

Jonas Valente Matsinhe

**SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA A PARTIR DE
CINZAS PESADAS DE CARVÃO MINERAL E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE TIOFENO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares e Prof. Dr. Marcio Antônio Fiori

Florianópolis - SC
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca
Universitária da UFSC.

Matsinhe, Jonas Valente

Síntese de Zeólita do Tipo Faujasita a Partir de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral e Aplicação na Adsorção de Tiofeno / Jonas Valente Matsinhe, orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientadora, Cintia Soares ; coorientador, Marcio Antônio Fiori. Florianópolis, SC, 2017.

156 p

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Cinzas pesadas. 3. Zeólitas FAU. 4. Adsorção. 5. Tiofeno. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cíntia. III. Fiori, Márcio Antônio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Jonas Valente Matsinhe

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO FAUJASITA A PARTIR DE
CINZAS PESADAS DE CARVÃO MINERAL E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE TIOFENO**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final
pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Local, 29 de Maio de 2017.

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador

Prof^a. Cíntia Soares, Dr^a.
Coorientadora

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.
Coorientador

Prof.^a Cíntia Soares, Dr^a.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof^a. Dr^a. Patrícia Poletto

Prof^a. Dr^a. Luciana Maccarini Schabbach

Prof. Dr. Gilmar Sidnei Erzinger

Prof^a. Dr^a. Cláudia Terezinha Kniess
(videoconferência)

Florianópolis, 29 de maio de 2017.

Este trabalho é dedicado às
minhas famílias Matsinhe e
Parruque.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS pela saúde e vida disponibilizada durante a realização do presente trabalho e, em seguida:

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela confiança, pela tranquilidade transmitida, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Aos professores doutores Cíntia Soares, e Marcio Antônio Fiori pela coorientação, carinho, confiança e imensurável apoio didático.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin pelo conhecimento compartilhado e auxílio na realização das análises de caracterização.

A minha família que está sempre presente, me apoiando em todos os sentidos e me ensinando como ser uma pessoa melhor. Aos meus irmãos e primos Antônio, Daniel (*in memoriam*), Virgílio, Melita, Laura, Horácio, Dionísio Parruque, Francisco Parruque, meus melhores amigos, pelo amor, incentivo, alegria e companheirismo.

Ao meu grande colega e companheiro do curso, Geraldo, pela cordialidade e pelos esclarecimentos e ideias sugeridas na discussão dos resultados.

A equipe LABMAC, Domingos Macuvele, Janaína, Leidiani, Marla, Camila, Jarina, Rozineide pela amizade, espírito de familiaridade e crescimento pessoal.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, em especial, ao funcionário Edevilson Silva pelo seu profissionalismo, positivismo e amizade, que fez este período de trabalho se tornar mais fácil.

Aos amigos Domingos Macuvele, Ezra Nhampoca, Vódice Feisther, Américo Cruz, Manecas Baloi, Liendina Chirindza, Januário Anita, Helder Pires, Marco Diniz, Orbino Guambe pelo companheirismo dispensado na realização deste trabalho.

A comunidade moçambicana em Florianópolis (MozFloripa) e a todos que de alguma maneira fizeram parte da realização deste trabalho, agradeço do fundo do meu coração.

A UFSC, por ser uma instituição renomada, séria, recheada de oportunidades, a qual que abriu as portas para minha evolução no mundo acadêmico.

A CAPES e ao Projeto Pró-Africa pelo apoio financeiro.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui. Nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis. A próxima tentativa pode ser a vitoriosa”

(Albert Einstein: 1955)

RESUMO

O crescimento da população mundial é na maioria dos casos associado ao consumo de recursos minerais, que por sua vez tem trazido uma crescente geração de resíduos, que são potenciais problemas ambientais. As usinas termelétricas são consideradas uma das maiores fontes de poluição no mundo, devido, entre outros fatores, a geração significativa de cinzas (tanto pesadas, assim como volantes). O estudo das características destes materiais, bem como o desenvolvimento de técnicas para sua utilização se tornam imprescindíveis para a preservação do meio ambiente. Neste contexto, este trabalho objetiva implementar o uso de cinzas pesadas de carvão mineral na síntese de zeólitas faujasita (NaY) e comparar a sua performance, desde as características físicas até a capacidade de adsorção de tiofeno, com zeólitas sintetizadas a partir de materiais analíticos. Para a caracterização das cinzas e produtos zeolíticos foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica. O resultado da caracterização mostrou que as cinzas são majoritariamente compostas por óxidos formadores de estrutura zeolítica ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) em composição mássica superior a 70%, quantidades suficientes para aplicação na síntese de zeólitas. Três planejamentos estatísticos foram projetados para investigar as rotas experimentais de síntese que favorecem o aumento da área específica. A caracterização das amostras sintetizadas mostrou que o tempo, temperatura e o pré-tratamento das cinzas são fatores que fortemente influenciam a área específica e cristalinidade. As amostras sintetizadas com materiais analíticos somente favoreceram a formação de zeólitas NaY no tempo de cristalização de 48 h e com uma temperatura de 100 °C. Para o processo de adsorção três amostras de zeólitas foram selecionadas desde sintetizadas com materiais analíticos, cinzas tratadas e não tratadas, ZSA4, ZCP4 e ZCP6 respectivamente. Os dados experimentais da cinética de adsorção foram conduzidos em sistema de batelada e foram adequadamente descritos por modelo pseudo primeira ordem. Para a avaliação do equilíbrio estudou-se os modelos de Langmuir e de Freundlich e os dados se ajustaram ao modelo de Langmuir com $R^2 > 0,80$ para as três amostras selecionadas para o estudo.

Palavras-chave: Cinzas pesadas, Zeólitas faujasitas (NaY), Adsorção.

ABSTRACT

World population growth is in most cases associated with the consumption of mineral resources, which in turn has brought an increasing generation of waste, which are potential environmental problems. Thermoelectric power plants are considered one of the largest sources of pollution in the world, due, among other factors, to the significant generation of ashes (both bottom as well as fly ashes). The characteristic's study of these materials, as well as the technique's developments for their use become essential for the environment preservation. In this context, this work aims to implement the use of bottom coal ash in the faujasite zeolites (NaY) synthesis and compare its performance, from the physical characteristics to the thiophene adsorption capacity, with zeolites synthesized from analytical materials. Chemical, physical and mineralogical methods were used to characterize ashes and zeolitic products. The characterization's results showed that the ashes are composed mainly of zeolite structure forming oxides ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) in a mass composition higher than 70%, sufficient quantities for application in zeolites synthesis. Three statistical projects were designed to investigate the experimental synthesis routes that favor the specific area increase. The characterization of synthesized samples showed that the time, temperature and the pretreatment of the ashes are factors that strongly influence the specific area and crystallinity. Synthesized samples with analytical materials only favored the formation of NaY zeolites at the crystallization time of 48 h. For the adsorption process three zeolite samples were selected from synthesized with analytical materials, treated and untreated ash, ZSA4, ZCP4 and ZCP6, respectively. The adsorption experimental data kinetics were conducted in a batch system and were adequately described by pseudo first order model. The Langmuir and Freundlich models were used to evaluate the balance and the data adjusted to the Langmuir model with $R^2 > 0.80$ for the three samples selected for the study.

Keywords: Bottom Ashes. Faujasite zeolites (NaY). Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de carvão mineral e seus conteúdos energéticos e de umidade.....	34
Figura 2 - Representação esquemática do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.....	35
Figura 3- Composição típica de produtos de combustão de carvão mineral (PCC).....	37
Figura 4 - Diagrama esquemático de geração de resíduos de combustão de carvão mineral.	38
Figura 5 - Comparação entre a produção e utilização de PCC's (cinzas pesadas).....	39
Figura 6 - Morfologia geral das cinzas de carvão mineral.	40
Figura 7 - Possibilidades de aplicações de cinzas pesadas em diversas áreas.	41
Figura 8 - Ilustração de arranjo da cadeia estrutural de zeólitas.	44
Figura 9 - Aspectos estruturais de zeólitas e seus sistemas de porosidade e dimensões.	46
Figura 10 – Representação estrutural da formação da zeólitas FAU: (a) estrutura da fonte de aluminossilicato; (b e c) representação simplificada de um cubo octaedro; (d) representação da zeólita faujasita ou zeólitas Y com as suas cavidades.	47
Figura 11 – Distribuição de sítios Smith I, II e III na estrutura da zeólita Y.	49
Figura 12 – Apresentação esquemática dos perfis de crescimento de cristais, da taxa de nucleação e da concentração de nutrientes na síntese de zeólitas.	55
Figura 13 – Curvas de cristalinidade de zeólitas: (A) FAU, (B) LTA, (C) compósito FAU/LTA;, (D) FAU e compósito FAU/LTA e (E) LTA com compósito FAU/LTA.	56
Figura 14 – Processos de síntese de zeólitas a partir cinzas de carvão mineral.	59
Figura 15 – Diagrama esquemático de formação de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão mineral com variação de concentração de NaOH e tempo de tratamento hidrotérmico.	60
Figura 16 – Representação dos perfis das isotermas de adsorção linear, de Langmuir e de Freundlich.	63
Figura 17 – Comparação do comportamento das zeólitas do tipo NaY e beta na adsorção do benzotiofeno.	65
Figura 18 – Comportamento da zeólita faujasita na adsorção do tiofeno: (a) Espectros FTIR de zeólitas do tipo NaY, AgY e CeY; (b) curvas de dessorção de tiofeno na solução de n-heptano.	66
Figura 19 - Compostos organossulfúricos típicos presentes em combustíveis.....	67

Figura 20 – Fluxograma esquemático de síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral.....	71
Figura 21 – Reator para a síntese hidrotérmica de zeólitas.....	71
Figura 22 – Ilustração das condições dos planejamentos experimentais para a síntese de zeólitas.....	72
Figura 23 – Distribuição do tamanho de partículas de cinzas pesadas.....	81
Figura 24 – Isotermas de adsorção de Nitrogênio (N ₂) das cinzas pesadas de carvão mineral sem pré-tratamento e distribuição do tamanho do poro.....	82
Figura 25 – Isotermas de adsorção de Nitrogênio (N ₂) das cinzas pesadas de carvão mineral pré-tratadas e distribuição do tamanho do poro.....	82
Figura 26 – Micrografias de cinzas pesadas de carvão mineral: CZP - cinzas sem pré-tratamento; CZC - cinzas pré-tratadas.....	83
Figura 27 – Difratoograma de raios x da cinza pesada sem pré-tratamento de carvão mineral com identificação das fases presentes.....	84
Figura 28 – Espectros de FTIR de cinzas pesadas de carvão mineral: CZP - cinza pura e CZC - cinza pré-tratada.....	85
Figura 29 – Área específica das zeólitas sintetizadas com base no planejamento 1. Letras mostram significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey (p < 0,05).....	88
Figura 30 – Diagrama de Pareto com efeitos dos fatores para as zeólitas sintetizadas com base no planejamento 1.....	89
Figura 31 – Superfície de resposta referente ao planejamento 1 para área específica para amostras de zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.....	90
Figura 32 – Curvas de nível para área específica com variação no tempo e na temperatura de cristalização.....	91
Figura 33 – Área específica das zeólitas sintetizadas pelo planejamento 2. As letras mostram a significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey (p<0,05).....	92
Figura 34 - Diagrama de Pareto mostrando o efeito dos fatores na síntese das zeólitas empregando o planejamento 2.....	93
Figura 35 - Superfície de resposta para a área específica variando-se a concentração de NaOH e a temperatura de cristalização.....	95
Figura 36 - Curvas de nível para a área de superfície variando-se a concentração de NaOH e a temperatura de cristalização.....	96
Figura 37 - Área específica das zeólitas sintetizadas com base no planejamento 3. Letras mostram significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey (p<0,05).....	98
Figura 38 - Diagrama de Pareto com efeitos dos fatores para as zeólitas sintetizadas pelo planejamento 3.....	99
Figura 39 - Superfície de resposta de área específica para as zeólitas obtidas a partir de cinzas pré-tratadas e sem pré-tratamento.....	100

Figura 40 - Curvas de nível de área específica para as zeólitas obtidas a partir de cinzas pré-tratadas e sem pré-tratamento com variação na temperatura de cristalização.	101
Figura 41 – Difractogramas das zeólitas obtidas usando fontes sintéticas de aluminossilicatos (■- zeólitas FAU; ■ zeólitas hidrox-sodalita).	103
Figura 42 – Espectros de FTIR das zeólitas do tipo NaY sintetizadas com materiais analíticos puros.	104
Figura 43 – Morfologia estrutural obtida pelo MEV-FEG de zeólitas sintetizadas com materiais analíticos como fonte de silício.	105
Figura 44 – Análise de MEV-EDS das amostras de zeólitas sintetizadas com materiais analíticos como fonte de sílica.	106
Figura 45 – Isotermas de adsorção de N ₂ das zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.	107
Figura 46 – Distribuição do tamanho médio do poro obtidas por análise de B.E.T. das zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.	107
Figura 47 – Termogramas de TG e DTG das zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.	108
Figura 48 – Difractogramas das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas sem pré-tratamento (▲-quartzo; ■ - zeólitas FAU ● – magnetita).	110
Figura 49 – Difractogramas das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pré-tratadas (▲-quartzo; ■ - zeólitas FAU).	110
Figura 50 – Cristalinidades de amostras de zeólitas sintetizadas. Letras mostram significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey (p<0,05).	112
Figura 51 – Espectros de FTIR de zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.	113
Figura 52 – Espectros de FTIR de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.	114
Figura 53 – Morfologia estrutural das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas não tratadas.	116
Figura 54 – Morfologia estrutural obtida das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas pré-tratadas.	117
Figura 55 – Análise de EDS das amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas sem pré-tratamento.	118
Figura 56 – Análise de EDS das amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.	119
Figura 57 – Isotermas de adsorção de N ₂ por análise de BET para as amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.	120
Figura 58 - Distribuição do tamanho médio do poro obtidas por análise de B.E.T. das zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.	120
Figura 59 – Isotermas de adsorção de N ₂ por análise de BET para amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.	121
Figura 60 - Distribuição do tamanho médio do poro obtidas por análise de B.E.T. das zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.	121

Figura 61 – Termogramas de TG e DTG das zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.	123
Figura 62 – Termogramas de TG e DSC das zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.	123
Figura 63 – Calibração de leitura no espectrofotômetro UV-VIS. (A) espectros das soluções obtidas pela diluição seriada de tiofeno PA em ciclohexano; (B) curva de calibração para a leitura de absorbância no comprimento de onda de 230 nm.	126
Figura 64 – Quantidade adsorvida em função do tempo de contato para as três amostras de zeólitas selecionadas.	127
Figura 65 – Quantidade de tiofeno adsorvida por amostra de zeólita ..	128
Figura 66 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para as amostras de zeólitas selecionadas (ZCP4, ZCP6 e ZSA4).	129
Figura 67 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para as amostras de zeólitas escolhidas (ZCP4, ZCP6 e ZSA4).	130
Figura 68 – Isotermas de adsorção de tiofeno em zeólitas sintetizadas pelas cinzas pesadas (ZCP4 e ZCP6) e zeólitas sintetizadas por materiais analíticos (ZSA4).	131
Figura 69 – Linearização da equação de Langmuir para as isotermas de adsorção.	132
Figura 70 – Linearização da equação de Freundlich para as isotermas de adsorção de amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de zeólitas segundo a sua construção da célula unitária.	45
Tabela 2 – Classificação de zeólitas segundo o tamanho dos poros.	50
Tabela 3 – Fórmulas químicas de zeólitas naturais comuns.	52
Tabela 4 – Planejamento para síntese de zeólitas a partir de materiais analíticos puros.	73
Tabela 5 – Planejamento para a síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas considerando a variação da concentração de NaOH.	74
Tabela 6 – Planejamento para a síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas considerando o pré-tratamento.	74
Tabela 7 – Preparo de curva de calibração do tiofeno.	75
Tabela 8 – Condições experimentais para cinética de adsorção.	76
Tabela 9 – Condições experimentais para determinação das isotermas de adsorção.	76
Tabela 10 – Análise química por FRX das cinzas pesadas de carvão mineral antes e após o pré-tratamento.	86
Tabela 11 – ANOVA de tratamentos para área específica do planejamento 3 (SS-soma dos quadrados, df – graus de liberdade, MS – média quadrática).	92
Tabela 12 – Análise de variância dos tratamentos para a área específica do planejamento 1 (SS – soma dos quadrados, df – graus de liberdade e MS – média quadrática).	97
Tabela 13 – ANOVA de tratamentos para área específica do planejamento 2 (SS-soma dos quadrados, df – graus de liberdade, MS – média quadrática).	102
Tabela 14 – Bandas de absorção de FTIR de zeólitas sintetizadas comparadas com as bandas da literatura.	115
Tabela 15 -- Análise química das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas (ZCP4 e ZCP6) e sintetizadas com materiais analíticos (ZSA4).	125
Tabela 16 – Parâmetros de modelos cinéticos para a adsorção de tiofeno em amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas de carvão mineral (ZCP4 e ZCP6) e materiais analíticos (ZSA4).	130
Tabela 17 – Parâmetros da isoterma de Langmuir e desvio quadrático do modelo de Freundlich para adsorção de tiofeno em amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas de carvão mineral (ZCP4 e ZCP6) e com materiais analíticos (ZSA4).	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACAA – Associação americana de cinzas de carvão
AIPO – Zeólita de alumínio fosfatos
ANOVA – Análise de variância
BET – Técnica de caracterização de Brunauer, Emmett e Teller
CZC – Amostra de cinzas com pre-tratamento
CZP – Amostra de cinzas puras
CLF – Câmara de leite fluidizado
DRX – Difração de raios-X
EUA – Estados Unidos de América
FAU – Símbolo da estrutura da zeólita faujasita
FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
FRX – Fluorescência de raios X
FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IZA – Associação internacional de zeólitas
IUPAC – União internacional da química pura e aplicada
JCPDS – Padrão de difração para identificação de materiais por *joint comitee on powder*
LABMAC – Laboratório de Materiais e Corrosão
LTA – Zeólita linde tipo A
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MCM – Zeólita Mobil *composition of matter*
PCC – Produtos de combustão de carvão
SBU – Unidades estruturais de construção secundária
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UV-VIS – Espectroscopia no ultravioleta na região visível
PTFE – Politetrafluoretileno
PBU – Unidades de construção primária
PCC – Produto de combustão de carvão
ZCP – amostra de zeólitas sintetizadas por cinzas pesadas
ZSA – amostras de zeólitas sintetizadas com materiais sintéticos analíticos
ZSM – Zeólita Socany Mobil

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 OBJETIVOS.....	31
1.1.1 Objetivo Geral.....	31
1.1.2 Objetivos Específicos.....	31
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	33
2.1 CARVÃO MINERAL.....	33
2.1.1 Definição.....	33
2.1.2. Produção de energia em termelétricas.....	35
2.1.3 Cinzas de carvão mineral.....	36
2.1.4. Aplicações de cinzas de carvão mineral.....	39
2.2 ZEÓLITAS.....	42
2.2.1 Definição.....	42
2.2.2. Zeólitas faujasitas (X e Y).....	46
2.2.3 Tipos de zeólitas.....	51
2.3. APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS.....	61
2.3.1 Fenômeno de adsorção em zeólitas.....	61
2.3.2. Zeólitas como adsorventes.....	64
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CINZA PESADA E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	69
3.1.1 Preparação de amostra.....	69
3.1.2 Condições experimentais.....	69
3.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	72
3.2.1 Primeiro planejamento.....	72
3.2.2. Segundo planejamento.....	73
3.2.3. Terceiro planejamento.....	74
3.3 UTILIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS NA ADSORÇÃO DE TIOFENO.....	75

3.3.1 Curva de calibração em espectrofotômetro UV-VIS.....	75
3.3.2 Cinética de adsorção.....	75
3.3.3 Isotermas de adsorção.....	76
3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	77
3.4.1 Difração de raios x (DRX).....	77
3.4.2 Florescência de raios x (FRX).....	77
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG).....	78
3.4.4 Sistema de energia dispersiva (MEV - EDS).....	78
3.4.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	78
3.4.6 Análises textural das amostras.....	79
3.4.7 Análises Termogravimétricas.....	79
3.4.8 Espetroscopia por UV-VIS.....	79
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS.....	81
4.1.1 Análise de distribuição do tamanho de partícula de cinzas pesadas.....	81
4.1.2 Área específica da cinza pesada de carvão mineral....	81
4.1.3 Micrografias das cinzas pesadas de carvão mineral....	83
4.1.4 Análise mineralógica da cinza pesada.....	84
4.1.5 Análise de FTIR de cinzas pesadas de carvão mineral.....	85
4.1.6 Análise química das cinzas pesadas de carvão mineral.....	86
4.2 MODELAGEM ESTATÍSTICA DE PROCESSOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	87
4.2.1 Obtenção de zeólitas a partir de materiais analíticos: Planejamento 1.....	87

4.2.2 Obtenção de zeólitas a partir de cinzas pesadas: Planejamento 2.....	92
4.2.3 Obtenção de zeólitas a partir de cinzas pesadas: Planejamento 3.....	97
4.3 CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS.....	102
4.3.1 Zeólitas sintetizadas com base no planejamento 1....	102
4.3.2 Zeólitas sintetizadas pelo planejamento 3.....	109
4.4 APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS NA ADSORÇÃO DE TIOFENO.....	126
4.4.1 Curva de calibração em espectrofotômetro UV-VIS...	126
4.4.2 Cinética de adsorção e determinação do tempo de equilíbrio.....	127
4.4.3 Isotermas de adsorção.....	131
5 CONCLUSÕES.....	135
SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS.....	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139

1. INTRODUÇÃO

A grande quantidade de resíduos gerados no consumo de recursos minerais tem motivado pesquisadores a buscar soluções adequadas com o intuito de atender tanto questões técnicas-econômicas como ambientais. Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica, Aneel (2015), o carvão mineral é um dos recursos que tem gerado, em grande quantidade, resíduos ou subprodutos durante o seu consumo. O carvão mineral é o mais abundante dos combustíveis fósseis, com reservas comprovadas na ordem de 826 milhões de toneladas, ocupando, entre os recursos energéticos não renováveis, a primeira colocação em perspectiva de vida útil para mais duzentos anos, sendo a mais importante reserva energética mundial (BP SRWE, 2016).

Em termos de participação na matriz energética mundial, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2015), o carvão é responsável atualmente por cerca de 8,8% de todo consumo mundial de energia e de 41,5% de toda a energia elétrica gerada. Embora fontes renováveis como biomassa, energia solar e eólica, venham a ocupar maior parcela na matriz energética mundial, o carvão continuará sendo, por muitas décadas, o principal insumo para a geração de energia elétrica, especialmente nos países em desenvolvimento.

A produção de toneladas de cinzas no processo de geração de eletricidade tem sido um dos principais problemas ambientais causados por usinas termelétricas (FUNGARO; SILVA, 2002; QUEROL et al., 2002). A necessidade de retirar a baixo custo as cinzas da usina fez com que se adotassem práticas de disposição em áreas inadequadas e sem as medidas de proteção necessárias. Como técnica de recuperação dessas áreas tem se usado muito a lixiviação que, por sua vez, traz consigo a possibilidade de que elementos menores, como metais pesados e íons sulfato, possam atingir o lençol freático, contaminando fontes de abastecimento atuais e potenciais (FUNGARO; SILVA, 2002; QUEROL et al., 2002).

O esforço de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição de resíduos deve ser dirigido no sentido de analisar suas potencialidades para a utilização em outros processos industriais, uma vez que estas cinzas apresentam características constitucionais que possibilitam o uso em vários

processos de produção, desde o uso no asfalto na engenharia civil, na produção de cerâmicos e geopolímeros, entre outras aplicações.

As cinzas de carvão mineral são compostas majoritariamente de silício (Si) e alumínio (Al) na forma de alumino-silicato (Si-Al), com presença de algumas frações de carbono não queimado. Silício e alumínio atuam como matérias-primas para a síntese de zeólitas, enquanto que o carbono não queimado é uma fonte de carbono ativado (WIDIASTUTI et al., 2014). Excelentes propriedades de zeólitas e de carbono podem ser encontradas em materiais de zeólito-carbono. O material compósito tem uma superfície hidrofílica, com poros em nível molecular e elevada capacidade de troca de cátions a partir das propriedades de zeólitas. Por outro lado, a partir das propriedades de carbono, possuirá uma superfície de carbono hidrofóbica, com poros na gama dos nanômetros e elevada área superficial.

As zeólitas são usadas, principalmente, como adsorventes, tanto para purificação de gases como trocadores iônicos em detergentes, e são também extremamente úteis como catalisadores na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Diferentes tipos de zeólitas podem ser encontrados na natureza. No entanto, mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria vem investindo na síntese de materiais zeolíticos, visto que as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e no mesmo veio não há como se obter zeólitas de mesma composição. Assim, a indústria pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para a obtenção de compósitos que sejam otimizados e específicos aos seus interesses (BRAGA e MORGON, 2007; QUEROL et al., 2002).

O grande desempenho das zeólitas se deve a algumas características, entre elas a área específica e a capacidade de adsorção, além de uma rede complexa de canais que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma, tais como seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Dentre as características importantes das zeólitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e

grande volume de poros, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, que seletivamente podem separar moléculas de acordo com suas formas e tamanhos (MONTE; REZENDE, 2005).

Com base no exposto, o presente trabalho propõe a aplicação de cinzas pesadas, provenientes da queima de carvão mineral nas centrais térmicas, como fontes alternativas de aluminossilicatos na síntese de zeólitas faujasitas e sua aplicação na adsorção de tiofeno.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese da zeólita do tipo faujasita (NaY) a partir de cinzas pesadas resultantes da queima de carvão mineral nas centrais termelétricas através de técnicas hidrotérmicas simples para adsorção de tiofeno.

1.1.2 Objetivos Específicos

A elaboração do presente trabalho baseou-se nos seguintes objetivos específicos:

- classificar, físico-quimicamente, as cinzas pesadas de carvão mineral para uso na síntese de zeólitas;
- avaliar a influência dos parâmetros de síntese de zeólitas do tipo faujasita (FAU) a partir de cinzas pesadas de carvão mineral;
- caracterizar as zeólitas sintetizadas quanto a sua estrutura química, morfológica e textural através de diversas técnicas de análise;
- avaliar o modelo que descreve a cinética de adsorção do tiofeno;
- caracterizar o processo de adsorção e encontrar os parâmetros do modelo que melhor descreve a isoterma de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CARVÃO MINERAL

2.1.1 Definição

Dentre os diversos combustíveis produzidos e conservados na natureza sob a forma fossilizada, o carvão mineral é o mais abundante (BEN, 2015). O carvão mineral, em geral, é um combustível orgânico, não renovável, composto majoritariamente de material carbonoso (STOCH, 2015). É uma rocha sedimentar, complexa, derivada e composta, principalmente, por restos de plantas que se depositaram como uma lama e culminaram numa transformação em carvão por processos físicos e químicos durante milhões de anos (SMOOT, 1993). Esta transformação é causada pelo soterramento gradativo que provoca um aumento de temperatura e de pressão sobre a matéria orgânica, fazendo com que o oxigênio e o hidrogênio sejam liberados (processo de carbonificação), concentrando o carbono, que é a base do combustível fóssil nesse mineral (DE ALMEIDA, 2011) .

As propriedades e a composição do carvão mineral dependerão dos materiais vegetais originais e de suas condições de soterramento. Quanto mais intensa a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido e maior será a qualidade de carvão (BORBA, 2001). Segundo Cora (2006), os diversos estágios de carbonificação, de menor qualidade para a maior, são dados pela seguinte ordem:

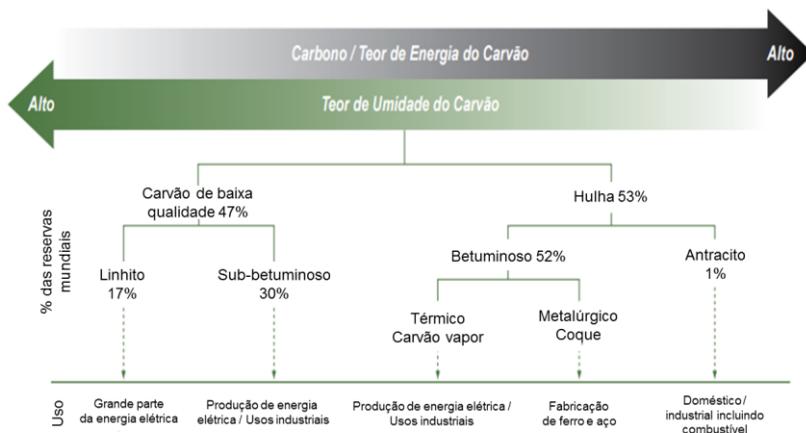
- turfa;
- sapropelito;
- linhito;
- sub-betuminoso;
- betuminoso; e
- antracito.

Para a utilização industrial, o estágio mínimo desejável do carvão é a do linhito. O índice qualitativo do carvão é o *grade* que mede, de forma inversamente proporcional, o percentual em massa de matéria mineral incombustível (cinzas) presente na camada carbonífera (ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2015). Um baixo *grade* significa que o carvão possui um alto

percentual de cinzas misturado à matéria carbonosa, empobrecendo, conseqüentemente, sua qualidade.

O esquema mostrado na Figura 1 apresenta, de forma resumida, os tipos de carvões e os percentuais de reservas mundiais e da qualidade do carvão medida na base de teor de energia de carvão. Com este esquema é possível notar que o carvão com menor teor de cinzas está cada vez mais escasso.

Figura 1 - Tipos de carvão mineral e seus conteúdos energéticos e de umidade



Fonte: adaptado de ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL (2015)

De acordo com o Atlas de Energia Elétrica do Brasil (2015), 53% das reservas mundiais de carvão mineral são compostas por carvão com alto teor de carbono (hulha) e 47% com baixo teor de carbono. A produção e o consumo mundial concentram-se nas categorias intermediárias entre os carvões tipos betuminoso/sub-betuminoso e linhito. O primeiro, de maior valor térmico, é comercializado no mercado internacional e o segundo é utilizado localmente.

