, 2002).

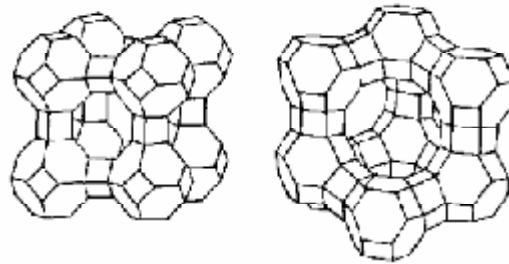


Figura 3.3. Cavidades características das estruturas zeolíticas LTA e FAU, respectivamente (Aguiar, 2002).

Devido à sua estrutura porosa, as zeólitas podem adsorver ou rejeitar seletivamente moléculas, com base na diferença da forma e outras propriedades. Estas características resultaram nas utilizações das zeólitas, especialmente para proteger os ecossistemas. Estes incluem o amaciamento da água nos detergentes (substituindo os Polifosfatos), absorventes para óleo em derramamentos industriais, separação de gases, filtração de água e remoção de metais pesados na purificação de águas e tratamento de águas residuais (Farag e Zhang, 2012), entre outras aplicações.

Segundo Ojha *et al.*, (2004), os primeiros pesquisadores a sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão foram Höller e Wirshing em 1985, baseando-se na similaridade de composição entre as cinzas e os materiais precursores das zeólitas naturais. Após esse estudo pioneiro, diversos estudos foram feitos empregando esses resíduos em diferentes rotas de sínteses para obtenção dos mais diversos tipos de zeólitas (Ferrarini *et al.*, 2016; Costa, 2016; Cardoso *et al.*, 2015; Querol *et al.*, 2002). Entretanto, poucos pesquisadores exploraram o aumento de escala da reação de zeolitização (Brassel *et al.*, 2016; Moryiama *et al.*, 2005; Querol *et al.*, 2001), conhecimento indispensável para avaliar a viabilidade de sua utilização comercial.

3.1.1. Zeólitas Sintéticas Tipo A (LTA)

De acordo com *Australian Institute of High Energetic Materials* (2012), a zeólita sintética *LTA* (*Linde Type A*) é uma das mais utilizadas. Esta zeólita é geralmente sintetizada na forma sódica e apresenta relação Si/Al entre 1,0 e 1,2 (Wang *et al.*, 2009). A fórmula química da célula unitária pode ser representada por (Gianetto, 2000, Apud Rigo *et al.*, 2009):



Devido à posição que ocupam os cátions na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é potássio, o diâmetro efetivo do poro é 3 Å e a zeólita é conhecida como a zeólita 3A; no caso do sódio a zeólita tem tamanho de poro 4 Å e se chama zeólita 4A e se finalmente é cálcio tem 5 Å e é denominada 5A (Petkowicz, 2009).

O cristal da zeólita LTA, pertence ao grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$ ($a = 24.6 \text{ \AA}$) e contém 8 grandes celas por célula unitária, conseqüência do ordenamento de átomos de silício e alumínio na estrutura (Auerbach, Carrado e Dutta, 2003).

Estudos têm demonstrado a aplicação de zeólitas sintéticas como aditivos alternativos de detergentes para substituir o uso de tripolifosfato de sódio (STPP) (Cardoso, 2012). O STPP é muito utilizado nos detergentes para roupas principalmente por ser de baixo custo. Fosfatos são adicionados aos detergentes em pó, com o objetivo de complexar os íons metálicos responsáveis pela dureza das águas e tornar o meio alcalino, melhorando a ação de limpeza (Osorio e Oliveira, 2001).

3.1.2. Zeólitas Sintéticas Tipo FAU

De acordo com Martynez e Li 2015, entre as zeólitas microporosas tridimensionais a faujasita (FAU) é a mais popular e mais usada em todo o mundo. Esta classe de zeólitas é produzida com uma relação molar Si/Al que varia de 1 até 2, denominada tipo X, ou com relação molar Si/Al maior que 3, chamada tipo Y. A fórmula química da célula unitária da FAU pode ser representada por (Querol *et al.*, 2002):



O cristal da zeólita FAU, pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}$ ($a = 24.028 \text{ \AA}$) e a estrutura contém cavidades de $\sim 12 \text{ \AA}$ de diâmetro interno que são interligados por poros de $\sim 7,4 \text{ \AA}$ (Martynez e Li 2015).

Dados de literatura indicam que zeólitas com estrutura do tipo faujasita, aplicadas como adsorventes zeolíticos são mais adequados para a separação do CO_2 , (Costa, 2016; Liu *et al.*, 2014), devido às suas estruturas cristalinas estáveis e por possuírem tamanho de poro superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono ($> 4,0 \text{ \AA}$) (Oliveira *et al.*, 2014).

3.2. Síntese de Zeólitas

Uma das principais rotas de síntese de zeólitas ocorre por um processo hidrotérmico com reagentes, sendo uma fonte de sílica e uma fonte de alumina, um agente de mineralização tal como OH^- ou F^- e, para zeólitas de razão Si/Al mais elevada, moléculas orgânicas (álcoois e aminas), como agentes de direção da estrutura. O papel dos cátions metálicos inorgânicos, como Na^+ ou K^+ , é bastante importante. A complexidade do processo, inclui a presença de numerosas espécies solúveis, fase amorfa, reações de polimerização e de despolimerização. Esses diferentes aspectos tornam a síntese suscetível a efeitos físicos tais como agitação, envelhecimento e ordem de adição de reagentes (Auerbach, Carrado e Dutta, 2003).

Muitas propriedades das zeólitas dependem da posição e a natureza dos cátions extra-estruturais. Como esperado termodinamicamente, os cátions tendem a ocupar posições que minimizem sua energia em relação a ligação de coordenação (comprimento e geometria da ligação). Moléculas de água freqüentemente completam a esfera de coordenação (Auerbach, Carrado e Dutta, 2003).

Para Petrov e Michalev (2012), o tipo de zeólita produzida varia com fatores como:

- Íons hidroxila (OH^-) que modifica o tempo de nucleação influenciando o transporte dos silicatos da fase sólida para a solução;
- Cátions inorgânicos, neste caso o cátion de Sódio (Na^+), atuam como agentes de direção da estrutura e equilibram a carga desta estrutura, afetando a pureza do cristal e o rendimento do produto;
- A temperatura é diretamente proporcional a taxa de cristalização e inversamente proporcional para a taxa de nucleação;
- A razão Si/Al no sistema;
- O tempo de reação implica na formação de fase única ou mistura de fases.
- O pH da mistura reacional ideal ocorre em meio alcalino ($\text{pH} > 10$).

3.2.1. Ativação hidrotérmica das cinzas

A síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de uma variedade de fontes de sílica e alumina, por tratamento hidrotérmico. Entretanto, a preparação do processo com tais materiais se torna caro, fazendo com que seja necessária a busca por matérias primas de baixo custo e com alta eficiência (Zhou *et al.*, 2012). Nesse contexto as cinzas de carvão apresentam-se como uma boa fonte alternativa.

De acordo com Glukhovsky, 1980 *apud* Zen, 2016, a ativação alcalina das cinzas volantes ocorre através de um processo exotérmico de dissolução, durante o qual há o colapso das ligações covalentes Si–O–Si e Al–O–Al. Quando o pH aumenta há quebra dessas ligações covalentes de modo que estes grupos são transformados em uma fase coloidal. Os produtos gerados devido à destruição das ligações começam a acumular por um período e, finalmente ocorre a nucleação que com certo tempo e temperatura pode desenvolver cristalização.

3.3. Produção de zeólitas em Escala Piloto

As condições gerais de síntese em escala piloto podem ser aplicadas para diferentes zeólitas a partir de cinzas de carvão. No entanto, a otimização do rendimento da síntese deve ser específica para cada tipo de cinza devido às diferenças nas composições mineralógicas e químicas.

Em uma escala industrial, a síntese requer agitação não só para assegurar a homogeneidade da solução, mas também para uma distribuição de calor uniforme necessária para a etapa de cristalização. Não foram encontrados estudos aprofundados para mostrar o efeito da agitação durante o processo de tratamento hidrotérmico (Brassell *et al.*, 2016).

Os resultados obtidos em escala laboratorial para sintetizar zeólita NaP1 a partir da cinza da termoelétrica da província de Teruel situada na Espanha, foram reprodutíveis na escala da planta piloto. Os autores utilizaram um reator com capacidade para 10 m³, fabricado em aço inoxidável 304, R-410-A, NaOH 2 M, para solução de ativação da cinza, razão líquido/sólido 21 kg/L, 150° C em 24 h de experimento (Querol *et al.*, 2001).

Uma zeólita do tipo Gismondina, identificada pela sigla GIS, foi sintetizada por processo de produção com diminuição do custo. Para isto, foi utilizado reator com volume de 5 dm³ a alta pressão, com diminuição da necessidade de NaOH, do tempo de reação e com remoção de água durante a operação, eliminando o processo de filtração e tratamento de águas residuais. A concentração apropriada de NaOH estabelecida foi de 2,2 a 3,9 mol/kg de CFA. A relação líquido/sólido, temperatura de operação e tempo de retenção para o método convencional foram de 8 dm³/kg, 373 K e 24 h, respectivamente (Moryiama *et al.*, 2005).

O estudo de Farag, 2012, centrou-se no desenvolvimento de modelos na fabricação de zeólitas 4A e 5A pelos processos de conversão de hidrogel do silicato de sódio e caulim, respectivamente. A modelagem e simulação da síntese de zeólitas constitui uma importante ferramenta e tem o objetivo de avaliar aplicações

de tecnologia verde, com estimativa de custos de produção, avaliação de eficiência energética e desempenho técnico, viabilizando o processo.

Du Plessis, 2014 e Maanyeing, 2012, também desenvolveram estudo sobre o aumento de escala da síntese de zeólita a partir de cinzas volantes de carvão. No entanto, permanece uma quantidade significativa de incertezas quanto ao escalonamento dessa síntese, sendo necessário mais estudos para realizar o objetivo final da síntese em escala comercial (Brassell *et al.*, 2016).

As sínteses de zeólitas a partir de cinzas de carvões brasileiros relatadas em literatura somente ocorreram em escala laboratorial (Paprocki, 2009; Izidoro, 2013, Cardoso *et al.*, 2015, Zen, 2016 e Costa, 2016). A importância deste projeto está na ampliação desses estudos para processos em maior escala, que servirá de base para a produção de zeólita em escala industrial. Essa nova utilização poderá consumir quantidade significativa de cinzas, tornando o uso do carvão para a produção de energia no Brasil mais sustentável (Izidoro, 2013).

3.4. Matérias-Primas Alternativas

Os diferentes tipos de resíduos utilizados como fontes alternativas para a síntese de zeólitas atuam na diminuição do custo de produção e dos impactos negativos de sua disposição inadequada no meio ambiente.

Como exemplo cita-se o estudo de Rigo *et al.*, 2009 que obteve zeólita A, baseada na síntese padrão IZA (*International Zeolite Association*), empregando argilas, neste caso caulim natural, como fontes de silício e alumínio.

Petkowicz, 2009 mostrou ser viável a síntese da zeólita A por processo hidrotérmico, com fontes alternativas de silício (casca de arroz, crisotila e sílica oriunda de resíduo) e de alumínio (papel alumínio).

Para que o resíduo tenha viabilidade para uso na produção industrial de zeólitas, ele deve estar disponível em grande quantidade, ser de baixo custo ou custo zero, além de gerar economia de matéria - prima virgem e diminuir o gasto

energético associado a sua produção, tornando o sistema mais sustentável. Dentre os diversos resíduos citados, poucos preenchem tão bem todos esses requisitos, como as cinzas de carvão e o resíduo anódico de alumínio, que serão descritos a seguir.

3.4.1. Resíduo Anódico de Alumínio

O lodo é produzido na anodização do alumínio por processo eletroquímico de oxidação superficial criando uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3). O elevado teor de alumina presente nas lamas calcinadas, faz desse resíduo um potencial candidato em processos de reciclagem, como por exemplo, no processamento de materiais a base de alumina ou sua incorporação em outros produtos (Casagrande *et al.*, 2008).

O maior inconveniente desse processo é uma grande quantidade de resíduo gerado na forma de lodo que, apesar de ser classificado como resíduo inerte, precisa ser depositado em aterros controlados (Sartor, 2006).

Este passivo ambiental pode se recuperado e utilizado como matéria-prima com características comerciais, pois apresenta em sua composição hidróxido de alumínio que se utiliza para a produção de aluminato de sódio e sulfato de sódio (Fiallos, 2016)

Este hidróxido de alumínio presente nas lamas, faz desse resíduo um potencial candidato a fonte alternativa de Al na síntese de zeólitas.

3.4.2. Cinzas Leves Provenientes da Combustão do Carvão

Em função das crescentes necessidades energéticas mundiais, o consumo de combustíveis fósseis tem aumentado nas últimas décadas. O carvão fóssil, apesar de ser um combustível que gera altos níveis de poluição, continuará a desempenhar um papel importante como fonte primária de energia. Isso se deve a uma enorme disponibilidade em reservas espalhadas por todo o mundo, ao baixo custo e ao desenvolvimento de tecnologias limpas que proporcionam um uso sustentável desse material (Gomes, 2013 e Levandowski, 2009).

O carvão fóssil constitui uma fonte de energia cuja utilização é pouco explorada em nosso país, onde as termelétricas a carvão são responsáveis apenas por 1,5 % da matriz energética com projeção de aumento para 5,35 % até 2023. Três pólos regionais se destacam no sul do Brasil (RS, SC e PR) como consumidor de carvão fóssil na forma de combustível e conseqüentemente geradores de cinzas resultantes de sua combustão (Rohde e Machado, 2016).

As cinzas volantes (ou leves) são constituídas de partículas extremamente finas, que são arrastadas junto com os gases de combustão nas usinas termelétricas e normalmente retidas por sistemas de despoeiramento (ciclones, filtros de mangas e precipitadores eletrostáticos) (Zen, 2016). No Brasil e em outras usinas termelétricas no mundo, as cinzas volantes correspondem a cerca de 80 % do total de resíduos gerados na combustão do carvão (Ferret, 2004; Izidoro, 2013).

As cinzas de fundo (ou pesadas), somam cerca de 20 %, possuem granulometria grossa e teor de carbono não queimado de 5 a 10 %. O estudo das propriedades e aplicações das cinzas volantes é mais amplo se comparado aos demais resíduos do setor (Ferret, 2004; Izidoro, 2013).

A mitigação das cinzas leves de carvão pode ocorrer através de sua conversão em zeólitas, já que sua composição química o permite (Cardoso, 2012; Paprocki, 2009).

As cinzas são compostas por fases cristalinas e amorfas, contendo majoritariamente sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) (Zen, 2016) mas minoritariamente apresentam uma diversidade de outros óxidos, tais como Fe_2O_3 , CaO , MgO e TiO_2 (Bieseki et al., 2013; Ferret, 2004).

Menos da metade das cinzas volantes industriais são reutilizadas e dependendo das condições do processo de síntese (isto é, concentração de NaOH e temperatura de reação), tipos de zeólitas com diferentes tamanhos de canais do sistema podem ser obtidos (Franus et al., 2014).

As cinzas escolhidas para este projeto são oriundas do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda localizado na cidade de Capivari de Baixo/SC, e imagens, estão apresentados na Figura 3.4.



Figura 3.4. Imagens do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda/SC. Fonte:

www.tractebelenergia.com.br

O carvão utilizado no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda é originado da Jazida Sul Catarinense e, com eventual complementação da empresa COPELMI (mina de Recreio - RS). O carvão CE 4500, com poder calorífico de $4500 \text{ kcal kg}^{-1}$, é pulverizado e sofre um tipo de queima frontal. Nesta planta, a geração total de cinzas oscila entre 42 e 43 % do carvão queimado. Desde 2011, a geração mínima e máxima de cinzas é de 84.000 t/mês e 138.000 t/mês respectivamente, e a parcela de cinza volante compreende 75 a 80 % deste montante (Rohde e Machado, 2016).

Estudos realizados por Ferrarini *et al.*, (2015), demonstram potencial na aplicação das cinzas do carvão do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda - SC, para a síntese de zeólitas. Dos elementos majoritários presentes nessa cinza, destaca-se o alumínio e o silício, que expressos na forma de óxido correspondem ao Al_2O_3 (26 %) e SiO_2 (61 %).

O uso de cinzas de carvão na síntese de produtos com maior valor agregado como as zeólitas, e o aumento da escala de produção desses novos produtos no país se faz urgente; pois a quantidade dessa matéria prima tende a aumentar com a operação das novas usinas previstas (Izidoro, 2013).

As metodologias desenvolvidas para síntese integrada estão baseadas na dissolução das fases da cinza representadas por Si e Al com soluções alcalinas e a subsequente precipitação do material zeolítico (Ferrarini *et al.*, 2016; Costa, 2016; Cardoso, 2012; Querol *et al.*, 2002).

O método da síntese integrada de zeólitas escolhido neste trabalho, foi adaptado do processo 2 (Figura 3.5.) relatado por Cardoso, 2012. Na primeira etapa, o Si foi extraído de cinzas volantes em solução alcalina ($2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$), num banho de água a 100°C durante 2h com agitação magnética constante (5,0 rpm), e o filtrado foi utilizado para sintetizar o zeólita 4A. O sólido residual, esgotado em silício e alumínio, foi utilizado para sintetizar zeólita Na-P1 utilizando o processo hidrotérmico convencional num reator de vidro de borossilicato fechado. Os filtrados resultantes foram armazenados para posterior caracterização (Cardoso, 2012).

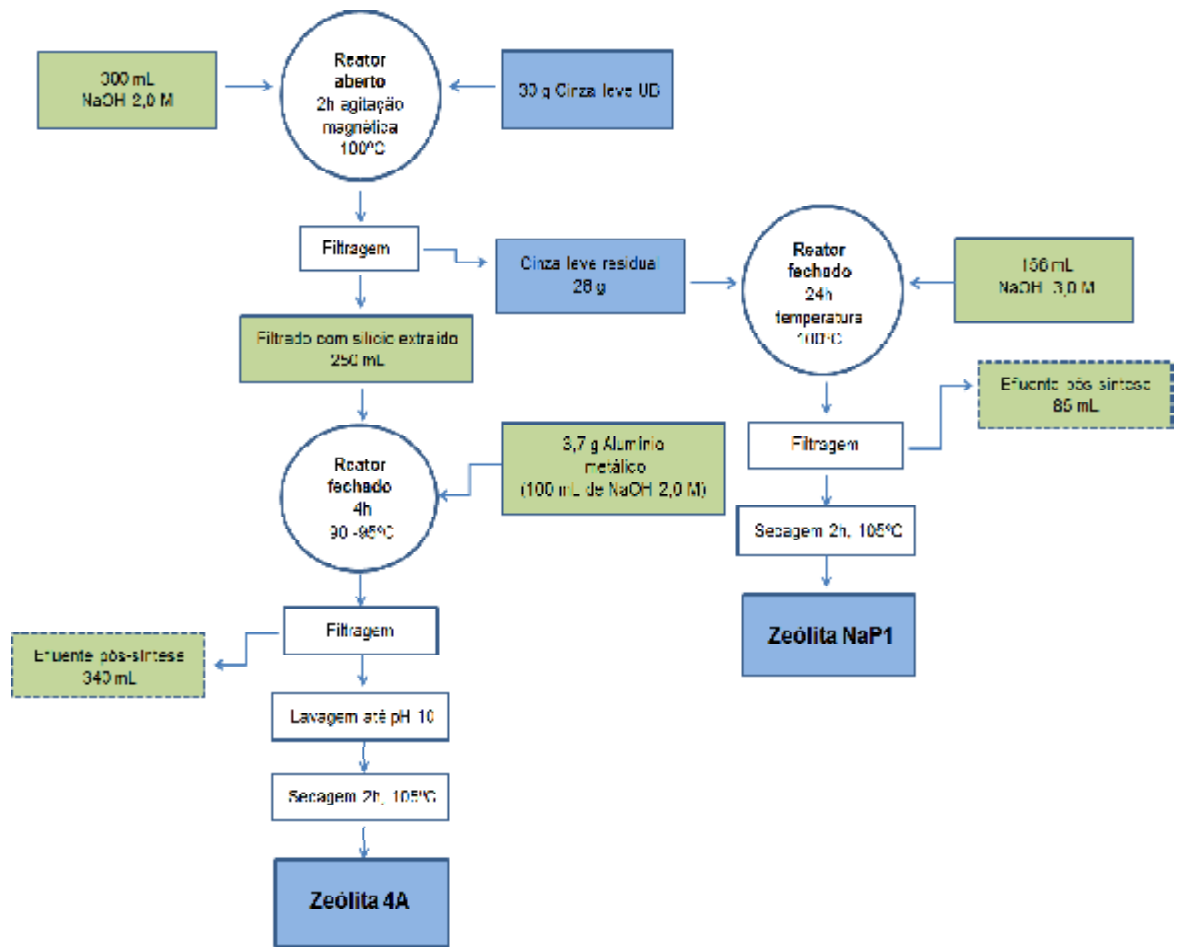


Figura 3.5. Diagrama de fluxo da síntese de zeólitas 4A e Na-P1 por processo integrado 2 (Cardoso, 2012).

3.5. Caracterização das Zeólitas

A fim de acompanhar o processo de formação, são utilizados diversos métodos para caracterizar as zeólitas. As técnicas de caracterização são importantes na identificação de fases, sua pureza e cristalinidade (DRX), composição química (FRX e FAAS), morfologia (MEV/FEG/EDS) e sua capacidade de troca catiônica (CTC).

Dentre essas técnicas destaca-se o método de difração de raios X (DRX), devido a sua ampla utilização na caracterização da estrutura (arranjo e distribuição de átomos em materiais cristalinos) e identificação qualitativa das zeólitas produzidas por diferentes processos (Hooler; Skoog; e Crouch, 2009). Em função disso uma breve descrição da técnica é feita a seguir.

3.5.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X pode ser utilizada para determinar o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação nos compostos sólidos (Atkins,2011) e identificar precisamente as fases cristalinas da amostra, caracterizando sua estrutura (Cardoso *et al.*, 2011).

Na técnica de difração por pó, um feixe de raios X monocromático (frequência única) é direcionado sobre a amostra pulverizada em um suporte. A intensidade é medida com o movimento do detector em vários ângulos e aplicada na equação 3.5.3 de Bragg, podendo ser identificado por comparação com padrões catalogados em uma base de dados (Atkins, 2011).

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad (3.5.3.)$$

Consideramos um feixe de raios monocromáticos, de comprimento de onda λ da radiação incidindo em um cristal, com distância d interplanar das camadas dos átomos da amostra, sob o ângulo de difração θ (Kinast, 2000; Mannheimer, 2002).

A identificação da amostra a partir da difração do pó é baseada na posição das linhas (em termos de θ e 2θ) e em suas intensidades relativas (Hooler; Skoog; e Crouch, 2009). Os cristais são identificados empiricamente com auxílio de um *software* (*Crystallographica Search Match*).

A análise de difração de raios X por indexação das reflexões de Bragg e refinamento de *Rietveld* é possível com auxílio de *software* (*Programa FullProf_Suite, 1993*), detalhado em Kinast, 2000 e base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) ou arquivo mais específico para zeólitas (*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4ª ed, 2001*), para confirmar suas estruturas.

O tratamento dos dados com a indexação das reflexões de Bragg é mais simplificada e tem baixa precisão. Neste caso, identifica os picos de Bragg, as fases

e os parâmetros de rede. O refinamento Estrutural ou refinamento de Rietveld é mais complexo e confere alta precisão ao método, podendo apresentar informações mais completas sobre as fases cristalinas presentes e sua quantificação, parâmetros de rede, posições atômicas, desordem estrutural, tamanho médio de cristalitos, cristalinidade e orientação preferencial (Azaroff, 1968 apud Loiola *et al.*, 2012).