O carvão mineral, em qualquer fase, compõe-se de uma parte orgânica, formada por macromoléculas de carbono e hidrogênio e pequenas proporções de oxigênio, enxofre e nitrogênio. A fase mineral contém os silicatos, que constituem as cinzas (SABEDOT et al., 2011). As proporções desses elementos em carvão variam de acordo com o grau de evolução do

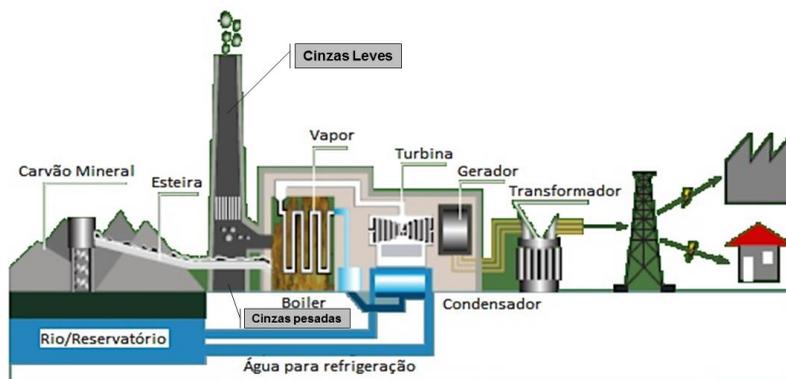
processo de carbonização, isto é, quanto mais avançado, mais alto é o teor de carbono na parte orgânica e menor o teor de oxigênio. Em virtude dessa estrutura complexa e variável, o carvão mineral apresenta diversas classificações.

Este minério natural pode ser empregado para diversos fins industriais, tais como: produção de gás, de vapor ou de coque, que é um carvão amorfo resultante da calcinação do carvão mineral, e de grande aplicação na siderurgia. Para combustão em caldeira, torna-se energético o carvão com pequenos teores de cinza e quantidades moderadas de matéria volátil, condições que proporcionam bom rendimento térmico (ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2015). Portanto, é necessário que apresente também o mínimo de enxofre e poder calorífico elevado.

2.1.2. Produção de energia em termelétricas

Atualmente, a principal aplicação do carvão mineral no mundo é na geração de energia elétrica por meio de usinas termelétricas (FU, 2010), Figura 2. Em segundo lugar vem a aplicação industrial para a geração de calor (energia térmica) necessário aos processos de produção, tais como secagem de produtos, cerâmicas e fabricação de vidros (SMOOT, 1993).

Figura 2 - Representação esquemática do processo de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral.



Fonte: adaptado de ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL (2015)

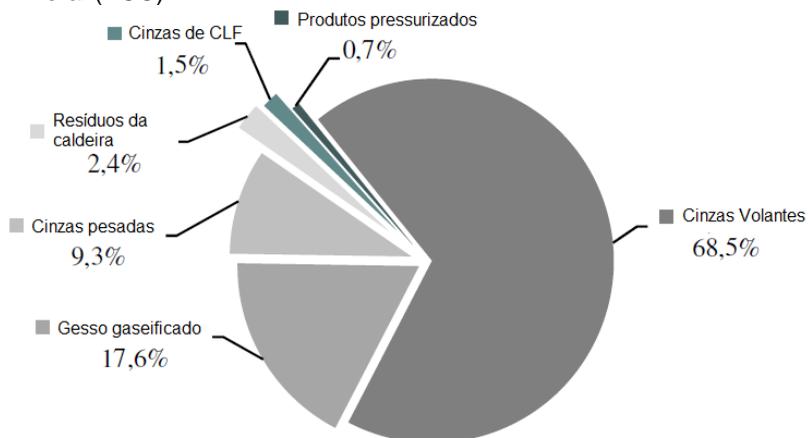
A combustão do carvão se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1300 °C, num ambiente oxidante, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante em média de 2 s, condição suficiente para a fusão total da matéria mineral. Dois tipos de cinzas são formados: cinzas pesadas ou de fundo e cinzas volantes (NARDI, 1998).

2.1.3 Cinzas de carvão mineral

A definição de materiais sólidos gerados a partir de processos de combustão de carvão tem evoluído desde o primeiro termo usado "dos resíduos de combustão de carvão" para "subprodutos da combustão de carvão" e, atualmente, para o termo "produtos de combustão de carvão (PCC)" (KALYONCU, 2001). Desde a transição da definição do termo para PCC, é evidente que os PCC's de usinas de combustão de carvão tem gerado interesse por parte do público em geral e de órgãos ambientais e comerciais (STOCH, 2015). Os PCC's formam-se a partir de substâncias não combustíveis presentes no carvão mineral e, de partículas não queimadas devido à queima incompleta do material pulverizado na câmara de combustão em temperatura variável entre 1200 °C e 1600 °C de acordo com a capacidade da unidade térmica (POZZOBON, 1999). As condições de queima e a qualidade do carvão mineral são determinantes nas propriedades tecnológicas dos diferentes PCC's (YOONA e YUNB, 2005; BLISSETT e ROWSON, 2010). Geralmente, o carvão utilizado encontra-se na forma de pó muito fino (0,15 mm de tamanho de partícula) obtido a partir de moagem de carvão britado, em moinhos instalados na própria unidade de queima (YOONA e YUNB, 2005).

A composição dos PCC's varia muito com o tipo de carvão usado e geralmente segue a seguinte descrição: as cinzas volantes são as mais abundantes, variando de 50 a 70%, e as cinzas pesadas possuem composição que pode variar de 10 a 20% da mistura total dos PCC's. Outros subprodutos de combustão incluem escória de caldeira, a dessulfuração dos gases de combustão, gesso, cenosferas e resíduos de depuração, em pequenas porções (STOCH, 2015), como mostra a Figura 3.

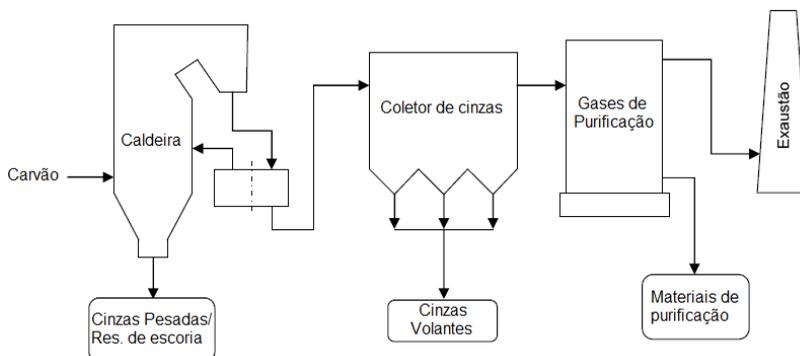
Figura 3- Composição típica de produtos de combustão de carvão mineral (PCC).



Fonte: adaptada de Fu (2010).

A recolha de PCC é feita em vários setores da unidade da termelétrica. As cinzas volantes ou leves são coletadas por precipitadores eletrostáticos e transportadas pneumaticamente até os silos de armazenagem para posterior transporte aos consumidores finais. As cinzas pesadas são retiradas da caldeira pela sua base, caindo dentro de tanques com água de resfriamento. As outras cinzas com altas volatilidades são recolhidas junto com os resíduos provenientes de gases de purificação, como mostrado na Figura 4 (FU, 2010).

Figura 4 - Diagrama esquemático de geração de resíduos de combustão de carvão mineral.

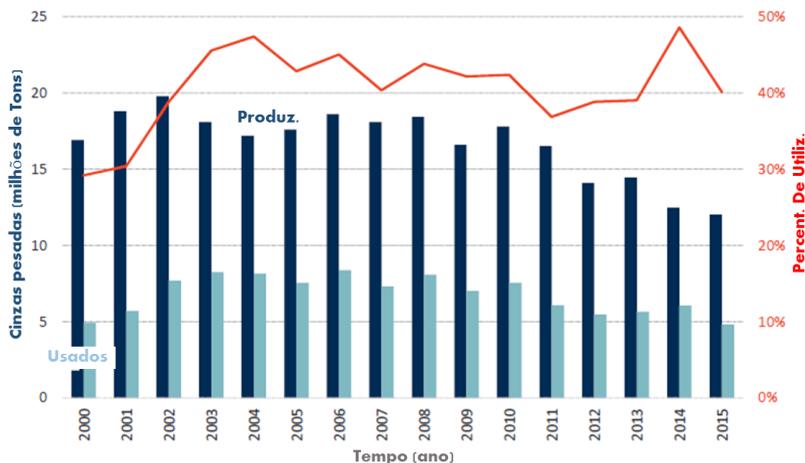


Fonte: adaptado de Stoch (2015).

Segundo a *American Coal Ash Association* (ACAA, 2013), a utilização dos PCC's recebeu uma grande atenção ao longo das últimas duas décadas como solução sustentável para problemas ambientais causados por usinas térmicas.

Atualmente, a tendência geral mostra que a utilização de PCC's está crescendo em muitos países, mas ainda existem diferenças significativas entre a quantidade de PCC's gerada e utilizada em países desenvolvidos. Para ilustrar a situação mundial, é possível usar alguns números: por exemplo, a taxa de utilização de cinzas volantes nos EUA aumentou de 15% em 2000, para 40% em 2015, como se pode observar a Figura 5.

Figura 5 - Comparação entre a produção e utilização de PCC's (cinzas pesadas).



Fonte: adaptada de ACAA (2015).

A demanda de cinzas continua sendo maior que a quantidade utilizada, sendo que alguns países em desenvolvimento acabam adotando aterros industriais como depósitos. Este método de eliminação de cinzas de carvão representa risco ao meio ambiente e, conseqüentemente, à saúde humana, pois os íons de metais pesados presentes em cinzas podem, por meio de difusão laminar, contaminar a água subterrânea ou água superficial e, portanto, afetar organismos vivos e até mesmo comprometer as fontes de abastecimento de água da região (SINGH e SIDDIQUE, 2015; RAMME e THARANIYIL, 2013).

2.1.4. Aplicações de cinzas de carvão mineral

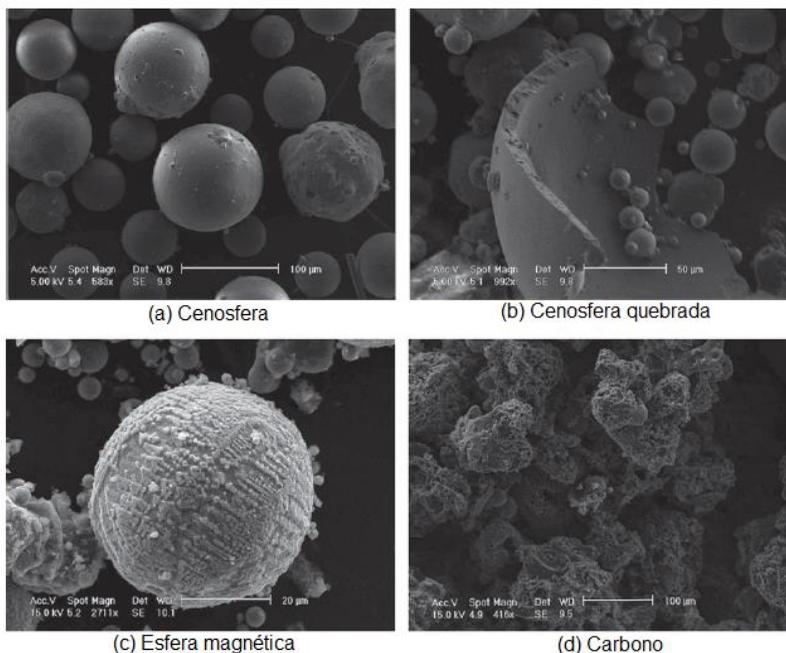
A aplicação de cinzas de carvão mineral depende muito da sua composição química, física e forma morfológica. Geralmente as cinzas volantes possuem vantagens quando comparadas com as cinzas pesadas, pois fisicamente são mais finas, morfológicamente são constituídas, na maioria, por cenosfera e em sua composição química apresentam quantidade reduzida de ferro e de outros metais pesados (SINGH e SIDDIQUE, 2015).

Dentre as várias aplicações, as cinzas volantes são amplamente usadas como materiais complementares na construção civil.

O trabalho de Blissett e Rowson (2010) revela, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que as amostras de cinzas volantes consistem em cenosferas e de carbono não queimado de tamanho irregular (

Figura 6), contendo quartzo, mulita e partículas de magnetita que são constituintes para diversas aplicações na engenharia.

Figura 6 - Morfologia geral das cinzas de carvão mineral.



Fonte: Blissett e Rowson (2012).

A cenosfera é uma esfera leve e oca composta basicamente de sílica e alumina, com uma densidade de 0,4 - 0,8 g/cm³, produzida como um subproduto da combustão de carvão em centrais térmicas. As cenosferas possuem uma série de aplicações em diversas indústrias devido às suas propriedades, tais como: a forma esférica oca, a vasta gama de tamanho de partícula, variando de nanométrico a milímetro, a baixa

densidade, a baixa condutividade térmica, a resistência química e a baixa absorção de água (ACAR e ATALAY, 2016).

Existem várias aplicações de cinzas pesadas, como mostra o esquema da Figura 7. Em primeiro lugar, as cinzas pesadas podem ser usadas em aplicações diretas sem qualquer pré-tratamento. Em segundo lugar, alguns componentes podem ser extraídos e combinados com outros produtos químicos, métodos mecânicos, térmicos e aplicados, o que representam as aplicações indiretas. E em terceiro lugar, as cinzas pesadas podem ser divididas em certas frações e algumas delas podem ser utilizadas para fins específicos.

Figura 7 - Possibilidades de aplicações de cinzas pesadas em diversas áreas.



Fonte: adaptada de Fu (2010).

Na engenharia química, o uso de cinzas volantes tem sido frequente pelas suas inúmeras vantagens já antes descritas. Devido a mesma composição química, as cinzas pesadas apresentam características similares às das cinzas volantes e carecem de aplicações de maior valor comercial. Uma das aplicações é o uso de cinzas pesadas como fonte alternativa de

aluminossilicatos para a síntese de vidros, materiais vitro-cerâmicos, geopolímeros e zeólitas.

Vários trabalhos relatam que a síntese de zeólitas a partir de cinzas (volantes) de carvão mineral iniciou em 1985 onde, pela sua complexidade, diferentes tipos de zeólitas foram formados (SHIH e CHANG, 1996; QUEROL et al., 1997; SCOTT et al., 2001). Esses estudos concluem em geral que, durante a combustão do carvão, os minerais presentes se fundem parcialmente para formar partículas de cinzas, onde as fases cristalinas, tais como a mulita e o quartzo permanecem no núcleo, enquanto que uma fase de vidro de aluminossilicato cobre a superfície. A fase de vidro desempenha um papel importante na formação de zeólitas devido à elevada solubilidade em solução alcalina. Sabe-se que as cinzas contêm, na sua composição química, uma pequena quantidade de elementos nocivos, tais como o arsênio, o manganês, o vanádio, o chumbo, etc. Estes, por sua vez, são separados durante o processo de cristalização de zeólitas e, efetivamente, incorporados na estrutura das mesmas (INADA et al., 2005). No entanto, a síntese de zeólitas a partir PCC's, além de dar origem a produtos de maior valor agregado, pode ser uma esperança de encontrar um meio de imobilização de metais pesados.

2. 2 ZEÓLITAS

2.2.1 Definição

Segundo a definição clássica, a palavra zeólita é um termo de origem grega (*zein* – ferver e *lithos* – pedra) introduzido em 1956 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidos (MUMPTON, 1981; GOTTARDI e GALLI, 1989; GRECCO et al., 2013).

As zeólitas foram primeiramente consideradas tectossilicatos, apresentando uma estrutura tridimensional, e que os arranjos dos tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ e $(AlO_4)^{4-}$ e delimitavam um arcabouço diversificado, com cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e ou alcalinos terrosos trocáveis (MONTE e RESENDE, 2005; FLANIGEN, 1981 apud QUEROL et al., 2002). Essa interpretação implicava na fórmula estrutural para que

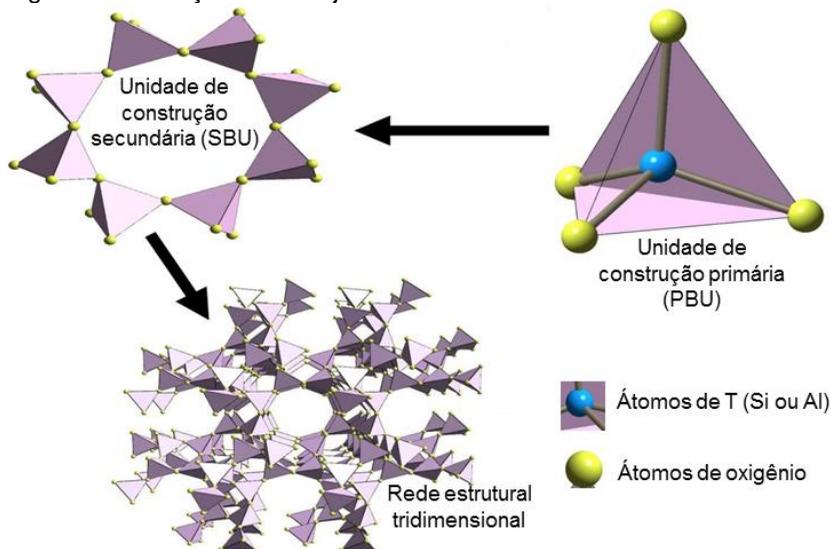
obedecesse a razão molar Al_2O_3 : (Ca, Sr, Ba, K) = 1 e O: (Si +Al) = 2. Posteriormente, constatou-se que existem minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeólitas, exceto P, Be ou outros elementos que não continham Si e Al, ocupando posições tetraédricas (MONTE e RESENDE, 2005; ROCHA JUNIOR, 2011).

Atualmente, zeólitas são consideradas aluminossilicatos cristalinos hidratados de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos (GARCIA et al., 2016). Estruturalmente, são constituídos por uma rede tridimensional de aluminossilicatos, que está baseado em uma extensão infinita de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (TO_4) ligados uns aos outros, compartilhando todos os átomos de oxigênio (BRECK, 1974; GARCIA et al., 2016).

Em geral, a estrutura das zeólitas contém dois tipos de unidades de construção denominadas de unidade primária (PBU) e de unidade secundária (SBU). Uma unidade de construção primária (PBU) é constituída por unidades de SiO_4 e AlO_4 , as quais estão dispostas de tal modo que os quatro cantos do tetraedro estão ocupados por átomos de oxigênio em torno de um íon central, quer de silício, Si^{4+} , ou alumínio, Al^{3+} (MARUI et al., 2002). Estas PBU's estão ligadas entre si para formar unidades secundárias (SBU's) mais complicadas. Diferentes combinações de SBU podem formar numerosos poliedros estruturais com canais e cavidades formadas a partir de anéis de menores unidades (MAINGANYE, OJUMO e PETRIK, 2013).

Segundo Luz (1995), os canais e as cavidades apresentadas nas estruturas das zeólitas possuem dimensões moleculares nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. A estrutura porosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólitas permite, também, a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Ilustração de arranjo da cadeia estrutural de zeólitas.



Fonte: adaptada de Mainganye (2012).

As zeólitas comuns são representadas pela fórmula TO_4 , onde T pode representar simultaneamente átomos de Si e de Al, e a sua fórmula química por célula unitária cristalográfica é mostrada na Equação (1) (BRAGA e MORGON, 2007):

$$Me_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (1)$$

onde n representa a carga do cátion possível de troca, Me^{n+} o cátion metálico (geralmente um metal alcalino ou metal alcalino terroso), w o número de moléculas de água e x e y representam tetraedros por célula unitária.

As unidades de construção secundárias contêm até 16 T's átomos, com formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (SAR, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) de acordo com a Tabela 1.

Baseado na topologia da estrutura, Breck (1974) classificou as zeólitas em 7 grupos, segundo a sua construção da célula unitária (Tabela 1).

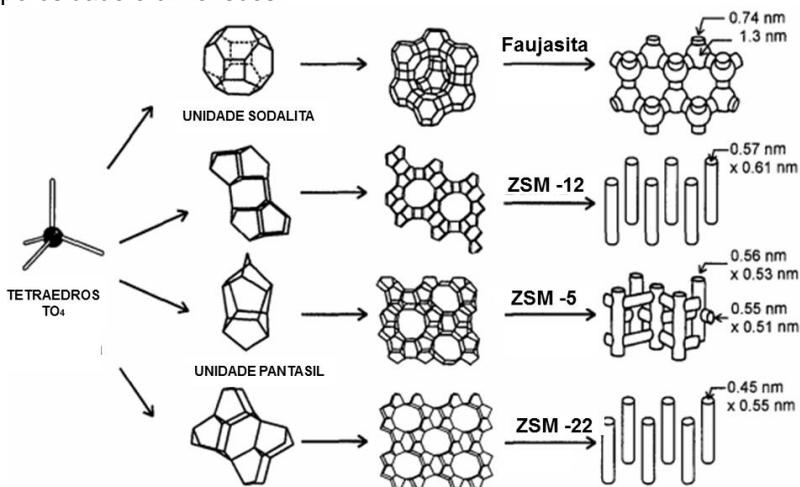
Tabela 1 – Classificação de zeólitas segundo a sua construção da célula unitária.

Grupo	Unidade de Construção secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	analcina, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	erionita, offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	Complexa 4 - 1T5O10	natrolita, thomsonita
6	Complexa 5 – 1T8O16	mordenita, epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 T10O20	heulandita, stilbita

Fonte: adaptado de Luz (1995).

A estrutura das zeólitas, além de se basear nas unidades de tetraedros (TO_4), também se baseia no sistema de poros ou cavidades. Neste sistema, os átomos T estão localizados nos vértices e as linhas que conectam representam ligações T – O – T (VIERA, RODRIGUES e MARTINS, 2014). O tamanho dos cristais zeolíticos encontra-se, geralmente, na ordem de micrômetros. Algumas zeólitas, relevantes em catálise, podem, entretanto, ser sintetizadas como cristais muito pequenos com tamanho inferior a 5 nm ou cristais muito grandes, maiores que 100 nm. A Figura 9, mostra o tamanho de poros de diferentes zeólitas.

Figura 9 - Aspectos estruturais de zeólitas e seus sistemas de porosidade e dimensões.



Fonte: adaptada de Weitkamp (2000).

2.2.2. Zeólitas faujasitas (X e Y)

Geralmente as zeólitas X e Y são conhecidas como zeólitas da família faujasita (FAU), com uma geometria de canais tridimensionalmente estruturados (HILDEBRANDO et al., 2012). Apresentam um parâmetro de célula unitária que pode variar de 2,4 a 2,5 nm quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al (BRECK, 1974; CHAVES, 2010). A célula unitária apresenta 192 tetraedros TO_4 e o número de átomos de alumínio (N_{Al}) por célula unitária está relacionado com a razão (R), Si/Al, através da Equação (2) (CHAVES, 2010; GARCIA et al., 2016):

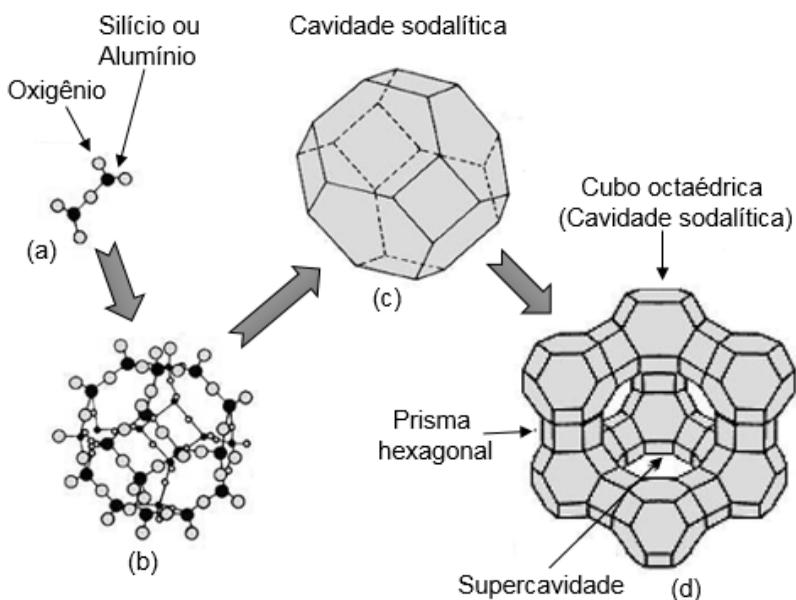
$$N_{Al} = 192/(1 + R) \quad (2)$$

Apesar de possuírem nomes distintos, as zeólitas X e Y apresentam a mesma estrutura cristalina. Sua diferença reside na relação Si/Al intrareticular. Quando a relação se encontra na faixa de 1,0 a 1,5 esta é designada zeólita X. Para valores mais altos é denominada de zeólita Y (HILDEBRANDO et al., 2012; GARCIA et al., 2016).

A porosidade é a principal característica da zeólita do tipo FAU e são extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de compostos. Além disto, possuem propriedades que lhes conferem estabilidade térmica e a possibilidade de regeneração (CHAVES, 2010; OLIVEIRA et al., 2014; GARCIA et al., 2016).

A estrutura das zeólitas Y pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados (Figura 10) dispostos de forma tetraédrica (IZA, 2015; CHAVES, 2010). A estrutura tridimensional das zeólitas FAU é gerada por conexões de cavidades sodalíticas com prismas hexagonais para conferir uma formação caracterizada por grandes cavidades uniformes, conforme mostrado na Figura 10(d).

Figura 10 – Representação estrutural da formação da zeólitas FAU: (a) estrutura da fonte de aluminossilicato; (b e c) representação simplificada de um cubo octaedro; (d) representação da zeólita faujasita ou zeólitas Y com as suas cavidades.

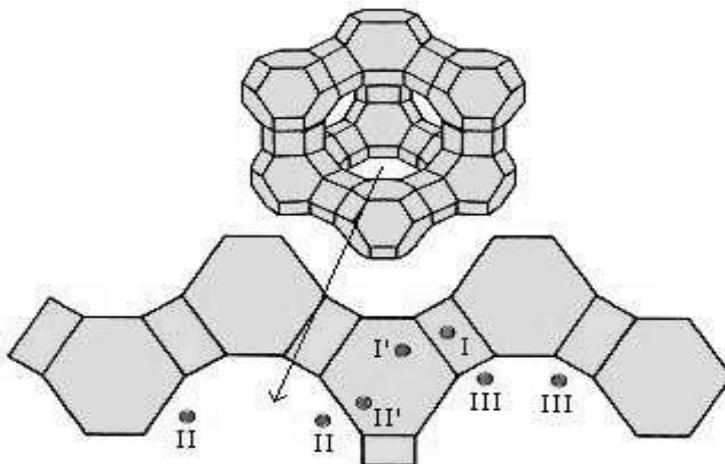


Fonte: adaptada de Cerutti (2007).

A representação esquemática da Figura 10 (c) mostra uma estrutura da cavidade sodalita que é um cubo-octaédrico, constituído por 24 tetraedros ocupando os vértices e unidos por átomos de oxigênio. A supercavidade (Figura 10(d)) tem um diâmetro de 12,5 Å e o acesso à cavidade sodalita de 6,6 Å de diâmetro dá-se pelas faces hexagonais através de aberturas de 2,2 Å (CERUTTI, 2007; GARCIA et al., 2016).

Os cátions estão localizados, principalmente, em sítios bem definidos, denominados pela seguinte nomenclatura: Smith I, I', II, II' e III. Como pode-se observar na Figura 11, o sítio I está localizado no centro do prisma hexagonal. Cátions localizados neste sítio têm coordenação octaédrica e estão quase completamente inacessíveis às moléculas hóspedes (CERUTTI, 2007). Pela sua alta coordenação (6 oxigênios ligados), estes sítios são normalmente altamente povoados. O sítio I' encontra-se sobre a base do prisma dentro da cavidade sodalita. Os sítios são tri-coordenados e são acessíveis unicamente a moléculas capazes de penetrar através de um anel de 6 membros da supercavidade dentro da cavidade sodalita. Os sítios II e II' encontram-se no centro de anéis de 6 membros que conectam a cavidade sodalita e a supercavidade, respectivamente. Cátions localizados nestes sítios são também coordenados a três oxigênios do anel (CERUTTI, 2007). Por fim, o sítio III está localizado na supercavidade próximo a anéis de 4 membros. O sítio III será ocupado somente a baixas relações de Si/Al (zeólita X). Segundo Takahashi et al. (2002) apud em Cerutti (2007) pelo fato da zeólita Y (Si/Al = 2,43) não possuir cátions no sítio III, os cátions presentes no sítio II são responsáveis pela adsorção.

Figura 11 – Distribuição de sítios Smith I, II e III na estrutura da zeólita Y.



Fonte: Cerutti (2007).

Segundo Reyes e Fiallo (2011), o processo de formação de zeólitas do tipo faujasita ocorre através da polimerização dos precursores. Estes possuem, em suas constituições, tetraedros de Si e Al distribuídos aleatoriamente ao longo das cadeias poliméricas. Estas cadeias são então reticuladas de modo a proporcionar cavidades suficientemente grandes para acomodar a carga de equilíbrio de íons alcalinos (OLIVEIRA et al., 2014).

A outra classificação das zeólitas é dada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), que utiliza um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 2. As zeólitas possuem uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas de seus poros variáveis de 3 a 10 Å (BRECK 1974).

Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å) ou supergrandes (> 8 Å). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (Tabela 2).

Tabela 2 – Classificação de zeólitas segundo o tamanho dos poros.

Tamanho do Microporo	Diâmetro do Poro (Å)	Tipo de Zeólita	Dimensões de Canais	Maior Molécula Adsorvível
Pequeno	4,1	LTA	três direções	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	três direções	cicloexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	unidirecionais	cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	unidirecionais	-
Grande	7,3	AIPO-5	unidirecionais	neopentano
	7,4	FAU	três direções	tributilamina
	~6 x ~7	Zeólita β	três direções	-
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	unidirecionais	-
	12,1	VPI-5	unidirecionais	triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	três direções	-
Mesoporoso	15 – 100	MCM-41	unidirecionais	-

Fonte: adaptada de Luna e Schuchardt (2001).