A avaliação das propriedades da zeólita sintetizada está diretamente relacionada à sua estrutura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a extração e síntese foram utilizados os seguintes reagentes e materiais: cinzas leves de carvão, do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL), solução alcalina de aluminato de sódio comercial adquirida em bombona plástica de 50 L, lodo anódico de alumínio da empresa ALCOA S/A da cidade de Tubarão/SC, e água de torneira.

As cinzas leves de carvão utilizadas neste trabalho, foram coletadas em Fevereiro de 2014 diretamente do precipitador eletrostático, da Unidade 7 do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL), situado no município de Capivari de Baixo/SC, coletadas pela SATC e estocadas em embalagens plásticas vedadas e ao abrigo da luz;

A solução de aluminato comercial utilizado neste trabalho, apresenta elevada alcalinidade (~7 M em NaOH). Para análise da composição deste material, uma alíquota de 10 mL da amostra que é líquida, foi evaporada. O procedimento foi realizado em capela, com béquer de vidro e chapa de aquecimento (100° C, 15 min) até completa evaporação do solvente. Com o sólido resultante foi preparado o *stub* para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O resíduo de alumínio foi fornecido pela SATC em Maio de 2016 na forma bruta e pré-tratada (moído, peneirado e calcinado a 550° C). Testes iniciais de extração de alumínio foram realizados com o lodo pré-tratado, e foram replicados na amostra bruta. A figura 4.1. apresenta um fluxograma com do processo integrado de extração (com cinzas e lodo anódico de alumínio), síntese de zeólitas e os códigos utilizados para cada amostra.

4.1. Reatores utilizados na escala de bancada

Os reatores utilizados no projeto foram denominados reatores A, B e C. Estão apresentados na Figura 4.2. os reatores A e C, utilizados na escala de bancada. No reator A, de PTFE, tampa adaptada de polietileno e volume de 0,5 L, foram realizadas as sínteses. O reator C de PEAD, da marca Nalgene e volume de 2 L, foi utilizado para extração de alumínio contido no resíduo anódico da Alcoa, fornecido pela SATC.

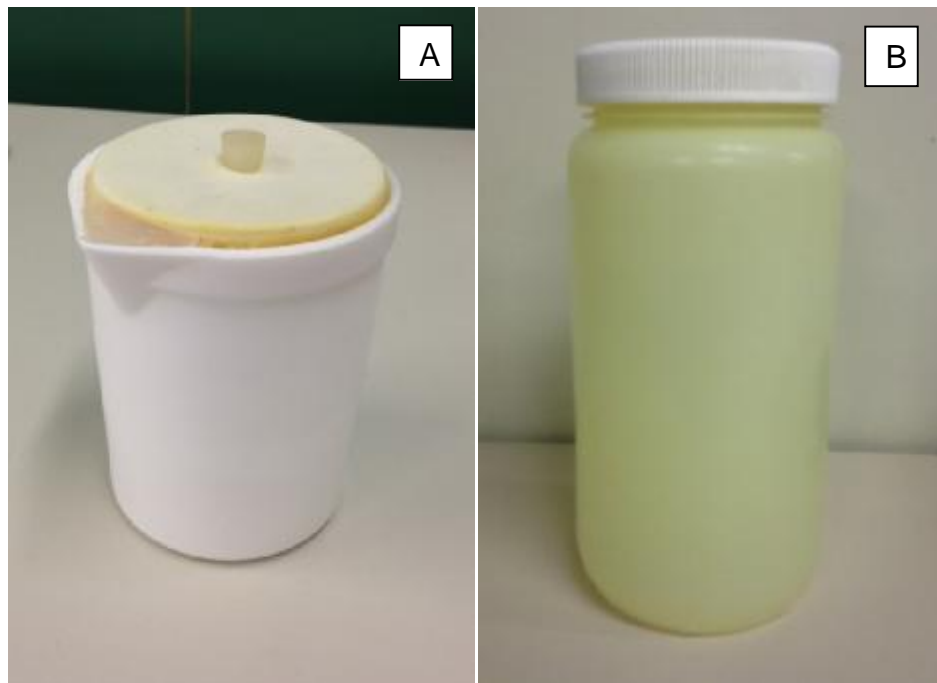


Figura 4.2. A) Reator A utilizado em extração e síntese de zeólitas em escala de bancada, por método hidrotérmico; e B) Reator C utilizado na extração em bancada de Alumínio.

4.2. Automação e Otimização do Reator em Escala Piloto

O reator B é cilíndrico (42,5 cm de altura x 43,5 cm de diâmetro), fabricado em aço inoxidável, com tampa, adaptado a hélice de agitação mecânica movida por motor externo (Varired, Dn-34, ½ CV), e trabalha numa faixa de até 119,8 rpm. Também apresenta sistema de medida de temperatura e aquecimento com resistência elétrica, operável até 95° C.

O reator possui um volume de 60L, porém, devido ao aquecimento e agitação do processo, foi verificado que o mesmo possui um volume útil de 40 L. Esse reator foi concebido pela empresa *StratusFruit* para a pasteurização de sucos de frutas. O equipamento já havia sido utilizado para esse fim e foi adquirido a baixo custo (R\$ 2.000,00). Para evitar ataque químico da solução cáustica utilizada na extração e síntese, as paredes metálicas internas do equipamento e a hélice para agitação mecânica foram submetidos a tratamento químico com recobrimento de camada de Teflon (PTFE). O sistema de aquecimento é feito por resistência elétrica, com capacidade elétrica (Coller, de 4000 W) está ligada a um controlador de temperatura (Termostato Digital, TIC-17C, RevTerm) e sensor de nível (ICOS).

As melhorias incluíram automação do reator: a) Montagem do controlador de nível do líquido, para que a resistência elétrica do dispositivo seja ligada somente quando estiver coberta pelo líquido, evitando danificar o mesmo; e b) colocação de termostato digital próprio para soluções cáusticas, com controlador de temperatura dentro do tanque, como ilustrado na Figura 4.3.



Figura 4.3. Reator B utilizado em extração e síntese de zeólitas em escala piloto, por método hidrotérmico.

4.3. Produção das Zeólitas

As duas etapas envolvidas na síntese das zeólitas (extração e cristalização), foram realizadas conforme processo estudado por Cardoso, 2012. As adaptações deste processo para o aumento de escala foram realizadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb).

4.3.1. Extração de Alumínio a partir de Resíduo

O reator escolhido para a extração de alumínio em fonte alternativa, o lodo anódico bruto e calcinado, em escala de bancada foi um frasco plástico de polietileno de alta densidade (Reator C, Nalgene, 2 L), acompanhado de banho de glicerina e agitação magnética, em diferentes tempos (1 h, 2 h e 4 h) e temperatura (95° C). Para esses testes foram usados aproximadamente 30g de resíduo anódico calcinado (ERc1b), e em torno de 30 g ou 100 g de resíduo anódico bruto (ERr1b) para 300 mL de NaOH 2 mol.L⁻¹ e estão apresentados na tabela 4.1. Devido ao elevado teor de umidade (~70 %) do resíduo anódico bruto, além dos testes de extração com 30 g foi avaliado também testes com 100 g, que são comparáveis com as extrações do resíduo anódico de Al calcinado de 30 g.

Tabela 4.1. Identificação das extrações do Resíduo de Alumínio bruto e calcinado realizadas em escala de bancada

ID	Massa Resíduo (g)	Volume inicial (mL)	NaOH (mol/L)	t (h)	T(° C)
ERc1.b	30,0041	300	2	1	95
ERc2.b	30,3990	300	2	2	95
ERc3.b	30,0131	300	2	4	95
ERr1.b1	30,0063	300	2	1	95
ERr1.b2		300	2	1	95
ERr2.b1	100,06	300	2	1	95
ERr2.b2		300	2	1	95

Legenda: ERc1.b: Extrato do resíduo do lodo calcinado de Al do teste 1; ERr1.b1: Extrato do resíduo do lodo bruto de Al do teste 1 de bancada ciclo 1; ERr1.b2: Extrato do resíduo do lodo bruto de Al do teste 1 de bancada ciclo 2.

Nos testes de extração utilizou-se o resíduo de alumínio na forma bruta e calcinada. Os extratos provenientes destas extrações foram denominados da seguinte maneira:

- ERc1b Extrato do resíduo calcinado obtido no teste 1 em escala de bancada em um único ciclo;
- ERr1.b1 Extrato do resíduo bruto obtido no teste 1 em escala de bancada referente ao ciclo 1 e assim sucessivamente.

Dados de literatura sobre a extração alcalina desse resíduo, não foram encontradas, por isto as condições escolhidas foram às mesmas utilizadas para as cinzas volantes.

4.3.2. Extração das cinzas em escala piloto

Na ativação hidrotérmica 1 e 2 das cinzas para extração principalmente de silício, ocorreu em uma solução de NaOH 2 mol.L⁻¹ (Reator B, 40 L) e adição de aproximadamente 4 kg de cinzas leves de termelétrica de Jorge Lacerda no reator em escala piloto (60 L). O sistema operou fechado para haver o mínimo de perda de líquido por evaporação, sob agitação mecânica (hélice revestida com teflon em 37,8 rpm, a temperatura de 95° C). A primeira etapa da síntese da zeólitas (extração 1, ciclo único por 2 h) está representada na Figura 4.4.

Por questões operacionais e de segurança, após o término da ativação do material, aguardou-se um intervalo de 24 horas até a mistura atingir a temperatura ambiente. Então foi realizada a separação por filtração das duas fases presentes no tratamento, sólida e líquida. Peneiras plásticas e papel filtro qualitativo foram utilizados na etapa da filtração.

O volume de 30,15 L do extrato (ECz1.p) foi determinado com medida da densidade (1,104 g/mL a 16,6° C) e em seguida armazenado em recipientes plásticos com capacidade de 20 L cada. Alíquotas foram retiradas para análises quantitativas de Si e Al por Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama. A cinza residual reagida foi pesada e armazenada em embalagem plástica apropriada para

posterior utilização em síntese de zeólitas de menor pureza (rota B), descrita na Figura 4.4.

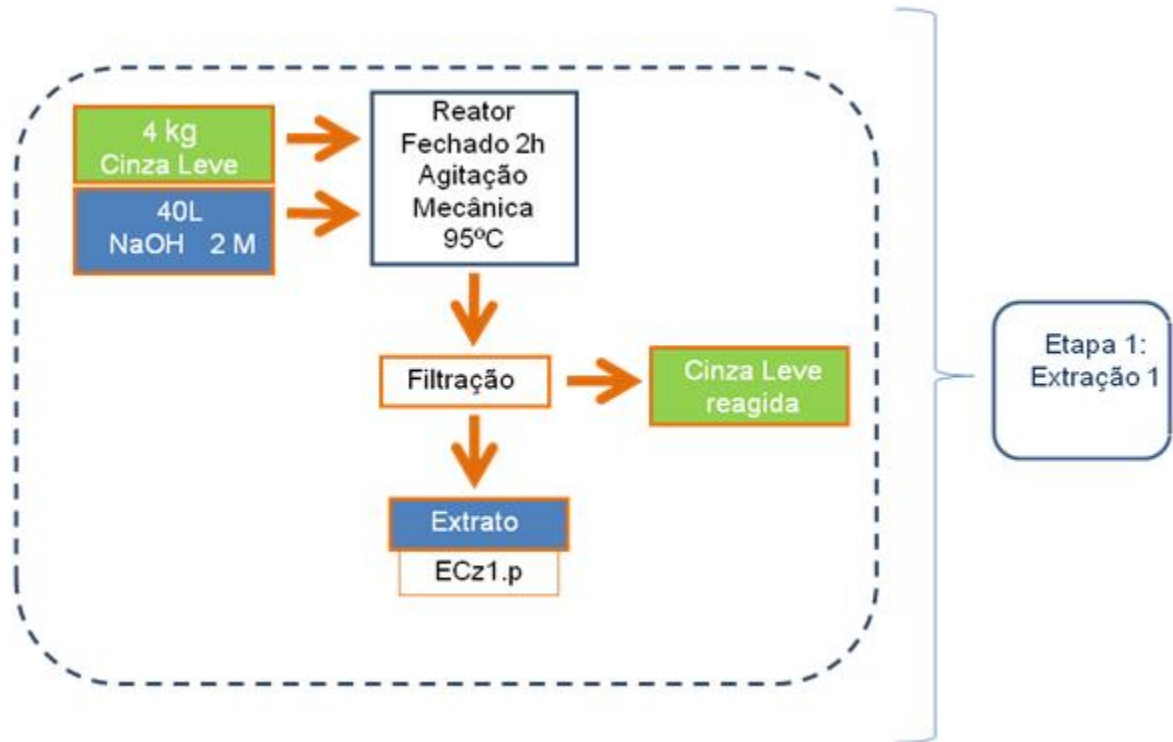


Figura 4.4. Fluxograma de processo da 1ª etapa da síntese integrada 1 em escala piloto.

Legenda: ECz1.p: Extrato da cinza do teste 1 piloto de ciclo único; Balão azul: sólido; Balão verde: líquido. Fonte: Do autor adaptado de Cardoso (2012).

A segunda extração descrita na Figura 4.5. foi realizada em dois ciclos, em que o extrato do ciclo 1, monitorado em 2, 4 e 6 h apresentou volume de 18,20 L (ECz2.p1) e o extrato do ciclo 2, monitorado em 2 e 4 h gerou 24,25 L. Estes volumes foram misturados e alíquotas foram retiradas para análises quantitativas de Si e Al por FAAS. A cinza residual reagida foi armazenada para posterior produção de zeólitas.

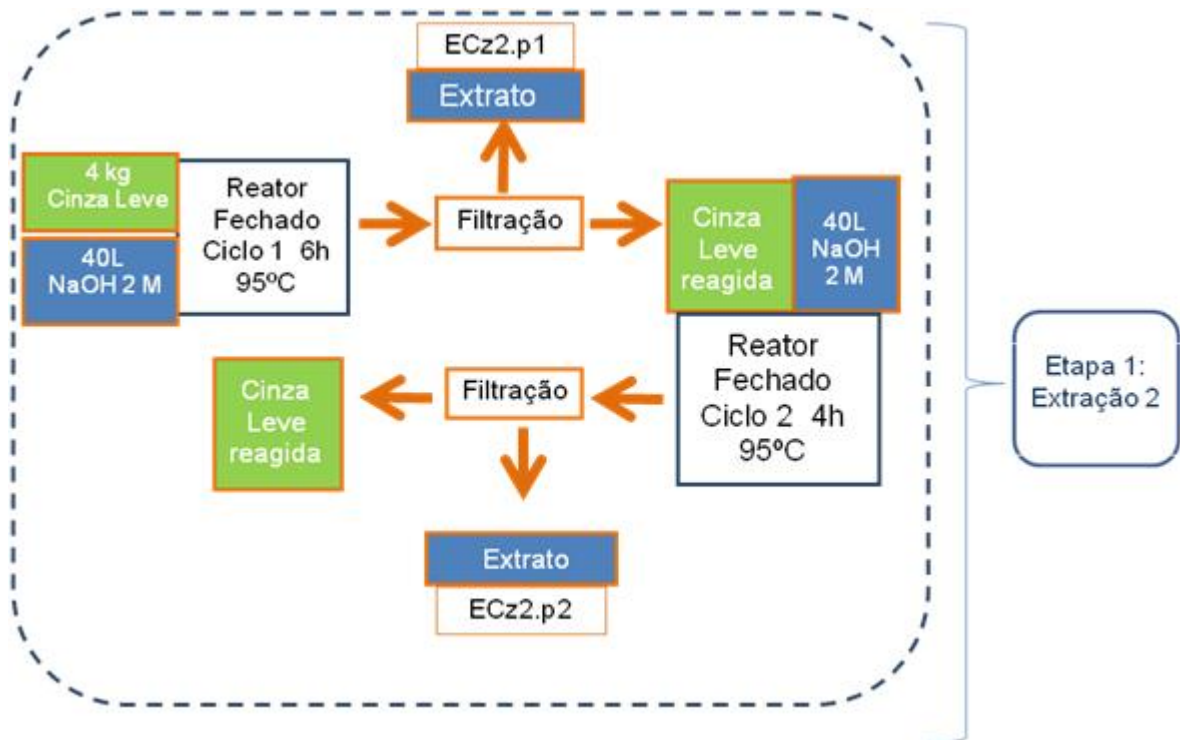


Figura 4.5. Fluxograma de processo da 1ª etapa da segunda síntese em escala piloto.

Legenda: ECz2.p1: Extrato da cinza do teste 2 piloto do ciclo 1; ECz2.p2: Extrato da cinza do teste 2 piloto do ciclo 2; Balão azul: sólido; Balão verde: líquido. Fonte: Do autor adaptado de Cardoso (2012).

4.3.3. Síntese hidrotérmica integrada em escala de bancada

Com o objetivo de evitar o desperdício de reagentes, foram realizadas uma série de testes com diferentes razões molares entre silício e alumínio, tempo de extração e molaridade do NaOH. Os testes foram realizados no reator A (PTFE, 0,5 L) adicionando 120 mL do extrato das cinzas (ECz1.p, gerado no Reator B, na escala piloto) e diferentes volumes da solução de Aluminato de Sódio comercial ou extrato do resíduo de alumínio (ERc2.b). Os volumes adicionados foram previamente calculados em função das concentrações de Si e Al nos extratos e da razão desejada na solução de síntese. Para este estudo considerou-se a síntese de dois tipos diferentes de zeólitas, do grupo LTA e FAU. Na tabela 4.2. estão indicadas as condições utilizadas nessas sínteses.

Tabela 4.2. Descrição das sínteses realizadas em escala de bancada (Reator A, 0,5 L).

ID	Si/Al	NaOH (mol.L ⁻¹)	Fonte Alumínio	T (h)	T (° C)
ZSc1.b	1,0	3,00	Sc (Solução comercial)	4	90-95
ZSc2.b	1,0	3,00	Sc	4	90-95
ZSc3.b	1,0	3,00	Sc	6	100
ZSc4.b	1,0	3,00	Sc	6	100
ZRc1.b	1,0	2,00	Extrato do resíduo (ERc2.b)	4	90-95
ZRc2.b	1,5	2,00	ERc2.b	4-7	90-95
ZRc3.b	1,5	2,00	ERc2.b	24	80
ZRc4.b	1,5	2,00	ERc2.b	12	80
ZSc5.b	1,5	2,00	Sc	4	90-95
ZSc6.b	4,3	2,00	Sc	4	90-95
ZSc7.b	4,3	2,00	Sc	4	90-95
ZSc8.b	4,3	2,00	Sc	4	90-95
ZSc9.b	4,3	2,00	Sc	24	90-95

4.3.4. Síntese Hidrotérmica Integrada em Escala Piloto

Na primeira síntese empregou-se o sistema integrado, compreendida pela produção de zeólita 4A (ZSc1.Ap) com maior pureza (rota A). O método foi adaptado para escala piloto com base nos testes realizados em escala de bancada. No reator B, misturou-se 5,30 L de Aluminato de sódio comercial (Sc) e 10 L de água de torneira em 25 L de extrato das cinzas (ECz1.p). O tratamento térmico ocorreu com o reator fechado a 90° C por 1,5 h e por 2,5 h em 95° C sob leve agitação (10 rpm) para que a solução mantenha uma temperatura mais homogênea, uma vez que o aquecimento ocorre dentro da solução.

Após a mistura foi deixada em repouso (12 h) para ser resfriada a temperatura ambiente e em seguida efetuou-se a filtração. Para promover a separação sólido/líquido utilizou-se uma bomba de vácuo (Marconi, MA 057/1), funil de Buchner e kitasato com capacidade para 2 L e papel filtro qualitativo (Unifil, 50x50 cm e espessura 0,16 mm, retenção de partículas de 4-12 µm).

O efluente gerado (filtrado) foi recuperado e estocado em bombonas plásticas, para ser utilizado no processo de síntese com a rota B. O sólido, então, foi

lavado com 15 L de água de torneira e novamente filtrado. A água de lavagem foi guardada para posterior análise e avaliação de reuso no processo.

Em seguida o sólido foi seco em estufa a 105° C por 2 h e estocados em baldes plásticos fechados, a temperatura ambiente, e ao abrigo da luz, para realização das análises de caracterização.

Na síntese pela rota B, a intenção inicial foi de preparar zeólita NaP1, reaproveitando as cinzas reagidas na etapa de extração, com o efluente contendo ainda alumínio e silício da rota A, em reciclo. A alcalinidade fixada foi 3 mol.L⁻¹ de NaOH, para isto adicionou-se 1,083 kg de NaOH em 31 L de efluente gerado da síntese da rota A. O teste ocorreu em menor temperatura, 95° C e não a 100° C, devido a limitações de segurança do reator em operar acima desta temperatura, pelo período de 24 h. A massa obtida da zeolitização foi seca em estufa por 5 h 30 min e também acondicionada em embalagem plástica fechada, a temperatura ambiente, e ao abrigo da luz, para realização das análises de caracterização.

Na Figura 4.6. abaixo, pode-se observar a representação da rota A e da rota B em escala piloto referente ao primeiro teste de síntese.

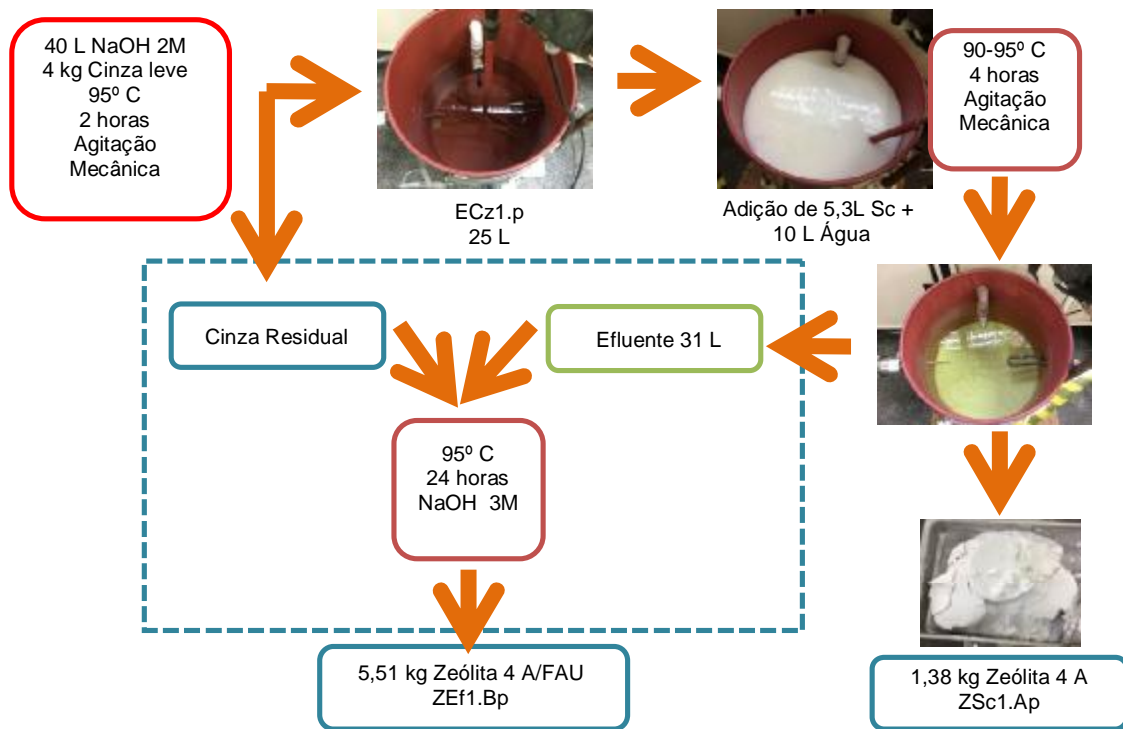


Figura 4.6. Fluxograma da síntese integrada em escala piloto das duas etapas A e B.