A uniformidade apresentada pelas zeólitas na abertura de seus poros, quando comparadas com outros adsorventes, levou o cientista J. W. McBain (1932) a usar o termo “peneiras moleculares” para as caracterizar (BRAGA e MORGON, 2007).

As zeólitas também podem ser categorizadas em dois grupos principais com base na razão Si/Al. Estes grupos incluem: zeólitas com elevada razão Si/Al ($> 3,5$) e que possuem uma grande estrutura e podem ser utilizadas, principalmente, como catalisadores, a exemplo da zeólita ZSM-5; zeólitas com média a baixa razão Si/Al ($< 3,5$) e que possuem forma de pequenas estruturas. Estas zeólitas são usadas, principalmente, como adsorventes e permutadores de cátions, a exemplo da zeólita faujasita e da zeólita tipo A (SALLAM, 2006).

2.2.3 Tipos de zeólitas

As zeólitas podem ser encontradas na natureza ou podem ser sintetizadas. Nesta direção, existem dois tipos de zeólitas: naturais e sintéticas. As zeólitas naturais possuem impurezas e limitam o seu uso em processos industriais, deixando, assim, o campo de desenvolvimento e aplicação para as zeólitas sintéticas (MONTE e RESENDE, 2005; WANG e PENG, 2010).

2.2.3.1 Zeólitas naturais

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos subsolos porosos, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos (ENGLERT e RUBIO, 2005; WANG e PENG, 2010). As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (LUZ, 1995). As zeólitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos (WANG e ZHU, 2006). Segundo Jienxiang (1993), são conhecidas cerca de 40 espécies de zeólitas naturais. Destas, apenas algumas são amplamente utilizadas, a citar: a mordenita, a clinoptilolita, a heulandita, a phillipsita, a erionita e a chabazita.

A maioria das zeólitas pode ser encontrada nos seguintes ambientes geológicos: ambientes salinos, lagos e solos alcalinos, em sistema aberto, hidrotermal e em sedimentos marinhos (CLIFTON apud LUZ, 1995).

As zeólitas mais comuns desses tipos de ambientes são a phillipsita, a clinoptilolita e a eronita. Na Tabela 3 estão apresentadas as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns.

Tabela 3 – Fórmulas químicas de zeólitas naturais comuns.

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
stilbita	$\text{Na}\cdot\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
eronita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
faujasita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
analcima	$\text{Na}_4\text{AlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$
heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fonte: adaptada de Luz (1995).

Dentro deste grupo, a heulandita (clinoptilolita) e a mordenita são ricas em sílica e são as mais importantes zeólitas naturais que desempenham um papel significativo na indústria (ENGLERT e RUBIO, 2005; MONDALE et al., 1995). As aplicações desses minerais incluem tratamento de água, gás e processamento de petróleo, mineração, tratamento de esgoto, produtos de papel, entre outros (CINCOTTI et al., 2001; ENGLERT e RUBIO, 2005; WANG e ZHU, 2006).

Apesar de não existirem muitas pesquisas sobre a aplicação de zeólitas naturais na indústria, Cincotti et al. (2001) investigaram a aplicação de clinoptilolita na remoção de metais pesados e amônia de soluções aquosas. Demir, Gunay e Debik (2002), Jorgensen e Weatherley (2003) e Inglezakis et al. (2001), também empregando a zeólita clinoptilolita, conseguiram, em trabalhos separados, remover amônia presente em soluções

residuais usando técnicas diferentes. Outros trabalhos mostram a aplicação de zeólitas naturais na remoção de metais pesados, como caso de pesquisas de Bosso e Enzweiler (2002) que, a partir da zeólita escolecita, conseguiram remover metais pesados presentes em soluções aquosas. Dyer e Zubair (1998) e Abusafa e Yucel (2002) mostraram uma das aplicações nobres de zeólitas naturais ao conseguirem adsorver elementos radioativos (^{137}Cs) presentes em soluções aquosas.

2.2.3.2 Zeólitas sintéticas

As zeólitas podem ser sintetizadas por qualquer fonte que proporcione, de forma reativa, sílica e alumina. Na indústria, as zeólitas são sintetizadas por compostos analíticos puros de sílica e alumina, alguns sob forma de silicatos e aluminatos sódicos (MONTE e RESENDE, 2005). Várias pesquisas (MARUI et al., 2002; WANG et al., 2008; MELO e RIELLA, 2010; BLISSETT e ROWSON, 2012; MAINGANYE, OJUMU e PETRIK, 2013; BUHL, 2016) têm utilizado fontes alternativas, tais como argilas, resíduos de caulins, cinzas de resíduos municipais, cinzas volantes de carvão mineral, entre outros materiais que na sua composição apresentam aluminossilicatos reativos.

Devido à importância industrial deste mineral, muitos trabalhos têm focado no estudo de mecanismos responsáveis pela sua formação a partir dos seus precursores. A síntese de zeólitas a partir de aluminossilicatos envolve uma mistura conjunta de espécies de Si e Al, metais e cátions de água que são tratados termicamente até a conversão em aluminossilicatos cristalinos e porosos. Este processo é denominado de síntese hidrotérmica (WILSON et al., 1982).

Segundo Marui et al. (2002), existem duas teorias que descrevem o processo de formação de zeólitas a partir de compostos analíticos puros.

A primeira afirma que é possível a cristalização, a partir do licor mãe, de espécies dissolvidas, desde que incluam $\text{Si}(\text{OH})_4$ e $\text{Al}(\text{OH})_4$ na sua composição. Essa teoria pode ser utilizada para explicar a formação de zeólitas usando compostos químicos puros, mas não é adequada para explicar a formação de zeólitas partindo de outras fontes de aluminossilicatos, como é o caso de cinzas de carvão, de resíduos de caulim, entre outras fontes

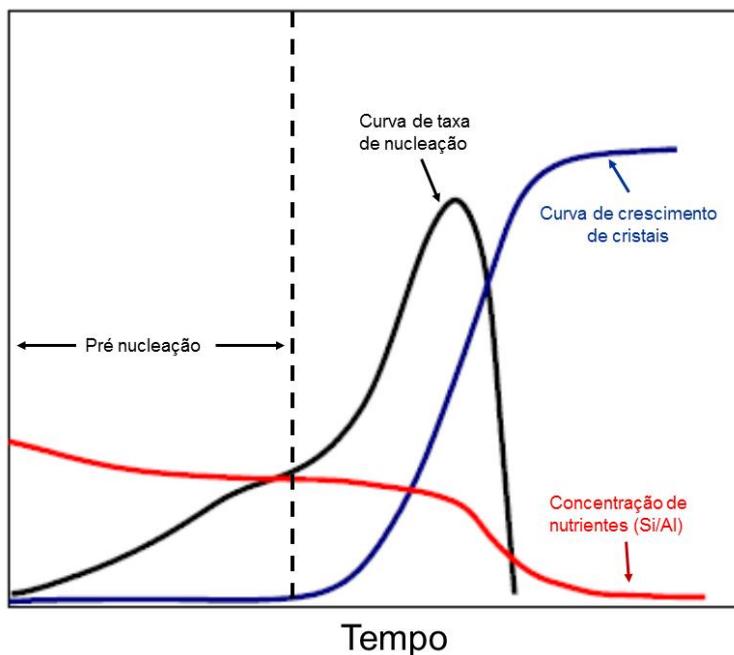
alternativas, uma vez que estes sistemas podem ter fases sólidas complexas.

A segunda teoria afirma que a formação do gel de aluminossilicato amorfo é a força motriz, a etapa necessária e suficiente para a formação e crescimento de núcleos zeolíticos. Nesta teoria, acredita-se que os núcleos são formados na interface gel e solução e o crescimento tem lugar no interior da solução à medida que os núcleos migram para o interior da solução.

O processo de cristalização é fortemente influenciado pelas condições de temperatura, pressão e o período em que a solução e o gel estão submetidos (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001). Karami e Rohani (2009) investigaram a influência de vários fatores na síntese de zeólitas Y partindo de materiais analíticos puros e concluíram que entres as variáveis de estudo, o tempo de envelhecimento, o tempo de síntese, a alcalinidade e a velocidade da mistura influenciam significativamente no processo de cristalização.

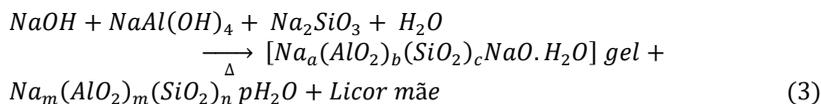
Trabalhos de Budd, Myatt e Price (1994) e de Nikolakis, Vlacho e Tsapatsis (1998) investigaram e compararam o comportamento de velocidades de cristalização e de nucleação na síntese de zeólitas e concluíram que existem três fases de cristalização: indução, nucleação e a própria cristalização. A indução compreende o momento em que ocorre a formação do gel. A nucleação é caracterizada por ser a etapa necessária e suficiente para a formação de zeólitas, no qual, dependendo da razão Si/Al solubilizada, várias zeólitas podem dar o início ao surgimento de cristais. Na etapa de cristalização, ou período de crescimento, a curva de crescimento continuará com comportamento linear até que a concentração de sílica ou de alumina seja estequiometricamente insuficiente, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Apresentação esquemática dos perfis de crescimento de cristais, da taxa de nucleação e da concentração de nutrientes na síntese de zeólitas.



Fonte: adaptada de Nikolakis, Vlachos, e Tsapatsis (1998).

Em zeólitas sintéticas, a alcalinidade da mistura reacional é um fator condicionante na cinética das reações gel-zeólitas, uma vez que a presença de íons hidroxila determina as concentrações de aluminossilicatos reativos (SALLAM, 2006), como mostra a equação (3):

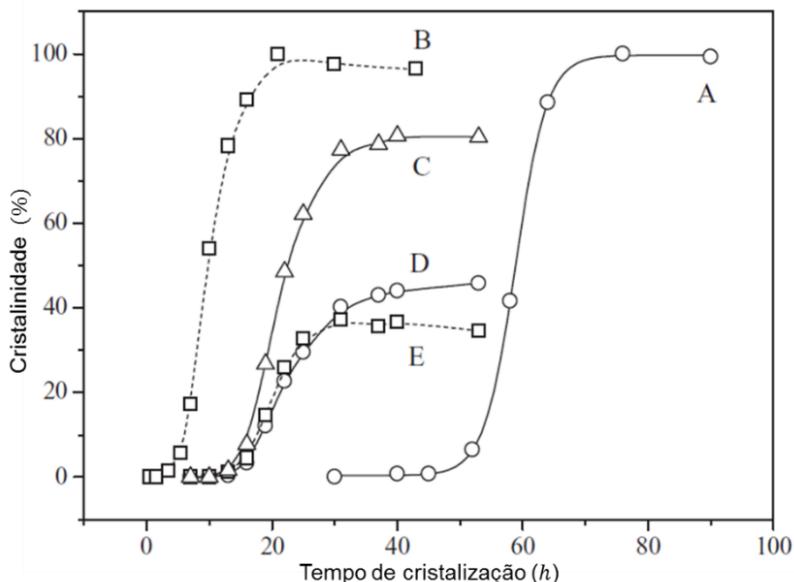


A equação (3) mostra a reação de formação do hidrogel amorfo ou gel de síntese a partir da reação de aluminato de sódio com silicato de sódio e as zeólitas são formadas pela cristalização sob condições específicas do gel formado (IZIDORO, 2013). Esta equação é o resumo das etapas de

síntese de zeólitas partindo de compostos analíticos puros, ou seja, na ausência de elementos que podem influenciar negativamente a formação do gel. Os coeficientes da reação variam de acordo com as condições e o tipo de zeólita pretendida.

Hu et al. (2009) investigaram a formação de fase cristalina na síntese de compósitos zeolíticos FAU/LTA controlando os íons de sódio e concluíram que a concentração de íons de sódio é um fator crucial na formação de fases. Para pequenas concentrações há a tendência de produção de zeólita sodalítica. Por outro lado, concentrações elevadas proporcionam a formação de zeólita tipo FAU. Além da concentração, o tempo de reação também é um fator determinante do grau de cristalinidade, sendo que quanto maior, maior será a sua cristalinidade em sistema com componentes puros, como mostra a Figura 13.

Figura 13 – Curvas de cristalinidade de zeólitas: (A) FAU, (B) LTA, (C) compósito FAU/LTA; (D) FAU e compósito FAU/LTA e (E) LTA com compósito FAU/LTA.



Fonte: adaptada de Hu et al. (2009).

Na literatura existem vários trabalhos que avaliam a síntese de zeólitas usando fontes alternativas de aluminossilicatos (MARUI et al., 2002; TONG et al., 2014; VIEIRA et al., 2014; ALMEIDA, MARTINS e CARDOSO, 2010; MAINGANYE, OJUMU e PETRIK, 2013; CHAREONPANICH, JULLAPHAN e TANG, 2011; WDWIN et al., 2014), sendo que as cinzas volantes são as mais utilizadas em comparação com as cinzas pesadas.

Existem vários métodos de síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão mineral, sendo que alguns destes já se encontram patenteados. Algumas técnicas importantes são: a fusão ou calcinação seguida de processo hidrotérmico (SHIGEMOTO et al., 1993), o método de fundição (GRUTZECK e SIEMER, 1997) e o método de sal fundido (PARK et al. 2000a e b). O método de fusão é considerado o mais eficiente para a síntese de zeólitas faujasitas (X e Y) e zeólitas do tipo A partindo de uma larga variação de composição de cinzas volantes.

O processo de fusão modificado para a síntese de zeólitas do tipo A e X a partir de cinzas volantes foi estudado por Chang e Shih (2000). Neste trabalho demonstraram que a adição de hidróxido de alumínio nas cinzas fundidas, seguida do tratamento térmico a 60 °C, produz uma fase zeolítica A e X, dependendo das características das cinzas volantes. Este resultado confirmou que a quantidade de alumínio dissolvido é um fator determinante para a formação de diferentes tipos de zeólitas.

Sutarno et al. (2007) sintetizaram zeólitas faujasitas a partir de cinzas volantes de carvão mineral para aplicações catalíticas na área petroquímica. No entanto, o processo de síntese foi ligeiramente diferente quando comparado com outros, visto que o processo hidrotérmico foi aplicado para uma reação entre as cinzas volantes e uma solução alcalina de NaOH através de uma combinação do tratamento de cinzas com HCl e posterior fusão com NaOH. De forma semelhante, Ohja et al. (2002) sintetizaram a zeólita tipo X por fusão alcalina seguida por tratamento hidrotérmico. Por outro lado, Querol et al. (2002) sintetizaram materiais zeolíticos usando duas metodologias diferentes: (a) por conversão direta de cinzas volantes e (b) por síntese de zeólitas a partir de sílica extraída de cinzas volantes.

Em outro estudo, Rungsuk et al. (2006) sintetizaram zeólitas pelo método de fusão. As condições de síntese foram otimizadas para obtenção de um produto com alta capacidade de

troca catiônica. As cinzas volantes foram misturadas com NaOH em várias razões e o resultado revelou que a razão ótima entre cinzas volantes e NaOH é 2,25 em uma fusão a 450 °C durante 2 h.

Além destes métodos previamente descritos, Park et al. (2000b) desenvolveram um novo método para a síntese de zeólitas em condições de fusão sem nenhuma adição de água. Embora não tenham encontrado uma completa cristalização devido a temperaturas baixas, este processo é uma nova alternativa de síntese de zeólitas com custos relativamente baixos.

Tanaka et al. (2002, 2003 e 2004) conduziram uma série de sínteses de zeólitas usando cinzas de carvão mineral para controlar a produção de zeólitas do tipo X e A onde mostraram que, ajustando a razão Si/Al mediante a adição de aluminatos sódicos, é possível sintetizar outros tipos de zeólitas, como zeólitas do tipo NaY, ZSM-5, entre outras, com razões variadas de Si/Al.

Pelas similaridades na composição entre as cinzas volantes e pesadas de carvão mineral, Chareonpanich, Jullaphan e Tang (2011) desenvolveram uma metodologia para a síntese de zeólitas do tipo A e compararam as suas propriedades. Os autores concluíram que o processo de síntese em dois estágios de fusão (cinzas e silicato de sódio a 900 °C durante 1h) seguida de tratamento hidrotérmico (120 °C durante 4 h) é favorável para os dois tipos de resíduos, sendo que a cristalinidade do material produzido variou entre 74 e 52 % para cinzas leves e cinzas pesadas, respectivamente. Também verificaram que a capacidade de troca catiônica de zeólitas sintetizadas foi de 4,00 e 3,77 meq/g para cinzas volantes e pesadas, respectivamente, (em comparação com a zeólita do tipo A comercial que possui capacidade de troca catiônica de 4,79 meq/g).

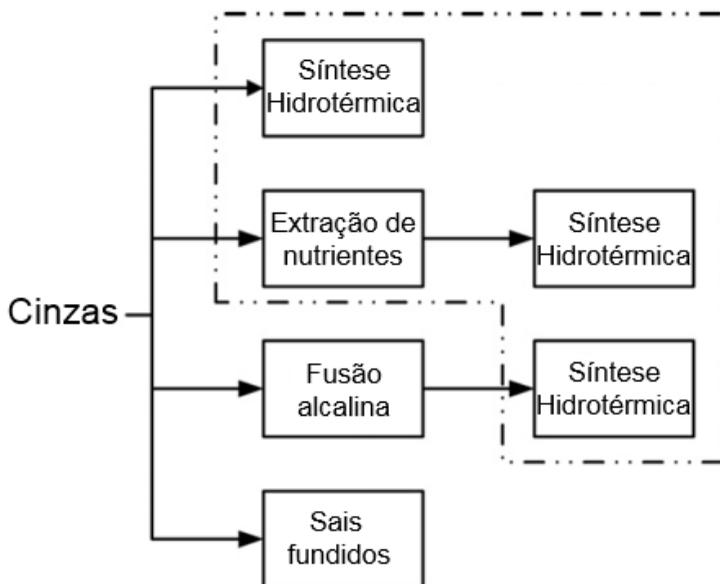
Pesquisas que usam cinzas pesadas de carvão mineral como fontes alternativas de aluminossilicatos na síntese de zeólitas relatam a impossibilidade de se obter graus elevados de pureza visto que, na sua composição, o material amorfo é sempre a menor parte (CHAREONPANICH, JULLAPHAN e TANG, 2011; WIDIASTUTI et al., 2014).

A tecnologia de síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral teve início no ano de 1985 (OJHA et al., 2004) onde, pela composição das cinzas, obtiveram

cinco diferentes tipos de zeólitas: P, X, A, sodalita e hidroxisodalita (SHIH e CHANG, 1996; QUEROL et al., 1997; SCOTT et al., 2001).

Em geral, existem vários métodos disponíveis para a síntese de zeólitas, como mostrado na Figura 14. A síntese hidrotérmica, que geralmente tem envolvido condições altamente alcalinas e elevadas temperaturas, tem se mostrado excelente na síntese de diferentes tipos de zeólitas. O tempo de reação necessário para que a etapa de cristalização se complete em processos hidrotérmicos é dependente de variáveis, tais como: natureza dos reagentes, quantidade de calor fornecido no sistema, a pressão total, entre outras podendo levar mais de 72 h em uma síntese (BLISSETT e ROWSON, 2012; TANAKA et al., 2002).

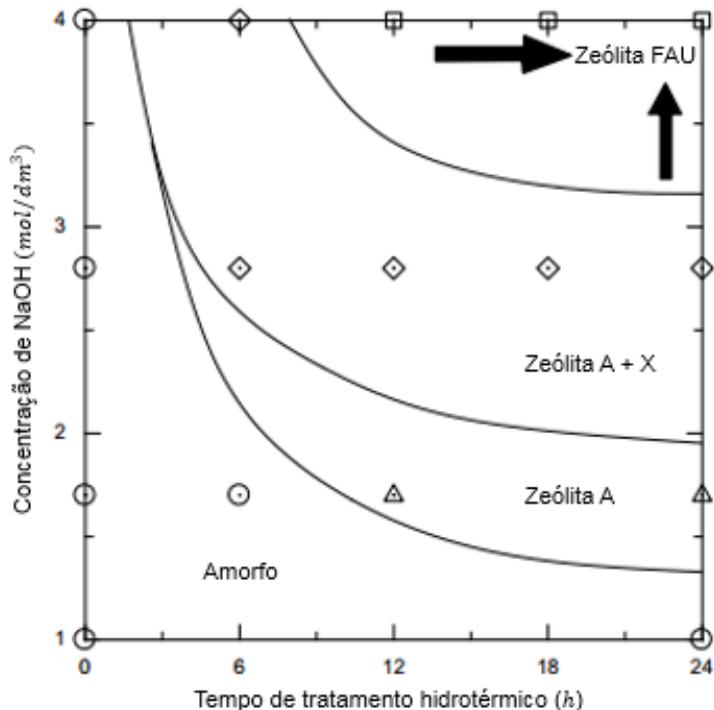
Figura 14 – Processos de síntese de zeólitas a partir cinzas de carvão mineral.



Fonte: adaptada de Blissett e Rowson (2012).

Bergaut e Singer (1996) sintetizaram zeólitas do tipo FAU e do tipo NaP1 misturando NaOH e cinzas volantes através do processo hidrotérmico. A pureza das zeólitas formadas foi comprometida, visto que elementos como óxido de ferro não favorecem a formação e o crescimento de cristais. Este fenômeno obrigou Jha et al. (2009) a investigarem condições necessárias para a síntese de zeólitas do tipo FAU em processo hidrotérmico, onde verificaram que elevadas concentrações do meio cáustico e tempos longos de reações favorecem a formação de zeólitas do tipo FAU, como pode ser verificado na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama esquemático de formação de zeólitas a partir de cinzas volantes de carvão mineral com variação de concentração de NaOH e tempo de tratamento hidrotérmico.



Fonte: adaptada de Jha et al. (2009).

2.3. APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS

As zeólitas são sólidos cristalinos porosos com estruturas bem definidas. Devido às suas características estruturais, as zeólitas são usadas como catalisadores na indústria petroquímica, como trocadores iônicos na indústria química e na separação e remoção dos gases (XIAOYUN et al., 2013; SHI et al., 2013; NGAMCHARUSSRIVICHAI, CHATRATANANON e NUNTANG, 2008). Outras aplicações compreendem a agricultura, a pecuária e a construção civil. A propriedade de permuta iônica faz com que esses materiais sejam adequados para a remoção de íons de metais pesados presentes em águas residuais (KHANSARI et al., 2006).

2.3.1 Fenômeno de adsorção em zeólitas

Na literatura a aplicação de zeólitas tem sido focada na determinação do fenômeno existente entre o adsorvato e o adsorvente. A adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre através de dois principais mecanismos: quimissorção e fisissorção, dependendo da interação e das características de superfície do adsorvente (AL-JABARI, 2016). É importante destacar que para uma excelente interpretação do fenômeno é necessário que se estude a afinidade e o mecanismo de interação entre a zeólita e o adsorvato pretendido.

A isoterma de adsorção é a curva que descreve os fenômenos que regem a mobilidade e a afinidade de uma substância em meios porosos a uma determinada temperatura (FOO e HAMEED, 2010). Na literatura existem vários modelos, tanto para avaliar o mecanismo de adsorção como o tipo de isoterma. Os modelos de cinética de adsorção descrevem o mecanismo que controla o processo de adsorção.

A cinética de adsorção pode ser analisada através de equações de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. A equação de Largegren caracteriza o modelo de pseudo-primeira ordem, Equação (4):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4)$$

onde: q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio (mg de adsorvato por g de adsorvente); q_t a quantidade adsorvida em função do

tempo (mg de adsorvato por g de adsorvente) e K_L a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A Equação (5) descreve o modelo de pseudo-segunda ordem, que está baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio (HO e MCKAY, 1999):

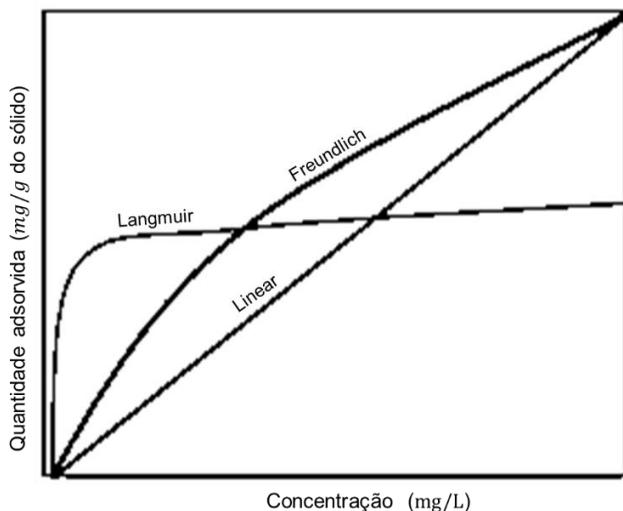
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

onde k é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e , q_t e t têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem.

Comparando-se as Equações (4) e (5), observa-se que na Equação (5) K e q_e podem ser obtidos a partir da interceptação e da inclinação do gráfico (t/q_t) vs t , sendo que não existe a necessidade de se conhecer previamente nenhum parâmetro. Na Equação (4), a constante de velocidade de adsorção (k) e $\log q_e$ são obtidos a partir de um gráfico $\log(q_e - q_t)$ vs t pela inclinação e ordenada na origem, respectivamente.

Frequentemente, a adsorção é descrita por isotermas, que mostram a relação entre a concentração na fase aquosa do adsorvato e a quantidade adsorvida a uma temperatura constante. Na literatura existem vários modelos, dentre os quais os mais usados são os modelos linear, de Langmuir e de Freundlich. Os seus perfis são descritos na Figura 16.

Figura 16 – Representação dos perfis das isotermas de adsorção linear, de Langmuir e de Freundlich.



Fonte: adaptada de Castila (2004).

O perfil da isoterma de Langmuir é encontrado assumindo que a área superficial do adsorvente é uniforme, com todos sítios ativos e energeticamente idênticos, a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança. A sua equação é derivada da aplicação da lei ação das massas e tem a sua forma representada pela Equação (6):

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

onde:

q_e : massa do adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

C_e : concentração do adsorvato em solução no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

q_{max} : constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

K_L : constante relacionada à energia livre de adsorção ou constante de equilíbrio de adsorção.

Quando a concentração $C_e \rightarrow 0$, então $(1 + K_L \cdot C_e \rightarrow 1)$ e, neste caso, a Equação (6) se torna uma isoterma linear ($q_e =$

$K_L \cdot q_{max} \cdot C_e$), obedecendo a Lei de Henry para soluções diluídas. Por outro lado, quando a concentração no equilíbrio (C_e) for elevada, ($1 + K_L \cdot C_e \rightarrow K_L \cdot C_e$) e a equação de Langmuir se torna $q_e = q_{max}$.

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e sugere que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta à medida que aumenta a concentração do adsorvato na solução (Equação 7):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

onde K_F e $1/n$ são as constantes da equação de Freundlich. O valor de K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a capacidade do adsorvente e n (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Para valores de $1/n$ muito pequenos, a capacidade de adsorção é independente de C_e e a isoterma de adsorção se aproxima da horizontal, com q_e aproximadamente constante. Se o valor de $1/n$ for muito elevado, a interação do adsorvato com o adsorvente será fraca, com q_e variando significativamente para pequenas variações de C_e . Esta isoterma descreve a adsorção em superfície onde a quantidade adsorvida é a somatória da adsorção em todos os sítios, cada um possuindo uma energia específica de ligação.

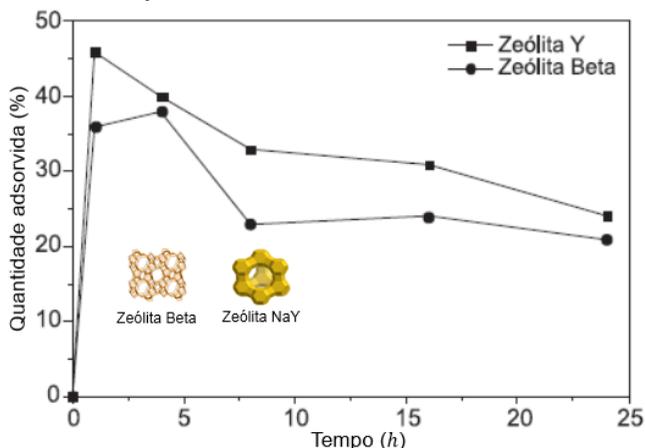
Teoricamente, a expressão de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e por esta razão não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. Comparando a equação de Freundlich (7) com a de Langmuir (6) nota-se que, contrariamente, a redução linear da equação (6) a equação (7) converge para a lei de Henry em baixas concentrações do adsorvato, ou seja, em baixa cobertura da superfície do adsorvente (ALLEN, MCKAY e PORTER, 2004).

2.3.2. Zeólitas como adsorventes

Na indústria, o uso de zeólitas no controle ambiental tem se tornado cada vez mais importante. Para a redução de sulfuretos presentes em combustíveis, Malvesti et al. (2009) estudaram a adsorção de benzotiofeno em zeólitas do tipo FAU (NaY) impregnadas com zinco. No mesmo estudo, compararam o

fenômeno de adsorção em dois tipos de zeólitas (NaY e Beta) antes da impregnação com partículas de zinco. O estudo mostrou que a zeólita do tipo NaY adsorve maiores quantidades de benzotiofeno do que a zeólita beta. Ambas as zeólitas adsorvem o benzotiofeno. Embora a zeólita do tipo NaY apresente uma área superficial menor que a beta ($568 \text{ m}^2/\text{g} < 730 \text{ m}^2/\text{g}$), ela possui cavidade que proporciona maiores volumes interiores, favorecendo uma maior adsorção de benzotiofeno. Mesmo não apresentando bons valores de porcentagem de remoção, a zeólita do tipo NaY mostrou-se melhor que a zeólita beta, como mostra a Figura 17.

Figura 17 – Comparação do comportamento das zeólitas do tipo NaY e beta na adsorção do benzotiofeno.

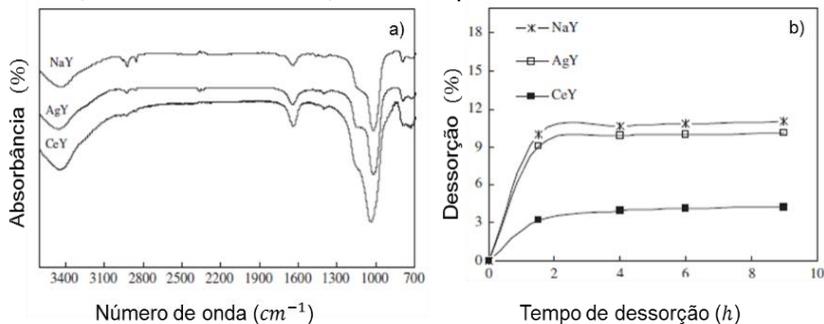


Fonte: adaptada de Malvesti et al. (2009).

O uso de zeólitas na adsorção tem recebido muita atenção, principalmente na remoção de contaminantes industriais, assim como ambientais. Ngamcharussrivichai et al. (2008) aplicaram zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes na adsorção de tiofeno e de benzotiofeno, além de relatarem dificuldades na síntese de zeólitas quanto a pureza do produto, mostram também que a capacidade de adsorção de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas volantes é comparada com a capacidade das zeólitas comerciais. Este resultado foi devido à sua maior área superficial e volume médio de poro.

Lin et al. (2011) aplicaram com sucesso e compararam o comportamento das zeólitas do tipo FAU (NaY) impregnadas com íons de cério (CeY) e de prata (AgY). Os autores concluíram que a capacidade de adsorção de tiofeno segue a ordem $CeY > AgY > NaY$, demonstrados pela taxa de dessorção que seguiu a ordem: $NaY > AgY > CeY$ (Figura 19b), o que corresponde ao inverso da capacidade de adsorção. Também concluíram, pela caracterização dos materiais zeolíticos obtidos, que não houve nenhuma alteração no espectro de infravermelho aliado a impregnação dos metais na zeólita do tipo NaY, como mostrado na Figura 18b.

Figura 18 – Comportamento da zeólita faujasita na adsorção do tiofeno: (a) Espectros FTIR de zeólitas do tipo NaY, AgY e CeY; (b) curvas de dessorção de tiofeno na solução de n-heptano.



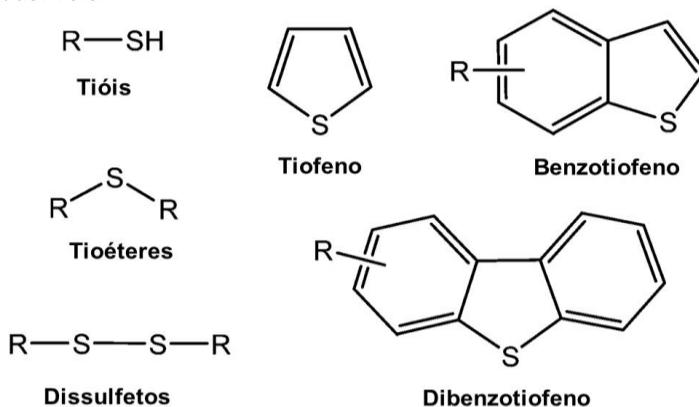
Fonte: adaptada de Lin et al. (2011).

2.3.2.1. Tiofeno e compostos sulfurados em combustíveis

A presença de compostos sulfurados em combustíveis é indesejável devido a sua ação corrosiva e geração de gases poluentes durante o processo de combustão (MALVESTI et al., 2009; MOOSAVI, DASTGHEIB e KARIMZADEH, 2012). Tiofeno, benzotiofeno e outros derivados de alquilo são os compostos sulfúricos mais abundantes em combustíveis (Figura 19). Sulfetos, dissulfuretos e mercaptanas representam os compostos sulfúricos mais reativos e são considerados como componentes secundários (Figura 19) (CHICA, STROHMAIER e IGLESIA, 2005; SHI et al., 2012). O tiofeno representa um desafio particular, porque se assemelha a arenos e alcenos abundantes em densidades e basicidade de elétrons, tornando, assim, a

especificidade química difícil durante o processo de adsorção e catálise na indústria petroquímica (CHICA, STROHMAIER e IGLESIA, 2005; EBER, WASSERSCHIED e JESS, 2004).

Figura 19 - Compostos organossulfúricos típicos presentes em combustíveis.



Fonte: o autor (2017).

Durante o processamento de combustíveis fósseis, os compostos de enxofre presentes oxidam-se, formando espécies de SO_x que ocasionam diferentes problemas de poluição do ar (MOOSAVI, DASTGHEID e KARIMZADEH, 2012). Atualmente, a técnica comumente usada para a remoção de compostos sulfurados é a hidrodessulfurização (HDS). Nesta técnica, os compostos de enxofre são convertidos em H₂S e os correspondentes hidrocarbonetos por meio do uso de catalisadores à base de Co-Mo ou Ni-Mo. As condições de reações são complexas, exigindo altas temperaturas e pressões de hidrogênio. Portanto, exigem altos custos de investimento (EBER, WASSERSCHIED e JESS, 2004). O uso de zeólitas no processo de dessulfurização, além de ser uma alternativa econômica, torna o processo eficiente, com uma remoção de até 99% (BHANDARI et al., 2006).

Numa perspectiva ambiental e econômica o uso de cinzas de carvão mineral como fonte de matérias-primas para síntese de adsorventes torna-se atraente. Alguns estudos como o de Lin et al., 2011; Shi et al., 2012 e 2013; Chica, Strohmaier e Iglesia 2005 mostram o uso de diferentes zeólitas na adsorção de

tiofenos e compostos sulfurados, no entanto, as zeólitas usadas em todos os trabalhos foram sintetizadas partindo de materiais analíticos. Neste contexto, o presente trabalho se enquadra na síntese de zeólitas FAU a partir de cinzas pesadas de carvão mineral e no uso dessas na adsorção de sulfuretos na forma de tiofeno.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CINZA PESADA E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

3.1.1 Preparação de amostra

As cinzas pesadas de carvão mineral utilizadas neste estudo são provenientes da central termelétrica Jorge Lacerda situada no município de Capivari de Baixo – SC. A amostra de cinza foi submetida a secagem em estufa a uma temperatura de 105 °C durante 24 h e depois moída até que passasse no peneiro de 45 µm (malha de 325 MESH). As amostras peneiradas foram, então, divididas em duas porções: uma porção foi submetida a um pré-tratamento e a segunda porção foi usada sem nenhum pré-tratamento.

3.1.2 Condições experimentais

A síntese de zeólitas a partir da cinza pesada foi realizada mediante o método hidrotérmico, em diferentes condições experimentais, com variações nos seguintes parâmetros: concentração de NaOH (5,0 e 15,0 M), tipo de cinza (com e sem pré-tratamento), temperatura de cristalização (80 e 90 °C) e tempo de cristalização (24 e 48 h).

3.1.2.1 Pré-tratamento de cinzas pesadas

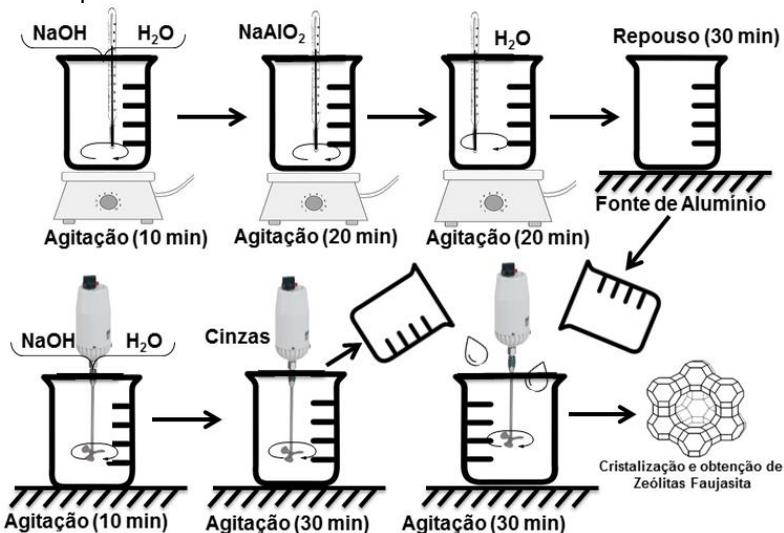
O pré-tratamento consistiu em dois processos distintos: desferritização e calcinação. O processo de desferritização dos óxidos de ferro presentes foi realizado através da submissão de uma amostra de cinza pesada, previamente moída, a um campo magnético de 1000 Gauss de intensidade, empregando para tanto um desmagnetizador INBRAS modelo RE -05/4-1. O processo de calcinação foi realizado em um forno da marca JUNG, modelo 4213, a uma temperatura de 650 °C durante 2 h.

3.1.2.2 Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinzas pesadas

O procedimento experimental foi baseado em modelos desenvolvidos pela IZA (2016) e adaptado para cinzas pesadas de carvão mineral.

Inicialmente, foi preparada uma solução empregando 100 g de NaOH em 100 mL de água ultrapura e deionizada. Posteriormente, nesta solução foram adicionados 97,5 g de aluminato de sódio (NaAlO_2) sob agitação até completa dissolução. Após este procedimento, adicionou-se 202,5 mL de água deionizada e agitou-se durante 20 min para completa homogeneização. Em seguida, a solução permaneceu em repouso durante 30 min. Esta é considerada a solução de fonte de alumínio. A partir disto, em um béquer de 1000 mL foram adicionados: 100 g da solução fonte de alumínio, 612 mL de água deionizada e 59,12 g de NaOH e misturados até à completa dissolução. Paralelamente, uma solução de silicato de sódio foi preparada através da adição de 167,35 g de cinzas pesadas de carvão mineral, 612 mL de água e 59,12 g de NaOH. Após a homogeneização de ambas as soluções, a solução de cinzas foi imediatamente adicionada na solução de aluminato de sódio (fonte de alumínio) e o sistema foi mantido sob agitação por 30 min. Em seguida, sob condições controladas de tempo e temperatura, procedeu-se ao processo de cristalização, como ilustra a Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma esquemático de síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral.



Fonte: o autor (2017).

O processo hidrotérmico foi realizado em reator tipo autoclave composto internamente por um vaso de PTFE (politetrafluoretileno - Teflon) e externamente por um vaso de aço inoxidável com tampa rosqueável. O volume útil do reator é de aproximadamente 30 mL e foi especificamente projetado para a síntese hidrotérmica de zeólitas, como mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Reator para a síntese hidrotérmica de zeólitas

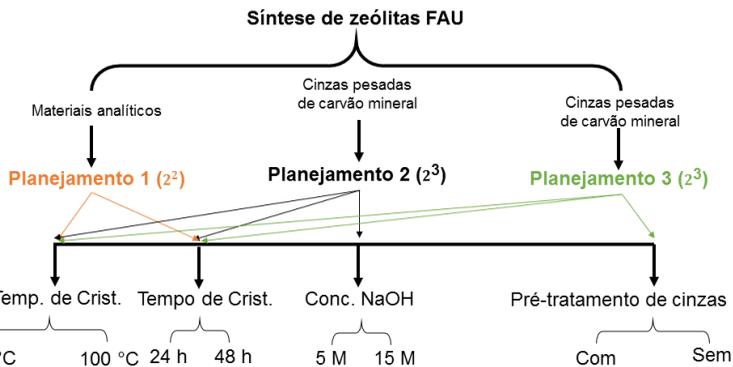


Fonte: <http://fornosinti.com.br/>

3.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para execução do presente trabalho, escolheu-se o planejamento fatorial por oferecer condições para análise simultânea de variáveis. Formulou-se três (3) planejamentos distintos: o primeiro planejamento (2^2) foi direcionado à síntese de zeólitas do tipo FAU partindo de materiais sintéticos analíticos, e o segundo planejamento (2^3) teve como objetivo encontrar concentrações de NaOH suficientes para a conversão das cinzas em aluminossilicatos reativos. O terceiro planejamento, também 2^3 , foi baseado na síntese de zeólitas empregando diferentes tipos de cinzas, como mostrado na Figura 22. Como variável de resposta avaliou-se, a área específica sendo a condição necessária e suficiente para a aplicação, que, de acordo com a literatura, deve ser superior a $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (GARCIA et al., 2016; WDWIN et al., 2014; IZIDORO et al., 2013; XIAOYUN et al., 2013). O estudo da influência dos fatores na variável de resposta foi realizado mediante o uso de *software Statistic 8.0* versão 2008.

Figura 22 – Ilustração das condições dos planejamentos experimentais para a síntese de zeólitas.



Fonte: o autor (2017).

3.2.1 Primeiro planejamento

Os materiais analíticos foram usados como materiais de partida para este planejamento. Assim sendo, nesta etapa utilizou-se o planejamento fatorial de dois níveis e dois fatores

(tempo e temperatura de cristalização). Este planejamento foi realizado com o objetivo de comparar as zeólitas do tipo FAU (NaY) sintetizadas a partir de cinzas pesadas de carvão mineral com as zeólitas sintetizadas através de processos convencionais. O procedimento experimental para este planejamento seguiu a rota de síntese descrito no 3.1.2.2., sendo que a diferença residiu apenas na fonte de sílica usada que, neste caso em particular, foi o silicato de sódio (22,7 g de Na_2SiO_3) ao invés da cinza pesada. A Tabela 6 mostra as condições experimentais para este planejamento, os valores dos parâmetros foram encontrados no modelo de síntese de zeólitas FAU (NaY) descrito de acordo com Iza (2016).

Tabela 4 – Planejamento para síntese de zeólitas a partir de materiais analíticos puros.

Experimentos	Amostras	Fatores	
		Tempo, h	Temperatura, °C
1	ZSA1	24	80
2	ZSA2	48	80
3	ZSA3	24	100
4	ZSA4	48	100

Fonte: o autor (2017). ZSA – zeólitas sintetizadas com materiais sintéticos analíticos.

3.2.2. Segundo planejamento

As zeólitas do tipo FAU (NaY) foram sintetizadas usando cinzas pesadas previamente transformadas em aluminossilicatos reativos empregando um planejamento fatorial de dois níveis e três variáveis (2^3), totalizando 8 experimentos. A área específica foi utilizada como variável de resposta, sendo que, para informações relativas ao erro e desvios, o experimento foi executado com uma réplica. A Tabela 5 mostra as condições para o segundo planejamento, onde as condições de tempo e temperatura estão de acordo com a metodologia descrita conforme IZA (2016), e a condição da concentração de NaOH foi previamente estudada na pesquisa de Lin e Hsi 1995, Querol et al., 2001; Sutarno e Arryanto 2007; embora tenham trabalhado com cinzas volantes, o parâmetro foi adaptado para cinzas pesadas.

Tabela 5 – Planejamento para a síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas considerando a variação da concentração de NaOH.

Experimento	Amostra	Fatores		
		Tempo, h	Temperatura, °C	[NaOH], M
1	ZP1	24	80	5
2	ZP2	48	80	5
3	ZP3	24	100	5
4	ZP4	48	100	5
5	ZP5	24	80	15
6	ZP6	48	80	15
7	ZP7	24	100	15
8	ZP8	48	100	15

Fonte: o autor (2017). ZP – zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas não tratadas.

3.2.3. Terceiro planejamento

No terceiro planejamento, as zeólitas do tipo NaY foram sintetizadas empregando um planejamento fatorial de dois níveis e três fatores (2^3), conforme mostrado na Tabela 6. Além da temperatura e do tempo de cristalização como variáveis, considerou-se o tipo de tratamento utilizado nas cinzas pesadas (desferritização e calcinação). Como variável resposta para esse planejamento, avaliou-se a área específica e a cristalinidade dos materiais obtidos.

Tabela 6 – Planejamento para a síntese de zeólitas a partir de cinzas pesadas considerando o pré-tratamento.

Experimento	Amostra	Fatores		
		Tempo, h	Temperatura, °C	Pré-Tratamento
1	ZCP1	24	80	sem
2	ZCP2	48	80	sem
3	ZCP3	24	100	sem
4	ZCP4	48	100	sem
5	ZCP5	24	80	com
6	ZCP6	48	80	com
7	ZCP7	24	100	com
8	ZCP8	48	100	com

Fonte: o autor (2017). ZCP – zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas pré-tratadas.

3.3 UTILIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS NA ADSORÇÃO DE TIOFENO

Com objetivo de avaliar a capacidade das zeólitas sintetizadas na adsorção de tiofeno, uma solução sintética contendo ciclo-hexano (PA, 98%) e tiofeno (PA, 97%) foi utilizada. Para os testes de adsorção, selecionou-se as melhores amostras de acordo com a sua resposta ao planejamento experimental, como área específica, cristalinidade, morfologia e tamanho de médio de partículas menor. Baseando na técnica de espectroscopia na região de ultravioleta e visível (UV-VIS) foi possível executar experimentos relativos ao processo de adsorção.

3.3.1 Curva de calibração em espectrofotômetro UV-VIS

Partindo da técnica de diluições seriadas, foram preparadas soluções nas seguintes proporções tiofeno/ciclo-hexano: 1:200; 1:400; 1:600; 1:800 e 1:1000. Tais amostras de soluções foram submetidas a leitura no espectrofotômetro UV-VIS, fazendo a medida de absorbância no comprimento de onda igual 230 *nm*. A Tabela 7 mostra os pontos e as concentrações das diluições para a construção da curva de calibração. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 7 – Preparo de curva de calibração do tiofeno.

Pontos	Diluições	Conc. Tiofeno (ppm)
1	0	0
2	1:1000	10,00
3	1:800	12,50
4	1:600	16,67
5	1:400	25,00
6	1:200	50,00

Fonte: o autor (2017).

3.3.2 Cinética de adsorção

Um volume de 10 mL de solução de tiofeno com concentração conhecida (40,00 *ppm*), e contendo uma massa de 0,5 g de material adsorvente foi mantido sob agitação a uma velocidade de rotação de 75 *rpm* em um agitador magnético

(marca DISTLAB) à temperatura de aproximadamente 28 °C. Alíquotas de 2 mL foram coletadas em diferentes tempos, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 8, com o objetivo de verificar a percentagem de remoção e a quantidade adsorvida até que se atinja a condição de equilíbrio.

Tabela 8 – Condições experimentais para cinética de adsorção.

Parâmetros	Valores de controle
Concentração de sulfurosos (<i>ppm</i>)	40,00
Massa de zeólitas (<i>g</i>)	0,50
Volume de solução (<i>mL</i>)	10
Agitação (<i>rpm</i>)	75
Temperatura (°C)	28
Tempo (<i>h</i>)	0; 3; 9; 12; 18; 21; 24

Fonte: o autor (2017).

3.3.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios para a obtenção de isotermas de adsorção foram feitos seguindo a norma ASTM D3860-98 adaptada para materiais zeolíticos, visto que esta norma é referente à materiais adsorventes a base de carvão ativo. As massas dos materiais adsorventes variaram entre 0,10 a 0,85 *g* para a concentração inicial de 40 *ppm* de tiofeno. Na Tabela 9 são apresentadas as condições experimentais adotadas.

Tabela 9 – Condições experimentais para determinação das isotermas de adsorção.

Parâmetro	Valores de Controle
Concentração inicial sulfurosos (<i>ppm</i>)	40,00
Massa de material adsorvente (<i>g</i>)	0,10; 0,20; 0,3; 0,5; 0,85
Volume de solução (<i>mL</i>)	10
Agitação (<i>rpm</i>)	75
Tempo (<i>h</i>)	24
Temperatura (°C)	28

Fonte: o autor (2017).

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

3.4.1 Difração de raios x (DRX)

A técnica de difratometria de raios x foi empregada neste trabalho com o objetivo de identificar, qualitativamente, as fases mineralógicas presentes nas cinzas e, quantitativamente, determinar o grau de cristalinidade e pureza dos materiais zeolíticos desenvolvidos. As análises de DRX foram realizadas num difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de níquel na ótica secundária numa potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1° (um grau) por minuto. Os valores de 2θ foram analisados na região de 2 a 50° . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM-UFSC).

A cristalinidade das amostras foi determinada de forma relativa, calculada com base na percentagem da área amorfa. Este método de cálculo envolve a razão entre área de picos característicos (S_x) e área total de picos de amostra referência (S_r) (ASTM, 2007; GIANNETTO 1990):

$$\text{Cristalinidade} = \frac{S_x}{S_r} * 100\% \quad (8)$$

3.4.2 Florescência de raios x (FRX)

Com objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra sob a forma de óxidos, a Florescência de Raios x (FRX) foi realizada. A técnica baseia-se na excitação de todos os elementos químicos presentes numa amostra através de um feixe policromático de raios x (CHESTER e DEROUANE, 2001). Este ensaio foi realizado em um espectrômetro de marca Philips modelo PW 2400, por dispersão de comprimento de onda. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM-SENAE).

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A morfologia dos materiais de partida, bem como dos produtos sintetizados, foi avaliada através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV - FEG) da marca JEOL JSM-5600 LV. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens nítidas, que permitem uma identificação imediata da amostra pela sua morfologia estrutural. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite a leitura do tamanho das partículas. Este ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC)

3.4.4 Sistema de energia dispersiva (MEV - EDS)

Com objetivo de se fazer mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, o EDS acoplado ao MEV (MEV-EDS) foi usado. Esta técnica proporciona a determinação da composição qualitativa das amostras gerando mapas composicionais dos elementos desejados a partir da emissão de raios x característicos, sendo o limite de detecção da ordem de 0,5%. O ensaio foi realizado em microscópio da marca JOEL, modelo JSM – 6390 LV, com sonda de EDS acoplado da marca Thermo, modelo 6733A – 1NES – SN, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC)

3.4.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para a obtenção de informações relativas à formação e desenvolvimento de grupos funcionais, em termos de ligações química e suas respectivas bandas estruturais, tanto em cinzas assim como em zeólitas sintetizadas, utilizou-se a espectroscopia de FTIR. As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR, com intervalo de detecção entre 400 - 4000 cm^{-1} . O procedimento seguiu as normas do equipamento e as amostras foram preparadas em uma pastilha de KBr em 2% w/w (1 mg de amostra de zeólitas por 50 mg de KBr), no Laboratório de Controle de Processos (LCP - UFSC).

3.4.6 Análises textural das amostras

Os ensaios de adsorção física para a determinação da área específica e das isotermas de adsorção de nitrogênio foram feitas pelo procedimento BET (Braunauer, Emmet e Teller) – norma ASTM D6556 – utilizando o adsortômetro automático AUTOSORB 1C – QUANTACHROME no modo fisissorção. As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de 100 - 300 °C sob vácuo de 10 - 7 bar de pressão. A adsorção de N₂ gasoso foi medida a 77 K em valores de pressão relativa no intervalo de 0,1 – 1,0. A área BET foi determinada utilizando os valores de volume de gás adsorvido na faixa de pressões relativas de 0,05 a 0,25. A distribuição do tamanho dos poros foi determinada usando o modelo de adsorção de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Este ensaio foi realizado na Central de Análise do departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (CAEQA - UFSC).

3.4.7 Análises Termogravimétricas

Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica, tanto das cinzas e dos materiais zeolíticos, a Análise Termogravimétrica (ATG) foi realizada. Este ensaio foi realizado em um analisador termogravimétrico simultâneo (TG/DTG) de marca Shimadzu modelo DTG-60 usando um cadinho de platina em uma atmosfera de ar sintético a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, no Laboratório de Controle de Processos (LCP – UFSC)

3.4.8 Espectroscopia por UV-VIS

A espectrofotometria UV foi utilizada para medição das concentrações de tiofeno no processo de adsorção. As medições foram obtidas utilizando um medidor digital HITACHI modelo C 830. Esta análise foi realizada no Laboratório de Tecnologias Integradas (INTELAB – UFSC).

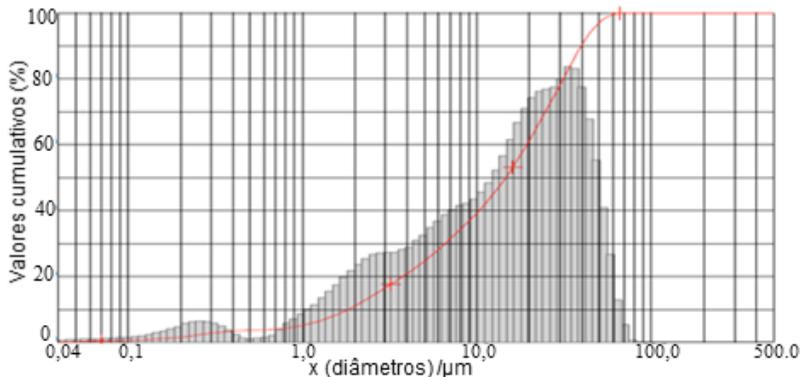
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CINZAS

4.1.1 Análise de distribuição do tamanho de partícula de cinzas pesadas

A curva de distribuição de tamanho de partículas de cinzas pesadas é mostrada na Figura 23, e nota-se que 10% das partículas do subproduto encontram-se abaixo do diâmetro de $1,0 \mu\text{m}$, 50% abaixo do diâmetro de $10,05 \mu\text{m}$ e 90% abaixo do diâmetro de $38,89 \mu\text{m}$. O diâmetro médio de partícula determinado foi de $17,47 \mu\text{m}$.

Figura 23 – Distribuição do tamanho de partículas de cinzas pesadas.

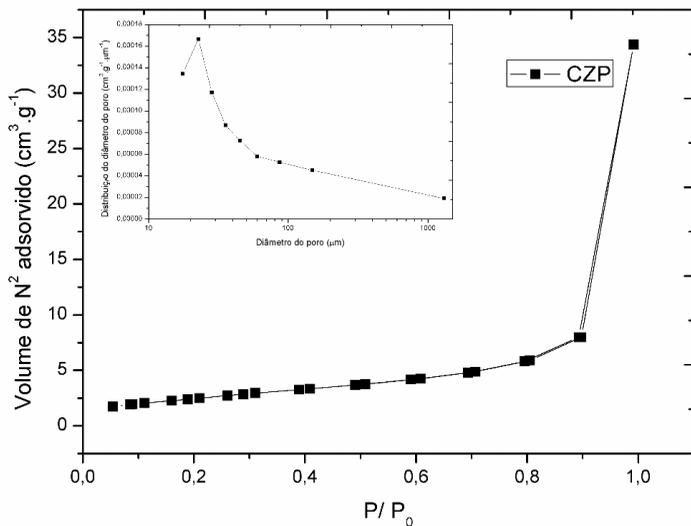


Fonte: o autor (2017).

4.1.2 Área específica da cinza pesada de carvão mineral

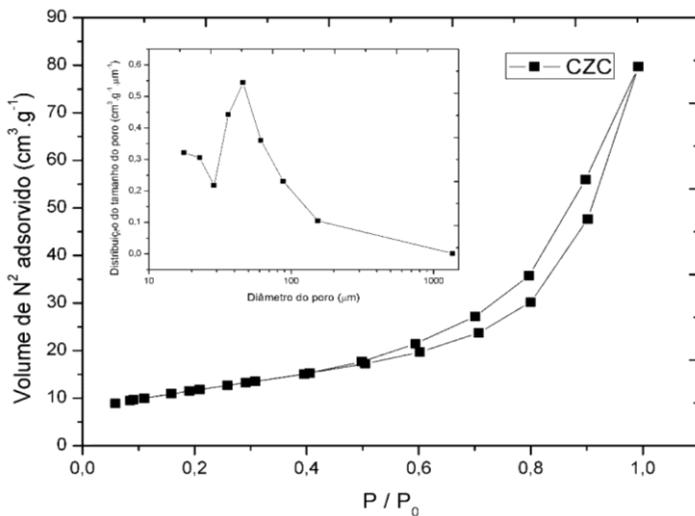
As Figuras 24 e 25 apresentam, respectivamente, para as cinzas puras e pré-tratadas, as isotermas de adsorção de nitrogênio e de distribuição do diâmetro do poro.

Figura 24 – Isotermas de adsorção de Nitrogênio (N_2) das cinzas pesadas de carvão mineral sem pré-tratamento e distribuição do tamanho do poro.



Fonte: o autor (2017).

Figura 25 – Isotermas de adsorção de Nitrogênio (N_2) das cinzas pesadas de carvão mineral pré-tratadas e distribuição do tamanho do poro.



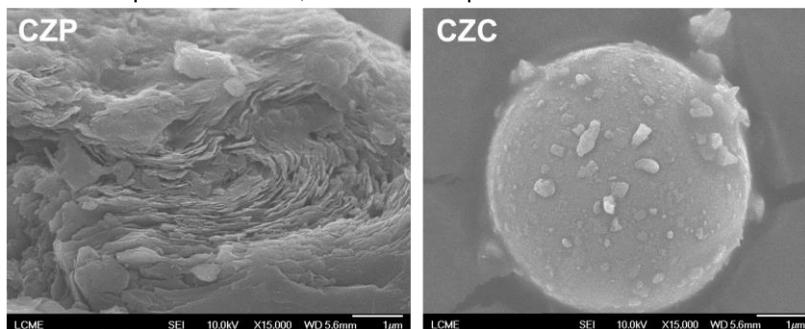
Fonte: o autor (2017).

O diâmetro médio de partícula determinado para as cinzas puras (CZP) e pré-tratadas (CZC) é de 22,8 e 23,2 Å, respectivamente. Montes-Hernandez et al. (2009) encontraram valores de diâmetro de 30 Å para as cinzas não tratadas. Essas diferenças podem estar associadas ao tipo de carvão e às condições de queima do mesmo (BLISSETT; ROWSON, 2012). As isotermas apresentadas, segundo a IUPAC caracterizam perfil do tipo IV, apresentando histerese para amostras de cinzas com pré-tratamento. Este resultado foi, também, verificado no trabalho de Wdowin et al., 2014 para cinzas volantes. A distribuição de tamanho por BJH mostra que as cinzas pesadas são materiais mesoporos, pois, o tamanho médio encontrado é de 50 μm superior a 50 nm .