Legenda: ZSc1.Ap: Zeólita com solução comercial do teste 1 da rota A piloto; ZEf1.Bp: Zeólita com efluentes do teste 1 da rota B piloto; Balão azul: sólido; Balão verde: líquido. Fonte: Do autor.

Na segunda série de experimentos apenas a síntese pela rota A foi executada, onde foi obtida a zeólita tipo FAU (ZSc2.Ap). A metodologia seguida foi baseada na síntese anterior. Onde no reator B, misturou-se 2,23 L de Aluminato de sódio comercial (Sc) em 42 L de extrato das cinzas (ECz1.p). O tratamento térmico ocorreu a 90° C por 1,5 h e por 22,5 h em 95° C sob leve agitação (10 rpm).

A Figura 4.7. ilustra, a rota A em escala piloto da segunda síntese.

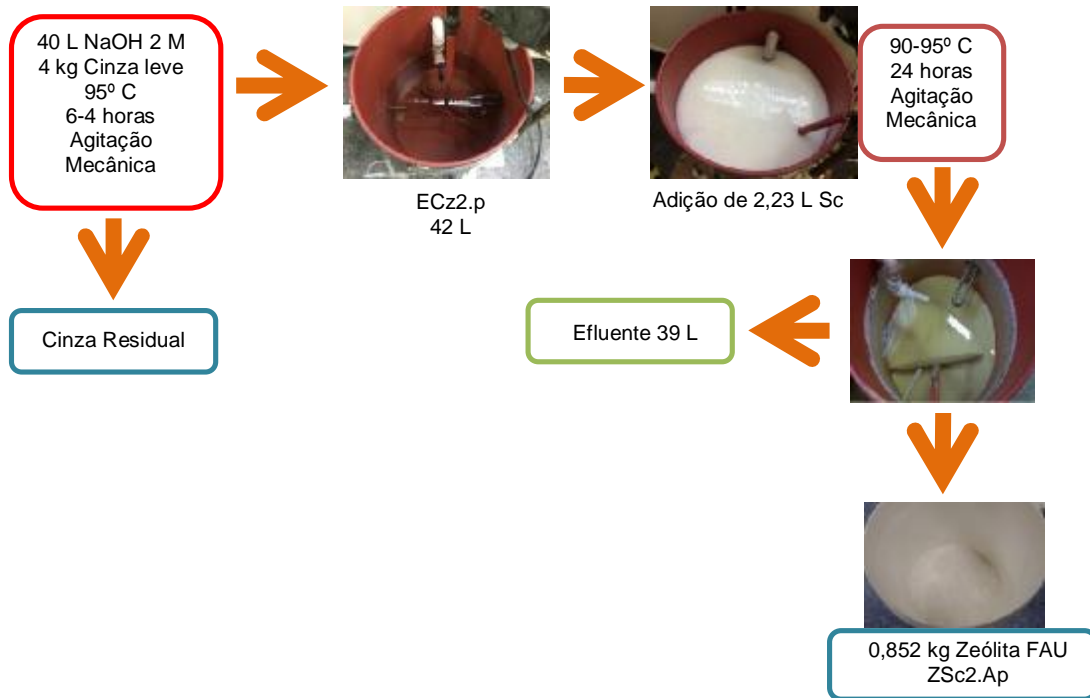


Figura 4.7. Fluxograma da síntese 2 em escala piloto pela etapa A. Legenda: ZSc2.Ap: Zeólita com solução comercial do teste 2 da rota A piloto;

4.4. Caracterização das matérias-primas alternativas e das zeólitas

Após uma pesquisa de mercado, foi adquirido o reagente comercial aluminato de sódio (Sc) disponível que atendia aos requisitos que envolvem: quantidade disponível, fornecedor local e custo acessível (1,86 R\$/kg).

A determinação quantitativa dos elementos Si e Al dos extratos ECz1.p e ECz2.p (mistura de ECz2.p1 e ECz2.p2) obtidos na primeira etapa, do Sc e do extrato derivado do lodo do resíduo de alumínio calcinado (ERc2.b), foram realizados utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica de Chama (FAAS) de acordo com os parâmetros recomendados pelo fabricante. O equipamento foi ajustado com os padrões de calibração para a construção das curvas de calibração e quantificação das amostras reais.

Os extratos, a solução comercial e os efluentes gerados nas sínteses foram analisados por cromatografia iônica para apontar os elementos minoritários envolvidos e possíveis contaminantes.

As análises morfológicas das amostras foram realizadas em Microscópio Inspect 50 FEI (MEV/FEG) equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para microanálise semiquantitativa dos elementos, no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS - LABCEMM. As amostras foram preparadas em *stub* sobre uma fita adesiva de cobre e metalizada com ouro para aumentar a condutividade do material na análise.

Para a identificação das fases cristalinas presente nas amostras utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX). As análises foram realizadas na SATC em Criciúma/SC, em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, com radiação cobre $K\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 25 mA. Para o ensaio utilizou-se amostras do lodo seco e zeólitas na forma de pó no intervalo de medida em 2θ entre 4 e 70°.

A indexação dos picos de Braag e as tentativas de refinamento das amostras por Método de Rietveld, consideraram a *base de dados, Crystallographica Search-Match 2.0 (CSM de 1996)* e o *software Toolbar FullProf suíte Program 3.0 (Versão Maio 2016)*, disponível no site do Instituto *Laue-Langevin* (ILL, 2016), para confirmação da estrutura formada.

Nos refinamentos estruturais é necessário informar a estrutura atômica das zeólitas do tipo LTA e FAU, os parâmetros de rede e o grupo espacial. Estes dados foram retirados das fichas disponíveis no site da *International Zeolite Association – IZA, Synthesis Commission, 2017*. As fichas utilizadas foram *Faujasite* (Baur, 1964), *LTA hidratada* (Gramlich e Meier, 1971), *Faujasite hidratada* (Olson, 1970) e *Quartzo ICSD 79634* (Glinnemon *et. al*, 1979).

Conforme mencionado por Kinast (2000) e Philippi (2017), a linha de base experimental (background) do difratograma foi ajustada ponto a ponto e os arquivos contendo os parâmetros da amostra foram informados ao programa FullProf que indicou quais parâmetros seriam refinados.

A composição química dos resíduos utilizados bem como das zeólitas obtidas foi realizada por meio da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X

(FRX), utilizando um equipamento da Marca Shimadzu, modelo EDX 7000, com tubo de 3 kW e alvo de ródio, também em parceria com a SATC em Criciúma/SC.

Testes de umidade realizados no resíduo de Alumínio bruto e calcinado, foram baseados na ASTM D3173-87. O teor total de água das zeólitas por ativação foi realizado segundo Abruzzi, 2017. A perda ao fogo, de acordo com ASTM D4326-03 metodologia utilizada por Ferret (2004).A determinação de alcalinidade livre foi determinada pela norma de qualidade PT5/2 do Grupo IQE.

A Capacidade de troca catiônica (CTC) foi medida seguindo metodologia de Paprocki (2009) e Cardoso (2016). Os íons de interesse (cálcio, magnésio e sódio) foram analisados por cromatografia iônica seguindo metodologia otimizada por Santos (2010).

5. RESULTADOS

5.1. Caracterização de Matérias – primas

5.1.1. Fontes alternativas de Alumínio

Foram caracterizadas duas fontes alternativas de alumínio. A Solução cáustica de aluminato de sódio comercial e o resíduo do processo anódico do beneficiamento da bauxita em alumínio da empresa ALCOA repassada pela SATC. Estes materiais foram utilizados para corrigir a razão Si/Al do extrato obtido das cinzas (ECz1.p e ECz2.p), na etapa de zeolitização, para valores otimizados para a obtenção das zeólitas de interesse.

5.1.1.1. Solução Cáustica de Aluminato de Sódio Comercial

De acordo com informações da ficha técnica do fabricante, a solução comercializada para fábricas de curtume, é composta por 15 % de NaOH e 14 % de NaAlO₂, o que nos remete ao cálculo teórico da concentração de 59 g.L⁻¹ de Al e 160,65 g.L⁻¹ de Na (Apêndice A). Devido a problemas no acerto da razão Si/Al observada nos testes preliminares onde esses valores foram utilizados, investigou-se o teor disponível de Alumínio e Sódio na solução por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Resultados da composição química do reagente Aluminato de Sódio comercial obtido por FAAS.

Elemento	Sc1 g. L ⁻¹	Sc2 g. L ⁻¹	Sc3 g. L ⁻¹	Média g. L ⁻¹	Teórico g. L ⁻¹	Diferença %
Na	145,40 ± 0,50	159,90 ± 0,48	n.m.	152,70	160,65	5,00
Al	36,68 ± 0,10	35,08 ± 0,12	35,50 ± 0,08	35,80	59,00	39,40

n.m. – não medido por problemas temporários na linha de gás do equipamento.

Quando foi comparado o valor calculado teórico (Apêndice A) realizado com base nas informações do fabricante e os resultados práticos de absorção atômica do reagente (tabela 5.1.), observou-se diferenças entre os valores medidos e os indicados pelo fabricante. Para o elemento sódio observou-se um erro percentual de 5 % e para o alumínio uma substancial diferença de 39,4 %.

As sínteses foram realizadas considerando as informações da análise realizada por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).

Na Figura 5.1. é mostrada uma imagem de MEV-FEG do sólido obtido por aquecimento e evaporação do reagente, realizado na capela sobre chapa de aquecimento, até secar. A amostra líquida foi seca/desidratada pelo fato de equipamento não estar habilitado para leitura de amostras líquidas. Neste teste também foi observado a presença dos elementos descritos pelo fabricante do produto, como o Al e o Na. Verificou-se que a temperatura de evaporação influenciou na formação de cristais.

A microanálise por EDS, resultou em percentual atômico de 50,57 % de Oxigênio, 46,26 % de Sódio e 3,17 % de Alumínio, elementos esperados para este composto, indicando não apresentar nenhuma contaminação relevante. Cabe destacar que essa técnica apresenta baixa sensibilidade e não identifica elemento com número atômico menor que 4 (Skoog, 2009)



Figura 5.1. Imagem MEV-FEG Solução Cáustica de Aluminato de Sódio comercial, Sc (1000x).

Em função disso, a solução reagente também foi caracterizada utilizando a técnica de cromatografia iônica. Na Figura 5.2 estão apresentadas as concentrações dos ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e cátions (sódio, potássio e cálcio) obtidas. Verificaram-se baixas concentrações (150 a 300 mg.L^{-1}) para os ânions identificados. Maiores concentrações foram verificadas para os cátions K^+ (2184 mg.L^{-1}) e Ca^{2+} (2069 mg.L^{-1}), provavelmente oriundas da contaminação dos reagentes majoritários da solução (NaOH e NaAlO_2). A concentração de Na^+ (171 g.L^{-1}) está acima dos valores indicados pelo fabricante e o obtidos por FAAS (Tabela 5.1.). Essa diferença em parte pode estar relacionada a grande diluição (10000 vezes) feita na solução original para a análise por Cromatografia Iônica. Todavia, esses resultados são coerentes com os esperados para um reagente de grau comercial. A baixa contaminação de K e Ca não devem ocasionar interferência significativa na síntese de zeólitas, quando do uso desse reagente.

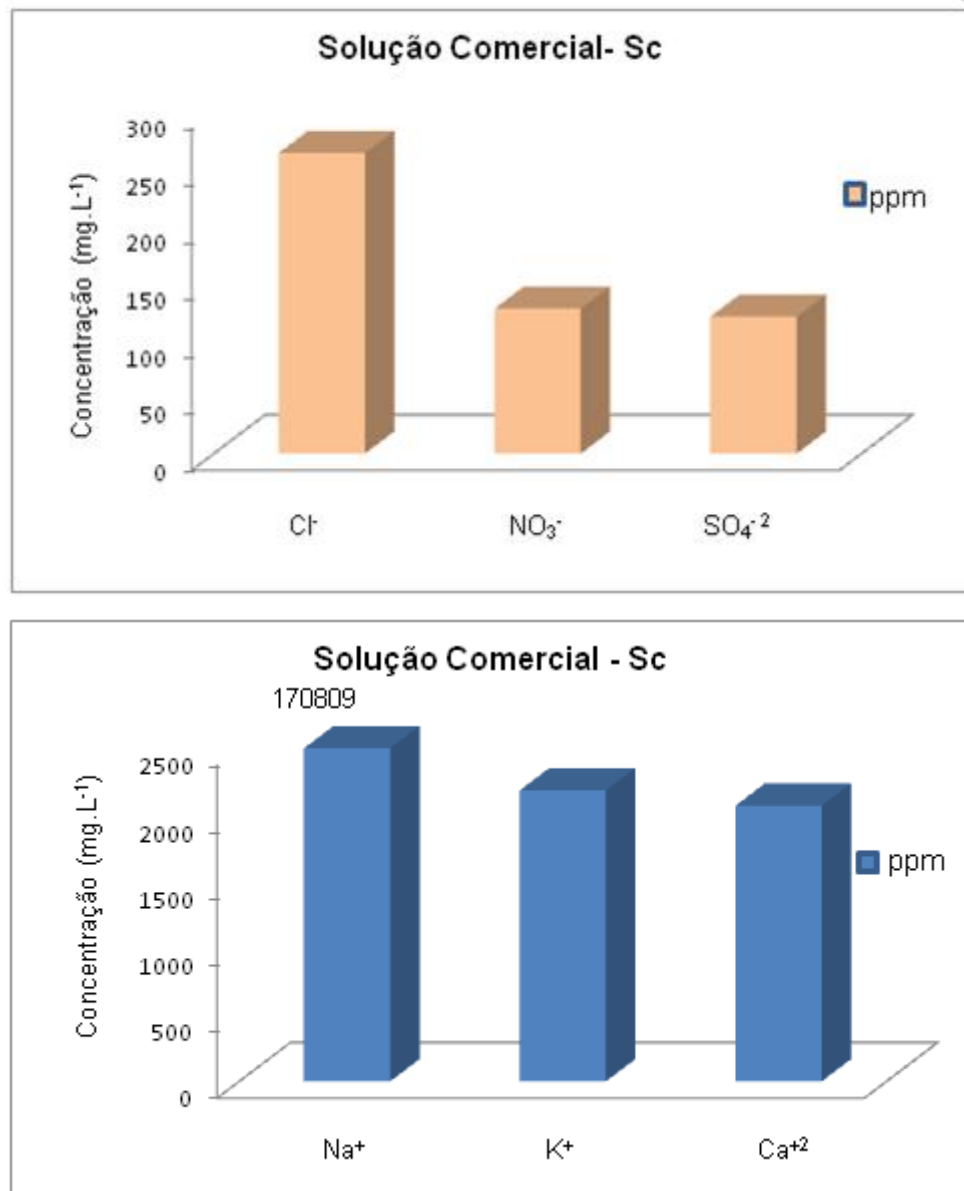


Figura 5.2. Análise de ânions e cátions de solução cáustica de aluminato de sódio comercial.

5.1.1.2. *Resíduo do Processo Anódico de Alumínio*

No anexo 8.4 é mostrado o difratograma de raios X dos resíduos de alumínio bruto e calcinado apresentado em Aquino, 2017. Na amostra bruta observa-se a presença das fases cristalinas de hidróxido de alumínio, fluoreto de cálcio e hidróxido de magnésio (Sartor, 2006). Já na amostra calcinada essas fases cristalinas não estão presentes, houve predomínio na formação da fase óxido de alumínio - Al₂O₃, após o processo de calcinação. A geração de fases amorfas e de

óxido de alumínio é esperada com o aquecimento do resíduo em presença de oxigênio (Sartor, 2006 e Casagrande, 2008).

Testes de umidade do resíduo de Alumínio bruto e calcinado, foram baseados na ASTM D3173-87. Observou-se que o resíduo, sem processamento, que vem diretamente da planta em que é produzido, possui uma umidade total média de 70,98 %. Por outro lado, o resíduo pré tratado, moído e calcinado a 550° C, possui 1,91 % de umidade total. O teor de umidade deve ser levado em conta no cálculo de rendimento da extração de alumínio do resíduo bruto.

A composição química do resíduo de Alumínio bruto e calcinado, foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) e está apresentada na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Composição Química do Resíduo de Alumínio bruto e calcinado.

Teor (%)	Bruto	Calcinado
Al ₂ O ₃	58,81	73,05
SO ₃	5,51	6,33
MgO	3,87	4,95
CaO	1,8	2,24
P ₂ O ₅	0,76	0,94
Fe ₂ O ₃	0,37	0,46
Na ₂ O	0,36	0,44
SiO ₂	0,33	0,92
BaO	0,1	<0,10
Co ₂ O ₃	0,1	<0,10
Cr ₂ O ₃	0,1	<0,10
PbO	0,1	<0,10
ZrO	0,1	<0,10
ZnO	0,1	<0,10
SrO	0,08	<0,10
MnO	0,05	<0,05
K ₂ O	0,05	<0,05
TiO ₂	0,05	<0,05
F	-	0,86
Total	72,64	89,9
PF	27,36	10,1

PF- Perda ao fogo

A amostra bruta e calcinada contém majoritariamente óxido de Alumínio (Al₂O₃), compreendida por teores de 58,81 % e 73,05 % e apresentaram 27,36 % e

10,10 % de teor de água, respectivamente. De acordo com estudos de Casagrande *et al.* 2008, o teor de umidade dos lodos varia de 70 a 85 %. E a perda ao fogo das amostras de lama, após calcinações, varia de 25 a 38 %, demonstrando que a lama bruta caracterizada neste estudo é compatível com os resultados encontrados na literatura.

Cabe ainda destacar a presença de S, Mg e Ca em concentrações, expressas como óxidos, de 5,51 e 6,33; 3,87 e 4,95; 1,80 e 2,24 %, para os resíduos bruto e calcinado, respectivamente. Dentre esses elementos o enxofre pode eventualmente causar problemas nos processos de sínteses, dependendo da forma química que esteja presente. A presença de compostos contendo Ca e Mg na amostra bruta, era esperada em função da análise de DRX que indicou a presença de hidróxido de cálcio e fluoreto de cálcio, além do hidróxido de alumínio.

Na Figura 5.3. são apresentadas imagens realizadas em um MEV-FEG do resíduo de alumínio bruto e beneficiado. A morfologia das amostras não apresenta formas características, sem modificações significativas entre o resíduo bruto (fig. 5.4 A) e o calcinado (fig. 5.3 B). A composição química obtida pela análise por EDS indicou respectivamente 55,64 % e 51,10 % de O e 33,11 % e 37,62 % de Al, para o resíduo bruto e calcinado, como elementos majoritários e em menor quantidade a presença de Mg, F, S e Ca.

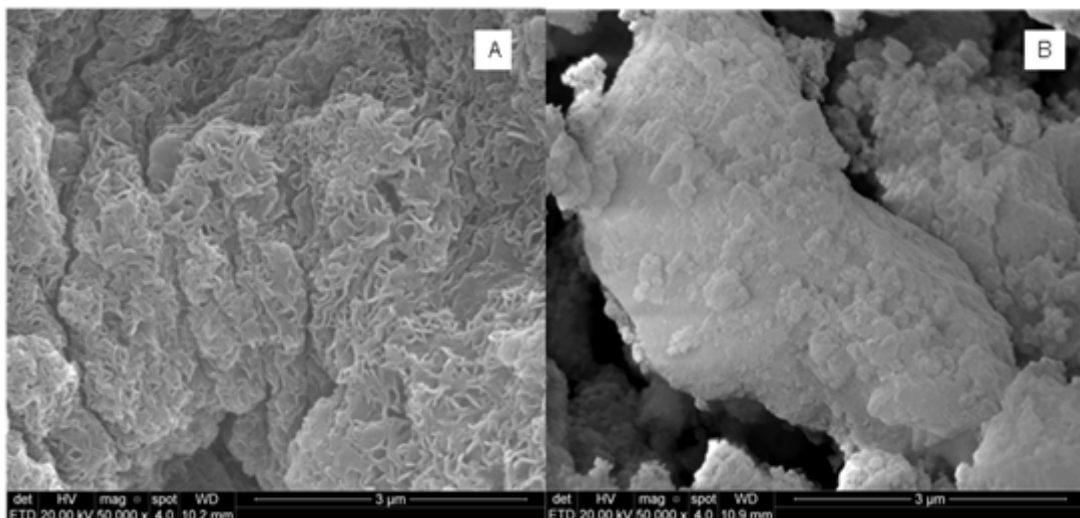


Figura 5.3. Imagens MEV-FEG do Resíduo anódico A) bruto e B) calcinado proveniente do beneficiamento de Alumínio em diferentes magnitudes.

5.1.2. Cinza Leve do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda /SC

Nos anexos 8.5. e 8.6. reportados em Aquino, 2017. são mostradas as principais características das cinzas usadas nesse estudo, publicados em estudos desenvolvidos em parceria LQAmb e SATC.

O potencial de aplicação das cinzas de carvão é definido pela sua composição química. Ferrarini et al., (2015) também estudaram os compostos presentes na cinza, derivados da fração inorgânica do carvão precursor usado no CTJL. Em relação aos elementos majoritários destaca-se a presença Al_2O_3 (26 %) e SiO_2 (61 %) como predominantes, o que facilita a síntese de zeólita. Destaca-se também o baixo teor de componentes que podem comprometer a qualidade da zeólita, como é o caso dos óxidos de ferro, cálcio, manganês e enxofre.

A análise mineralógica (anexo 8.5.) comprovou que este material apresenta alto teor de conteúdo amorfo (74 %), com fases cristalinas de mulita (16 %), quartzo (9 %) e hematita (1 %). O maior teor de fases amorfas contendo Al e Si indica que a utilização dessa cinza favorecerá a dissolução desses elementos, o que deve melhorar a extração dos mesmos e a síntese de zeólitas (Ferrarini et al., 2015).

Os valores dos demais parâmetros (anexo 8.5.) estão dentro da gama esperada para cinzas volantes (Pires e Querol, 2004). A baixa área superficial e volume dos poros indicam que as cinzas volantes não são adequadas para uso como adsorventes. Cabendo ainda destacar o diâmetro médio das partículas (~69 μm). A umidade média total está em torno de 0,28 %, por ser um material proveniente de combustão, é de se esperar a baixa umidade total na amostra.

No anexo 8.6. é mostrado o difratograma das cinzas leves da termoelétrica de Jorge Lacerda (CTJL). As fases cristalinas mais importantes detectadas foram o quartzo (SiO_2) e a Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), além de quantidades pequenas de hematita (Fe_2O_3). Segundo relatado por Paprocki, 2009 a larga sinuosidade apresentada no difratograma de 15 a 35 ° deve-se a porção amorfa aluminossilicosa das cinzas.

Com a análise de Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (MEV-EDS) é mostrado a morfologia cenosférica característica da cinza representada na Figura 5.4.

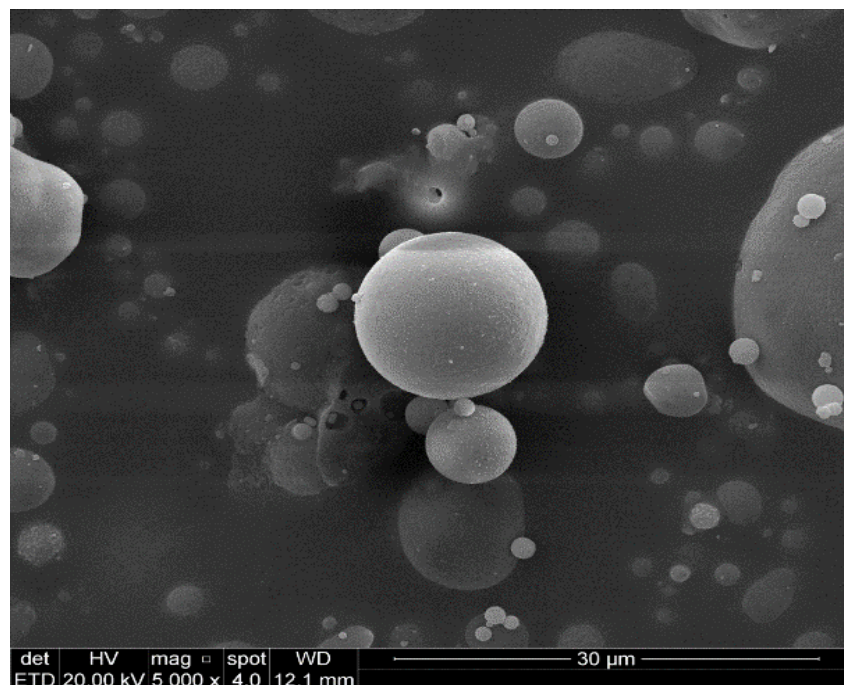
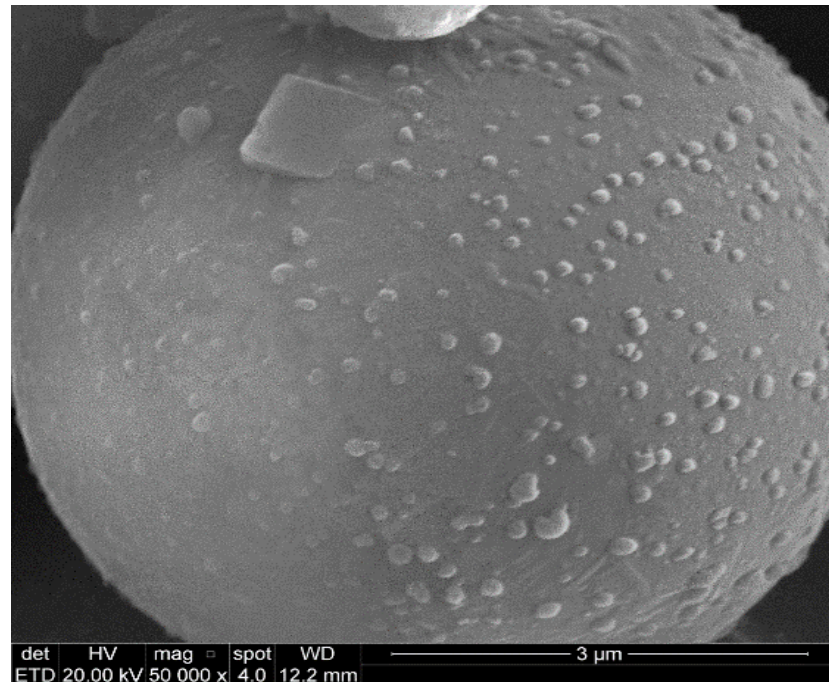


Figura 5.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da CTJL.

5.2. Testes de extração

5.2.1. Testes de extração do lodo de Alumínio em bancada

Os testes de extração alcalina ($2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) do alumínio foram realizados em bancada utilizando tanto o resíduo de lodo bruto (Rr) quanto o calcinado (Rc), em reator fechado, sob agitação magnética e temperatura de 95° C . Para os testes com o Rc foram utilizados 30 g de resíduo e tempos diferentes de contato com a solução extratora (1 h, 2 h e 4 h). Devido ao elevado teor de água presente no resíduo de alumínio bruto, os ensaios variaram a quantidade de massa (30 g ou 100 g). Visando otimizar e avaliar as melhores condições da extração os testes com o Rr foram feitos em dois ciclos de 1 h cada. As concentrações desses extratos determinados por FAAS resultaram em teores de alumínio expressos em g/L, e cálculo do rendimento da reação apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados dos testes de extração do Resíduo bruto e calcinado em escala de bancada.

ID	t (h)	Massa		Volume inicial (L)	Volume final (L)	Rendimento (%)	Al (g.L ⁻¹)		
		Massa Resíduo inicial (g)	Resíduo final (g)						
ERc1.b	1	30,004	10,544	0,3	0,285	56	22,37	±	0,03
ERc2.b	2	30,399	7,918	0,3	0,26	56	24,65	±	0,03
ERc3.b	4	30,013	8,321	0,3	0,265	58	24,93	±	0,02
ERr1.b1	1	30,006	1,376	0,3	0,308	40,5	3,56	±	0,03
ERr1.b2	1			0,3	0,297	4,7	0,42	±	0,00
ERr2.b1	1	100,060	5,158	0,3	0,338	56,9	15,20	±	0,00
ERr2.b2	1			0,3	0,309	17,2	5,02	±	0,04

Condições: 95° C , L/S= 10, teor de umidade: amostra calcinada 1,91 %; amostra bruta: 70,98 %. ERc1.b: Extrato do resíduo do lodo calcinado de Al do teste 1; ERr1.b1: Extrato do resíduo do lodo bruto de Al do teste 1 ciclo 1.

Foram obtidas concentrações elevadas de Al nos extratos provenientes do resíduo calcinado, contemplando concentrações entre 22.370 mg.L^{-1} e 24.930 mg.L^{-1} com o aumento do tempo de extração de 1 h para 4 h. Os testes de extração do resíduo de Alumínio em escala de bancada, apresentaram variação entre o volume final e o inicial, sugerindo evaporação da solução com o passar do tempo. Para o

rendimento da extração em 1 h, 2 h e 4 h, o resultado encontrado foi similar, no entanto, considerando o custo/benefício envolvido, o teste ERc2.b (2 h) apresentou melhor desempenho.

Quando comparadas com o resíduo calcinado, os extratos obtidos do resíduo de alumínio bruto, apresentaram concentrações de alumínio menores, intimamente relacionado ao fato da presença de maior teor de água. O teste que apresentou melhor rendimento foi o ERr2.b1, com 56,9 %.

Com o resíduo bruto foram realizados testes em dois ciclos de 1 h para verificar a performance da extração, esgotando ao máximo os elementos de interesse contidos.

Os resultados comparativos da composição química do resíduo final, determinada pela técnica de FRX, após o contato com solução alcalina por 1 h, 2 h e 4 h e da extração de elementos do lodo calcinado estão presentes na tabela 5.4.

Os dados obtidos por FRX do resíduo, antes e depois do contato com solução alcalina, demonstram uma pequena diminuição do percentual do elemento majoritário (Al_2O_3), com o aumento do tempo de contato. Foi observada a diminuição significativa na concentração do enxofre após contato com a solução alcalina, indicando que esse elemento está presente no resíduo sob forma de compostos solúveis. Esta informação sugere a mobilidade destes elementos (Al e S) para os extratos.

Tabela 5.4. Composição Química por FRX do Resíduo calcinado antes e depois dos testes de Extração.

Óxido	Resíduo de Alumínio calcinado	Concentração no resíduo após extração (%m)		
	Inicial Rc	1 h ERc1.b	2 h ERc2.b	4 h ERc3.b
Al ₂ O ₃	73,05	56,99	52,3	47,02
MgO	4,95	12,45	16,6	13,56
CaO	2,24	7,5	11	8,5
SO ₃	6,33	2,12	2,04	1,73
P ₂ O ₅	0,94	3,19	4,64	3,67
Fe ₂ O ₃	0,46	1,45	2,2	1,62
Na ₂ O	0,44	11,07	3,36	17,69
SiO ₂	0,92	3,39	5,01	4,12
Cr ₂ O ₃	<0,10	0,03	0,04	0,03
ZnO	<0,10	0,02	0,03	0,02
PbO	<0,10	<0,05	0,01	<0,05
ZrO ₂	<0,10	-	<0,05	-
BaO	<0,10	-	-	-
Co ₂ O ₃	<0,10	-	-	-
SrO	<0,10	<0,05	0,01	0,01
MnO	<0,05	0,08	0,12	0,09
K ₂ O	<0,05	0,05	0,1	0,06
TiO ₂	<0,05	0,04	0,07	0,07
NiO	-	1,22	1,91	1,38
SnO ₂	-	0,35	0,53	0,42
CuO	-	0,02	0,03	0,02
Gr ₂ O ₃	-	<0,05	-	<0,05
Ga ₂ O ₃	-	<0,05	-	-
Ag ₂ O	-	-	0,01	-
PF	10,1	26,15	29,7	33,13

Considerando os dados de FRX, apresentados na tabela 5.5. como esperado, o alumínio foi o elemento com maior concentração presente, seguido de magnésio, cálcio e enxofre. Nos tempos 1 h para 2 h, invariavelmente houve um aumento na extração de todos os elementos, já em 4 h o Al, Mg e Ca diminuem e S apresentou um leve aumento. Ao avaliarmos o resíduo após a extração, podemos considerar que aumentando o tempo de 2 para 4 h não apresentou aumento significativo na extração do elemento Al. Ao avaliar o desempenho da extração e a energia utilizada, considerou-se 2 h o melhor tempo para a extração a partir de resíduo calcinado.

Por outro lado observa-se um enriquecimento na concentração da maioria dos outros elementos no resíduo extraído, indicando a baixa solubilidade desses elementos no meio alcalino. Esses resultados sugerem que o extrato obtido não deve gerar contaminação significativa das zeólitas sintetizadas a partir do mesmo.

Esta avaliação do resíduo pós-extração não foi realizada com as amostras brutas. Devido ao elevado percentual em água do resíduo bruto, a quantidade restante foi muito pequena e aderiu ao filtro de tal forma que não foi possível recuperá-la.

Análises cristalográficas realizadas por DRX no lodo, antes e depois do contato com a solução alcalina utilizada para recuperar o Alumínio presente, são mostradas na Figura 5.5.

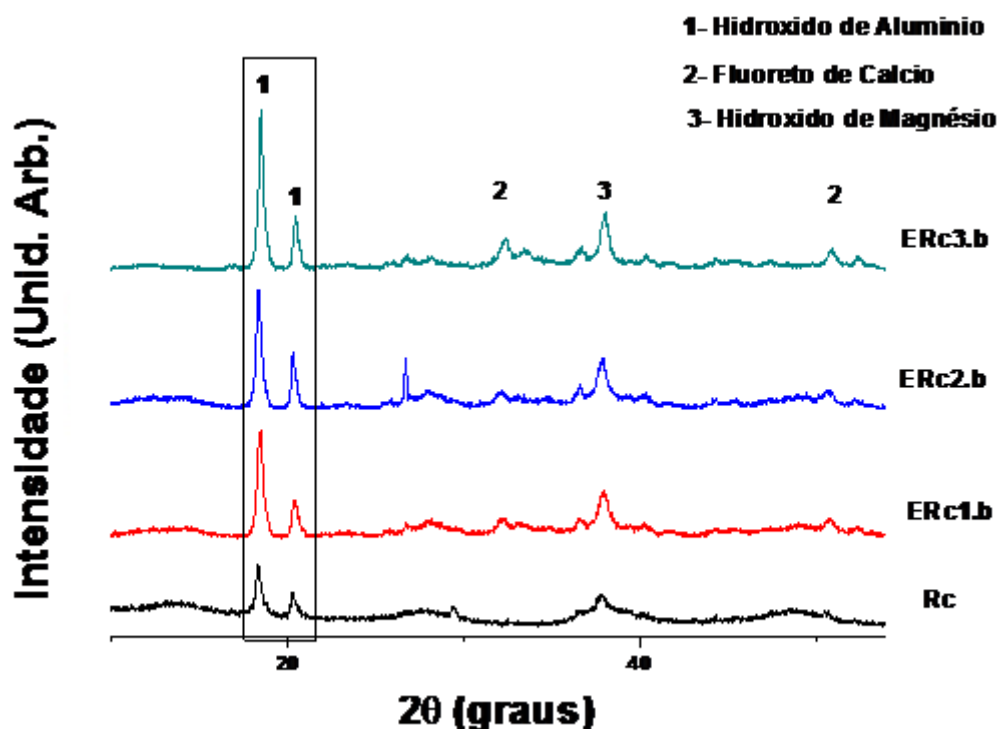


Figura 5.5. Difratoogramas de raios X do resíduo anódico de alumínio calcinado antes e depois em diferentes tempos de extração alcalina.

Conforme discutido anteriormente, três fases cristalinas foram identificadas no resíduo (hidróxido de alumínio, hidróxido de cálcio e fluoreto de cálcio) as quais permanecem no sólido após o processo de extração. Nos difratogramas do resíduo, verificou-se um aumento de intensidade dos picos proporcional ao tempo de extração, sugerindo melhora na cristalinidade do material pela solubilização preferencial da fase amorfa do alumínio.

Na Figura 5.6 são mostrados os resultados referentes à remoção dos ânions e cátions analisados por cromatografia iônica (CI) do resíduo calcinado, após o contato de 1 h, 2 h e 4 h deste resíduo com NaOH 2 M.

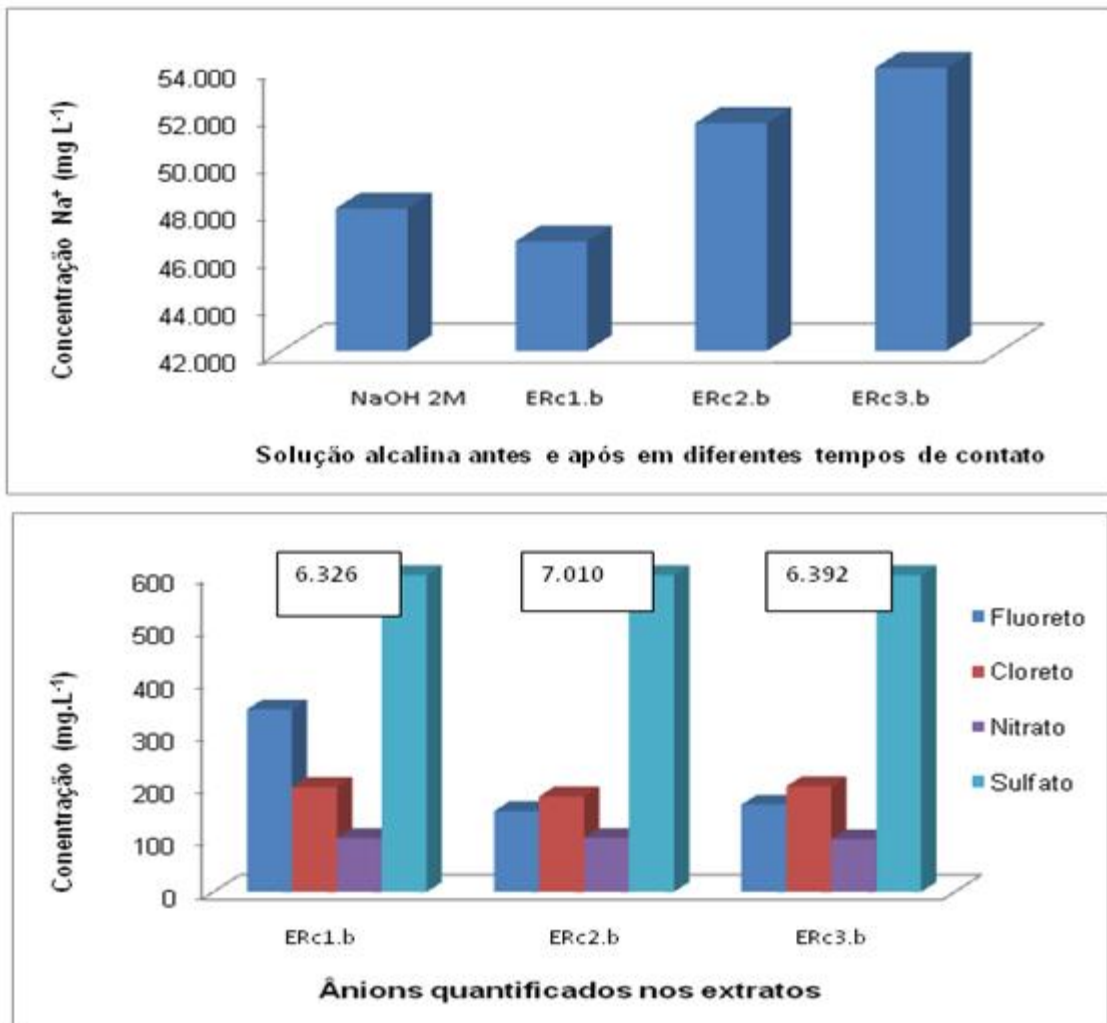


Figura 5.6. Análise por cromatografia iônica mostrando as concentrações de sódio e de ânions em diferentes tempos de extração alcalina do resíduo anódico de alumínio.

Dentre os ânions identificados e quantificados por Cl os íons sulfato (SO_4^{-2}) foram o que apresentaram maior concentração de 6.326, 7.010, e 6.392 mg.L^{-1} , para 1 h, 2 h e 4 h, respectivamente. Conforme pode ser observado, o extrato com 2 h de contato apresentou concentração maior de íons SO_4^{-2} . Os outros ânions identificados foram o fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-). Em 2 h o brometo (Br^-) foi detectado, no entanto este não foi verificado em outros tempos.

O único cátion identificado foi o sódio (Na^+), presente inicialmente na solução de NaOH 2 M utilizada na extração. Isto pode estar associado à necessidade de diluir as amostras (2000x), prejudicando a detecção de outros cátions. Observou-se uma diminuição do teor de sódio em 1 h de contato do resíduo com a solução alcalina e um aumento após 2 h e 4 h. Esta variação de alcalinidade pode estar relacionada com a maior solubilização do material com o passar do tempo.

Os ânions detectados compreendem o fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato. O sulfato mantém resultados equivalentes nos três tempos distintos de extração e o fluoreto apresenta maior concentração após 1 h de contato.

Testes com o lodo de alumínio como a fonte alternativa de alumínio para a produção de zeólitas em escala piloto não foram realizados. Isso foi devido a quantidade de lodo de alumínio insuficiente, não sendo possível obter mais material, motivado por um incêndio na planta industrial que o fornecia.

5.2.2. Caracterização dos Extratos das Cinzas Leves

As extrações em escala piloto apresentaram resultados de silício e alumínio semelhantes aos observados em bancada, citados na literatura (Costa, 2016). A tabela 5.5. ilustra a quantificação e o rendimento dos extratos (ECz1.p e ECz2.p) proveniente das cinzas leves de carvão do complexo termoelétrico de Jorge Lacerda/SC, para cada elemento. Como esperado os extratos apresentaram maior concentração de silício se comparado com o alumínio, intimamente ligado ao fato de ser o elemento majoritário da fase amorfa. A caracterização mineralógica das cinzas fornece a informação sobre a porção amorfa e cristalina, permitindo prever a facilidade de dissolução de Al e Si durante a síntese, Ferrarini *et al.*, 2016.

Tabela 5.5. Caracterização da composição química por FAAS dos extratos proveniente da Cinza CTJL.

Testes	Vol (L)	Elemento	Conc. (g/L)	Massa extraída (kg)				Rendimento (%)
				Teórico	Experimental			
ECz1.p	30,15	Si	358	34,37	10,79	±	0,05	31,4
		Al	21	16,31	0,63	±	0,02	3,9
ECz2.p1	18,2	Si	325	20,78	5,92	±	0,02	28,5
		Al	5	9,86	0,09	±	0,00	0,9
ECz2.p2	24,25	Si	116	27,69	2,81	±	0,02	10,2
		Al	3	13,14	0,08	±	0,00	0,6

As extrações ocorreram com solução de NaOH 2 M em contato com a cinza; para o teste ECz1.p pelo tempo de 2 h, e para o teste ECz2.p, dividido em dois ciclos, com 6 h para o teste correspondente ao primeiro ciclo (ECz2.p1) e 4 h para o segundo (ECz2.p2). Os testes ECz1.p e ECz2.p1 apresentaram desempenho satisfatório, já para ECz2.p2 não houve significativa extração. O uso da agitação mecânica tem grande influência na estabilidade da mistura dos reagentes, facilitando a homogeneidade da ativação das cinzas.

No entanto, considerando-se custo benefício envolvido o teste ECz1.p é o mais indicado para síntese de zeólitas com baixo teor de silício e alumínio. Nos testes subsequentes foram utilizados o extrato ECz1.p e ECz2.p (mistura dos dois ciclos)

Os teores de íons encontrados no extrato 1 (2 h) e extrato 2 (6 h) e a solução NaOH 2 M utilizada na extração, foram analisados por CI e estão apresentados na Figura 5.7.

Os ânions observados no extrato por CI foram majoritariamente os íons sulfato (SO_4^{2-}) variando as concentrações de 293,31 mg.L^{-1} e cloreto (Cl^-) 190,89 mg.L^{-1} para o extrato 1 (2 h). Os outros ânions identificados foram o fluoreto (F^-), nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}) no extrato e fluoreto (F^-) e nitrato (NO_3^-) na solução alcalina utilizada.

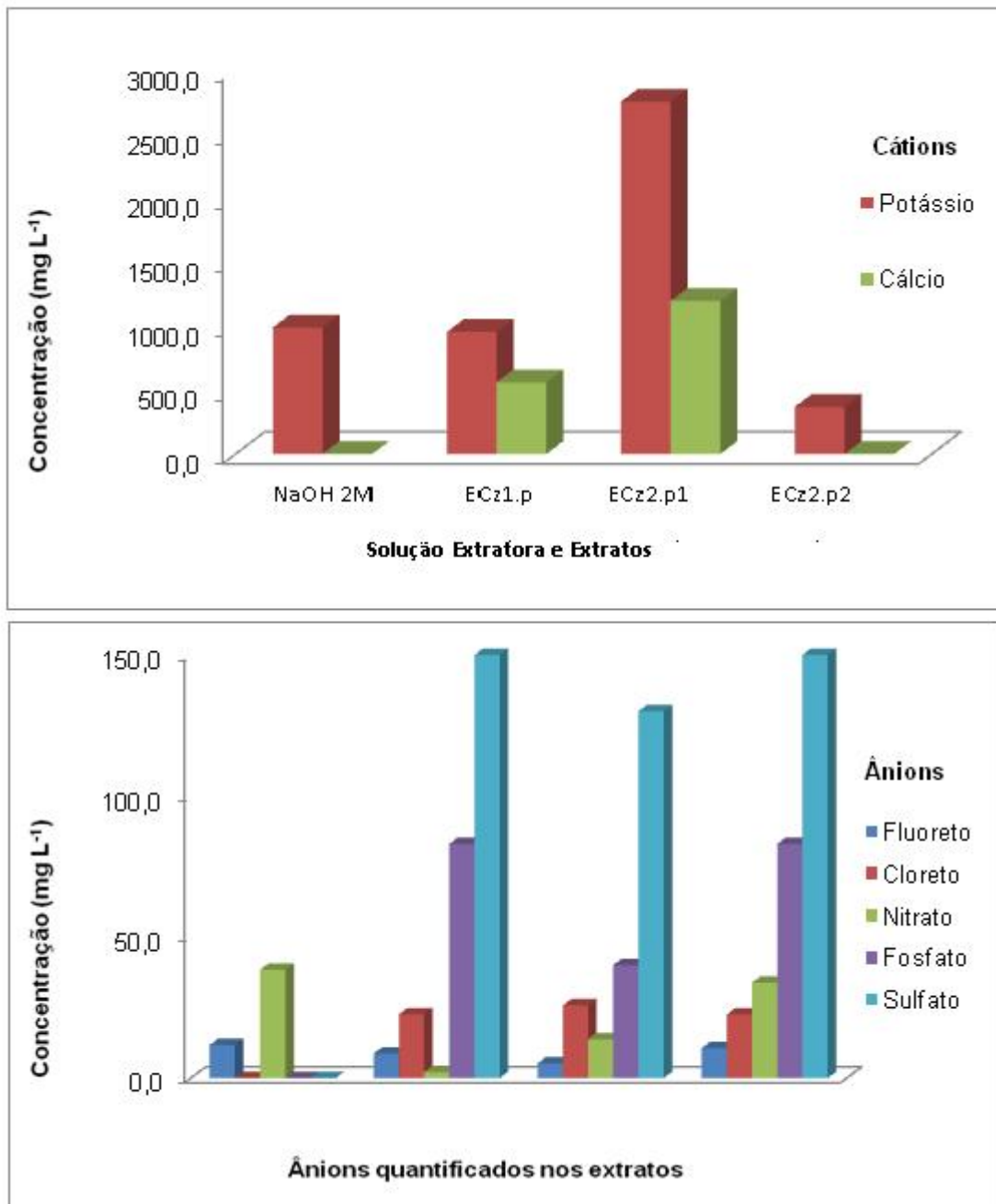


Figura 5.7. Concentrações dos cátions e ânions nos extratos oriundos das cinzas em escala piloto.