4.1.3 Micrografias das cinzas pesadas de carvão mineral

A Figura 26 mostra as micrografias obtidas para as cinzas puras (CZP) e para as cinzas com pré-tratamento (CZC).

Figura 26 – Micrografias de cinzas pesadas de carvão mineral: CZP - cinzas sem pré-tratamento; CZC - cinzas pré-tratadas.



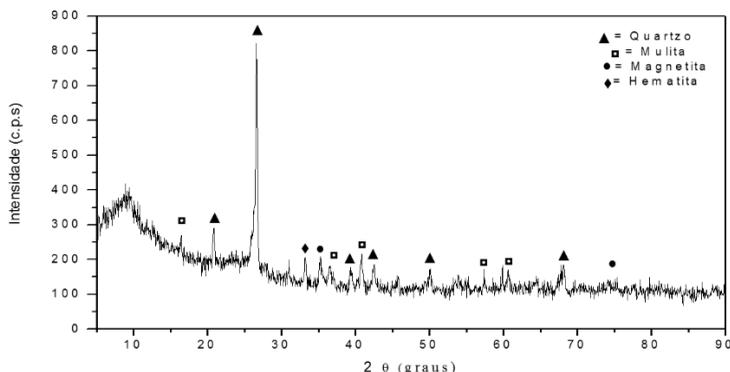
Fonte: o autor (2017).

Pelas micrografias obtidas nota-se a presença de cenosferas em cinzas pré-tratadas (CZC) com diâmetro de 7 μm , enquanto que nas cinzas sem pré-tratamento observam-se esfoliações e uma morfologia desordenada. De acordo com as pesquisas de Acar e Atalay, (2016); Blissett e Rowson, (2012), as cenosferas fazem parte da composição de cinzas e são a força motriz para a síntese de zeólitas ou de outros materiais baseados em aluminossilicatos na sua composição.

4.1.4 Análise mineralógica da cinza pesada

A Figura 27 mostra o difratograma de raios x da cinza pesada sem tratamento comparado com a base de dados JCPDS¹ para identificação das fases presentes.

Figura 27 – Difratograma de raios x da cinza pesada sem pré-tratamento de carvão mineral com identificação das fases presentes.



Fonte: o autor (2017).

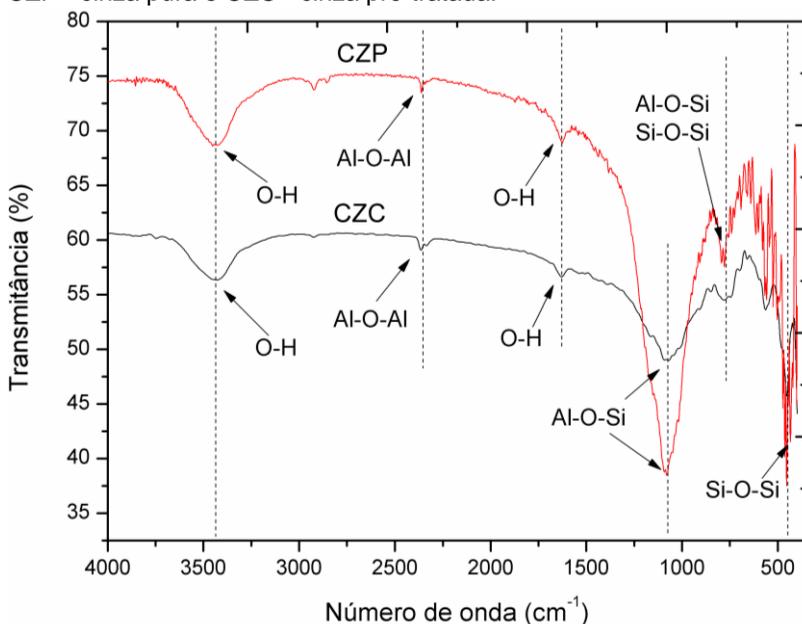
A análise do difratograma mostra que a cinza pesada é formada pelas fases cristalinas quartzo (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). No entanto, mulita e quartzo foram as espécies identificadas em maior quantidade, sendo quartzo a única fase inicial de carvão mineral que permanece inalterada segundo o trabalho de Bandopadhyay, (2010). Mulita e hematita são os produtos de transformação térmica de alguns minerais presentes no carvão durante a combustão. Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é um produto de transformação de aluminossilicatos. Alguns trabalhos relatam que a mulita presente nas cinzas é formada pela decomposição da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) no processo de combustão (SPEARS; MARTINEZ-TARAZONA, 1993; VILLAMIZAR; MARTINEZ; REYES, 2012; WHITE; CASE, 1990).

¹ Quartzo (SiO_2 - JCPDS 5-490), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - JCPDS 15-776) magnetita (Fe_3O_4 - JCPDS 19-629) e hematita (Fe_2O_3 - JCPDS 13-534).

4.1.5 Análise de FTIR de cinzas pesadas de carvão mineral

As cinzas pesadas também foram submetidas à caracterização por FTIR, onde observam-se diferenças na intensidade dos módulos vibracionais das bandas de ligações intermoleculares entre as cinzas sem nenhum processo prévio de tratamento e as cinzas pré-tratadas, como é mostrado na Figura 28.

Figura 28 – Espectros de FTIR de cinzas pesadas de carvão mineral: CZP - cinza pura e CZC - cinza pré-tratada.



Fonte: o autor (2017).

A banda em 3500 cm^{-1} , segundo Bandopadhyay, (2010) é atribuída às vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos de (O-H), o que mostra a presença de um material de silicato amorfo ou silicato de alumínio hidratado. A banda em 1622 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de flexão de moléculas de água. Uma banda larga a 1035 cm^{-1} é devida às vibrações Si-O-Si de estiramentos assimétricos de sílica (HILDEBRANDO et al., 2012). As bandas de 794 e 500 cm^{-1} são atribuídas ao quartzo e

à sílica, respectivamente. Estes resultados também foram observados em trabalhos de Villamizar; Martinez, Rios Reyes, (2012).

4.1.6 Análise química das cinzas pesadas de carvão mineral

A análise química foi determinada através de FRX e a Tabela 10 mostra a composição química em óxido dos elementos que compõem as cinzas pesadas com e sem pré-tratamento.

Tabela 10 – Análise química por FRX das cinzas pesadas de carvão mineral antes e após o pré-tratamento.

Elementos	Cinza Pura (%)	Cinza Pré-tratada (%)
SiO ₂	57,3	64,62
Al ₂ O ₃	23,7	23,42
Fe ₂ O ₃	7,65	4,68
MnO	0,05	0,05
MgO	0,71	0,75
TiO ₂	1,20	0,98
CaO	1,71	1,61
Na ₂ O	0,50	0,62
K ₂ O	2,97	2,78
P ₂ O ₅	0,06	0,05
Perda ao fogo	4,15	0,44

Fonte: o autor (2017).

Pela composição química elemental, observa-se que a soma do teor de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ é superior a 70%, resultado também, encontrado nos trabalhos de Akinyemi et al. (2012); Mainganye; Ojumu; Petrik, (2013). No entanto, estas cinzas fazem parte da classe de cinzas que são formadas a partir da queima de carvão mineral do tipo antracito, fisicamente duro e betuminoso (BLISSETT; ROWSON, 2012; VASSILEV; VASSILEVA, 2007).

A caracterização físico-química das cinzas pesadas é considerada condição necessária e suficiente tanto para as informações relativas à presença de Si-Al, quanto para os

elementos traços de óxidos de metais presentes em sua composição, que podem, de maneira positiva ou negativa, influenciar fortemente no seu potencial de aplicação. O efeito do pré-tratamento resultou em mudanças no teor de aluminossilicatos que passaram de 81 para 88% e quanto que o teor de ferro reduziu de 7,65 para 4,68%.

As cinzas pesadas, tanto antes quanto após o pré-tratamento, apresentam aluminossilicatos em composições superiores a 70 %. Segundo trabalhos de Akinyemi et al. (2012); Fungaro, Silva (2002); Mainganye; Ojumu; Petrik (2013); Nascimento, Neumann, Cunha (2012); Querol et al. (2001), (2002); Wang et al. (2008); Widiastuti et al. (2014) esta é a composição esperada para que a síntese de zeólitas seja efetivada, uma vez que estes são os principais elementos formadores de tetraedros na estrutura das zeólitas.

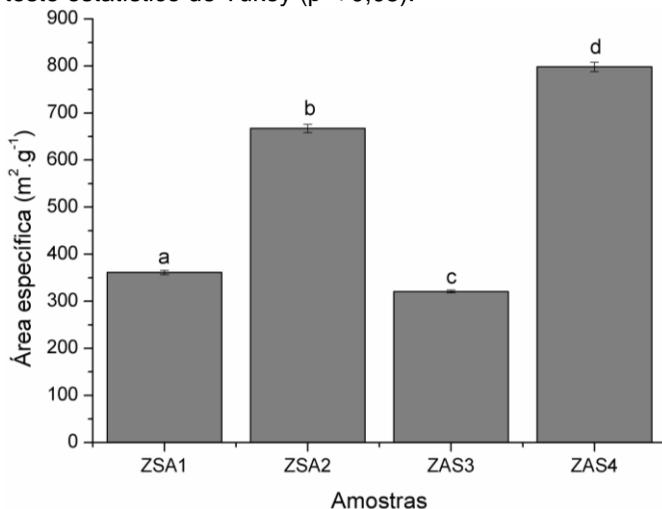
4.2 MODELAGEM ESTATÍSTICA DE PROCESSOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Através das condições de síntese utilizadas foi possível explorar diversas variáveis de maneira a se obter planejamentos diferentes com o objetivo de se obter zeólitas com maior área específica e maior cristalinidade. No entanto, foram realizados três (3) planejamentos e como resposta preliminar foi avaliada a área específica das zeólitas.

4.2.1 Obtenção de zeólitas a partir de materiais analíticos: Planejamento 1

Sob as mesmas condições de tempo e temperatura de cristalização conhecidas (tempo: 24 e 48h; temperatura: 80 e 100°C), as zeólitas foram sintetizadas com fontes analíticas de aluminossilicatos, e o resultado da área específica é mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Área específica das zeólitas sintetizadas com base no planejamento 1. Letras mostram significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey ($p < 0,05$).

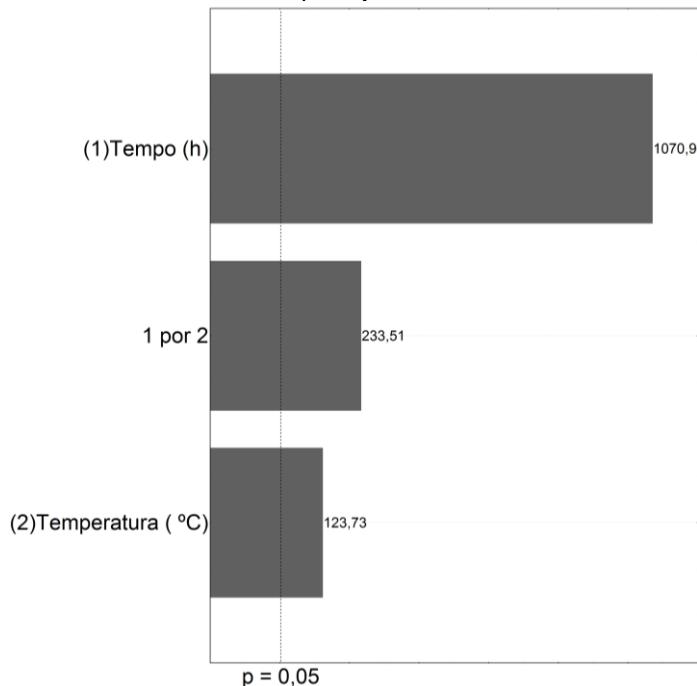


Fonte: o autor (2017).

A partir gráfico da Figura 29, nota-se que a área específica de zeólitas sintetizadas é superior à $300 m^2 g^{-1}$. Este resultado supera a área específica encontrada nos trabalhos de Chica; Strohmaier; Iglesia (2005), Garcia et al. (2016); Karami; Rohani (2009); Park et al. (2000); RAHMAN, AWANG, YUSOF (2012) que também usaram fontes analíticas para a síntese de zeólitas.

Nas amostras ZSA1 e ZSA3 verifica-se uma baixa área específica que pode ser aliada à variação das condições de síntese. Para melhor interpretação da influência das variáveis na área específica, o gráfico de Pareto mostra de forma ordenada a significância dos fatores e os respectivos efeitos (Figura 30).

Figura 30 – Diagrama de Pareto com efeitos dos fatores para as zeólitas sintetizadas com base no planejamento 1.

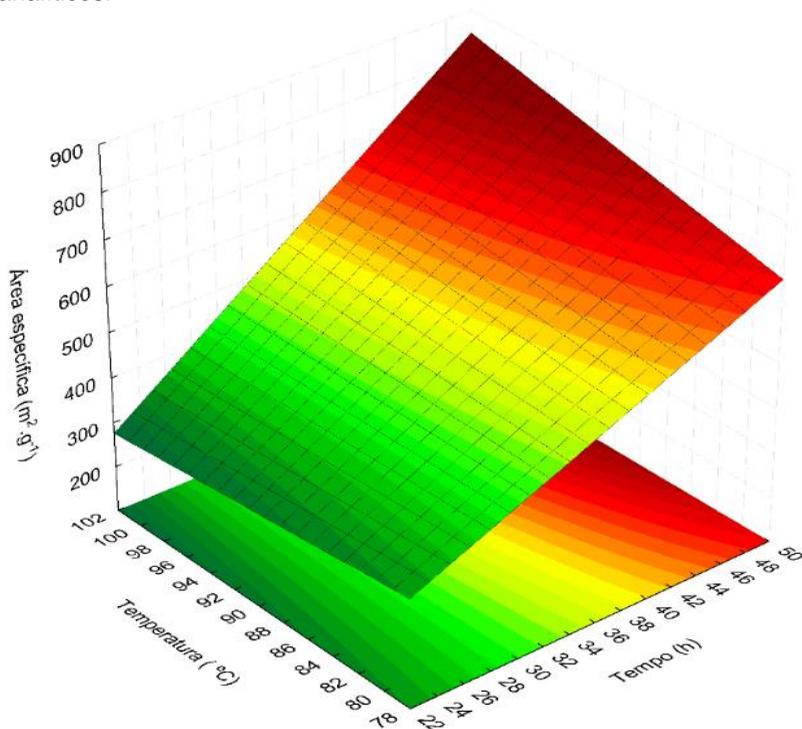


Fonte: o autor (2017).

Na síntese de zeólitas empregando materiais analíticos como fontes de aluminossilicatos entende-se, pelo diagrama de Pareto, que o tempo de cristalização é o principal fator que dita a formação de zeólitas com maior área específica.

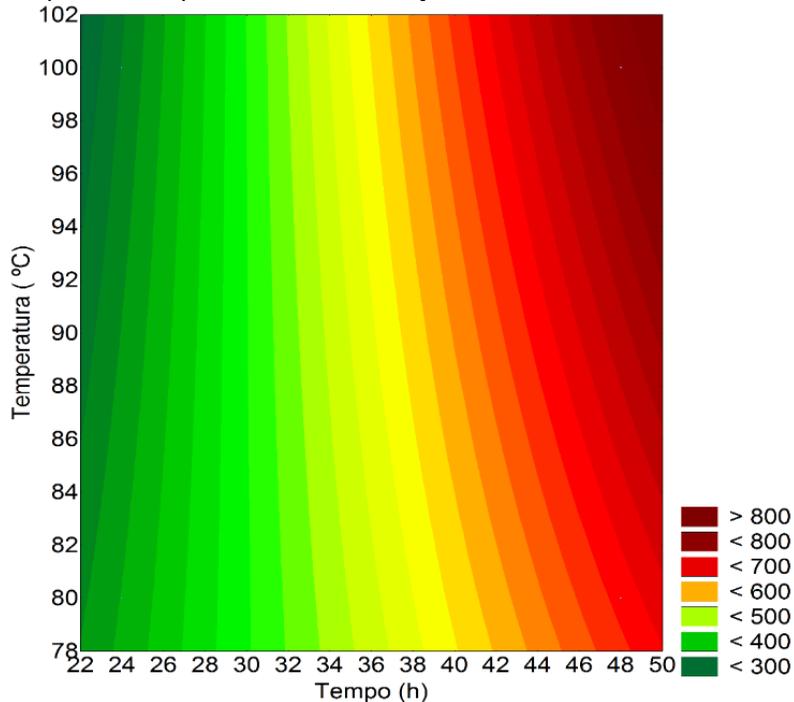
Comparando as amostras, ZSA1, ZSA3 com ZSA2 e ZSA4 nota-se que as condições de maior tempo favoreceram o aumento da área específica. A influência dos fatores tempo e temperatura de cristalização na área específica é evidenciado nos gráficos de superfície de resposta e contorno de nível (Figuras 31 e 32, respectivamente).

Figura 31 – Superfície de resposta referente ao planejamento 1 para área específica para amostras de zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.



Fonte: o autor (2017).

Figura 32 – Curvas de nível para área específica com variação no tempo e na temperatura de cristalização.



Fonte: o autor (2017).

Para a análise de variância (ANOVA), a Tabela 11 mostra o tratamento estatístico dos fatores do planejamento. Na tabela nota-se que todos os fatores têm evidências significativas para a síntese de zeólitas com maior área específica.

Tabela 11 – ANOVA de tratamentos para área específica do planejamento 3 (SS-soma dos quadrados, df – graus de liberdade, MS – média quadrática).

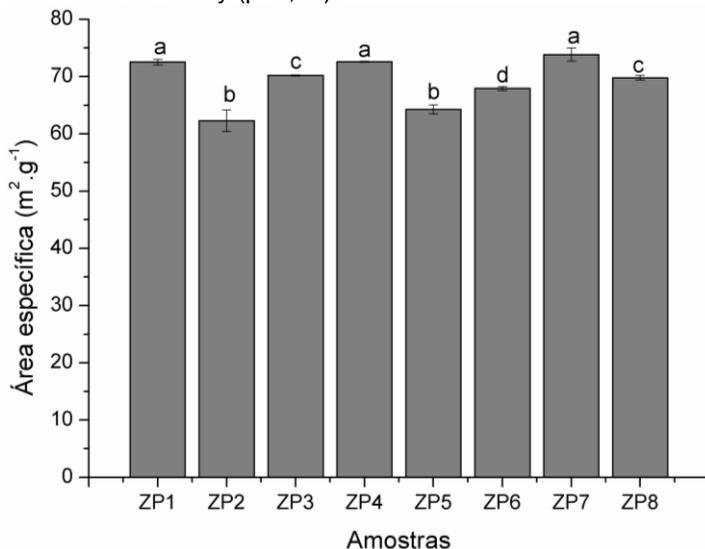
	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo (h)	306779,4	1	306779,4	1146839	4,5619E-12
(2)Temperatura (°C)	4095,1	1	4095,1	15309	2,5590E-08
1 por 2	14586,3	1	14586,3	54528	2,0177E-09
Erro	1,1	4	0,3		
Total SS	325462,0	7			

Fonte: o autor (2017).

4.2.2 Obtenção de zeólitas a partir de cinzas pesadas: Planejamento 2

A Figura 33 mostra a magnitude da área específica das zeólitas sintetizadas variando o tempo e a temperatura de cristalização e a concentração de NaOH, em conformidade com o planejamento 1.

Figura 33 – Área específica das zeólitas sintetizadas pelo planejamento 2. As letras mostram a significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey ($p < 0,05$).

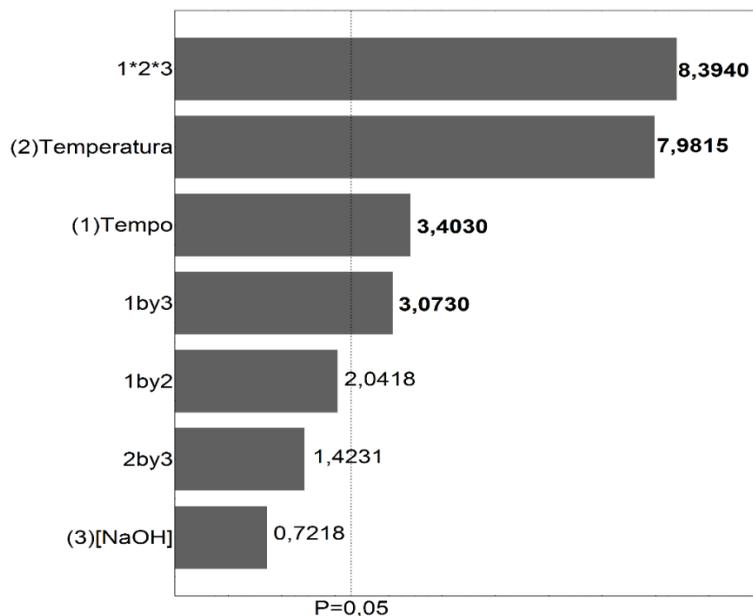


Fonte: o autor (2017).

Analisando-se a Figura 31, nota-se que as áreas específicas são muito baixas para as zeólitas faujasitas do tipo NaY. De acordo com Karami; Rohani (2009), Fechete; Wang; Védrine, (2012) e Pergher et al. (2005), as áreas específicas esperadas encontram-se no intervalo de $100 \leq a \leq 750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. No entanto, as zeólitas sintetizadas pelo planejamento 2 não corroboram com o esperado na literatura.

Pelo planejamento estatístico foi possível identificar o efeito dos fatores sobre o aumento da área específica. No entanto, através do diagrama de Pareto nota-se que a concentração de NaOH não possui efeito significativo na área específica, sendo a sua combinação com outros fatores favoráveis e estatisticamente significativo para o aumento da área específica (Figura 34).

Figura 34 - Diagrama de Pareto mostrando o efeito dos fatores na síntese das zeólitas empregando o planejamento 2.



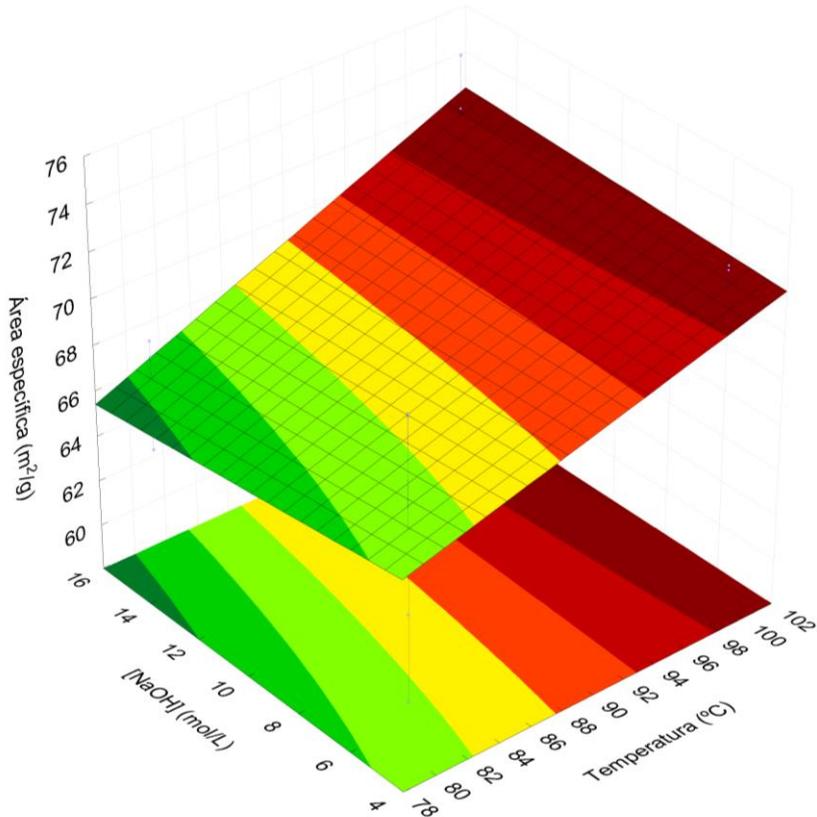
Fonte: o autor (2017).

A combinação de todos os fatores possui, em termos de magnitude, o maior efeito significativo de todos. Esta situação mostra que a concentração de NaOH, não tem efeito que supere a variação tempo e temperatura de cristalização, mas

quimicamente influencia na área específica e na formação de zeólitas, pois participa na conversão de cinzas em aluminossilicatos (BARBOSA et al., 2012; KIM et al., 2009; WDOWIN et al., 2014). No processo de conversão de cinzas em zeólitas, diversas variáveis impossibilitam formação de aluminossilicatos, o fenômeno de pouca influência de NaOH na síntese de zeólitas partindo de cinzas foi, também, observado nos trabalhos de Karami; Rohani, (2009); Wang et al., (2008).

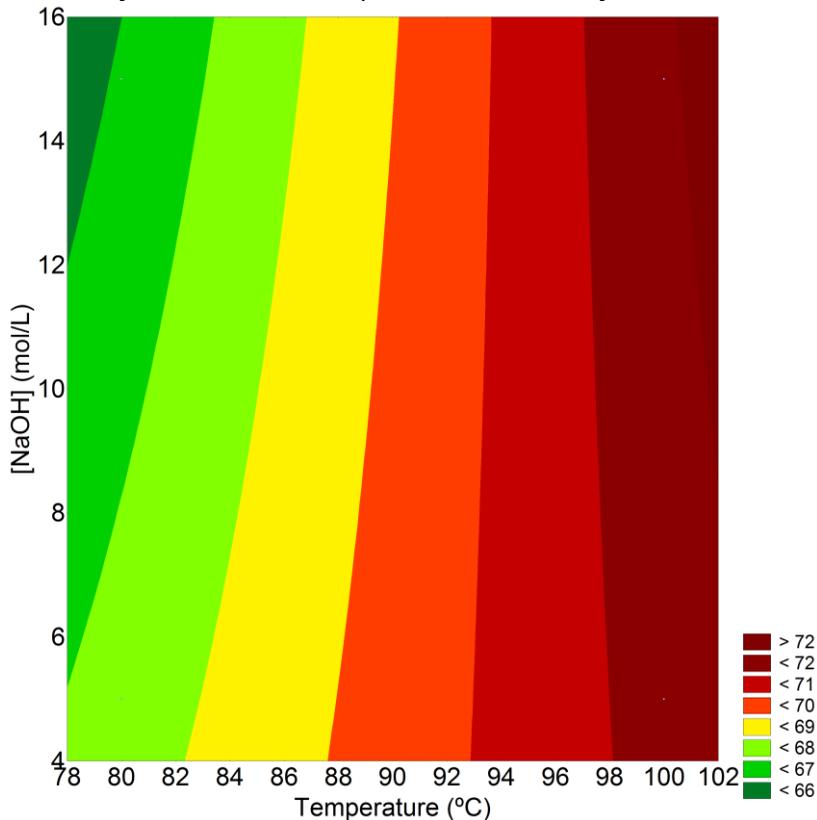
A metodologia de superfície de resposta e curvas de nível Figura 35 e 36, mostram claramente o efeito da concentração de NaOH em função da variação da temperatura. A área específica aumenta somente com o aumento da temperatura, evidenciando, desta maneira, a significância estatística da temperatura e fraca influência de NaOH no processo de formação de zeólitas a partir de cinzas pesadas.

Figura 35 - Superfície de resposta para a área específica variando-se a concentração de NaOH e a temperatura de cristalização.



Fonte: o autor (2017).

Figura 36 - Curvas de nível para a área de superfície variando-se a concentração de NaOH e a temperatura de cristalização.



Fonte: o autor (2017).

A forte influência da temperatura pode ser explicada pelo uso da técnica hidrotérmica. Nestes processos geralmente a competitividade acontece entre os efeitos da temperatura e do tempo da duração do processo hidrotérmico. Para este planejamento, o efeito da variação da temperatura de cristalização, supera o efeito da variação da concentração de NaOH, na mistura reacional nas cinzas pesadas. Este fenômeno foi também observado no trabalho de Sallam, 2006, embora, tenha usado as cinzas de incineração de resíduos municipais. Estatisticamente, a Tabela 12 mostra a significância dos fatores através da ANOVA.

Tabela 12 – Análise de variância dos tratamentos para a área específica do planejamento 1 (SS – soma dos quadrados, df – graus de liberdade e MS – média quadrática).

Fatores	SS	df	MS	F	p
(1) Tempo	17,0156	1	17,0156	11,58018	0,009320
(2) Temperatura	93,6056	1	93,6056	63,70438	0,000044
(3) [NaOH]	0,7656	1	0,7656	0,52105	0,490949
1 por 2	6,1256	1	6,1256	4,16886	0,075465
1 por 3	13,8756	1	13,8756	9,44322	0,015279
2 por 3	2,9756	1	2,9756	2,02510	0,192523
1*2*3	103,5306	1	103,5306	70,45895	0,000031
Erro	11,7550	8	1,4694	-	-
Total SS	249,6494	15		-	-

Fonte: o autor (2017).

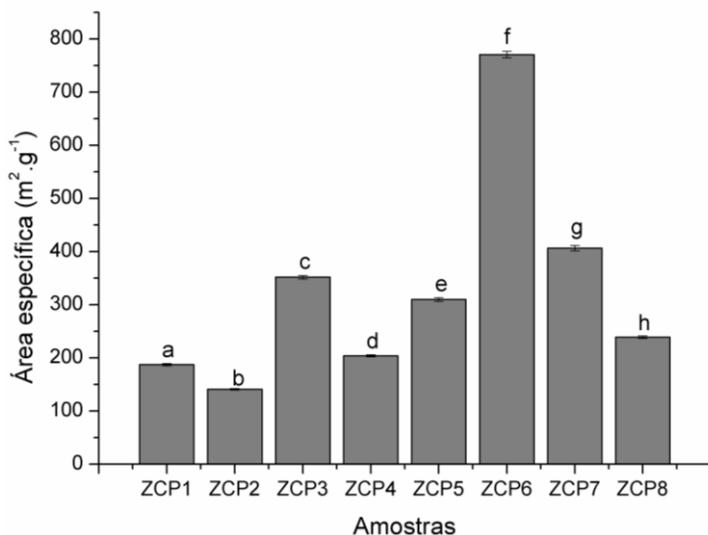
Considerando que as áreas específicas dos materiais sintetizados neste planejamento são inferiores quando comparados com os valores de zeólitas FAU encontrados nos trabalhos de Karami; Rohani (2009), Fechete; Wang; Védrine, (2012) e Pergher et al. (2005) e que a variação da concentração de NaOH usada não foi estatisticamente significativa, sugere-se a reformulação do planejamento experimental. Neste contexto, foi proposto o segundo planejamento que não considera a variação da concentração de NaOH no processo de síntese.