Para cátions foram identificados o sódio (Na^+), não mostrado na Figura 5.7, presente inicialmente na solução de NaOH 2 M utilizada na extração, e o potássio ($\sim 1000 \text{ mg.L}^{-1}$) como contaminante dessa solução. Além desses cátions foi observado cálcio nos extratos ECz1.p e ECz2.p1, oriundo das cinzas volantes

(Tabela 5.5). O cálcio não foi observado no extrato ECz2.p2 provavelmente devido a precipitação.

Em função da mudança de escala as etapas de extração e síntese não são realizadas de forma encadeada. Entre a extração de Si e Al a partir das cinzas, e o uso do extrato para a síntese de zeólitas, pode ocorrer um intervalo de tempo relativamente longo. O volume de extrato gerado também é significativo (~35 L). Esses aspectos tornam importante verificar a estabilidade e homogeneidade do extrato durante o processo de estocagem. Na tabela 5.6. são apresentadas as concentrações de Si, Al e Na no extrato (ECZ1.p) obtido em escala piloto, monitorados mensalmente por FAAS.

Percebe-se que em um período de seis meses as concentrações para Si, Al e Na no extrato variaram significativamente. Entretanto, esses resultados sugerem a possibilidade de estar ocorrendo reações de precipitação/solubilização entre os elementos presentes. O meio alcalino e a presença simultânea de Si e Al, mesmo que numa razão Si/Al muito elevada, pode gerar zeólitas e outros aluminossilicatos. Tais sólidos parecem não ser estáveis, podendo se re-solubilizar ou modificar sua estrutura.

Tabela 5.6. Monitoramento por FAAS das concentrações de Na, Si e Al no extrato das cinzas volantes obtido em escala piloto, em diferentes tempos de estocagem.

Tempo (meses)	Concentrações (g L ⁻¹)								
	Si			Al			Na		
0	11,9	±	0,05	0,69	±	0	n.a.		
1	9,81	±	0,08	0,34	±	0,01	51,15	±	0,08
2	7,04	±	0,04	0,62	±	0,01	n.a.		
3	10,69	±	0,05	0,35	±	0	45,5	±	0,05
4	11,73	±	0,07	0,43	±	0,02	64	±	0,08
5	8,28	±	0,03	0,49	±	0,01	32,65	±	0,06

n.a. – não analisado

Tal comportamento foi observado diretamente pela inspeção visual do extrato (ECz1.p), verificando-se a formação de sólidos que decantavam depois de um tempo de estocagem. Esses precipitados foram filtrados e sua morfologia avaliada por

MEV-FEG, conforme mostra a Figura 5.8. As partículas não apresentam formas típicas das zeólitas normalmente obtidas. Na Figura 5.8.B observa-se grãos mais bem formados, com uma melhor definição se comparados com a Figura 5.8.A, indicando o tempo de envelhecimento do extrato como um fator importante de alteração da morfologia do precipitado.

A instabilidade verificada nas concentrações de Si e Al no extrato das cinzas volantes implicam na necessidade de re-analisar esses elementos sempre antes de realizar uma síntese a fim de validar os cálculos.

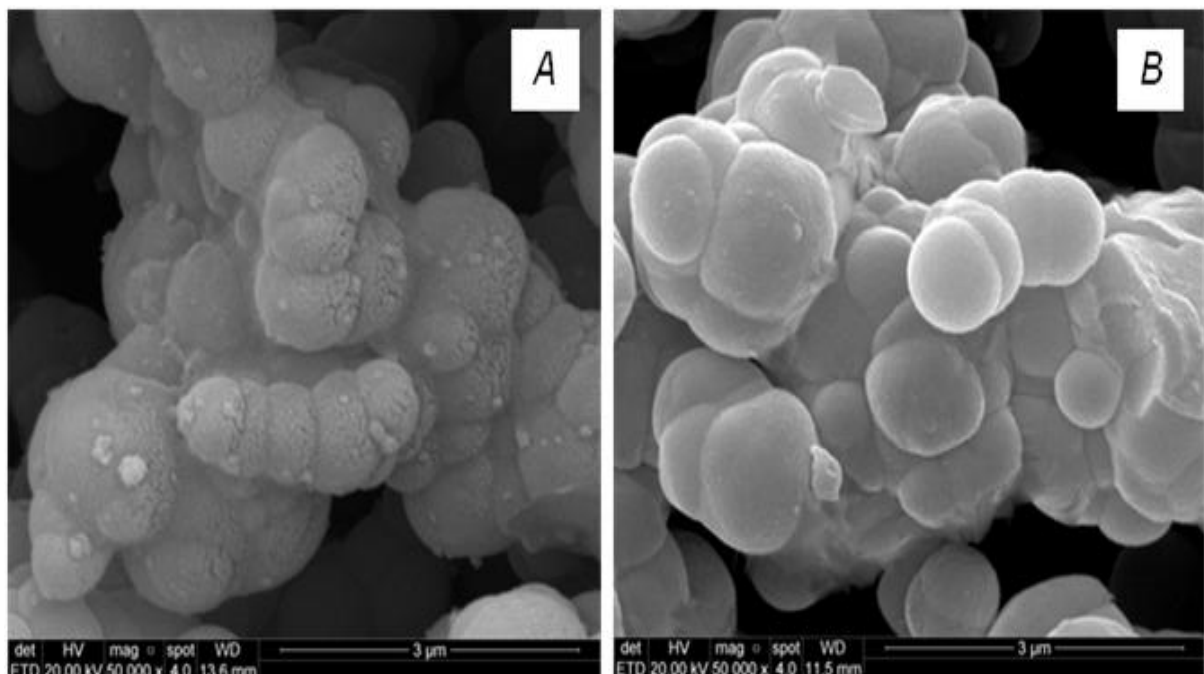


Figura 5.8. Imagens MEV-FEG do Precipitado formado no Extrato (ECz1.p) após: A) 2 meses de estocagem e B) 6 meses de estocagem. (50.000 x).

Considerando a cinza leve de carvão, matéria-prima base para a formação do extrato piloto (EzC1.p), essa teve sua morfologia estudada pois permaneceu por longo período armazenada para posterior reutilização na síntese ZEf1.Bp.

O item A da Figura 5.9., apresenta à imagem da cinza CTJL, podendo ser observada a presença de partículas esféricas. No item B observa-se a Cinza de carvão Jorge Lacerda reagida após 2 h de contato com $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$, e no item C observa-se a cinza CTJL reagida após 6 meses da extração utilizada na rota B.

Se observada esta morfologia, percebe-se a ocorrência de modificações na superfície das cinzas reagidas, em que há formação de partículas menores sobre as partículas originais das cinzas, apresentando maior intensidade de material particulado recobrendo a cinza estocada por 6 meses.

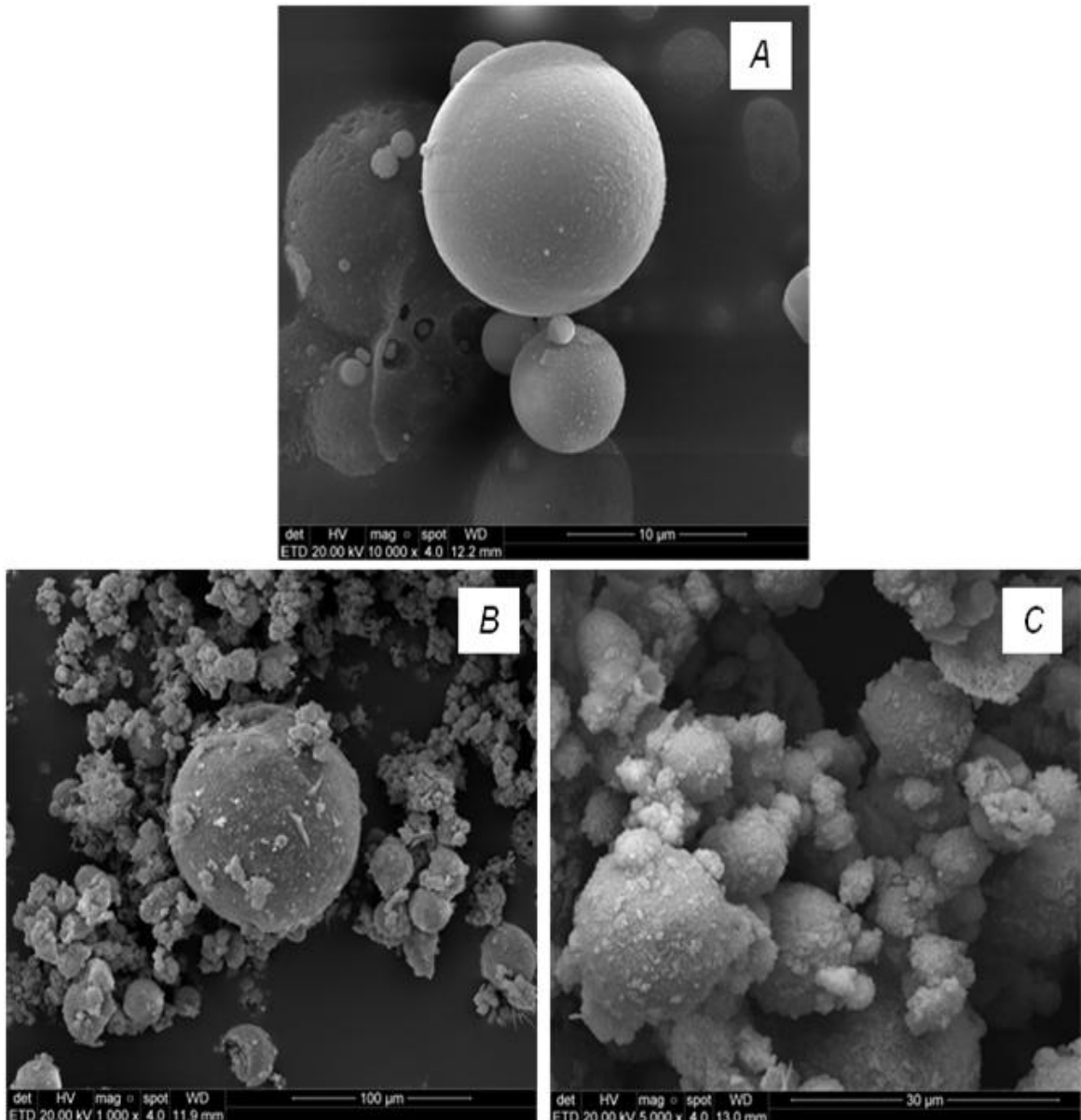


Figura 5.9. Imagens MEV-FEG de A) Cinza de carvão Jorge Lacerda (10000 x); B) Cinza de carvão Jorge Lacerda reagida após 2 h de contato com NaOH 2 M (1000x); e C) Cinza de carvão Jorge Lacerda reagida após 6 meses (5000x).

Dados de FRX do precipitado gerado ao longo do tempo de estocagem do extrato seguem ilustrados na tabela 5.7.

Tabela 5.7. Composição química por FRX do precipitado gerado ao longo do tempo de estocagem do extrato.

Óxido	Teor (% m)
SiO ₂	45,35
Al ₂ O ₃	23,37
Na ₂ O	28,34
K ₂ O	1,77
Fe ₂ O ₃	0,47
TiO ₂	0,70
MnO	0,002
Total	100,0

5.3. Síntese de Zeólitas em Escala de Bancada

A síntese em escala de bancada foi realizada com a ideia de economizar reagentes e não gerar efluentes desnecessários. Os testes realizados contemplaram diferentes tipos de zeólitas, em condições diferentes, na tentativa de aumentar o rendimento e avaliar a reprodutibilidade do processo. Tudo isto para que a melhor condição fosse utilizada em escala piloto, estudada pela primeira vez no LQAmb/PUCRS.

5.3.1. Utilizando os Extratos de Cinzas e diferentes fontes de Alumínio

A tabela 5.8 apresenta as condições e os resultados das sínteses realizadas em bancada: Relação Si/Al e massa de zeólita formada. Considerando a proporção de Si/Al, os resultados obtidos foram diferentes dos esperados, fato este que pode estar relacionado à fonte de alumínio ser uma solução e sua quantificação ser por amostragem, podendo ser alterada conforme cada manuseio.

No entanto, este argumento não parece satisfazer os resultados obtidos após a síntese ZSc6.b, que detém uma diferença maior entre o Si/Al esperado e o real. Esta diferença pode estar relacionada a presença de íons de formação da estrutura zeolítica como Na presentes em elevada concentração no reagente, além de grande quantidade de OH⁻ da água que podem estar competindo pelos sítios atômicos de Al

da estrutura e ainda extratos com baixa concentração de Si e Al podem ser o responsável pela limitação e diferença.

Tabela 5.8. Resultados das sínteses de zeólitas em escala de bancada.

ID	NaOH* mol.L ⁻¹	Si/Al desejado	Si/Al Obtido	Fonte Al	T H	T ° C	Massa Zeólita (g)	Volume Extrato mL
ZSc1.b	3	1,0	1,1	Sc	4	90-95	5,07	120
ZSc2.b	3	1,0	1,1	Sc	4	90-95	5,73	120
ZSc3.b	3	1,0	1,1	Sc	6	100	5,74	120
ZSc4.b	3	1,0	1,1	Sc	6	100	5,40	120
ZRc1.b	2	1,0	1,1	ERc2.b	4	90-95	6,72	120
ZRc2.b	2	1,5	1,2	ERc2.b	4 - 7	85-90	11,66	300
ZRc3.b	2	1,5	1,2	ERc2.b	24	80	12,46	300
ZRc4.b	2	1,5	1,2	ERc2.b	12	80	5,97	120
ZSc5.b	2	1,5	1,2	Sc	4	90-95	4,28	120
ZSc6.b	2	4,3	1,2	Sc	4	90-95	2,87	120
ZSc7.b	2	4,3	1,2	Sc	4	90-95	1,88	120
ZSc8.b	2	4,3	1,3	Sc	4	90-95	2,03	120
ZSc9.b	2	4,3	1,3	Sc	24	90-95	2,26	120

*NaOH final após mistura; Sc: Solução comercial de Aluminato Mogiana; ERc2.b: Extrato do resíduo do lodo calcinado de Al do teste 2 ciclo único;

Mesmo assim o percentual dos elementos constituintes das zeólitas LTA e sua relação Si/Al variou dentro da faixa esperada (1 a 1,20) com valor de 1,1. Já os materiais com estrutura Faujasita do tipo X apresentam razão Si/Al de 1,2 para a faixa dentre 1-1,5 (Yang, 2003) e do tipo Y com razão acima de 3 (Cardoso, 2016), não ultrapassou 1,3. Estas zeólitas do tipo FAU não podem ser identificadas apenas por técnica de DRX, fazendo-se necessário a análise de RMN para sólidos.

A produção de zeólitas variou de acordo com a diferença de Si/Al e volume do extrato. Na medida em que aumentou o volume de extrato e diminuiu a razão Si/Al, favoreceu a formação de maior massa de zeólitas. Uma dificuldade da utilização de menor teor de Al na síntese, é o favorecimento de rendimento inferior e conseqüentemente maior custo envolvido.

A molaridade de NaOH comumente utilizada para as sínteses é 2 M, no entanto, em algumas sínteses variou para 3 M, por utilizarmos meio alternativo de menor custo, solução de elevada alcalinidade de aluminato comercial, o que elevou a molaridade do meio nos casos de relação Si/Al próximo a 1.

Os testes ZSc1.b e ZSc2.b foram realizados em duplicata para avaliação da reprodutibilidade da síntese. Para os testes ZSc3.b e ZSc4.b também foram realizados em duplicata e em maior tempo e temperatura para verificar a possibilidade de aumento na massa de zeólita sintetizada, o que não ocorreu devido a surgimento de outra fase, a chabazita, quando comparados com os dados das sínteses anteriores. A partir destas informações e a caracterização das zeólitas, as melhores sínteses (ZSc2.b e ZSc9.b) foram reproduzidas em síntese de escala piloto para a produção de zeólita do tipo LTA e do tipo FAU, respectivamente.

Os testes com o resíduo alternativo, não foram feitos em escala maior, por falta de quantidade suficiente de material, devido a planta operacional estar desativada desde maio de 2017 após incêndio.

5.4. Caracterização das zeólitas

Na Figura 5.10. são apresentadas imagens de MEV dos produtos zeolíticos obtidos em nove testes realizados em bancada.

Das imagens A) a E) verifica-se na maioria das partículas a morfologia típica da zeólita A, estrutura cúbica bem definida. Entretanto, em algumas amostras observam-se também algumas partículas com formatos diferenciados.

Por exemplo, nas imagens B) e D) há presença de estrutura enovelada, característica de zeólita do tipo chabazita, sintetizada em maior tempo (6 h) e temperatura mais elevada (100° C). Já nas imagens E) a fonte de alumínio utilizada é diferente das demais sínteses, esta apresentou aglomerados de partículas depositadas sobre a superfície da estrutura cúbica da zeólita 4A, podendo ser

indicativo de matéria - prima não reagida ou outro contaminante presente no resíduo.

De F) a J) observa-se a morfologia de zeólitas do tipo Faujasita-FAU de estrutura triangular. No entanto, a Figura G) e H) zeólitas obtidas com resíduo de alumínio apresentou duas fases típicas LTA e FAU. As sínteses ZRc4.b, ZSc7.b e ZSc8.b não foram monitoradas por microscopia por serem semelhantes a outras sínteses apresentadas.

Cabe também destacar que partindo-se de extrato com baixo teor de silício e adição de fonte alternativa de alumínio os melhores teste foram o ZSc9.b (90-95° C, 24 h), em que obteve-se fase pura para zeólita FAU e do tipo LTA a condição mais favorável apresentada foi em ZSc2.b (90-95° C, 4 h). Com base nestes testes, realizou-se o escalonamento das sínteses.

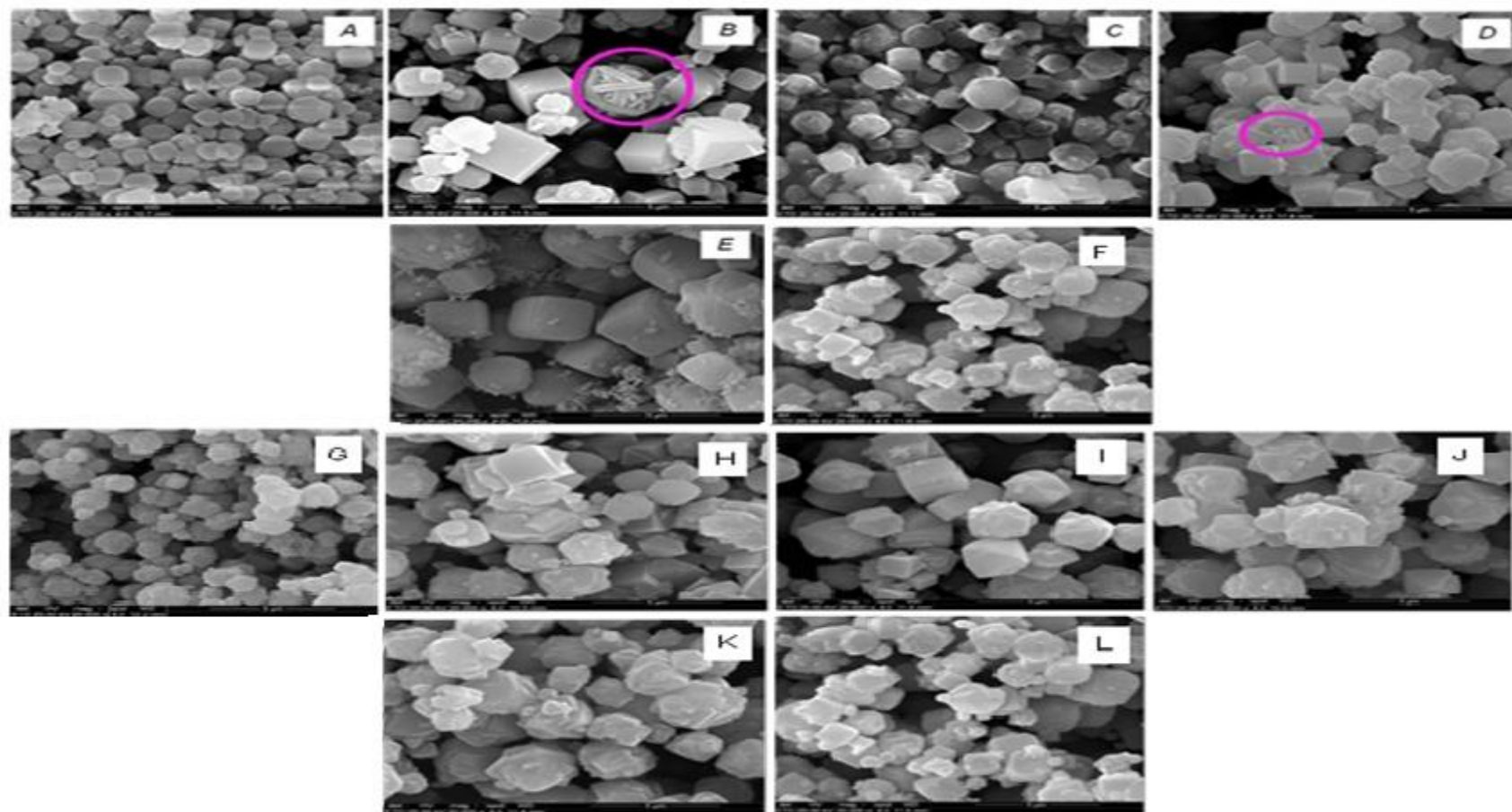


Figura 5.10. Imagens MEV-FEG de Zeólitas sintetizadas em escala de bancada do tipo LTA (20000x): A) ZSc1.b; B) ZSc4.b; C) ZSc3.b; D)ZSc2.b; E) ZRc1.b; F) 4A IQE; e do tipo FAU: G) ZSc5.b; H) ZRc2.b; I) ZRc3.b; J) ZSc6.b; K) ZSc9.b; L) FAU IQE.

De acordo com a composição química das zeólitas sintetizadas em escala de bancada, pela análise de FRX (Tabela 5.9) constatou-se que a soma dos teores dos elementos majoritários é $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 > 98 \%$. Não ocorreu contaminação significativa dos outros elementos (Mg, Fe, Ca, Ti, P e Mn), com presença em baixa concentração apenas de K_2O (0,41 a 0,91 %). A presença de K pode eventualmente substituir o Na produzindo zeólitas do tipo 3A. Cabe destacar que as zeólitas comerciais, de elevada pureza, também apresentam pequenas contaminações, similares às sintetizadas nesse trabalho.

Cabe ainda salientar os valores de Perda ao Fogo, parâmetro intimamente ligado ao teor de água contido dentro da estrutura das zeólitas, Os valores observados estão dentro da gama esperada para as zeólitas obtidas.

Tabela 5.9. Composição química por FRX de Zeólitas LTA e FAU sintetizadas em bancada.

	4A IQE	ZSc1.b	ZSc2.b	ZSc3.b	ZSc4.b	ZRc1.b	X IQE	ZRc2.b	ZRc3.b	ZRc4.b	ZSc5.b	ZSc6.b	ZSc7.b	ZSc8.b	ZSc9.b
Óxido	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)
SiO ₂	32,5	33,49	34,09	34,32	37,00	34,96	34,98	34,04	32,02	32,38	36,97	38,20	35,16	36,69	33,125
Al ₂ O ₃	25	26,27	26,69	26,84	29,08	25,97	23,09	24,39	24,08	24,26	26,88	28,34	26,08	25,68	22,826
Na ₂ O	18,98	26,77	20,97	21,41	23,44	18,34	15,36	15,80	17,93	17,74	19,31	20,87	19,51	16,20	23,18
K ₂ O	0,07	0,55	0,54	0,41	0,65	0,52	0,07	0,70	0,68	0,76	0,91	0,79	0,52	0,69	0,74
MgO	0,12	0,15	0,14	0,11	0,14	0,1	0,12	0,09	0,10	0,09	0,15	0,16	0,10	0,10	0,10
Fe ₂ O ₃	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07	0,11	0,07	0,08	0,07	0,08
CaO	0,04	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,04	0,04	0,04
TiO ₂	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
MnO	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06	0,03	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,03	0,02
Total	76,91	87,39	99,14	99,23	90,49	80,13	73,85	75,22	74,98	75,44	84,48	88,63	81,56	79,57	80,17
PF	23,09	12,61	17,42	16,76	9,51	19,86	26,17	24,78	25,02	24,56	15,52	11,37	18,44	20,43	19,83

A análise cristalográfica, mostrada na Figura 5.11.A, indicou que todas as amostras sintetizadas em escala de bancada, apresentam difratogramas semelhantes. As amostras apresentaram somente os picos de Bragg característicos da zeólita 4A, como pode ser observado pela comparação com o difratograma da zeólita comercial (4A IQE). Esses resultados foram também confirmados pela comparação com dados de literatura, como os reportados por Cardoso *et al.*, 2014.

Na Figura 5.11.B observa-se que as amostras apresentam difratogramas similares entre si, de zeólita do tipo FAU, com exceção da amostra ZSc5.b. Essa zeólita apresenta perfil diferenciado das demais, com presença de dois picos intensos em 35° e 40° não característicos, que podem indicar presença de contaminação no preparo da amostra.

As zeólitas ZSc5.b, ZSc8.b e ZSc9.b produzidas com aluminato comercial de baixo custo, representam o grupo de FAU com a maior razão Si/Al em seu preparo e apresentam uma única fase, semelhante a zeólita comercial X IQE.

As zeólitas ZRc3.b, ZRc4.b, ZSc6.b e ZSc7.b foram produzidas com resíduo de alumínio calcinado (Rc) e aluminato comercial de baixo custo (Sc), respectivamente. Elas representam o grupo de FAU com teor de Si/Al 1,5 em seu preparo e apresentam duas fases, semelhante a zeólita comercial 4A IQE e X IQE.

Foram realizados indexação dos picos de Bragg das principais amostras de zeólitas produzidas em bancada (Apêndice D): ZSc2.b representando uma zeólita 4A e ZSc9.b uma zeólita FAU, com utilização de aluminato comercial (Sc) como fonte de alumínio; A zeólita ZRc3b apresentando mistura FAU/4A com utilização de lodo anódico de alumínio como fonte alternativa de adição de alumínio na síntese.

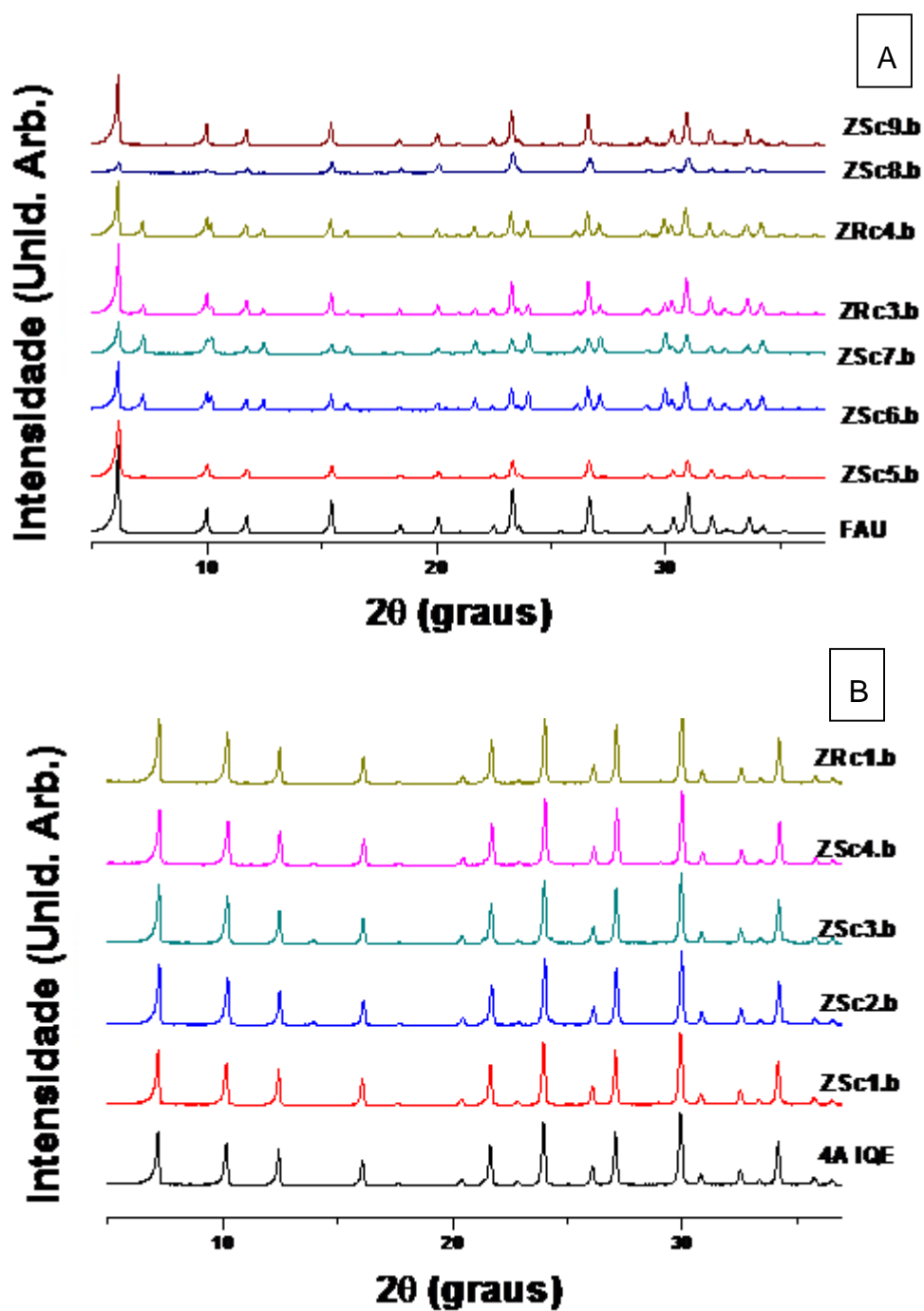


Figura 5.11. Difratoogramas de raios X de zeólitas comerciais (IQE) e sintetizadas em bancada A) tipo 4A e B) tipo FAU.

Na tabela 5.10., são apresentados os valores de troca catiônica (CTC) dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} encontrados para as sínteses em escala de bancada.

O resultado obtido para CTC da 4A comercial (IQE) nas condições utilizadas neste estudo foi de $5,0 \text{ meq Ca}^{+2} \text{ g}^{-1}$ (100 % pura). Valor que está bem próximo do valor teórico para esta zeólita $5,48 \text{ meq g}^{-1}$. Os testes de CTC com as zeólitas 4 A sintetizada em bancada apresentaram valores de 3,8 a $5,1 \text{ meq g}^{-1}$ para o cálcio. Os melhores resultados de CTC encontrados referem-se às sínteses de bancada (ZSc2.b e ZSc4.b), quando comparados com a zeólita comercial (4A IQE). Estas utilizaram menor relação Si/Al e solução comercial de aluminato (Sc), diferindo de outras que foram preparadas a partir do resíduo de alumínio (R1b).

Para as zeólitas sintetizadas em maiores razões de Si/Al verificaram-se CTCs um pouco menores ($4,4$ a $4,9 \text{ meq Ca g}^{-1}$). Comparando-se esses resultados com as zeólitas comerciais tipo FAU verifica-se que esses valores são mais próximos aos reportados para a zeólita X (IQE).

Algumas zeólitas também foram caracterizadas quanto à capacidade de troca catiônica para Magnésio. Esses testes foram feitos para verificar o potencial dessas zeólitas na remoção da dureza da água, pois níveis elevados de íons cálcio e magnésio que compõem a água dura por exemplo, podem gerar incrustações nos encanamentos, diminuindo a eficiência energética de plantas industriais. Os resultados indicaram que a zeólita ZSc9.b apresentou CTC mais elevada que a zeólita comercial do tipo X (IQE), indicando um grande potencial de utilização desta como aditivos em detergentes.

Em todos os testes foram também avaliadas a liberação do Na pelas estruturas zeolíticas, em que nas condições ideais é esperada concentrações equivalentes de troca de Ca ou Mg pelo Na. No entanto, neste caso este balanço variou e não foi igual a 1 nos testes, exceto a zeólita 4A IQE.

Tabela 5.10. Resultados de CTC (meq/g) para zeólitas sintetizadas em bancada e comerciais.

	Tipo	Ca ²⁺	Na ⁺	Razão	Mg ²⁺		Razão	Observação
	Zeólita	meq g ⁻¹	meq g ⁻¹	Ca/Na	meq g ⁻¹	meq g ⁻¹	Mg/Na	
4A IQE	4 A	5,0 ±	5,3 ±	0,94	1,67 ± 0,04	1,67 ± 0,04	1,00	
X IQE	X	5 ± 1	3,5 ± 0,3	1,34	2,33 ± 0,01	3,25 ± 0,24	0,72	
Y IQE	Y	3,1 ± 0,1	2,20 ± 0,03	1,39	1,54 ±	2,36	0,65	
ZSc1.b	LTA	5,1 ± 0,4	4,9 ± 0,1	1,03	1,28 ± 0,01	2,42 ± 0,04	0,53	Sc
ZSc2.b	LTA	5,1 ± 0,1	4,77 ± 0,01	1,07				Sc
ZRc1.b	LTA	3,87 ± 0,02	3,56 ± 0,03	1,09				ERc2b
ZSc5.b	LTA/FAU	4,66 ± 0,08	3,96 ± 0,04	1,18				Sc
ZRc3.b	LTA/FAU	4,6 ± 0,2	3,97 ± 0,01	1,16	1,60 ± 0,00	2,71 ± 0,04	0,59	ERc2b
ZRc4.b	LTA/FAU	4,74 ± 0,05	3,97 ± 0,06	1,19				ERc2b
ZSc6.b	FAU	4,69 ± 0,04	3,8 ± 0,5	1,25				SC
ZSc8.b	FAU	4,90 ± 0,09	4,12 ± 0,00	1,19				Sc
ZSc9.b	FAU	4,4 ± 0,2	3,68 ± 0,01	1,20	2,53 ± 0,00	2,70 ± 0,33	0,94	Sc

5.5. Síntese de zeólitas em escala piloto a partir de resíduos

O processo aplicado nas sínteses piloto é um método rígido que depende diretamente do volume seguro mínimo (35 L) do reator para encobrir a resistência e chegar até a bóia de nível para garantir que o aquecimento aconteça. Isto o torna fixo, impossibilitando melhorar a eficiência ou diminuir a relação sólido/ líquido pensando na diminuição de efluentes gerados e contribuindo para sínteses com extratos de baixa concentração de Si e Al, por se trabalhar com material muito diluído.

- Teste Piloto 1

Após o processo de síntese pela rota A da zeólita 4A conforme procedimento descrito no item 4.5, foi obtido 1,383 kg de material sólido seco demonstrando um rendimento de 98,84 % (Apêndice B), superior ao obtido em bancada (55,1 %).

Os testes em bancada e os testes em escala piloto diferem nos quesitos como o reator e o volume utilizado, e também na forma de agitação empregada. No entanto, a temperatura e a razão Si/Al foram preservadas.

Da zeólita sintetizada (ZEf1.Bp) a partir do reuso de resíduos pela rota B, dois aspectos importantes tornaram a idéia de Na-P1 em efetiva mistura de 4A, Faujasita e Cinza residual (fases Quartzo e Mulita): Menor Temperatura (90° C) e reaproveitamento de efluente com silício e Aluminato de sódio residual. A massa obtida da zeolitização foi de 5,510 kg, após secagem.

- Teste Piloto 2

Na síntese 2 da zeólita FAU/LTA (ZSC2.Ap), via rota A, de acordo com o procedimento descrito no item 4.6, foi obtido 0,852 kg de sólido seco e rendimento de 70,91 % (Apêndice C), próximo a média da zeólita produzida em bancada (79,85 %).

O efluente da zeólita sintetizada (ZEf1.Bp) foi estocada para ser reaproveitado futuramente numa síntese de zeólita.

5.6. Caracterização das zeólitas

5.6.1. Zeólita tipo LTA Rota A

A amostra (ZSc1.Ap) produzida na rota A foi caracterizada pelas técnicas analíticas citadas na metodologia. Com estas análises, verificou-se a formação da estrutura da zeólita 4A.

O resultado da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, pode ser observado na Figura 5.12.A. A zeólita apresentou morfologia cúbica, estrutura característica das amostras sintetizadas em bancada citadas na Figura 5.12. e reportadas em outros estudos encontrados na literatura (Hui e Chau, 2006; Cardoso *et al.*, 2015).

O gráfico do ajuste para a zeólita (ZSc1.Ap) sintetizada em escala piloto é apresentado na Figura 5.12.B. Nele são observados os pontos experimentais da amostra com pontos pretos, o ajuste da estrutura da zeólita em vermelho, o erro (experimental - calculado) em azul e as reflexões de Bragg em verde.

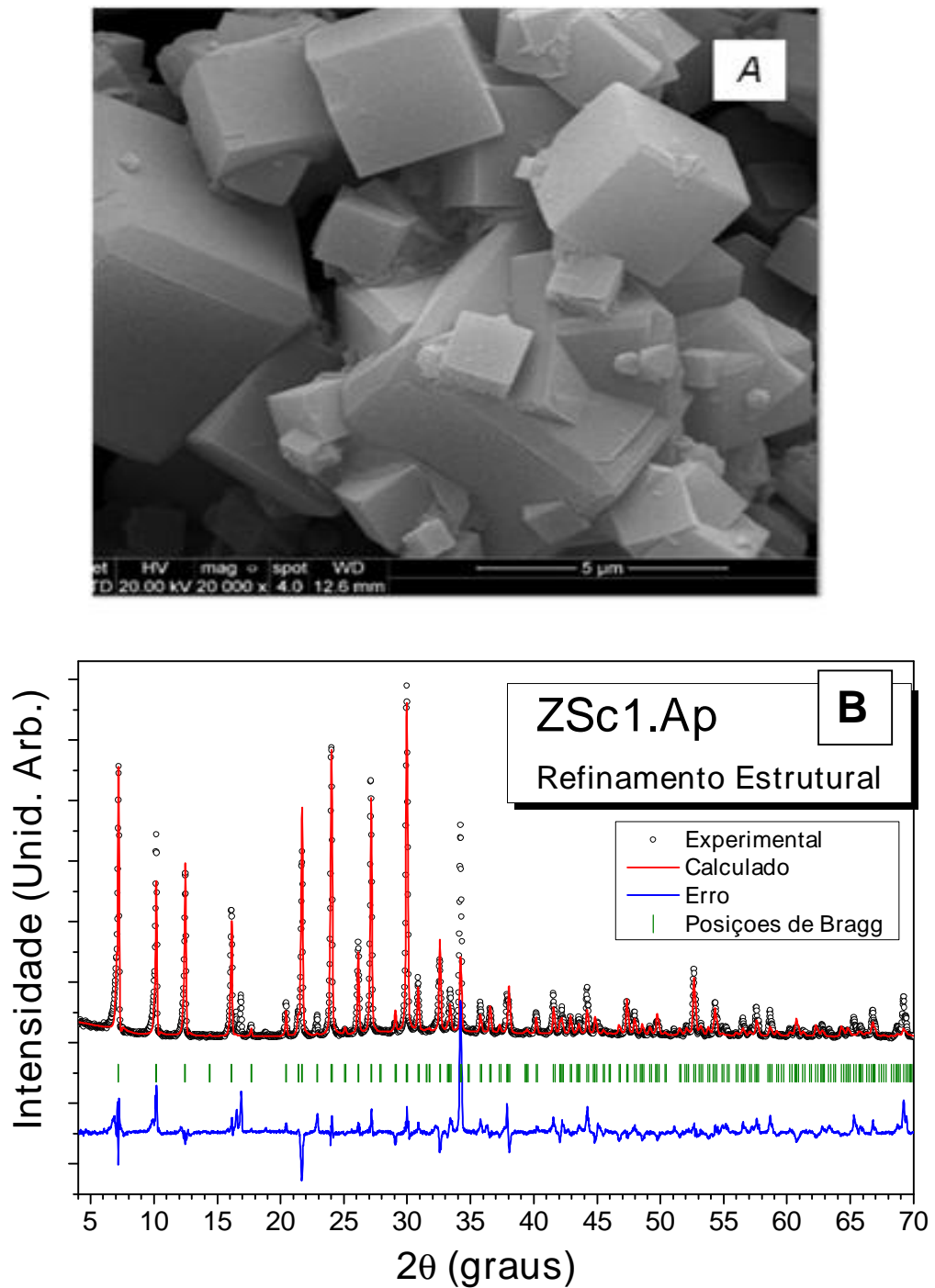


Figura 5.12. A) Imagem de MEV-FEG de Zeólita 4A produzida pela rota A piloto (20000x) e B) DRX comparativo da zeólita piloto 4A com refinamento de Rietveld.

Para análise dos resultados de DRX da zeólita piloto sintetizada e confirmação da estrutura 4A formada, foi iniciado o refinamento pelo Método Rietveld, investigando a possível presença da fase já relatada anteriormente por Depla *et al.*, (2011) e Loiola *et al.*, (2012).

Conforme pode ser observado na Figura 5.12.B, os picos de Bragg da zeólita tipo 4A foram adequadamente indexados. O parâmetro de qualidade de ajuste Rwp resultou em 38,2 %. Contudo, a análise visual do gráfico de ajuste aponta a dificuldade de ajustar as posições atômicas quando se parte de resíduos com diversas impurezas presentes.

Na Figura 5.13, os picos da amostra sintetizado no aumento de escala, são comparáveis aos picos do padrão comercial e amostras sintetizadas em bancada, com as duas fontes de Al e também encontradas no difratograma de literatura (Treacy e Higgins, 2001), mostram que a única fase revelada foi da 4A. Esses resultados indicam que os reagentes utilizados são favoráveis a produção de zeólitas de alta pureza. Os resultados são similares aos obtidos em outros estudos encontrados em literatura (Teber, Elnekave e Tatlier, 2010).

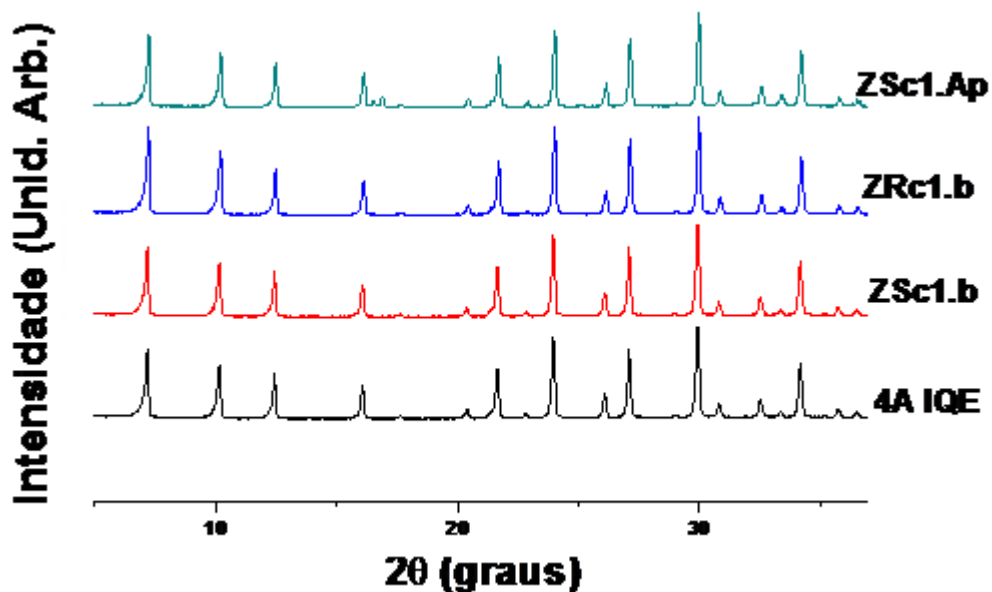


Figura 5.13. Difratogramas de raios X comparativos de zeólitas 4A produzidas pela rota A em escala piloto e em escala de bancada, bem como a zeólita comercial.

A composição química da zeólita sintetizada (ZSc1.Ap) por FRX, é apresentada na tabela 5.11.

Tabela 5.11. Composição química por FRX para a zeólita piloto (ZSc1.Ap) via processo principal.

Óxido	ZSc1.Ap (%,m)
SiO ₂	29,5
Al ₂ O ₃	22,64
Na ₂ O	19,26
K ₂ O	0,51
MgO	0,11
CaO	0,06
Fe ₂ O ₃	0,06
TiO ₂	0,03
P ₂ O ₅	0,03
MnO	0,02
PF	27,79
Si/Al	1,1

Nesta amostra o SiO₂, Al₂O₃, e Na₂O são os componentes majoritários correspondendo a aproximadamente 70 % do material. Considerando a perda ao fogo de 27,79 % pode-se inferir um baixo nível de contaminação. A relação Si/Al é de 1,1, compatível com uma zeólita do tipo 4A.

5.6.2. Zeólitas LTA e FAU da Rota B

A imagem de microscopia e os difratogramas da zeólita sintetizada (ZEf1.Bp) pela rota B, são apresentados na Figura 5.14.

A análise microscópica da zeólita sintetizada (MB1p), revelou morfologia apresentada pela cinza leve, associada a estruturas cúbicas, típicas de zeólita do tipo LTA e outra estrutura trigonal que pode ser de zeólitas tipo Faujasita.