4.2.3 Obtenção de zeólitas a partir de cinzas pesadas: Planejamento 3

Neste planejamento, as zeólitas foram formuladas variando-se o tempo e a temperatura de cristalização empregando as cinzas pesadas de carvão mineral pré-tratadas e sem pré-tratamento.

A Figura 37 mostra a magnitude dos valores da área específica obtidas para as amostras de zeólitas sintetizadas utilizando o planejamento 3.

Figura 37 - Área específica das zeólitas sintetizadas com base no planejamento 3. Letras mostram significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey ($p < 0,05$).

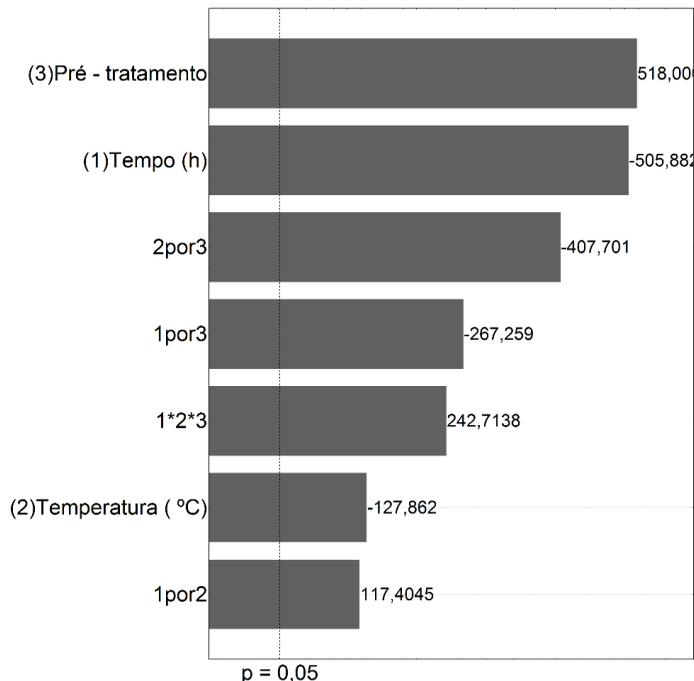


Fonte: o autor (2017).

Analisando-se a Figura 37, nota-se que, comparativamente com as amostras do planejamento 2, as zeólitas sintetizadas pelo planejamento 3 possuem elevada área específica. Também, nota-se que a área específica das amostras ZCP6 e ZCP2, respectivamente, representam o máximo e o mínimo valor. No entanto, as amostras cujas cinzas passaram por um pré-tratamento (ZCP5, ZCP6, ZCP7 e ZCP8), tiveram valores de área específica significativamente maiores quando comparadas com as amostras sem pré-tratamento. Os testes de Tukey não mostraram nenhuma significância estatística entre as médias das amostras.

O digrama de Pareto da Figura 38 mostra os efeitos dos fatores que contribuíram para o aumento da área específica nos ensaios que tiveram como base o planejamento 3.

Figura 38 - Diagrama de Pareto com efeitos dos fatores para as zeólitas sintetizadas pelo planejamento 3.

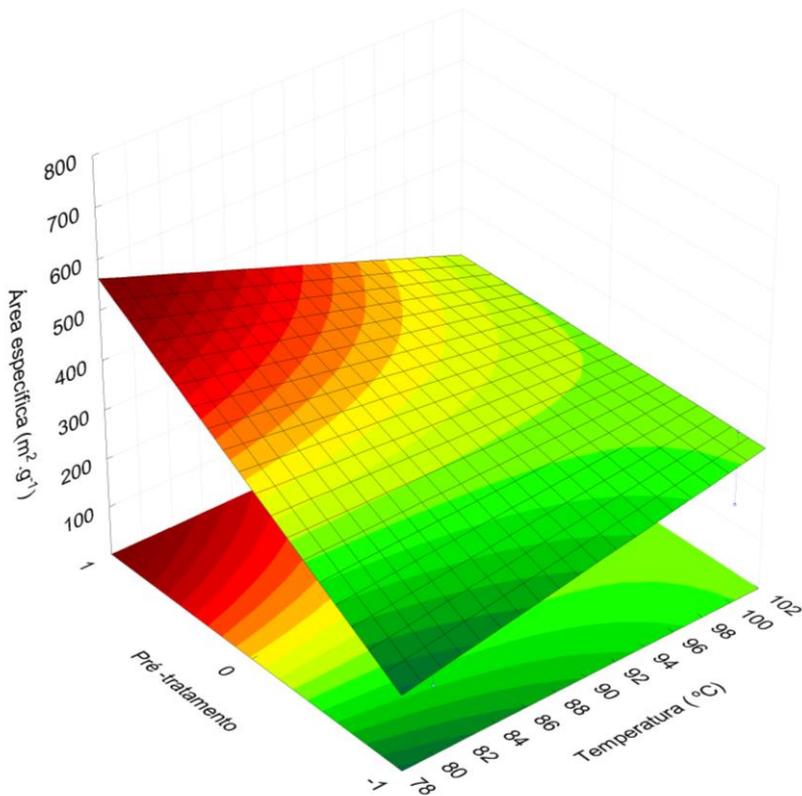


Fonte: o autor (2017).

Pelo diagrama de Pareto, nota-se que o pré-tratamento é o principal fator que influencia significativamente na área específica das zeólitas sintetizadas, fato que, até em suas iterações com outros fatores são, também, significativos e com efeitos maiores. O tempo e a temperatura de cristalização, semelhantemente ao que ocorre no planejamento 2, influenciam significativamente na formação das zeólitas.

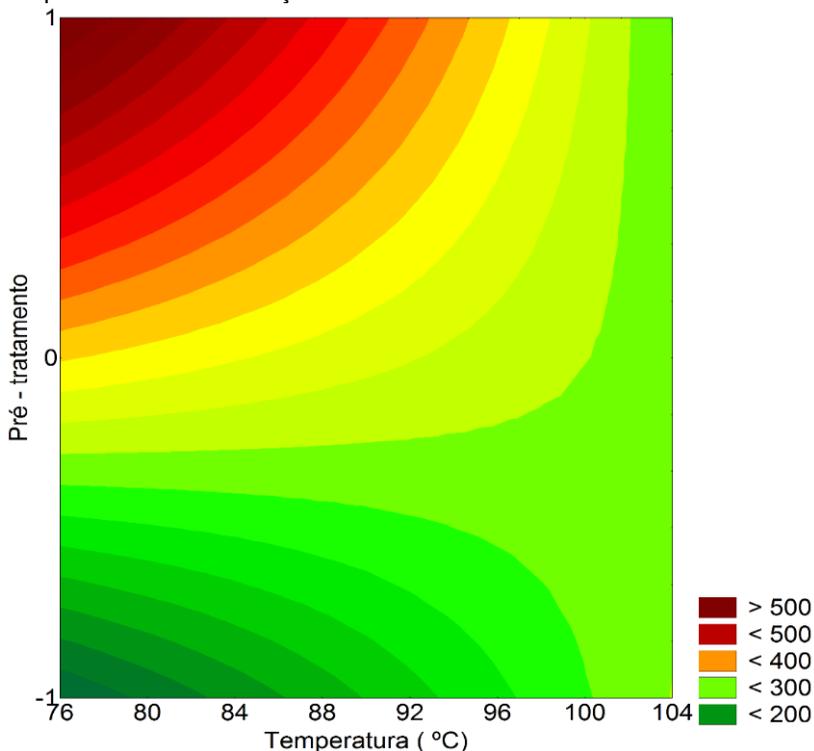
Para avaliar a tendência dos fatores sobre a área específica utilizou-se a metodologia de superfície de resposta e curvas de nível, como mostram as Figuras 39 e 40.

Figura 39 - Superfície de resposta de área específica para as zeólitas obtidas a partir de cinzas pré-tratadas e sem pré-tratamento.



Fonte: o autor (2017).

Figura 40 - Curvas de nível de área específica para as zeólitas obtidas a partir de cinzas pré-tratadas e sem pré-tratamento com variação na temperatura de cristalização.



Fonte: o autor (2017).

A área específica é caracterizada por uma forte influência do pré-tratamento, e um fato curioso, que indica que para baixos valores de temperatura há uma tendência de obtenção de zeólitas com área específica maior, este fato pode ser explicado pelo processo de síntese de zeólitas faujasita, pois para baixas temperaturas a formação da zeólita FAU é aliada com o aumento da sua área específica (HU et al., 2009). O fenômeno de obtenção de zeólitas FAU a baixas temperaturas é relatado por IZA (2016) para síntese usando fontes puras de aluminossilicatos.

A situação mostrada no gráfico de superfície de resposta e contorno de nível é estatisticamente comprovado pela Tabela 13, onde nota-se que todos os tratamentos utilizados foram

significativos para a área específica, mostrando-se como uma potencial metodologia para a síntese de zeólitas.

Tabela 13 – ANOVA de tratamentos para área específica do planejamento 2 (SS-soma dos quadrados, df – graus de liberdade, MS – média quadrática).

	SS	df	MS	F	p
(1)Tempo (h)	169064,9	1	169064,9	255916,6	2,6108E-19
(2)Temperatura (°C)	10800,4	1	10800,4	16348,8	1,5650E-14
(3)Pré -Tratamento	177262,1	1	177262,1	268324,8	2,1604E-19
1 por 2	9105,9	1	9105,9	13783,8	3,0962E-14
1 por 3	47186,7	1	47186,7	71427,4	4,3011E-17
2 por 3	109809,4	1	109809,4	166220,5	1,4669E-18
1*2*3	38917,4	1	38917,4	58910,0	9,2950E-17
Erro	5,3	8	0,7		
Total SS	562152,1	15			

Fonte: o autor (2017).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS

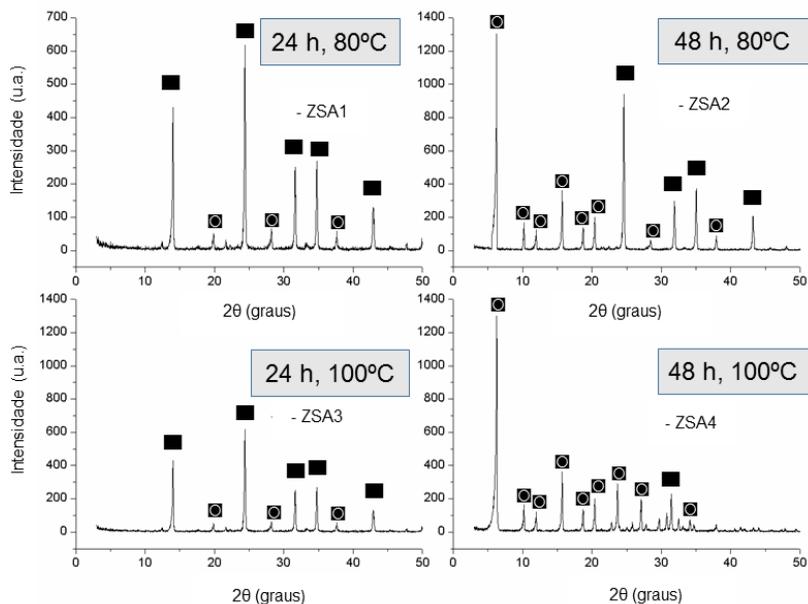
Pela simulação estatística observou-se que os ensaios realizados com base no planejamento 2 não produziram zeólitas com área específica considerável. Neste caso, somente as zeólitas obtidas com base nos planejamentos 1 e 3 que foram submetidas às técnicas de caracterização.

4.3.1 Zeólitas sintetizadas com base no planejamento 1

4.3.1.1 Caracterização por DRX

A Figura 41 mostra os difratogramas das zeólitas obtidas a partir de materiais analíticos como fontes sintéticas de aluminossilicatos.

Figura 41 – Difratogramas das zeólitas obtidas usando fontes sintéticas de aluminossilicatos (□- zeólitas FAU; ■ zeólitas hidrox-sodalita).



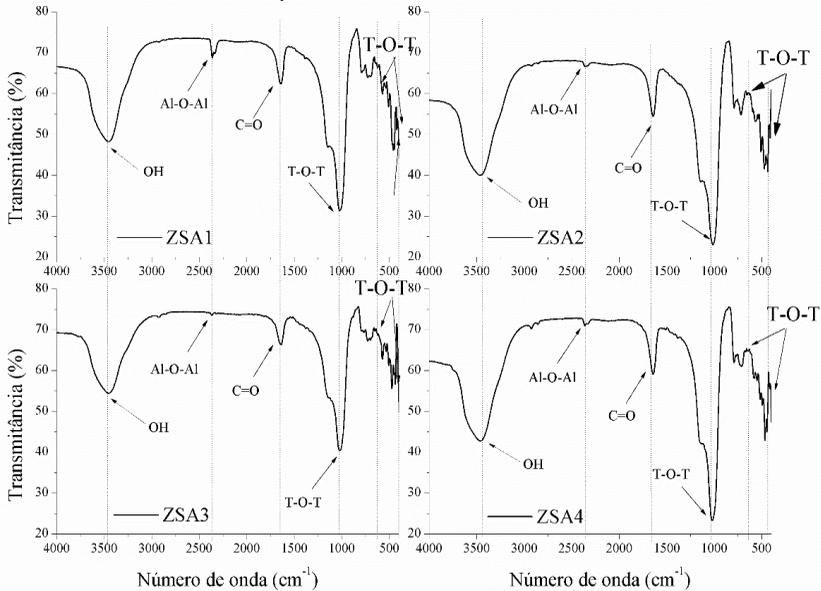
Fonte: o autor (2017).

Em dois casos de tratamentos com diferentes temperaturas nota-se, semelhantemente, dois tipos de difratogramas. As zeólitas ZSA1 e ZSA3 foram sintetizadas sob mesmas condições de tempo de cristalização e verificou-se similaridades nos seus difratogramas que, segundo Treacy e Higgins, (2001), correspondem a zeólita hidrox-sodalita (SOD). As amostras ZSA2 e ZSA4 correspondem às zeólitas FAU (NaY), de acordo Treacy e Higgins (2001), a zeólita de interesse. Em conformidade com a modelagem estatística para a área específica do planejamento 1, o fator tempo de cristalização é o parâmetro que limita a formação de zeólitas FAU, sendo que, para 24 h obtêm-se as zeólitas do tipo SOD e em 48 h as zeólitas do tipo FAU. Este fenômeno pode ser explicado tomando por base as unidades de construção das redes estruturais dos dois tipos de zeólitas (SOD e FAU). Na Figura 10 é mostrado o processo de formação da zeólita FAU, em que uma das etapas é a formação da estrutura sodalítica. No entanto, a zeólita do tipo FAU requer o dobro do tempo de cristalização necessário.

4.3.1.2 Caracterização por FTIR

A Figura 42 mostra os espectros FTIR de zeólitas do tipo NaY sintetizadas com materiais analíticos puros.

Figura 42 – Espectros de FTIR das zeólitas do tipo NaY sintetizadas com materiais analíticos puros.



Fonte: o autor (2017).

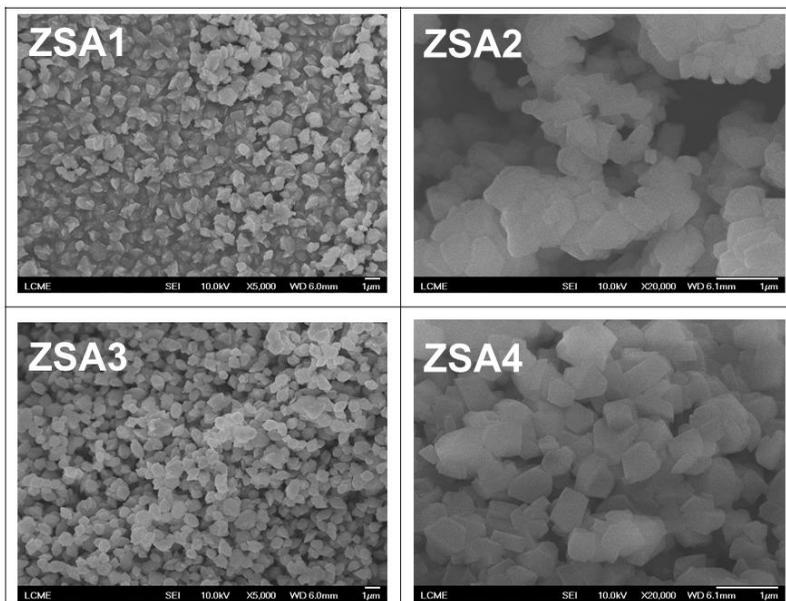
Os espectros apresentam módulos vibracionais similares em todas as amostras, confirmando a formação típica de um grupo funcional de um material (aluminossilicato), conforme reportado em Chester e Derouane, (2001). Observa-se, também, que o perfil dos espectros, especificamente entre 500 e 1000 cm⁻¹, é similar para as amostras sintetizadas sob as mesmas condições de tempo de cristalização (ZSA1 e ZSA3), ambas sintetizadas em um tempo de 24h e ZSA2 e ZSA4, sintetizadas em um tempo de 48 h.

4.3.1.3 Caracterização por MEV-FEG

A Figura 43 exibe as imagens de estruturas micrografadas das zeólitas sintetizadas com materiais analíticos como fonte de

silício. É importante salientar que as ampliações não foram similares por motivos de fraca visualização nas amostras ZSA1 e ZSA3, ambas sintetizadas na mesma temperatura.

Figura 43 – Morfologia estrutural obtida pelo MEV-FEG de zeólitas sintetizadas com materiais analíticos como fonte de silício.



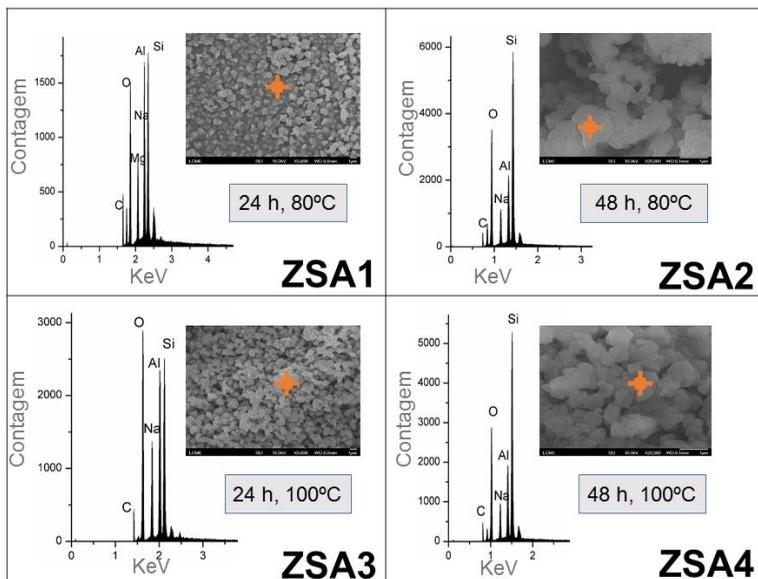
Fonte: o autor (2017).

Observa-se que as amostras ZSA2 e ZSA4 apresentam estrutura octaédrica que é característica de zeólitas do tipo FAU (CHESTER; DEROUANE, 2001; IZA, 2016). O tamanho dos cristais diminuiu com aumento de tempo de cristalização de 24 h (ZSA1 e ZSA3) para 48 h (ZSA2 e ZSA4). Este fenômeno pode ser explicado pela teoria do grau de intercrescimento que é dependente do tempo de cristalização. Segundo Garcia et al. (2016), o grau de intercrescimento também diminuiu com a diminuição da proporção $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. No entanto, uma das causas da redução de crescimento de cristais é devido a baixas proporções da taxa $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, o que também possibilitou a formação de zeólitas SOD nas amostras ZSA1 e ZSA3.

4.3.1.4 Caracterização por MEV-EDS

A Figura 44 mostra o resultado da análise de energia dispersiva de raios x das amostras de zeólitas sintetizadas.

Figura 44 – Análise de MEV-EDS das amostras de zeólitas sintetizadas com materiais analíticos como fonte de sílica.



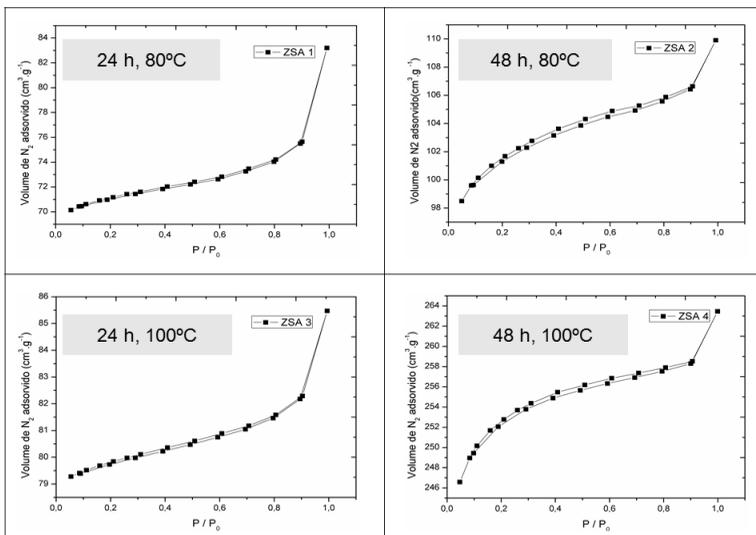
Fonte: o autor (2017).

Esta análise, comparativamente com outras caracterizações, confirma também a formação de dois tipos de zeólitas. As amostras ZSA1 e ZSA3 tiveram relações de Si/Al similares, conforme observa-se na Figura 44. Analogamente, as amostras ZSA2 e ZSA4 tiveram a relação proporcionalmente similar.

4.3.1.5 Isotermas de adsorção de N₂.

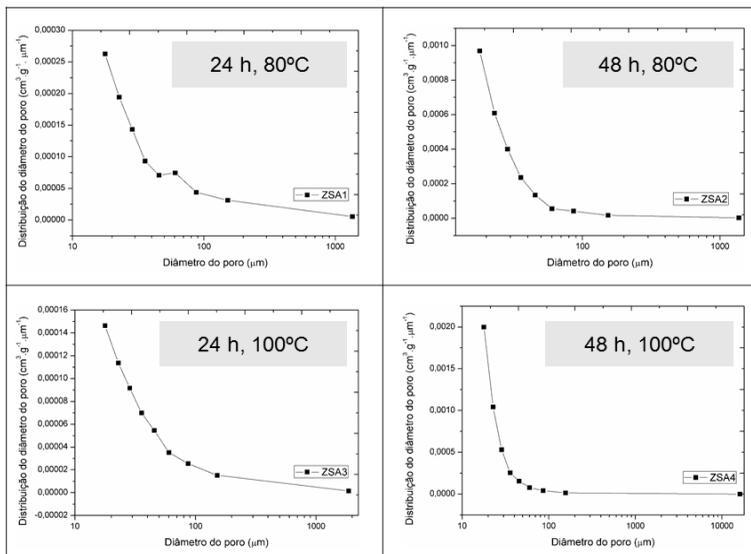
Para avaliar o valor da área específica foram empregadas medidas isotérmicas de adsorção e dessorção de N₂ nas amostras de zeólitas sintetizadas com precursores sintéticos de sílica. A Figura 45 mostra o perfil das isotermas obtidas para as zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.

Figura 45 – Isotermas de adsorção de N_2 das zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.



Fonte: o autor (2017)

Figura 46 – Distribuição do tamanho médio do poro obtidas por análise de B.E.T. das zeólitas sintetizadas com materiais analíticos.



Fonte: o autor (2017)

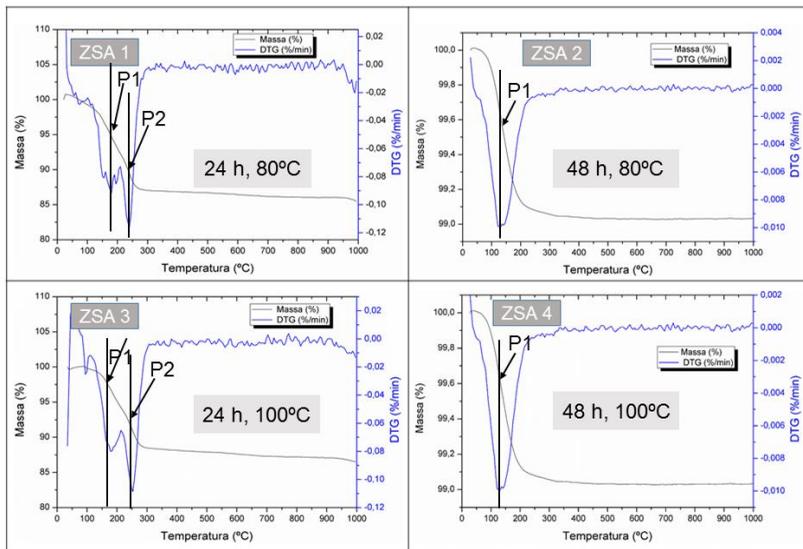
Comparativamente com os resultados obtidos no trabalho de Teixeira, Coutinho e Gomes (2001), estas zeólitas apresentam isotermas tipo III para amostras ZSA1 e ZSA3 que correspondem a sólidos microporosos, e as amostras ZSA2 e ZSA4 apresentaram isotermas do IV característica de sólidos mesoporosos e macroporos.

As curvas de distribuição de tamanho de poro BJH apresentadas na figura 46 confirmam que as zeólitas sintetizadas possuem estruturas mesoporosas com diâmetros variando de 3,97 nm à 7,3 nm e verificou-se uma curva de distribuição normal dos seus volumes, que é atribuída a efetividade do processo de crescimento e formação de cristais zeolíticos durante a síntese (JIN et al, 2017). Os volumes dos poros de variaram de 0,025 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à 0,088 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, com uma média de 0,056 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.3.1.6. Caracterização termogravimétrica

A Figura 47, mostra termogramas de TG e DTG das zeólitas sintetizadas pelas condições apresentadas no planejamento 1.

Figura 47 – Termogramas de TG e DTG das zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.



Fonte: o autor (2017)

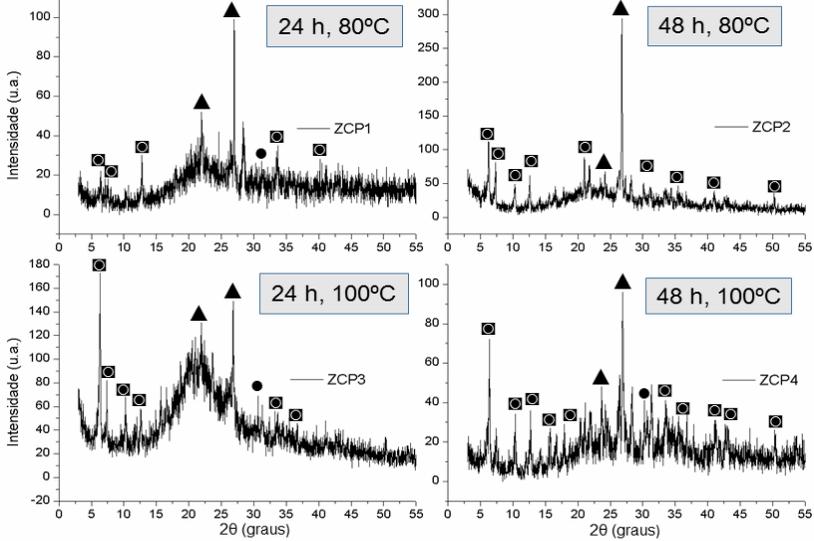
Os gráficos mostram, analogamente, a formação de dois materiais diferentes (ZSA 1, ZSA 3) e (ZSA 2, ZSA 4), confirmando os resultados de caracterização previamente mostrados. O TG de ZSA 1 e ZSA 3 exibe um pico endotérmico 25 -100 °C, que é atribuído à dessorção de água segundo Almeida, Martins e Cardoso (2010), e apresentam uma perda de massa suave correspondente a massa de 10%. Contrariamente as amostras ZSA2 e ZSA4 apresentaram uma perda de peso de aproximadamente 1,0% e um pico endotérmico entre 100 °C < T < 200 °C correspondente a eliminação de intra-zeolita, que também foi verificado nas amostras ZSA 1 e ZSA 2 (GHORBANLOO et al., 2014; ALMEIDA, MARTINS e CARDOSO, 2010; OLIVEIRA et al., 2014).

4.3.2 Zeólitas sintetizadas pelo planejamento 3

4.3.2.1 Caracterização por DRX

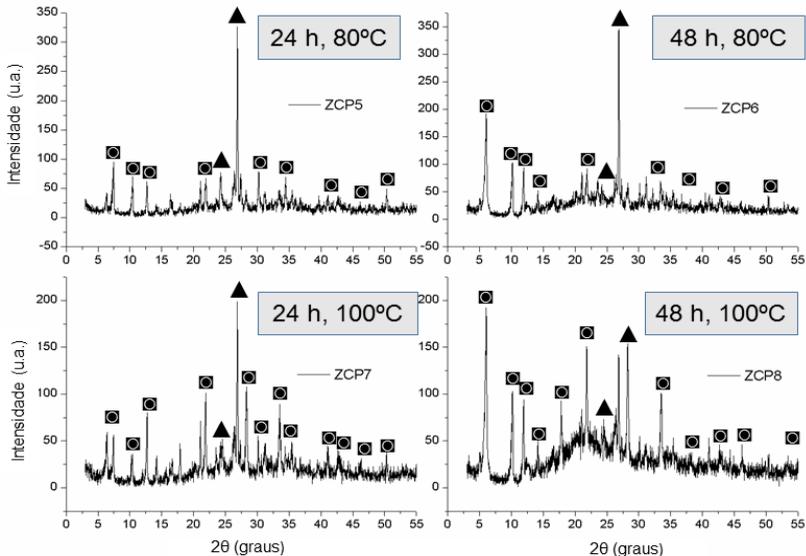
As Figuras 48 e 49 mostram os difratogramas das zeólitas obtidas com base no planejamento 3 empregando cinzas pesadas sem e com pré-tratamento, respectivamente.