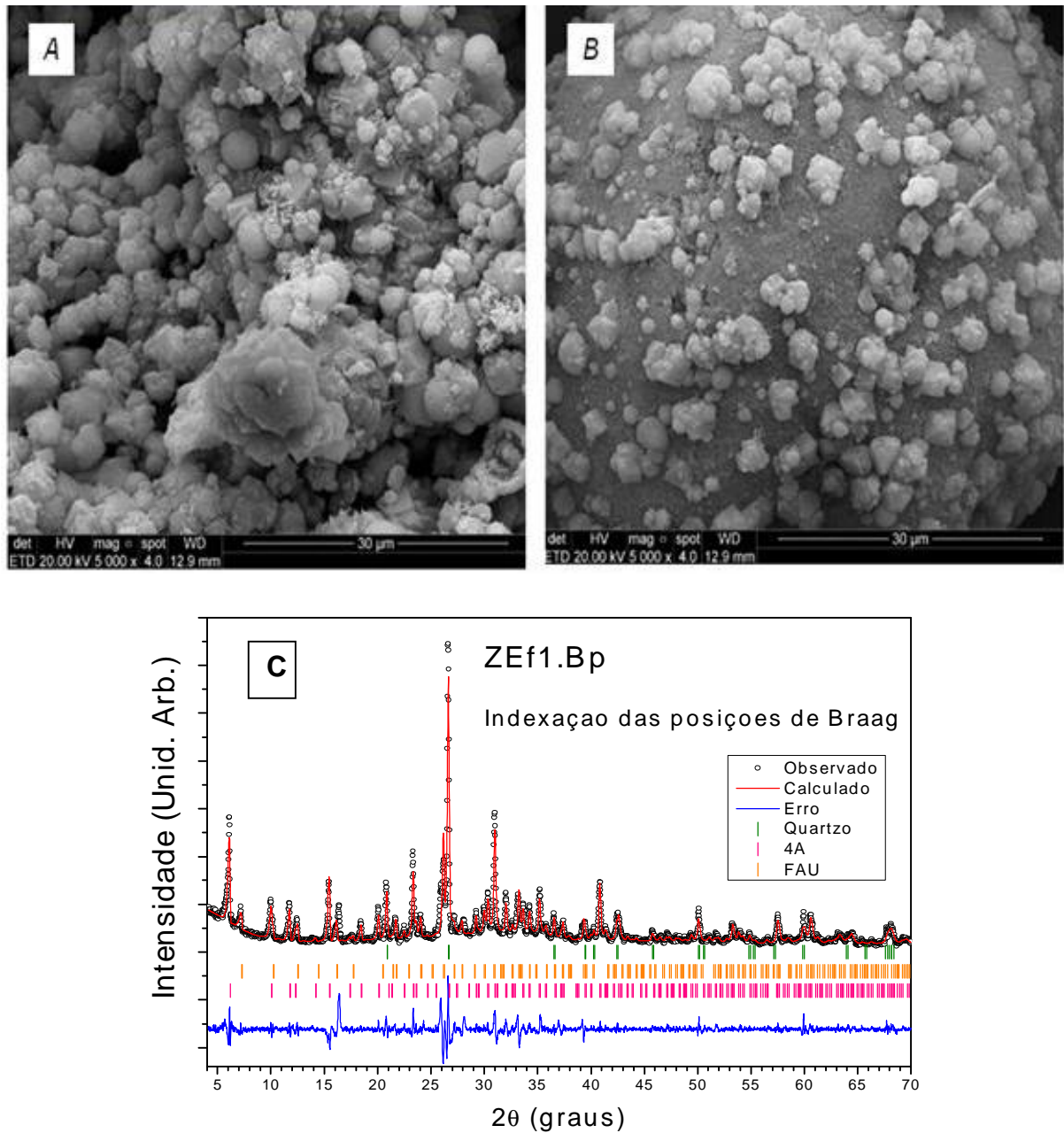


Figura 5.14. Zeólitas (ZEf1.Bp) produzida pela rota B piloto A) e B) Imagens MEV-FEG (5000x); C) DRX com indexação dos picos de Braag e identificação das fases.

Na amostra ZEf1.Bp produzida com os efluentes e resíduos da síntese da rota A, uma mistura de fases foi observada: 4A, FAU e Cinza residual (fases Quartzo e Mulita); as identificações ocorreram por análise de difração de raios X e softwares (*Crystallographica Search Match* e *Fullprof*) proporcionando a indexação das reflexões de Braag, que resultou em um Rwp de 14,1 %, que podem ser visualizados no item C) da Figura 5.14.

A composição química da zeólita sintetizada (ZEf1.Bp) foi determinada por FRX, e é apresentada na tabela 5.12.

Tabela 5.12. Composição química, por FRX, para a zeólita sintetizada em escala piloto via rota B.

Óxido	ZEf1.Bp (%,m)
SiO ₂	31,6
Al ₂ O ₃	22,77
Na ₂ O	10,98
K ₂ O	0,6
MgO	0,58
CaO	3,68
Fe ₂ O ₃	1,36
TiO ₂	0,82
P ₂ O ₅	0,05
MnO	0,49
PF	27,07
Si/Al	1,2

Nesta amostra o SiO₂, Al₂O₃, e Na₂O são os componentes majoritários correspondendo a aproximadamente 65 % do material. E a perda ao fogo representou 27,07 %. Essa amostra apresentou contaminações mais significativas de Fe (3,68 %) e Ca (1,36 %) quando comparada a zeólita obtida pela rota A. Tais resultados eram esperados em função do uso da cinza não reagida ser empregada na síntese.

O percentual dos componentes majoritários encontrados na zeólita obtida pela rota A é maior que da rota B, 70 % e 65 %, respectivamente. A relação Si/Al é de 1,2, compatível com zeólita do tipo 4A e FAU e na análise de perda ao fogo as amostras mantiveram valores próximos a 27 %.

5.6.3. Zeólita tipo FAU/LTA Rota A

A segunda síntese em larga escala (ZSc2.Ap) produzida via rota A foi caracterizada e apresentou mistura da estrutura da zeólita FAU e LTA.

A Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita sintetizada está representada na Figura 5.15.A. e demonstra semelhança com estrutura típica das amostras do tipo FAU sintetizadas em bancada e citadas na Figura 5.10.

A Figura 5.15.B. apresenta o difratograma de difração de raios X da zeólita sintetizada com indexação dos picos de Bragg e identificação de fases.

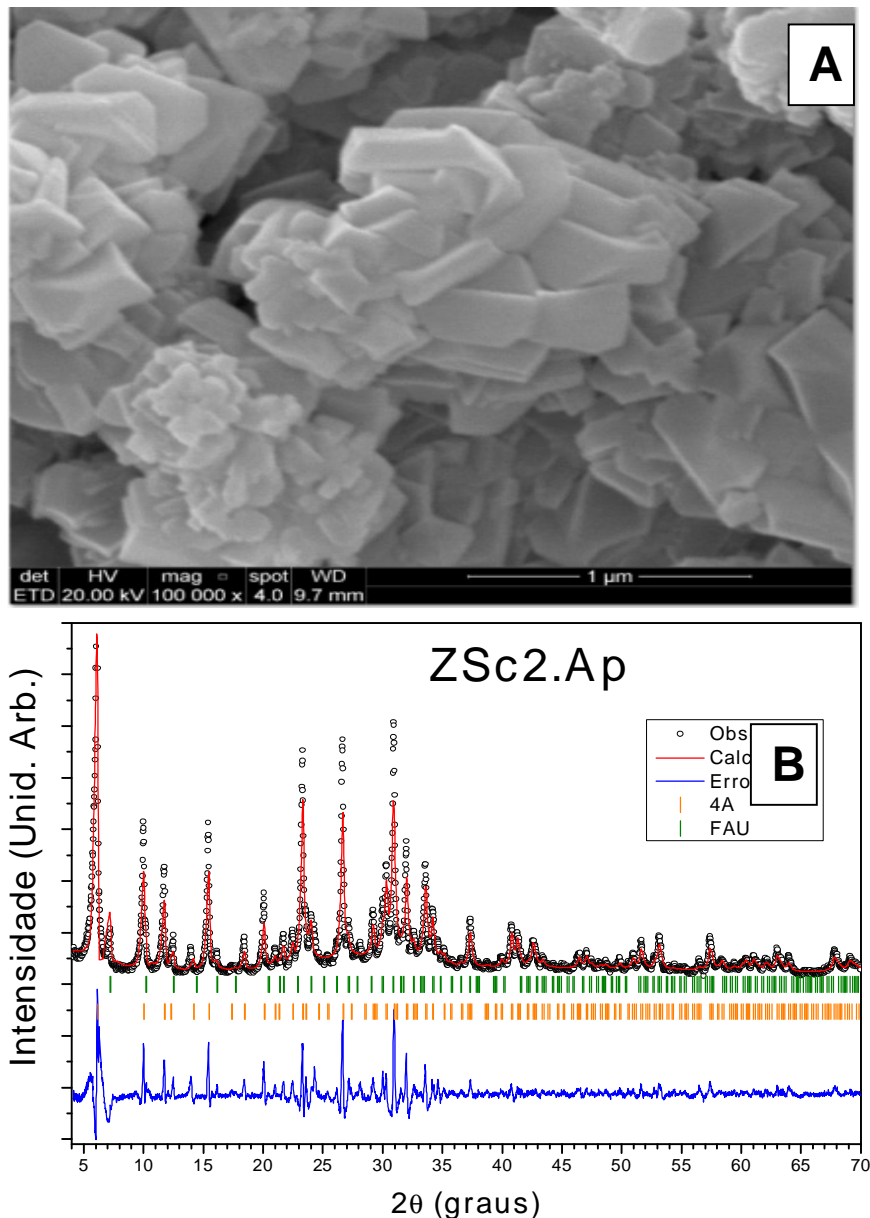


Figura 5.15. A) Imagem MEV-FEG de Zeólita FAU produzida pela rota A piloto (100000x) e B) DRX com indexação dos picos de Braag e identificação de fases.

A zeólita ZSc2.Ap produzida via rota A, resultou em uma mistura de fases: LTA e FAU, identificada análise de raios X e a indexação das reflexões de Braag, resultando em um Rwp de 34,4 %, que podem ser visualizados no item B) da Figura 5.16.

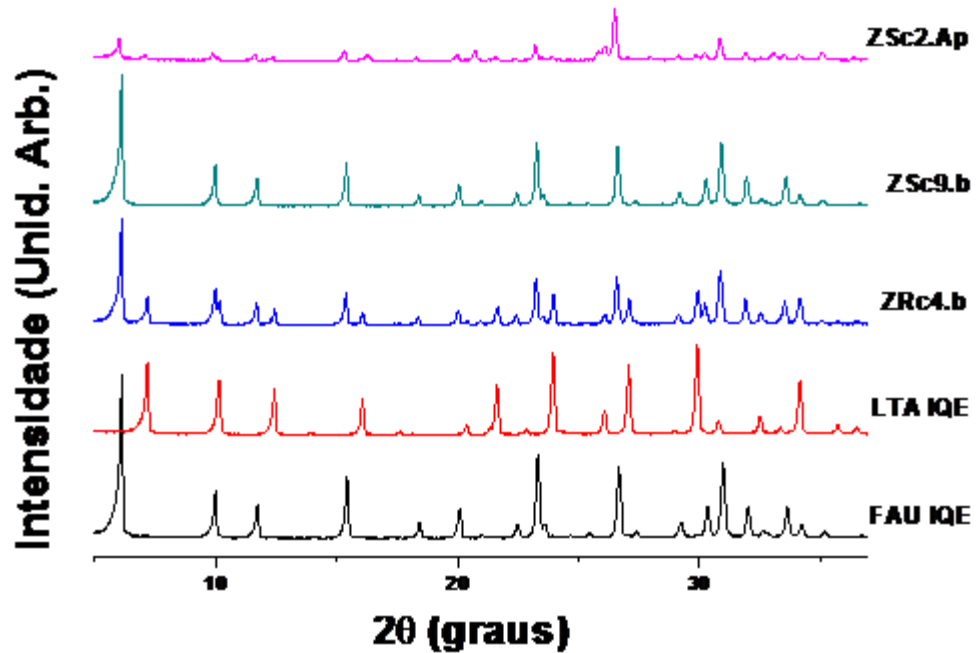


Figura 5.16. DRX comparativo de zeólita FAU/LTA produzida pela rota A piloto.

A amostra ao ser comparada com o difratograma do padrão comercial e em trabalhos relatados (Cardoso, 2016), revelou a presença de duas fases, FAU e LTA.

A composição química da zeólita sintetizada (ZSc2.Ap) medida por FRX, é apresentada na tabela 5.13.

Os componentes majoritários nesta amostra o SiO_2 , Al_2O_3 , e Na_2O são correspondentes a aproximadamente 73 % do material. Considerando a perda ao fogo de 24,96 %, pode-se inferir um baixo nível de contaminação. A relação Si/Al é de 1,2, compatível com uma zeólita do tipo FAU e 4A.

Tabela 5.13. Composição química por FRX para a zeólita piloto (ZSc2.Ap) via processo principal.

Óxido	ZSc2.Ap (%,m)
SiO ₂	32,41
Al ₂ O ₃	23,96
Na ₂ O	17,57
K ₂ O	0,75
MgO	0,06
CaO	0,11
Fe ₂ O ₃	0,08
TiO ₂	0,04
P ₂ O ₅	0,03
MnO	0,03
PF	24,96
Si/Al	1,2

Na tabela 5.14., são apresentados os valores de troca catiônica (CTC) dos íons Ca⁺² e Mg⁺² encontrados para as sínteses em maior escala.

A CTC foi realizada com a intenção de avaliar a aplicabilidade das zeólitas produzidas em escala piloto, em aplicações tais como aditivos de detergentes e no tratamento de efluentes contendo cátions. Algumas zeólitas também foram caracterizadas quanto à capacidade de troca catiônica para Magnésio. Esses testes foram feitos para verificar o potencial dessas zeólitas na remoção da dureza da água, pois níveis elevados de íons cálcio e magnésio que compõem a água dura por exemplo, podem gerar incrustações nos encanamentos, diminuindo a eficiência energética de plantas industriais.

O resultado obtido para CTC da 4 A, 4 A/FAU do efluente e 4 A/FAU sintetizadas em escala piloto apresentaram valores médios de 4,47; 2,83 e 3,37 meq g⁻¹ para o cálcio e 0,91; 2,78 e 2,90 meq g⁻¹ para o magnésio, respectivamente. Considerando as trocas realizadas com zeólitas sintetizadas em bancada (tabela 5.10), as zeólitas de escala piloto tiveram um desempenho semelhante para cálcio e magnésio.

Os resultados indicaram que a zeólita ZSc9.b apresentou CTC mais elevada que a zeólita comercial do tipo X (IQE), indicando um grande potencial de utilização desta como aditivos em detergentes.

Em todos os testes foram também avaliadas a liberação do Na pelas estruturas zeolíticas, em que nas condições ideais é esperada concentrações equivalentes de troca de Ca ou Mg pelo Na. No entanto, neste caso este balanço variou e não foi igual a 1 nos testes, exceto a zeólita 4A IQE. Um estudo mais detalhado deve ser feito para a verificação das causas desses resultados.

Tabela 5.14. Resultados de CTC (meq/g) para zeólitas sintetizadas em maior escala e padrões comerciais.

	Tipo	Ca ²⁺		Na ⁺		Razão	Mg ²⁺		Na ⁺		Razão	Observação
	Zeólita	meq g ⁻¹		meq g ⁻¹		Ca/Na	meq g ⁻¹		meq g ⁻¹		Mg/Na	
4A IQE	4 ^a	5,15	± 0,21	5,30	± 0,04	0,97	1,67	± 0,45	1,67	± 0,04	1,00	
X IQE	X	4,01	± 0,01	3,50	± 0,81	1,14	2,33	± 0,01	3,25	± 0,24	0,72	
Y IQE	Y	3,07	± 0,15	2,20	± 0,01	1,39	1,54	± 0,03	2,36	± 0,01	0,65	
ZSc1.Ap	LTA	4,47	± 0,03	5,18	± 0,01	0,86	0,91	± 0,01	1,96	± 0,01	0,46	Sc
ZEf1.Bp	FAU	2,83	± 0,05	2,90	± 0,07	0,97	2,78	± 0,01	2,50	± 0,11	1,11	Ef
ZSc2.Ap	FAU	3,37	± 0,03	4,07	± 0,01	0,83	2,9	± 0,01	3,03	± 0,11	0,96	Sc

6. CONCLUSÕES

Considerando a caracterização das matérias primas utilizadas:

A solução comercial de aluminato de sódio (Sc) de baixo custo utilizada, embora tenha apresentado variação de concentração entre o valor indicado pelo fabricante e os resultados encontrados, demonstrou satisfatória empregabilidade na síntese de zeólitas. No entanto, um fator limitante do processo, que pode dificultar a utilização na síntese é a sua elevada alcalinidade (~7 M).

A análise química mostrou que o lodo anódico possui quantidade significativa de alumínio (Al_2O_3 de 58,81 %), elemento essencial para a síntese de zeólitas mas também por Cl apresentou teores de flúor que podem vir a impactar na aplicação. É importante avaliar melhor a utilização deste resíduo visto o interesse em reaproveitá-lo.

As cinzas volantes da Unidade 7 do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda (CTJL) foram caracterizadas e apresentaram boas propriedades para utilização nas sínteses. Cabe ainda destacar a disponibilidade em grande quantidade e custo baixo do material, sendo uma alternativa para o escalonamento da reação.

Considerando o estudo de estabilidade de extrato e condições testadas em bancada e aplicadas em escala piloto, foi observado:

O estudo de estabilidade do extrato rico em Si produzido com a cinza leve, apresentou mudanças não significativas em um período de 6 meses, podendo ser armazenado para utilização posterior. Porém é recomendado a reanálise dos teores de Si e Al presentes.

O processo da síntese hidrotérmica integrada em bancada, foi testada e a síntese de zeólita do tipo LTA e FAU/4A mais eficiente (ZSc2.b e Zsc9.b) foram utilizadas de parâmetro para o aumento da escala, favorecendo economia de reagentes.

Avaliando a síntese e caracterização dos materiais sintetizados em maior escala:

A otimização do reator utilizado no escalonamento mostrou-se satisfatório e viável para produção de uma variedade de zeólitas.

As zeólitas produzidas pela rota A, do tipo 4A e 4A/FAU apresentaram características semelhantes aos reportados na literatura, com rendimento mássico médio total de 98,84 % e 70,91 %, respectivamente. Embora não tenha sido realizado teste de cor dos materiais, pode-se observar que os mesmos apresentam aspectos físicos visíveis característicos de pó fino de elevada brancura.

Pela rota B, foi produzida uma mistura 4A/FAU com reuso da cinza reagida da primeira etapa (extração) e efluentes gerados na rota A, viabilizando mitigação no processo de produção de zeólita de menor qualidade.

Para a indexação dos picos de Braag das amostras ZEf1.Bp e ZSc2.Ap e refinamento de Rietveld da zeólita ZSc1.Ap sintetizadas em maior escala, identificou-se as respectivas fases da estrutura zeolítica do tipo 4A e 4A/FAU.

Os resultados de CTC para as zeólitas sintetizadas em escala piloto foram comparáveis com as zeólitas sintetizadas em escala de bancada e zeólitas comerciais. Para os íons cálcio o melhor desempenho foi verificado para a zeólita ZSc1.Ap (4A de elevada pureza) e para magnésio a zeólita ZSc2.Ap (FAU/4A). Esses resultados indicaram que essas zeólitas têm potencial para uso em tratamento de efluentes e como aditivos em detergentes.

7. PROPOSTAS FUTURAS

Analisar o custo da produção envolvido para avaliação de viabilidade do processo em maior escala.

Utilizar o resíduo do lodo como fonte alternativa de alumínio na síntese do aumento de escala e reaproveitar os efluentes gerados nas sínteses.

Aplicar as zeólitas do tipo LTA em detergentes e do tipo FAU como adsorventes de CO₂.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRUZZI, R. C. **Aplicação de nanopartículas de SnO₂ e zeólitas em sensores para metano de mina de carvão**. 168p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil. Porto Alegre. 2017.

AGUIAR, M. R. M. P., Novaes, A. C., Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*. n. 6B, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AQUINO, T. F. **Síntese de Zeólitas do Tipo X a partir de Cinzas Volantes e de Fundo de Carvão Mineral para a Captura de CO₂**. 154p. Qualificação da Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, UFCS, Brasil. Florianópolis. 2017.

ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL - Carvão Mineral – ANEEL. 2008. Disponível em: <www.aneel.org.br>. Acesso em: 03/02/2017.

ATKINS, P; Jones L. **Princípios de Química- Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª ed. Bookman. Porto Alegre. 2011.

AUERBACH, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. Ed Marcel Dekker. 2003.

AUSTRALIAN INSTITUTE OF HIGH ENERGETIC MATERIALS - Zeolites for water and waste water treatment: An overview. Acesso em 05/02/2017.

AZAROFF, L. V. **Elements of X-Ray Crystallography**. First ed. McGraw-Hill. New York. 1968.

BEBON, C., Colson, D., Marrot, B., Klein, J. P. & Di Renzo, F. Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogenous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization. ***Microporous and Mesoporous Materials***, 53, 13-20, 2002.

BIESEKI, L.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C. Zeolite a synthesis employing a brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation. ***Materials Research***, v.16, n. 1, p. 38-43, 2013.

BRASSELL, J. P.; Ojumu, T. V.; Petrik, L. F. Up scaling of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Waste: Current Status and Future Outlook. ***Intech***. 2016.

BOLETIM TÉCNICO 2016 - Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil.<www.cientec.rs.gov.br>. Acessado em 04/03/2017.

CARDOSO A. M. *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando uma produção mais limpa. In: 3º Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, 2011, Gramado, **Anais...** Porto Alegre, v. B6-04, p. 1-16, 2011.

CARDOSO, A. M. ***Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4A e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergente e descontaminação ambiental.*** Dissertação de mestrado, PGETEMA – PUC, Porto Alegre, RS, 2012.

CARDOSO, A. M.; Paprocki, A.; Ferret, L. S.; Azevedo, C. M. N.; Pires, M. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. ***Fuel***,v. 139, p. 59–67, 2015.

CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. ***Cerâmica Industrial***, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008.

CAUMON, M. C. J.; Humbert, B.; Phambu, N.; Gaboriaud, F. A vibrational study of

the nature of hydroxyl groups chemical bonding in two aluminium hydroxides. *Spectrochimica Acta Parte A*, v 72, p. 959-964, 2009.

CHEN, Y.; Xu, T.; Xie, C.; Han, H.; Zhao, F.; Zhang, J.; Song, H.; Wang, B. *Pure zeolite Na-P and Na-X prepared from coal fly ash under the effect of steric hindrance. Chem Technol Biotechnol*, v. 91, p. 2018–2025, 2016.

COSTA, B. M. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão para captura de dióxido de carbono.** Dissertação de mestrado, PGETEMA – PUC, Porto Alegre, RS, 2016.

DEPLA, A *et al.* Zeolites X and A crystallization compared by simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 30, p. 13730-13737, 2011.

DU PLESSIS, P. W., Ojumu, T. V., Petrik, L. F. Waste minimization protocols for the process of synthesizing zeolites from South African coal fly ash. *Materials*, v. 6, n. 5, p. 1688-1703, 2013.

Du PLESSIS, P.W., **Process design for the up-scale zeolite synthesis from South African coal fly ash.** Thesis. Cape Town: Cape Peninsula University of Technology; 2014.

FARAG, I. H.; Zhang, J. *Simulation of Synthetic Zeolites-4A and 5A Manufacturing for Green Processing.* **ESTIJ**, v. 2, n. 2, 2012.

FAUSTINO, G. R. **Síntese de zeólitos e sua peletização.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. 2010.

FERRARINI, S. F.; Pires, M.; Inácio, T. D.; Aquino, T. F.; Melo, A. R.; Melo, C. R.; Estevam, S. T.; Marcello, R. R. Caracterização das cinzas leves da Usina Termelétrica Jorge Lacerda – SC visando sua aplicação na síntese de zeólitas de elevada pureza. **Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil.** Porto Alegre, 2015.

FERRARINI, S. F.; Cardoso, A. M.; Paprocki, A.; Pires, M. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. **Sociedade Brasileira de Química**, v. 27, n. 11, p. 2034-2045, 2016.

FERRET, L. S. ***Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso***. Tese de Doutorado, PPGEM - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

FIALLOS, F. M. A. ***Diseño de Una Planta de Valorización de Lodos Generados em El Tratamiento de Efluentes Del Anodización de Piezas de Aluminio***. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Química– Facultad de Ingeniería Química Y Agroindustria, Quito, Peru, 2016.

FLORIANO, Fernando Joaquim *et al.* Valorização dos resíduos do processo de anodização de alumínio e cinza de casca de arroz por meio da obtenção de zeólitas. 2014.

FRANUS, W.; Wdowin, M.; Franus, M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 9, p. 5721-5729, 2014.

GIANNETTO, G. Zeolitas - características, propiedades y aplicaciones. Caracas: **Edit Ediciones Innovación Tecnológica**, 2000.

GLUKHOVSKY, V. D.; Rostovskoja, G. S.; Rumyna, G. V. High Strength slag-alkaline cements. **7th International Congress Chemical Cement**, vol3, Paris, Theme 5, 164-168- 1980.

GOMES, G. M. F. ***Estudo dos aspectos de processo envolvidos na transição da combustão com ar atmosférico para oxidação em leito fluidizado borbulhante***. Tese, PPGE3M – UFRGS, Porto Alegre, 2013.

HÖLLER, H.; Wirsching, G.U. Zeolite formation from fly ash. **For tschritte der Mineralogie**, v.63, p. 21-43, 1985.

HOWER, J. C., Robertson, J. D., Thomas, G. A., Wong, A. S., Schram, W. H., Graham, U. M., Rathbone, R. F. & Robl, T. L. Characterization of fly ash from Kentucky power stations. *Fuel*, 75, 403-411, 1996.

HUI, K. S., Chao, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. *Fuel Journal of Hazardous Materials*, B137, China, p.401-409, 2006.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Coal. Disponível em: <www.iea.org>. Acesso em: 03/02/2017.

International Organization for Standardization (ISO 14040). Standards for life cycle assessment. 1997.

IZIDORO, J. C. ***Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão***. Tese de doutorado, IPEN – USP, São Paulo, SP, 2013.

KINAST, E. J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaio com o Programa FullProf**. Porto Alegre. 2000. 95p. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, UFRGS, Brasil. Disponível em: <www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/77765/000277586.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14/02/2018.

LEVANDOWSKI, J. H. **Petrologia e geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós - Graduação em Geociência, Porto Alegre, 2009.

LIU, L.; Du, T.; Li, G.; Yang, F.; Che, S. Using one waste to tackle another: preparation of a CO₂ capture material zeolite X from laterite residue and bauxite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 551-558, 2014.

LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite Na A synthesized by a cost-

effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, n. 1, p. 34-39, 2012.

MAINGANYE, D., **Synthesis of zeolites from South African coal fly ash: Investigation of scale-up conditions**. Thesis. Cape Town: Cape Peninsula University of Technology; 2012.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Editora E-papers, 2002.

MARTYNES, J. G; Li K. **Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications**. British Library. 2015

MORIYAMA, R. *et al.*, Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small change of alkaline solution. **Fuel**, v. 84, n 12, p. 1455-1461, 2005

OJHA, K., Pradhan, N. C., Samanta, A. M. Zeolite from fly ash: synthesis and Characterization. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, p555-564. 2004.

OLIVEIRA, T. G.; Machado, W. M.; Santos, S. C. G.; Souza, M. J. B., Pedrosa, A. M. G. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, p. 610-617, 2014.

OZDEMIR, O. D.; Piskin, S. *Zeolite X Synthesis with Different Sources*. **IJCEBS**, v. 1, p. 2320-4087, 2013.

OSORIO, V. K. L.; Oliveira, W. Polifosfato em detergente em pó comerciais. **Química Nova**, v. 24, n. 5, 2001.

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

PEREIRA, M. D. **Optimização das condições de processamento para incorporação de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos estruturais**. Guimarães, Portugal, Tese. Universidade do Minho.2002

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

PETROV, I.; Michalev, T. **Synthesis of Zeolite A: A Review**. Scientific Work of the Russian University. v. 51, 9.1. 2012.

PHILLIPI, M. **Síntese e Caracterização de Metal-Organic Framework (MOF) para Uso na Adsorção de CO₂**. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil. Porto Alegre. 2017.

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.

QUEROL, X.; Moreno, N.; Alastuey, A.; Juan, R.; Andres, J. M.; Lopez-Soler, A.; Ayora, C.; Medinacely, A; & Valero, A. Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta*, 5, 49-57, 2007.

QUEROL, X.; Moreno, N.; Umana, J. C.; Alastuey, A.; Hernandez, E.; Lopez-Soler, A.; & Plana, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 50, 413-423, 2002.

QUEROL, X.; J.C. Umana; Plana, F.; Alastuey, A.; Lopez-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M.J.; E. and Garcia-Rojo, Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel*, 80: p. 857–865. 2001.

RIGO, R., T. *et al.* Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química nova**. São Paulo, v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil – Boletim Técnico 36. CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, RS, 2016.

SANTOS, H. S. **Padronização de ensaios para identificação de preservantes em postes de madeira e solos de áreas controladas**. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil. Porto Alegre. 2010.

SARTOR, M. N. **Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Florianópolis, 2006.

SCHEETZ, B. E. & Earle, R. Utilization of fly ash. ***Current Opinion in Solid State and Materials Science***, 3, 510-520, 1998.

SKOOG D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056 p.

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

STANDARD, A. S. T. M. *et al.* Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. 2011.

SUN, A. *et al.* Facile synthesis of hierarchical nano crystalline ZSM-5 zeolite under mild conditions and its catalytic performance. ***Journal of Colloid and Interface Area***, China, v. 361, p. 521-526, 2011.

TEBER, S.; Elnekave, M.; Tatlier, M. Preparation of zeolite a coatings on copper plates by using the substrate heating method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Istambul, v. 27,n. 4, p. 619-626,2010.

TERGOLINA, H. M. **Síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. Dissertação de Mestrado. PGE3M, UFRGS, Brasil.

TREACY, M. J.; Higgins, J. B. **Síntese Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4. Ed Estados Unidos. 2001. 586p.

TOFFLER, A. **A terceira onda**. 25. ed. São Paulo: Record, 2001.

TRACTEBEL. Complexo Termelétrico Jorge Lacerda. Disponível em: <www.tractebelenergia.com.br> Acesso em: 04/02/2017.

VADAPALLI, V. R. K.; Gitari, W. M.; Ellendt, A.; Petrik, L. F.; Balfour, G. Synthesis of zeolite-P from coal fly ash derivative and its utilization in mine-water remediation. **South African Journal of Science**, v. 106, n. 5/6, p. 1-7, 2010.

WANG, C., Li, J., Sun, X., Wang, L., Sun, X. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. **Journal of Environmental Sciences**. v. 21, p. 127-136, 2009.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Dissertação de mestrado, Engenharia Química - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2016.

ZHOU, C. *et al.* Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan's natural halloysite. **Journal Porous Matter**, China, v. 20, p. 587-594, 2012.

ANEXOS

8.1. Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama (FAAS)

A espectroscopia de absorção atômica de chama é uma análise monoelementar e está baseada no princípio no qual os átomos livres em estado fundamental podem absorver a luz de certo comprimento de onda, λ . A quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos que estão no estado fundamental, presentes na chama. A intensidade da radiação transmitida pode ser representada pela lei de Beer (Skoog, 2009):

$$I_t = I_0 e^{-(K'cl)} \quad (3.5.1)$$

I_0 : intensidade da radiação incidida;

I_t : intensidade da radiação transmitida;

k' : coeficiente de absorção no comprimento de onda;

c : concentração dos átomos absorventes;

l : comprimento do trajeto de absorção, isto é, proporcional à concentração em um trajeto da absorção para um determinado comprimento de onda. Assim:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I_t} = K' cl = \text{absorbância} \quad (3.5.1.1)$$

8.2. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de varredura é capaz de capturar imagens com alta resolução da superfície da amostra, podendo observar sua morfologia. Apresenta ampla gama de utilização pois requer um mínimo de amostra, e suas características envolvem um poder de resolução entre 10 e 150.000 vezes, o conjunto de colunas é mantido em vácuo na ordem de 10^{-5} torr, incidência de feixe de elétrons secundários constitui o sinal, onde a interação entre elétrons e a matéria permite aquisição de informações como orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campos magnéticos localizados (Mannheimer, 2002).

A técnica de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) é uma análise pontual, que mostra a composição característica da amostra naquele determinado ponto (Zhou *et al.*, 2012);

8.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A aceleração de uma carga elétrica resulta, segundo as leis da eletrodinâmica, na emissão de radiação eletromagnética. A fração de relaxações eletrônicas que resultam em emissão de raios X é o rendimento de fluorescência, que depende fortemente do número atômico e do orbital envolvido na ionização (Mannheimer, 2002).

A perda ao fogo consiste no aquecimento de uma amostra de massa conhecida. Esse procedimento foi realizado em forno mufla com taxa de aquecimento de 200° C/h até atingir a temperatura de 1000° C. A perda ao fogo foi determinada aplicando-se a equação 7.1.3.

$$PF = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (7.1.3.)$$

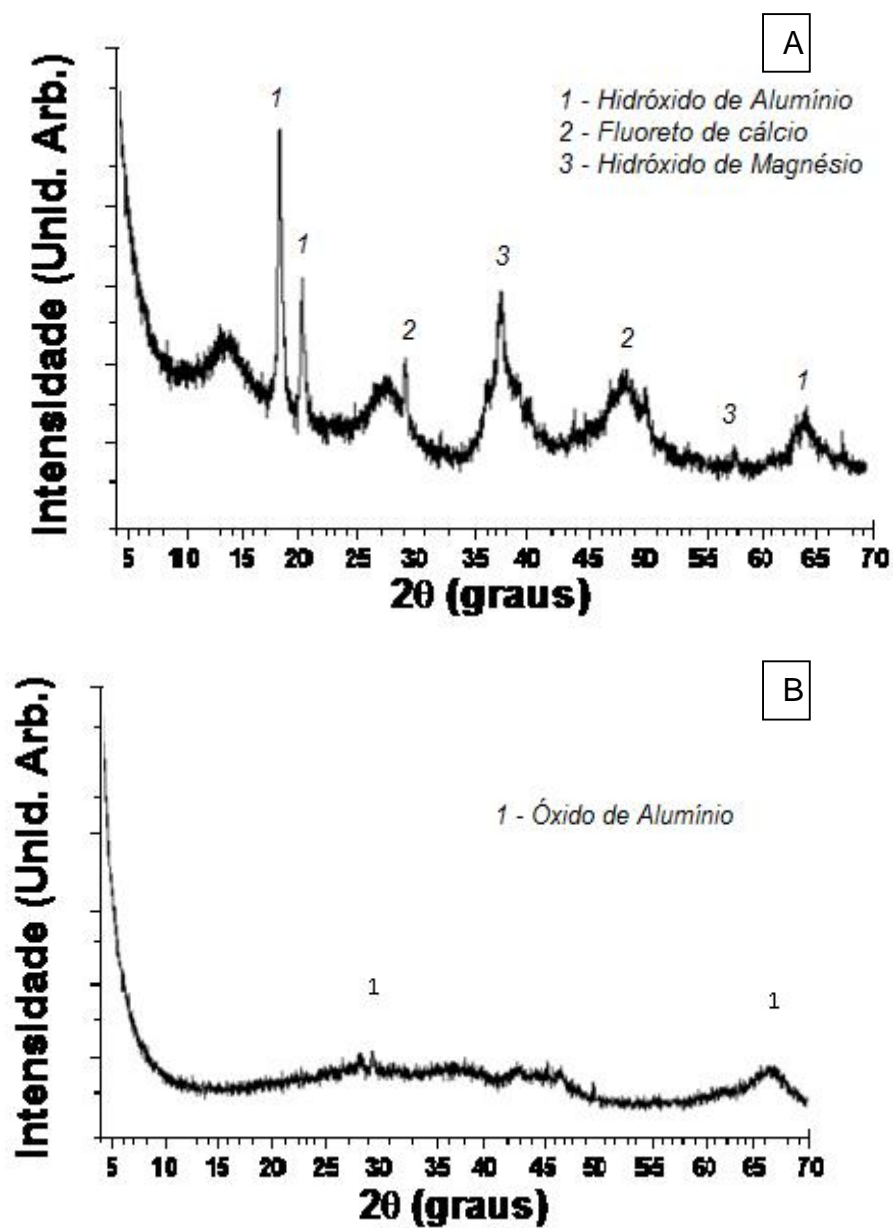
Onde:

PF= perda ao fogo;

mi= massa amostra antes da calcinação;

mf= massa amostra após calcinação.

8.4. Difratoogramas de raios – X dos lodos de alumínio bruto e calcinado (Aquino, 2017).



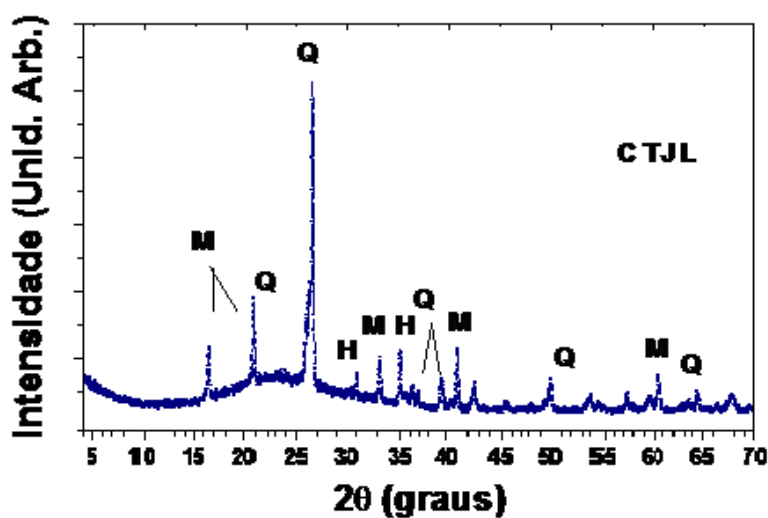
Anexo 8.4. Resultados de raios X dos Resíduos de Alumínio bruto (A) e calcinado (B).

8.5. Caracterização das Cinzas Leves do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda (CTJL) por Ferrarini *et al.*, 2015

Anexo 8.5. Caracterização das Cinzas Leves do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda (CTJL) por Ferrarini *et al.*, 2015.

Óxido	Conc. (%, m)	Análise Mineralógica	Conc. (%, m)
SiO ₂	61,02		
Al ₂ O ₃	25,59	Fase Amorfa	74
Fe ₂ O ₃	5,02	Quartzo	9
K ₂ O	2,92	Hematita	1
CaO	1,55	Mulita	16
TiO ₂	1,11	Parâmetro	
SO ₃	0,44	Φ Partículas	μm
MgO	0,79	Φ poros	Å
P ₂ O ₅	0,07	Vol. Poros	cm ³ /g
MnO	0,05	Densidade	g/cm ³
PF	0,88	Área Sup.	m ² /g
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,38	Umidade	%

8.6. Difratogramas de raios X das Cinzas Leves de CTJL (Aquino, 2017)



Anexo 8.6. Difratogramas de raios X da cinza leve da termoelétrica de Jorge Lacerda (CTJL). Legenda: M: Mulita; Q: Quartzo e H: Hematita.

APÊNDICE A

Cálculo teórico da concentração de Na e Al na solução alcalina de aluminato de sódio comercial, considerando densidade da solução de $1,28 \text{ g/cm}^3$, concentração de 4,61 % em massa para Al e 12,55 % em massa para o Na.

:

$$1,28 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mL}$$

$$100 \text{ g} \text{ ----- } x$$

$$x = 78,125 \text{ mL}$$

Alumínio

$$100 \% \text{ ----- } 100 \text{ g}$$

$$4,61 \% \text{ Al} \text{ ----- } x$$

$$x = 4,61 \text{ g Al}$$

$$4,61 \text{ g Al} \text{ ----- } 78,125 \text{ mL}$$

$$X \text{ g} \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$$

$$x = 59 \text{ g Al}$$

Sódio:

$$100 \% \text{ ----- } 100 \text{ g}$$

$$12,55 \% \text{ Na} \text{ ----- } x$$

$$x = 12,55 \text{ g Na}$$

$$12,55 \text{ g Na} \text{ ----- } 78,125 \text{ mL}$$

$$x \text{ g} \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$$

$$x = 160,64 \text{ g Na}$$

APÊNDICE B

Cálculo de rendimento da síntese da zeólita 4A(ZSc1.Ap) pela rota A.

Dados FAAS:

1) Extrato (ECz1.p)

Si= 8,605 g/L em 25 L → 215,13 g de Si

Al=0,494 g/L em 25 L → 12,35 g de Al

2) Aluminato comercial.(M)

Al=36,69 g/L em 5,3L → 194,46 g/L de Al

206,81 g de Al

Reação Teórica:

Extrato + Aluminato Comercial → Zeólita 4A($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$)

2 mol Al ----- 1 mol $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

53,96 g ----- 365,12 g

206,81 g ----- x

X=1399,38 g

1399,38 g ----- 100 %

1383,10 g ----- x

X=98,84 % de rendimento.

:

APÊNDICE C

Cálculo de rendimento da síntese da zeólita FAU (ZSc2.Ap) pela rota A.

Dados FAAS:

3) Extrato (ECz2.p)

Si= 11,05 g/L em 42 L → 464,25 g de Si

Al=0,549 g/L em 42 L → 23,04 g de Al

4) Aluminato comercial.(M)

Al=36,63 g/L em 2,24 L → 82,07 g/L de Al

105,11 g de Al

Reação Teórica:

Extrato + Aluminato Comercial → Zeólita FAU ($\text{NaAlSi}_{2,43}\text{O}_{6,86} \cdot 4,46\text{H}_2\text{O}$)

1 mol Al ----- 1 mol $\text{NaAlSi}_{2,43}\text{O}_{6,86} \cdot 4,46\text{H}_2\text{O}$

26,98 g ----- 308,36 g

105,11 g ----- x

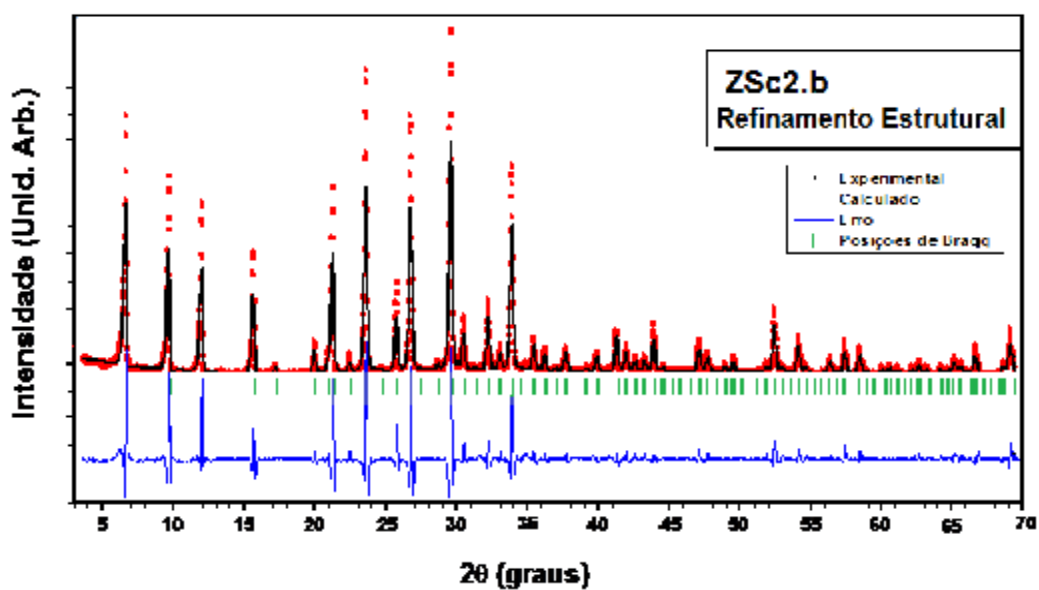
X=1201,31 g

1201,31 g ----- 100 %

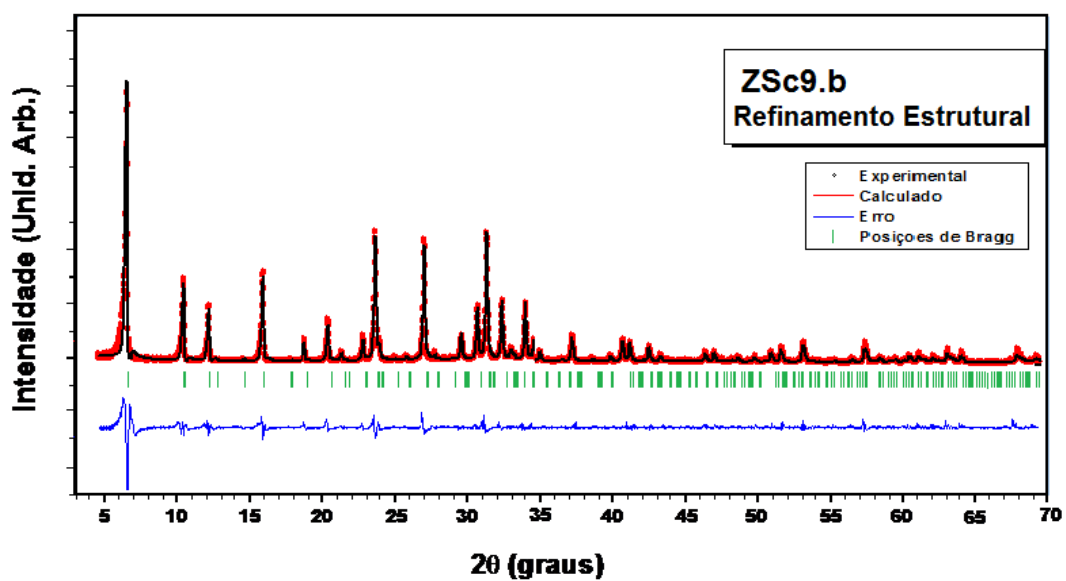
851,82 g ----- x

X=70,91 % de rendimento.

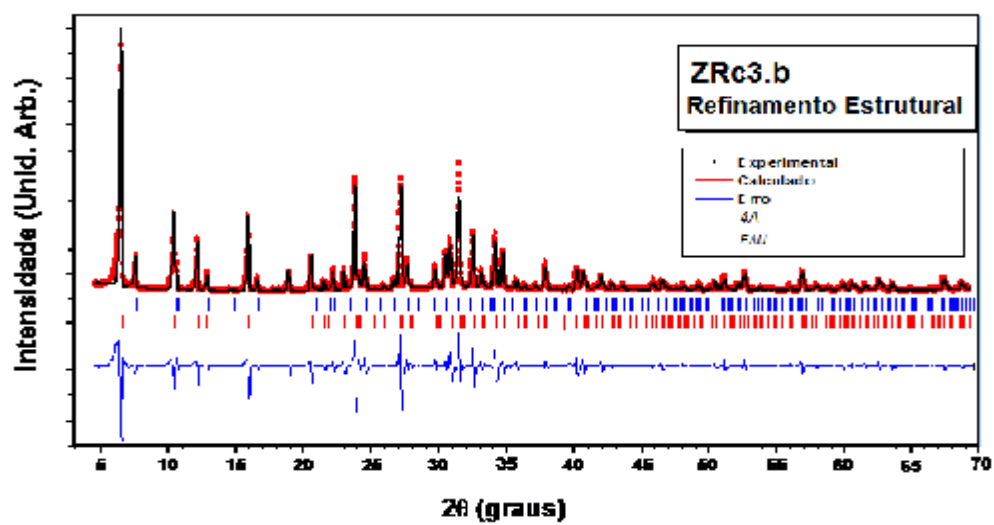
APÊNDICE D



A.1. DRX da zeólita ZSc2.b com indexação dos picos de Bragg e identificação das fases.



A.2.. DRX da zeólita ZSc9.b com indexação dos picos de Bragg e identificação das fases.



A.3. DRX da zeólita ZRc3.b com indexação dos picos de Braag e identificação das fases.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br