Figura 48 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas sem pré-tratamento (▲ -quartzo; ■ - zeólitas FAU ● - magnetita).



Fonte: o autor (2017).

Figura 49 – Difratogramas das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pré-tratadas (▲ -quartzo; ■ - zeólitas FAU).



Fonte: o autor (2017).

Nas Figuras 48 e 49 nota-se que as cinzas pesadas foram, em grande parte, convertidas em fases zeolíticas em quase todos os experimentos. Este fenômeno pode ser explicado pela alteração significativa de números de picos nas análises de DRX das amostras de zeólitas sintetizadas e no comportamento do próprio difratograma nos seguintes aspectos:

- surgimento de novos picos semelhantes a padrões de zeólitas faujasita (NaY), segundo Chester e Derouane, (2001); Treacy e Higgins (2001);
- desaparecimento da saliência arredondada larga que é característica de material amorfo presente em cinzas pesadas (entre $10 < 2\theta < 28$) este fenômeno também foi verificado nos trabalhos de Hu et al. (2009); Lutz (2014); Widiastuti et al. (2014); Inada et al. (2005); Shaila et al. (2015);
- ausência de maior parte dos picos de quartzo e hematita.

O desaparecimento dos vários picos significa que a fase amorfa, bem como as fases mais refratárias de quartzo, da mulita, da hematita e da magnetita foram solubilizadas durante o processo de formação de zeólitas.

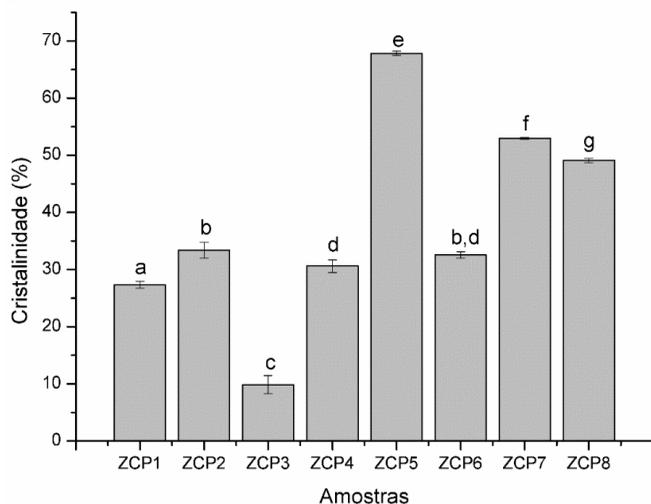
Também foi possível notar que todas as reflexões dos difratogramas confirmam um material do tipo faujasita. ZCP6 e ZCP8 apresentam uma intensa reflexão em $2\theta = 6,4$ graus relativa ao plano (111) da faujasita. Outros picos principais referentes a mesma estrutura foram observados em 10,1; 12,2 e 27,5 graus.

A fase zeolítica principal obtida após a formação de zeólitas foi o da zeólita NaY ($\text{Na}_{56}[\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}]:250\text{H}_2\text{O}$) com diferentes rendimentos dependendo das condições experimentais. As amostras ZCP4 e ZCP6 representam, respectivamente, as melhores amostras para as zeólitas sintetizadas empregando cinzas sem e com pré-tratamento.

Observa-se ainda que o tipo de pré-tratamento das cinzas pesadas influenciou na intensidade dos picos e na diminuição da área amorfa de zeólitas sintetizadas com cinzas puras quando comparadas com as zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas. Essas alterações conduziram a diferenças na cristalinidade das amostras, sendo que as amostras sintetizadas

com cinzas pré-tratadas tiveram cristalinidade melhorada em comparação com as amostras sintetizadas como cinzas puras, como mostra a Figura 50.

Figura 50 – Cristalinidades de amostras de zeólitas sintetizadas. Letras mostram significância das médias segundo o teste estatístico de Tukey ($p < 0,05$).



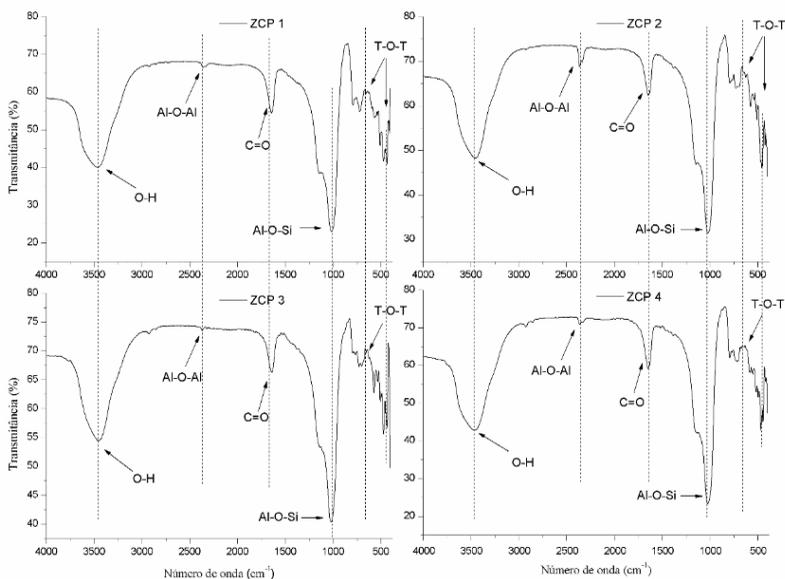
Fonte: o autor (2017).

Pela observação dos dados, nota-se que a cristalinidade das amostras de ZCP5 e ZCP3, respectivamente, representam o máximo e o mínimo valor. No entanto, as amostras sintetizadas a partir de cinzas pré-tratadas (ZCP5, ZCP6, ZCP7 e ZCP8) mostraram valores de cristalinidade significativamente maiores quando comparados com as amostras sintetizadas com cinzas sem pré-tratamento. Os testes de Tukey mostraram significância entre médias das amostras ZCP2, ZCP4 e ZCP6 (ambas as amostras foram sintetizadas a uma temperatura de 100 °C). Apesar das amostras ZCP4 e ZCP6 terem sido sintetizadas com cinzas diferentes, a média de cristalinidade não apresentou diferenças significativas. Este fato pode estar relacionado com a temperatura de cristalização das duas amostras (ZCP4 e ZCP6), visto que a temperatura é o fator que mais influencia na síntese de zeólitas no planejamento 3.

4.3.2.2 Caracterização por FTIR

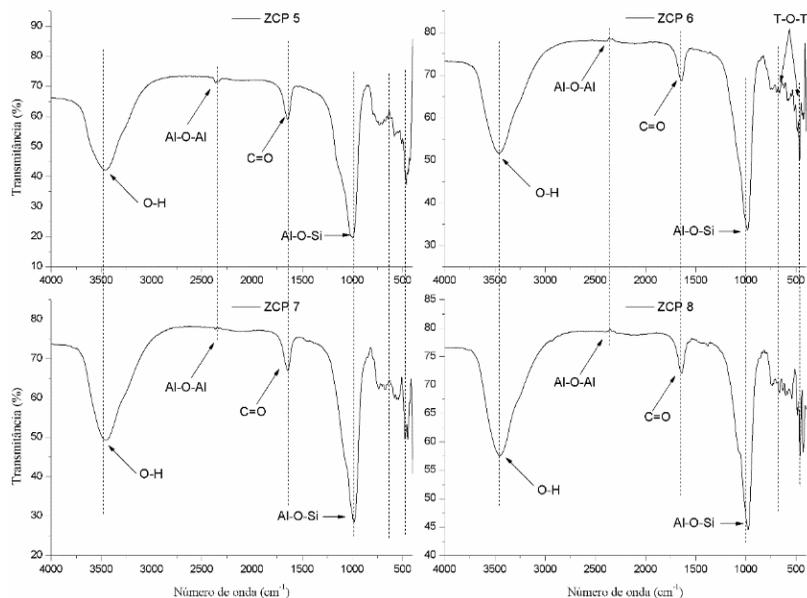
A transformação de cinzas em zeólitas é bastante notável, também, nas análises de FTIR apresentadas nas Figuras 51 e 52, onde as vibrações das ligações de T - O (onde T = Si ou Al e O = Oxigênio) e de T - T ficaram mais intensas, mostrando grandes diferenças quando comparadas com as mesmas ligações no material de partida. As bandas assimétricas de ligações de T - O mostraram-se mais intensas em amostras de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pré-tratadas, mostrando, assim, similaridades com resultados encontrados no difratograma de raios x, como mostram as Figuras 48 e 49.

Figura 51 – Espectros de FTIR de zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.



Fonte: o autor (2017).

Figura 52 – Espectros de FTIR de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.



Fonte: o autor (2017).

As zeólitas apresentam intensidades de banda entre 1135 e 780 cm^{-1} e que são atribuídas aos modos de alongamento assimétricos e simétricos interno de tetraedros (TO4), respectivamente (CHESTER; DEROUANE, 2001). As zeólitas do tipo FAU podem apresentar diferentes faixas de vibrações no FTIR. No entanto, para algumas frequências encontram-se características bastante semelhantes relatadas na literatura para as zeólitas do tipo NaY (LI, 2005; HILDEBRANDO et al., 2012; HU et al., 2009; LIN; HSI, 1995; MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001; SHI et al., 2012). Entretanto, algumas bandas encontram-se deslocadas em 10 e 20 cm^{-1} com relação a frequência apresentada nas referências que, segundo Breck (1974), podem estar associadas ao modo de síntese usada.

A Tabela 14 mostra as bandas observadas na amostra ZCP5 comparadas com os valores da literatura. A ZCP5 foi escolhida por ter apresentado maior valor de cristalinidade, de acordo com a Figura 50.

Tabela 14 – Bandas de absorção de FTIR de zeólitas sintetizadas comparadas com as bandas da literatura.

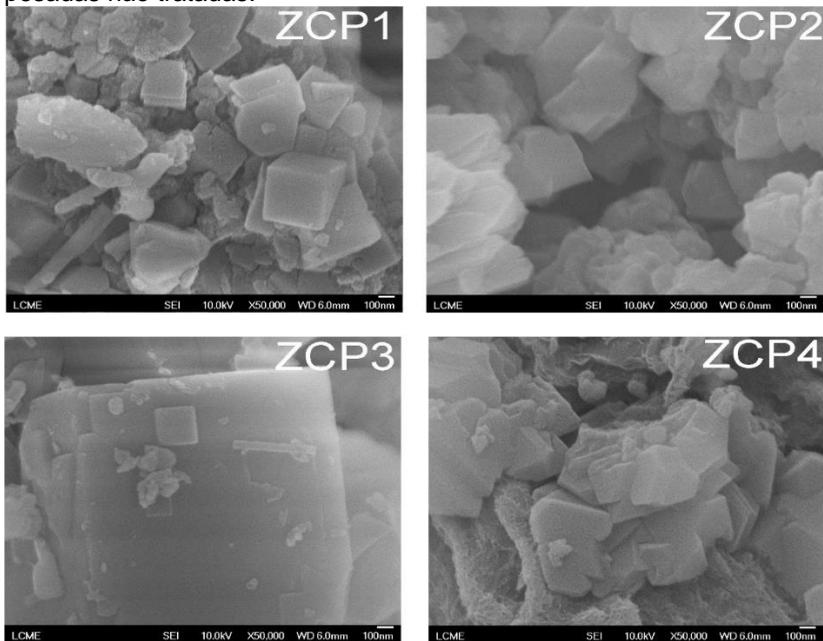
Bandas de absorção observadas no FTIR (cm^{-1}) para zeólitas do tipo NaY.			
Zeólitas NaY (ZCP5)	Hildebrando et al. (2012)	Karimipour et al. (2013)	Li (2005)
3500	3500	----	3656
1650	1650	----	---
1135	1145	1105	1135
1010	1010	1033	1020
780	762	780	792
700	688	690	725
580	580	573	566
505	505	470	500
----	----	418	450

Fonte: o autor (2017).

4.3.2.3 Caracterização por MEV-FEG

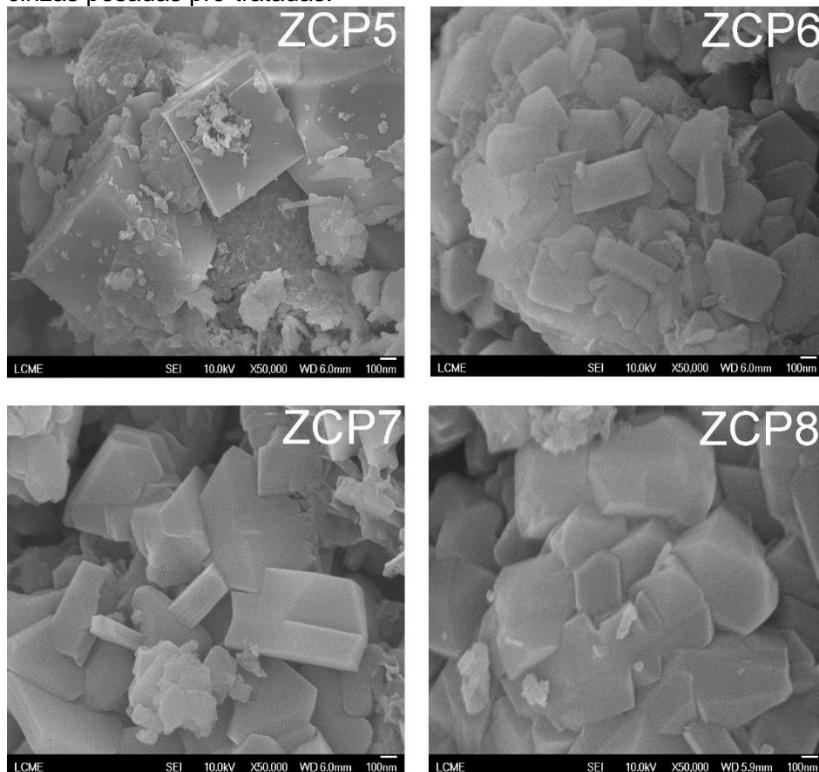
As Figuras 53 e 54 mostram as imagens de cristais de zeólitas sintetizadas sob diferentes condições, de acordo com o planejamento 3. Nota-se, em todas as amostras, a formação de cristais com tamanho superior a 100 nm e com formas morfológicas variadas, desde a cúbica e octaédrica, estruturas características de zeólitas do tipo FAU (NaY), segundo IZA (2016).

Figura 53 – Morfologia estrutural das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas não tratadas.



Fonte: o autor (2017).

Figura 54 – Morfologia estrutural obtida das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas pré-tratadas.



Fonte: o autor (2017).

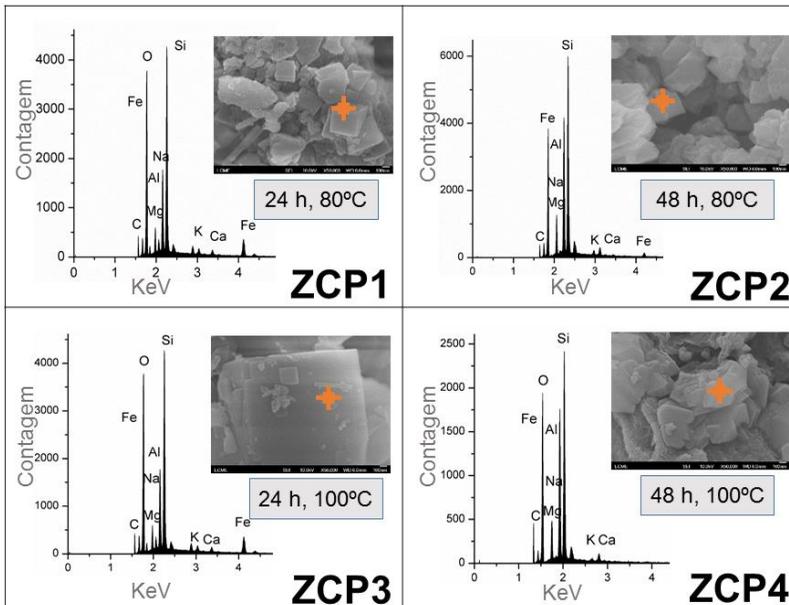
Sob condições hidrotérmicas, as zeólitas normalmente apresentam características morfológicas típicas de cada espécie, independentemente das matérias-primas utilizadas (CHESTER; DEROUANE, 2001). Contudo, as morfologias conhecidas para a zeólita faujasita foram encontradas em quase todas amostras. No entanto, notou-se diferenças no crescimento dos cristais e no grau de aglomeração dos mesmos. Nas amostras sintetizadas com cinzas pré-tratadas (ZCP5, ZCP6, ZCP7 e ZCP8) verificou-se uma tendência de aumento do tamanho e de agregação de cristais zeolíticos. Este fenômeno poder ser explicado pela ausência de compostos de ferro magnético previamente reduzidos no processo de pré-tratamento. A falta do pré-tratamento em amostras de ZCP1, ZCP2, ZCP3 e ZCP4 resultou

em uma limitação no crescimento de cristais, provavelmente, devido à dificuldade na formação de géis de aluminossilicatos precursores de cristais zeolíticos (JHA et al., 2009).

4.3.2.4 Caracterização por MEV-EDS

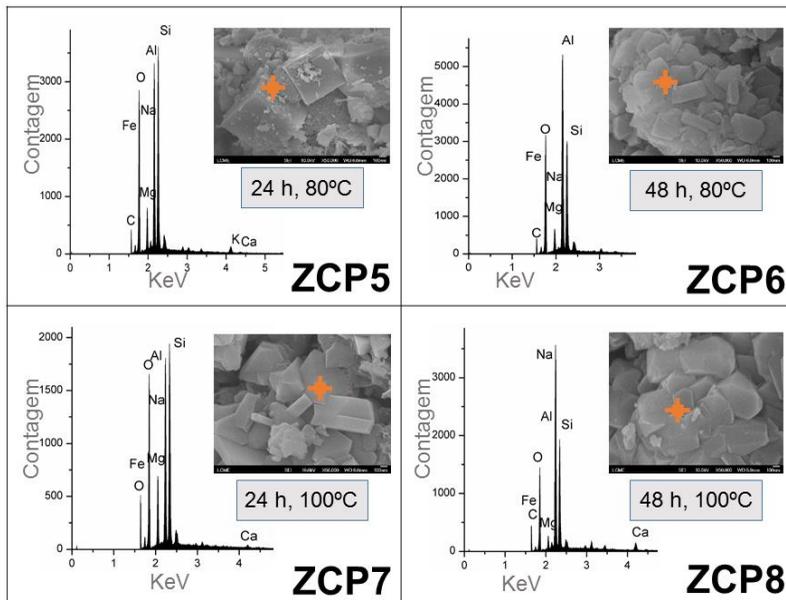
Paralelamente às análises de MEV-FEG, as análises elementares pontuais das amostras de zeólitas foram realizadas. As Figuras 55 e 56 mostram os resultados das análises de MEV-EDS.

Figura 55 – Análise de EDS das amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas sem pré-tratamento.



Fonte: o autor (2017).

Figura 56 – Análise de EDS das amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.



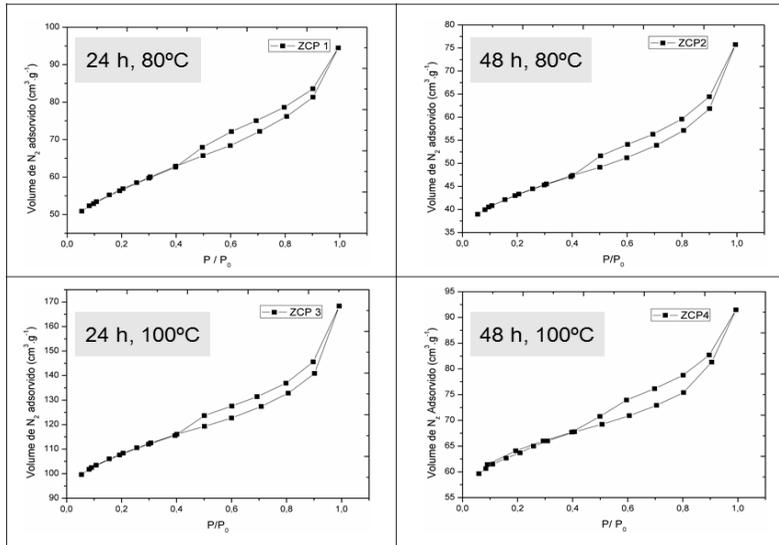
Fonte: o autor (2017).

Nestas figuras observam-se picos que são atribuídos a átomos de silício, alumínio e ferro na sua maioria. A percentagem atômica de ferro variou de 23,63% para 7,92% para as zeólitas ZCP1 a ZCP8, respectivamente. A diminuição da quantidade de ferro presente nas amostras é devido ao pré-tratamento realizado nas cinzas. Em todas amostras foi possível confirmar a formação de zeólitas pela razão de silício/alumínio e pela morfologia dos cristais formados.

4.3.2.5 Isotermas de adsorção de N_2 em zeólitas e distribuição do tamanho do poro.

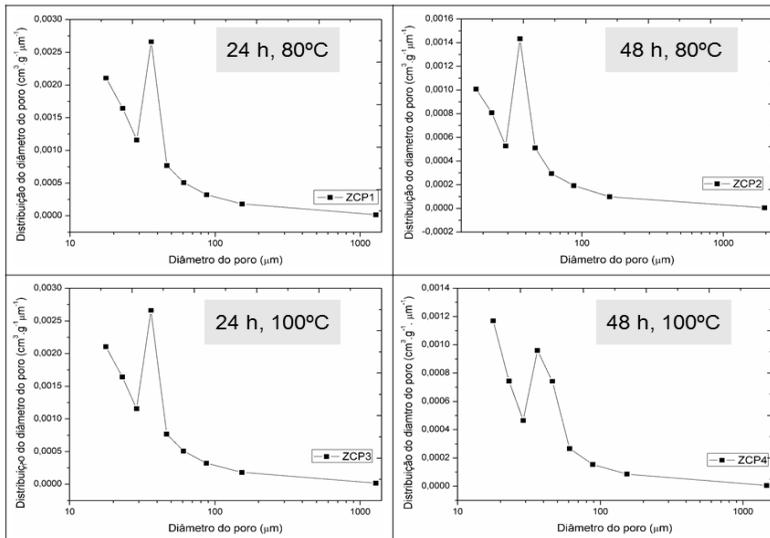
Paralelamente à área específica, também determinou-se a quantidade de gás N_2 adsorvida em função da variação da pressão. As Figuras 57 e 58 mostram as isotermas obtidas para as zeólitas sintetizadas com cinzas com e sem pré-tratamento, respectivamente.

Figura 57 – Isotermas de adsorção de N_2 por análise de BET para as amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.



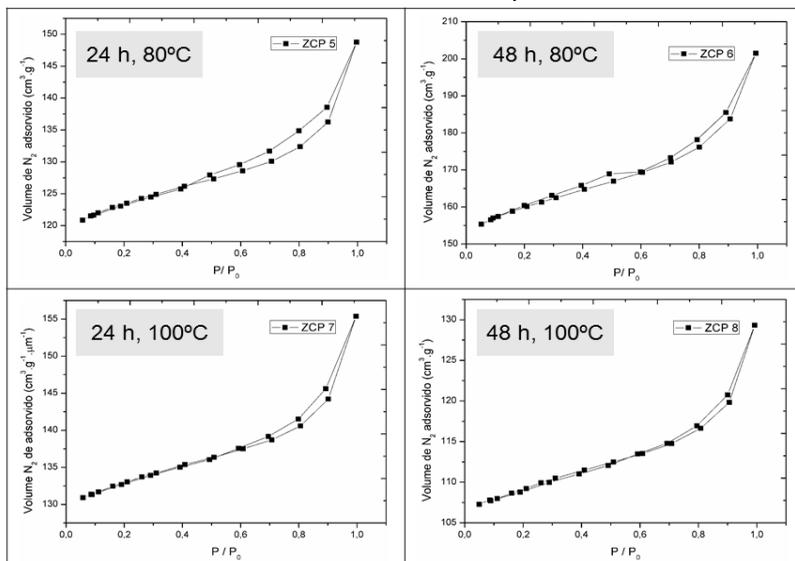
Fonte: o autor (2017).

Figura 58 - Distribuição do tamanho médio do poro obtidas por análise de B.E.T. das zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.



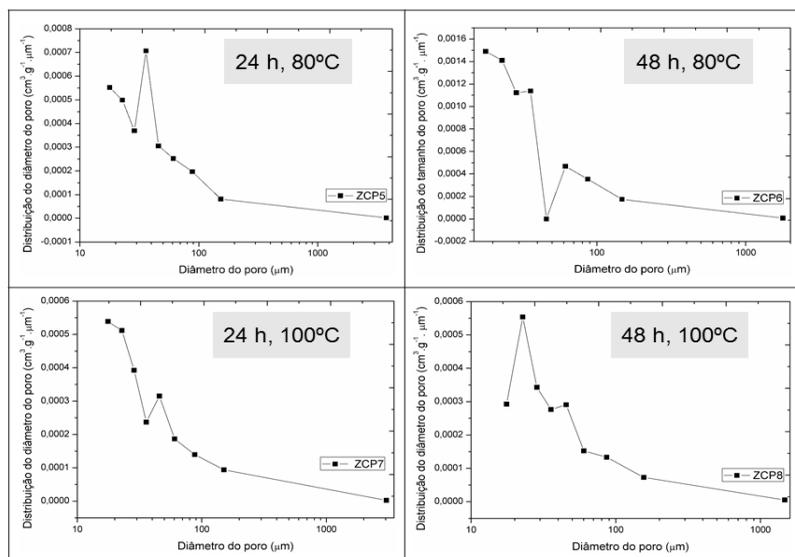
Fonte: o autor (2017)

Figura 59 – Isotermas de adsorção de N_2 por análise de BET para amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.



Fonte: o autor (2017).

Figura 60 - Distribuição do tamanho médio do poro obtidas por análise de B.E.T. das zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.



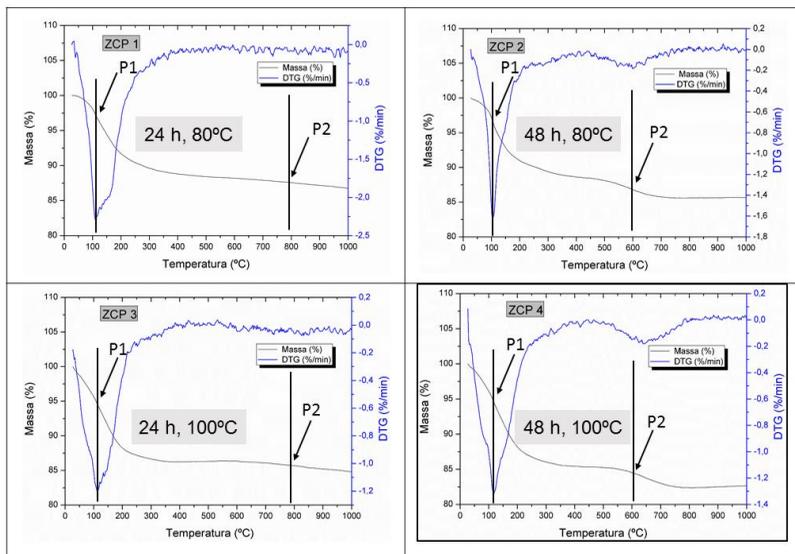
Ambas as amostras apresentaram isotermas semelhantes ao perfil tipo IV, características dos sólidos mesoporosos e macroporosos. Os volumes dos poros variaram de 0,052 à 0,088, com uma média de 0,057 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, para zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas e de 0,062 à 0,134 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ com uma média de 0,089 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ para zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas. Os diâmetros dos poros variam de 3,5 nm – 6,4 nm para zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas e de 6,69 – 7,5 nm para zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas. A precisão do cálculo mostrou-se satisfatória pois esses resultados, também, foram observados nos trabalhos de Luna e Schuchardt (2001); Grecco e Rangel (2013) e Ji et al. (2017).

As zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas apresentaram um perfil de distribuição do tamanho de poro, BJH, similar, como pode se observar na figura 58, contrariamente, as zeólitas sintetizadas com cinzas tratadas apresentaram perfis de distribuição de tamanho do poro diferentes. Este fenômeno pode ser explicado por diferenças no grau de intercimentos dos cristais zeolíticos de amostras sintetizadas com cinzas tratadas, pois o processo pré-tratamento influencia direto no crescimento e formação de núcleos cristalinos segundo as pesquisas de Kniess, Kuhnen e Riella (2002); Rocha Junior et al. (2012).

4.3.2.6 Caracterização termogravimétrica

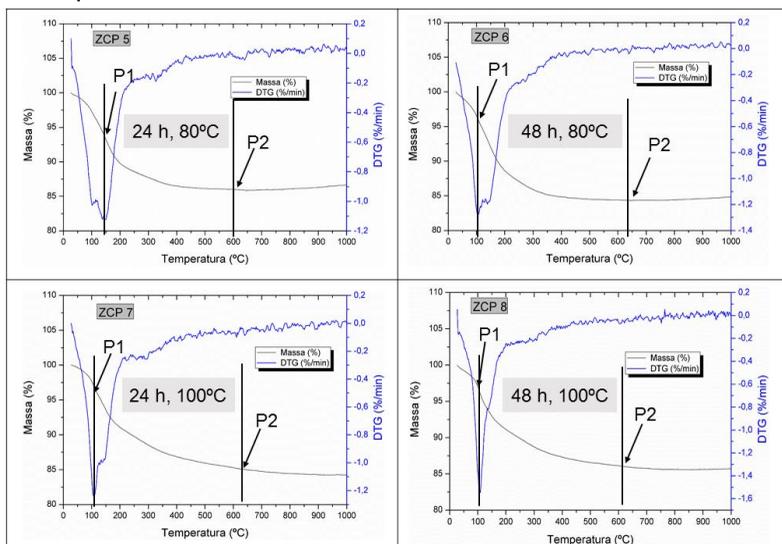
As Figuras 61 e 62 mostram os termogramas de TG e DTG das zeólitas sintetizadas pelas condições apresentadas no planejamento 3.

Figura 61 – Termogramas de TG e DTG das zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas.



Fonte: o autor (2017).

Figura 62 – Termogramas de TG e DSC das zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.



Fonte: o autor (2017).

Em todos os termogramas nota-se que entre as temperaturas de 25 e 200 °C as zeólitas perdem massa e este fenômeno pode estar relacionado com a perda de água fisiossorvida e de hidratação dos cátions oriundos das cinzas pesadas. De acordo com a teoria de Eisenman, quanto maior for a razão Si/Al, menor será a interação do sódio na estrutura zeolítica (ALMEIDA, MARTINS e CARDOSO, 2010). Conseqüentemente, maior é a energia de hidratação, fazendo com que os materiais zeolíticos necessitem de uma temperatura maior para a dessorção da água (GHORBANLOO et al. 2014; ALMEIDA, MARTINS e CARDOSO, 2010; OLIVEIRA et al., 2014). Além disso, foram observadas similaridades nas amostras ZCP1 e ZCP3 quando comparadas com as amostras ZCP2 e ZCP4, que também são similares. Essas diferenças e similaridades podem estar relacionadas com o teor de sódio presente em cada estrutura. As amostras sintetizadas com cinzas não tratadas apresentaram ruídos no intervalo de 600 °C < T < 1000 °C que estão associados ao volume de cátions de metais, como o ferro, presentes em cinzas pesadas. Também nota-se que a queima dessas zeólitas, tanto para as sintetizadas com e sem pré-tratamento, ocorrem em temperaturas similares, porém, o pico observado para as zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas é mais largo e assimétrico que o pico das zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.

Em geral, os gráficos termogravimétricos apresentam perfil endotérmico com dois picos: um para as zeólitas sintetizadas com cinzas não tratadas (100 e 680 °C) e outro para as zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas (100 e 800 °C). Estes picos correspondem a 14 e 12% de perda de massa para as zeólitas sintetizadas sem e com pré-tratamento, respectivamente, e fazem com que os termogramas se dividam em três regiões:

- **região 1:** compreendida entre 25 e 200 °C, refere-se a dessorção da água fisiossorvida e de hidratação dos cátions;
- **região 2:** ocorre entre 200 e 600 °C e corresponde a decomposição dos cátions de metais pesados presentes em cinzas pesadas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{2+} , Mn^{2+});
- **região 3:** ocorre acima de 600 °C. Segundo o estudo realizado por Almeida, Martins e Cardoso (2010) é

referente a perda de massa devido a desidroxilação das faujasitas. Os picos são bem definidos em amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pré-tratadas.

4.3.2.7 Análise química das zeólitas sintetizadas

A Tabela 15 mostra, resumidamente, a comparação entre as zeólitas ZCP4, ZCP6 e ZSA4 com relação a sua composição química.

Tabela 15 -- Análise química das zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas (ZCP4 e ZCP6) e sintetizadas com materiais analíticos (ZSA4).

Elementos	Composição mássica (%)		
	ZCP4	ZCP6	ZSA4
SiO ₂	43,98	47,23	53,29
Al ₂ O ₃	25,03	27,50	20,85
Fe ₂ O ₃	9,15	3,92	0,12
MnO	0,05	0,05	0,05
MgO	0,89	0,75	0,09
TiO ₂	0,88	0,79	0,05
CaO	1,71	1,29	0,05
Na ₂ O	7,36	8,93	13,84
K ₂ O	1,34	1,18	0,05
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,05
Perda ao fogo	9,48	8,21	11,74

Fonte: o autor (2017).

Nesta análise pode-se ver a viabilidade real do desempenho de cinzas pesadas não tratadas para a síntese de zeólitas. A amostra ZCP4 apresentou menor quantidade de Si, sendo este o elemento principal; pelo contrário, possui maior quantidade de ferro. De acordo com Mainganye, Ojumu e Petrik (2013) há uma ligeira competitividade entre o ferro e os óxidos formadores da estrutura, sendo que os outros elementos não ligados na rede acabam sendo lixiviados durante o processo de lavagem. Também observou-se que a quantidade de perda ao fogo aumentou e pode estar associada a qualidade do processo

de lavagem e de secagem e de alguns materiais carbonosos que estejam associados com outros elementos presentes.

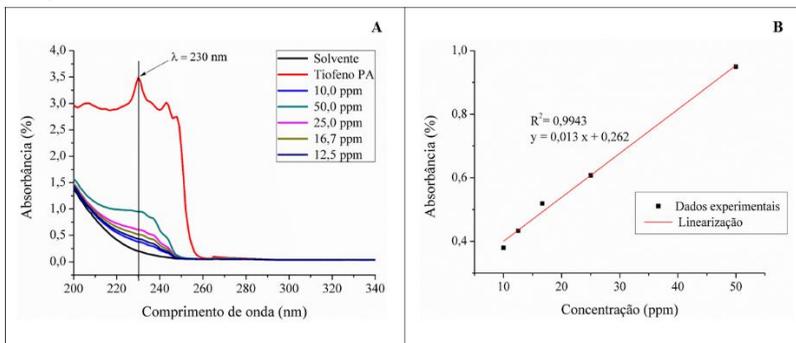
4.4 APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS NA ADSORÇÃO DE TIOFENO

Para o teste de adsorção de tiofeno selecionou-se a melhor amostra em cada um dos três planejamentos. A escolha foi baseada na caracterização da área específica e nos picos característicos da zeólita FAU observados. No Planejamento 1 escolheu-se a amostra ZSA4. No segundo planejamento observou-se que os valores de área específica do poro não foram satisfatórios. Sendo assim, as zeólitas obtidas com base no Planejamento 2 não foram empregadas nos ensaios de adsorção. Por outro lado, no Planejamento 3 escolheu-se duas amostras, uma em cada tipo de tratamento das cinzas, a saber: ZCP4 e ZCP6.

4.4.1 Curva de calibração em espectrofotômetro UV-VIS

A Figura 63 mostra os espectros de UV-VIS e a curva de calibração referente à absorbância no comprimento de onda igual 230 nm para a leitura da concentração do tiofeno.

Figura 63 – Calibração de leitura no espectrofotômetro UV-VIS. (A) espectros das soluções obtidas pela diluição seriada de tiofeno PA em ciclohexano; (B) curva de calibração para a leitura de absorbância no comprimento de onda de 230 nm.



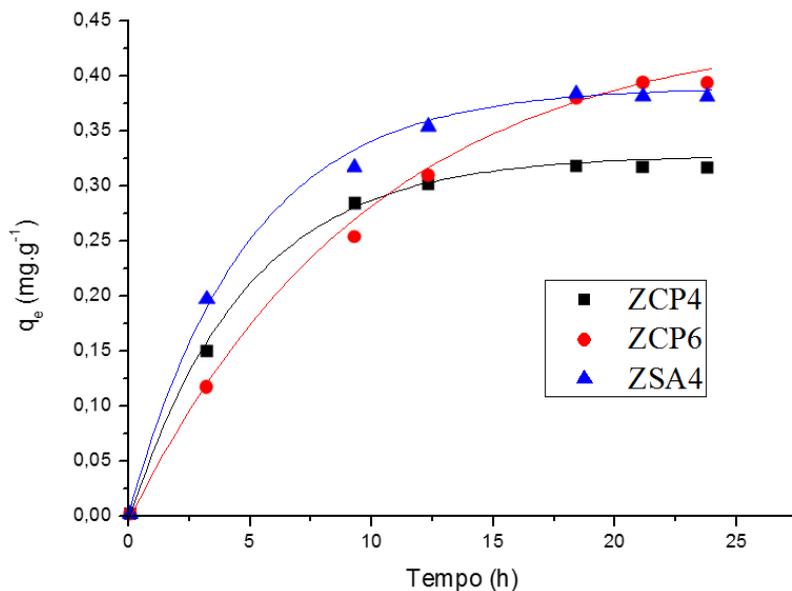
Fonte: o autor (2017).

Com base na Figura 63 (B), pode-se notar que essa solução apresenta um erro de 0,99 e obedece a lei de Lambert-Beer, a qual estabelece uma relação de proporcionalidade entre a absorbância de uma solução e a sua concentração quando uma radiação luminosa monocromática colimada incide na solução (CHRISTIAN, 1995).

4.4.2 Cinética de adsorção e determinação do tempo de equilíbrio

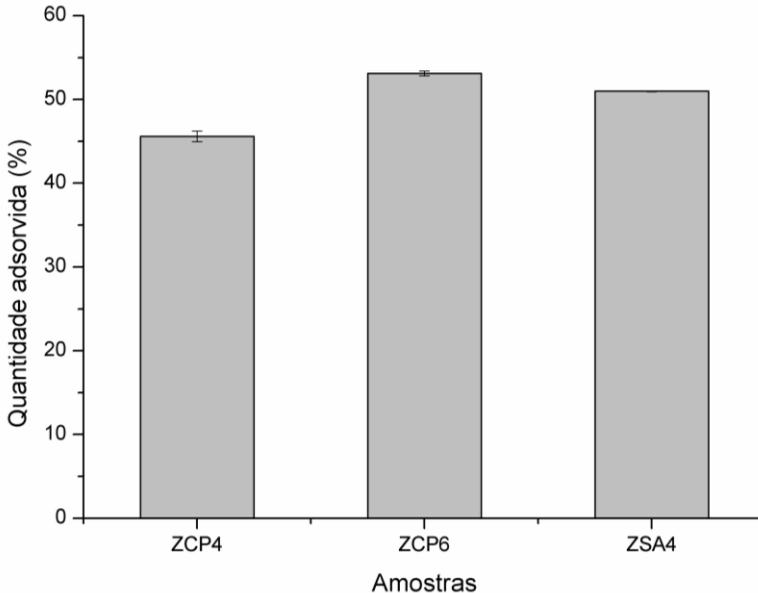
As Figuras 64 e 65 mostram o resultado da quantidade adsorvida em função do tempo de contato e a percentagem adsorvida para os três tipos de adsorventes selecionados.

Figura 64 – Quantidade adsorvida em função do tempo de contato para as três amostras de zeólitas selecionadas.



Fonte: o autor (2017).

Figura 65 – Quantidade de tiofeno adsorvida por amostra de zeólita



Fonte: o autor (2017)

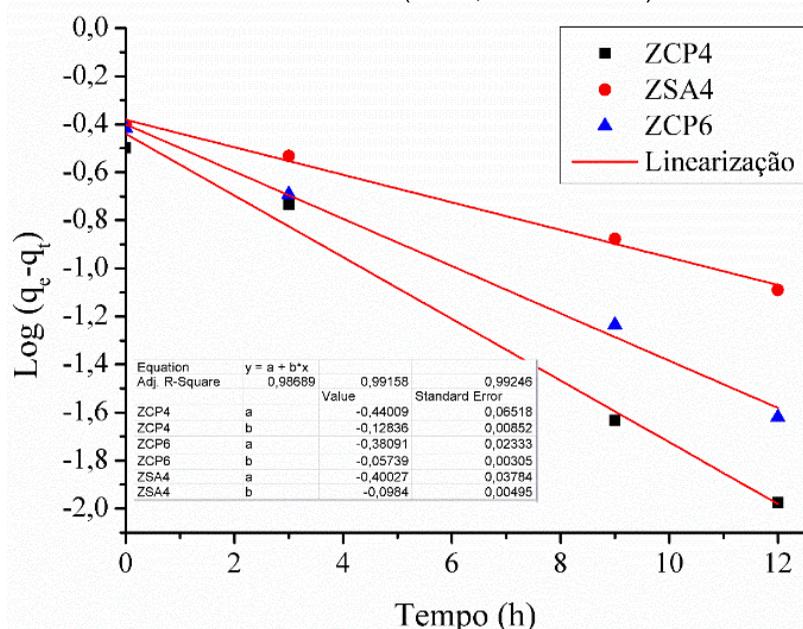
O perfil das curvas de adsorção em função do tempo revela que a quantidade adsorvida, q_e , possui um limite com relação ao aumento do tempo do contato. O tempo a partir do qual a quantidade adsorvida não é mais variada é conhecido como tempo de equilíbrio e, nesse caso, corresponde a 24 h. Observa-se ainda que a ZCP4 apresenta uma cinética lenta, comparando com as velocidades de ZCP6 e ZSA4. A diferença no comportamento das zeólitas ZCP6 e ZSA4 pode ser explicado pelo fato de ZCP6 apresentar elevados cátions que provém da composição de cinzas pesadas (SINGH; SIDDIQUE, 2016), enquanto que a zeólita ZSA4 foi sintetizada apenas com materiais puros com número de cátions limitado.

A quantidade adsorvida média foi de 45, 52 e 50%, para ZCP4, ZCP6 e ZSA4, respectivamente, e revela que existe, portanto, uma similaridade entre as zeólitas sintetizadas com cinzas e com materiais analíticos. A quantidade adsorvida pelas zeólitas sintetizadas com cinzas (ZCP4 e ZCP6) é comparada com resultados encontrados nos trabalhos de Malvesti et al.

(2009), Ngamcharussrivichai et al. (2008) e Qin et al. (2014) que usaram zeólitas FAU sintetizadas com materiais analíticos.

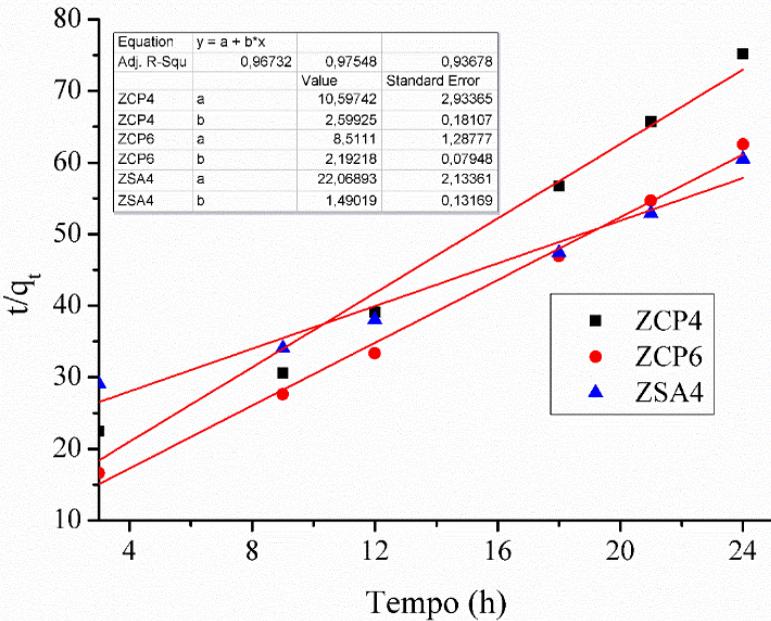
Para avaliar o mecanismo de adsorção foram testados dois modelos cinéticos muito conhecidos na literatura, a citar: modelo de pseudo-primeira ordem e modelo de pseudo-segunda ordem. As Figuras 66 e 67 mostram, respectivamente, a linearização para o modelo cinético de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem.

Figura 66 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para as amostras de zeólitas selecionadas (ZCP4, ZCP6 e ZSA4).



Fonte: o autor (2017).

Figura 67 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para as amostras de zeólitas escolhidas (ZCP4, ZCP6 e ZSA4).



Fonte: o autor (2017).

A Tabela 16 mostra os modelos cinéticos para adsorção do tiofeno.

Tabela 16 – Parâmetros de modelos cinéticos para a adsorção de tiofeno em amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas de carvão mineral (ZCP4 e ZCP6) e materiais analíticos (ZSA4).

Amostras	Modelo de pseudo 1. ^a ordem				Modelo de pseudo 2. ^a ordem			
	k1 [h ⁻¹]	qe _{cal} [mgg ⁻¹] ₁	qe _{expr} [mgg ⁻¹] ₁	R ²	k2 [mg ⁻¹ h ⁻¹] ₁	qe _{cal} [mgg ⁻¹] ₁	qe _{expr} [mgg ⁻¹] ₁	R ²
ZCP4	0,296	0,363	0,318	0,987	0,638	0,385	0,318	0,967
ZCP6	0,132	0,415	0,397	0,992	0,565	0,456	0,415	0,976
ZSA4	0,227	0,398	0,384	0,993	0,671	0,101	0,384	0,937

Fonte: o autor (2017)

Observa-se, pelos valores dos coeficientes de correlação e dos desvios quadráticos, que o modelo de pseudo-primeira

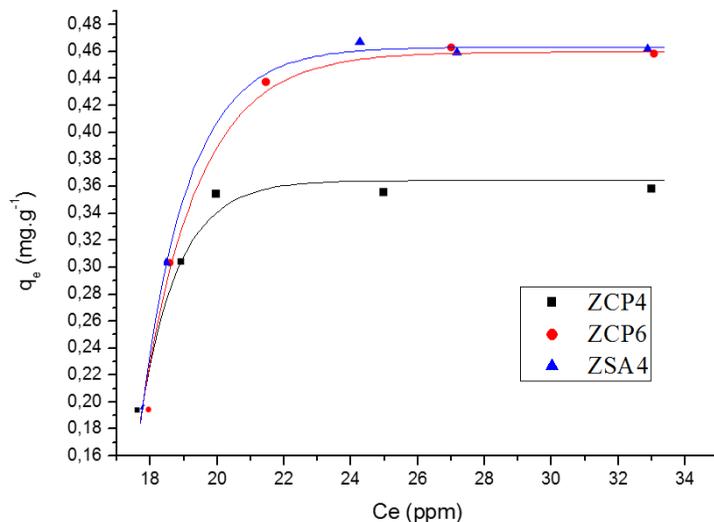
ordem forneceu melhor ajuste para os três tipos de zeólitas selecionados. Assim, o processo de transferência de adsorvato ocorre pelo mecanismo de primeira ordem.

Segundo Wu, Tseng e Juang (2001), quando o mecanismo de transferência for de pseudo-primeira ordem, existe a tendência da adsorção na superfície externa ser a etapa controladora. Também nota-se que o desvio quadrático para linearização do modelo de pseudo-segunda ordem é superior a 0,9, o que, conseqüentemente, leva a concluir que existe tendência de adsorção gradual intraparticular em que a velocidade de difusão é efetiva.

4.4.3 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção de tiofeno obtidos nos ensaios em batelada utilizando diferentes adsorventes (ZCP4, ZCP6 e ZSA4) são mostrados na Figura 68.

Figura 68 – Isotermas de adsorção de tiofeno em zeólitas sintetizadas pelas cinzas pesadas (ZCP4 e ZCP6) e zeólitas sintetizadas por materiais analíticos (ZSA4).



Fonte: o autor (2017).

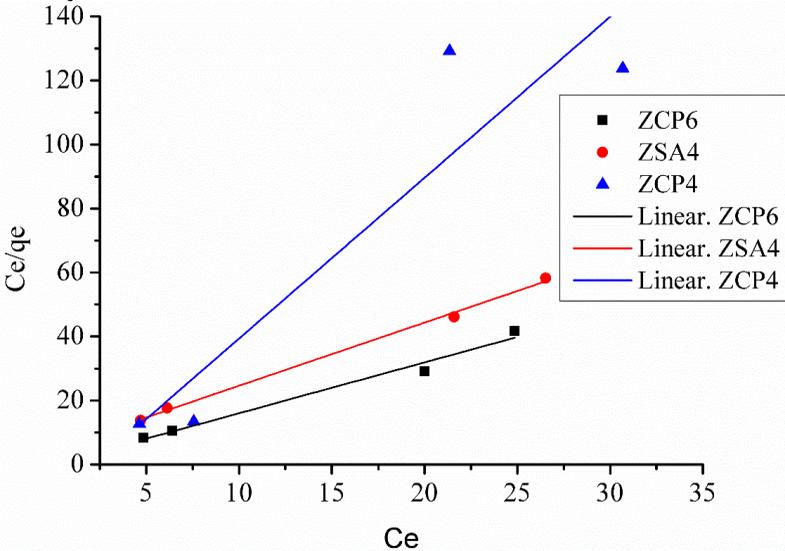
O desempenho do processo de adsorção das três zeólitas escolhidas foi, fortemente, relacionada com a força da ocupação

de sítios na superfície do adsorvente, ou seja, de adsorção física pelos canais porosos das zeólitas (SCHMAL, 2011), este fato é explicado pelo comportamento apresentado nas isotermas. Todas curvas de isotermas foram caracterizados por uma tendência de saturação que segundo Allen; Mckay; Porter (2004); Foo; Hameed (2010) é consequência de formação de uma camada completa, característica de sólidos macroporosos.

4.4.3.1 Isotermas de Langmuir

A Figura 69 mostra as linearizações das isotermas baseadas no modelo de Langmuir.

Figura 69 – Linearização da equação de Langmuir para as isotermas de adsorção.

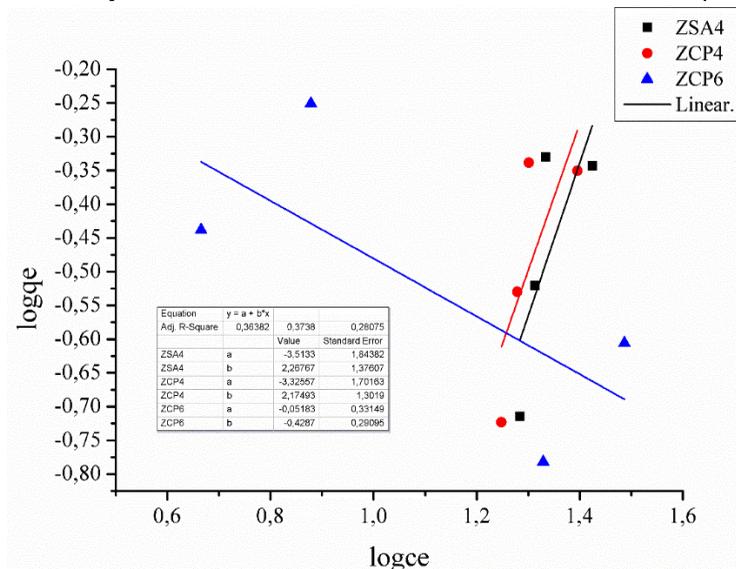


Fonte: o autor (2017).

4.4.3.2 Isotermas de Freundlich

Diferentemente das isotermas de Langmuir, os dados experimentais para a aplicação do modelo de Freundlich não foram na sua totalidade lineares, como se pode observar na Figura 70.

Figura 70 – Linearização da equação de Freundlich para as isotermas de adsorção de amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas.



Fonte: o autor (2017).

Pelo gráfico pode se observar que os dados experimentais não seguem o comportamento de linearidade do modelo de Freundlich. Este fenômeno mostra que existe uma similaridade nos sítios ativos na superfície do adsorvente quanto a sua capacidade termodinâmica de adsorção (AL-JABARI, 2016; ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; FOO; HAMEED, 2010; SCHMAL, 2011).

Em resumo, a Tabela 17 mostra os parâmetros para o modelo de Langmuir e os desvios quadráticos para os dois modelos. Vale salientar-se que pelos valores dos desvios encontrados para o modelo de Freundlich os parâmetros não foram calculados, pois, não possui nenhum grau de proximidade com os dados experimentais.

Tabela 17 – Parâmetros da isoterma de Langmuir e desvio quadrático do modelo de Freundlich para adsorção de tiofeno em amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas de carvão mineral (ZCP4 e ZCP6) e com materiais analíticos (ZSA4).

Amostras	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich
	q _{max.} [mg·g ⁻¹]	k _L [mg·g ⁻¹]	R ²	R ²
ZCP4	0,3283	1,1977	0,8085	0,37380
ZCP6	0,3507	0,6297	0,9739	0,28075
ZSA4	0,4492	0,8026	0,9961	0,36382

Fonte: o autor (2017).

O processo adsorção foi favorável para o modelo de Langmuir em todas as amostras de zeólitas. No entanto, as zeólitas ZCP4 e ZCP6 levam vantagens quando comparadas com a zeólita ZSA4, pelo fato de serem oriundas de cinzas pesadas de carvão mineral. E na mesma linha, a zeólita ZCP4, neste caso, leva vantagem por ter proveniência de cinzas não tratadas, ou seja, não teve gastos de energia com calcinação e desferritização.

Em geral para se ter informações de análise de alternativas, do uso ou não do processo de pré-tratamento, nas cinzas pesadas é necessário um estudo aprofundado sobre a otimização do processo de adsorção e do comportamento das zeólitas após o processo de adsorção, se existe a possibilidade de regeneração e reativação dos adsorventes.

5 CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho, os resultados preliminares permitiram as conclusões descritas a seguir:

- as cinzas pesadas de carvão mineral são fontes atraentes de silício e de alumínio para utilização como matéria-prima na síntese de zeólitas faujasitas, pois têm em sua constituição aproximadamente 70% de SiO_2 e Al_2O_3 , o que é suficientemente satisfatório para criação e formação de estrutura zeolítica;
- o uso dos três planejamentos experimentais permitiu identificar os fatores que influenciam no processo de síntese de zeólitas faujasitas a partir de cinzas pesadas;
- o processo prévio de desferritização e calcinação, antes de zeolitização, é importante, pois favorece a diminuição dos impactos negativos de alto teor de carbono e de ferro magnético, pois dificultam o processo de nucleação e crescimento de cristais;
- os produtos obtidos a partir de cinzas de carvão mineral mostraram grandes variações em suas formas morfológicas quando comparadas com o material de partida, evidenciando, no entanto, o sucesso de transformação de cinzas pesadas em zeólitas e o uso dessas como fontes alternativas para síntese de produtos de maior valor agregado;
- as zeólitas sintetizadas a partir de materiais analíticos puros possuem características similares tanto em termo da caracterização pelos métodos físicos, quanto para técnicas de análise mineralógica;
- as zeólitas FAU sintetizadas com cinzas pesadas de carvão mineral são resistentes a processos térmicos até 900 °C, e, assim, podem abrir uma possibilidade de serem aplicadas em processos industriais que requerem elevadas temperaturas;

- todos os materiais sintetizados, tanto com cinzas pesadas de carvão mineral quanto com materiais analíticos apresentaram fenômeno de histerese, mostrando que os sólidos produzidos são mesoporosos;
- os experimentos para a cinética de adsorção foram avaliados para dois modelos conhecido na literatura e os dados tiveram melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com $R^2 > 0,80$ para as amostras de zeólitas escolhidas;
- os experimentos de equilíbrio foram conduzidos individualmente e os resultados mostram competitividade na adsorção entre ZCP6 e ZSA4, e foram melhor interpretados pelo modelo de Langmuir, com quantidade máxima de adsorção para as três amostras, ZCP4, ZCP6 e ZSA4 correspondentes a 45, 52 e 50%, respectivamente.

SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTUROS

1. Otimização do processo de adsorção de tiofeno em zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas;
2. Estudo de processo de regeneração/ reativação de adsorventes zeolíticos sintetizados com cinzas pesadas;
3. Implementação de zeólitas sintetizadas com cinzas pesadas na adsorção de compostos sulfurados em combustíveis;
4. Estudo da seletividade de zeólitas sintetizadas com cinzas na adsorção de compostos sulfurados em combustíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUSAFSA, A.; YUCEL, H.; Removal of Cs137 from aqueous solutions using different cationic forms of natural zeolite: clinoptilolite. *Sep. Purif. Technol* 28 (2), p103 – 116, 2002.

ACAR, I.; ATALAY, M.U. Recovery potentials of cenospheres from bituminous coal fly ashes. *Fuel* 180 (2016) 97–105

AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (Aneel) – disponível em www.aneel.gov.br, acessado em abril de 2016.

AKINYEMI, S. A. et al. Mineralogy and Geochemistry of Sub-Bituminous Coal and Its Combustion Products from Mpumalanga Province , South Africa. 2012.

ALLEN, S.J.; MACKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherms models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 322-333, 2004.

AL-JABARI, M. Kinetic models for adsorption on mineral particles comparison between Langmuir kinetics and mass transfer. *Environmental Technology and Innovation* 6 (2016) 27–37.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. *Quim. Nova*, 2010, Vol. 33, No. 5, 1077-1081.

AMOROS, A.L.; BELTRAN, V.P.; En Introduccion al Estudio de los Diagramas de Equilíbrio; Instituto de Tecnologia Ceramica: Espanha, 1990.

ATLAS DE ENERGIA ELETRICA DO BRASIL, Agencia Nacional de Energia Elétrica, Brasilia 2015, Cap. 9, parte III. Fontes não renováveis.

BANDOPADHYAY, A. K. A study on the abundance of quartz in thermal coals of India and its relation to abrasion index: Development of predictive model for abrasion. *International Journal of Coal Geology*, v. 84, n. 1, p. 63–69, 2010.

BARBOSA, A S. et al. Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, p. 180–184, 2012.

BASALDELLA, E. I. Síntesis en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ a baja temperatura”. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, p. 37-52, São Carlos, S.P. 1995.

BERKGAUT, V., SINGER, A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *Applied Clay Science* 10 (1996) 369-378.

BHANDARI, V. M.; KO, C. H.; PARK, J. G.; HAN, S. S.; CHO, S. H.; KIM, J. N. Desulfurization of diesel using ion – exchanged zeolites. *Chemical Engineering Science* 61, 2006, 2599 – 2608.

BLISSETT, R. S.; ROWSON, N. A. A review of the multi-component utilization of coal fly ash. *Fuel* 97 (2012) 1 – 23.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BORBA, F.R. Carvão Mineral, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM-RS), Balanço Mineral Brasileiro 2001, Rio do Sul, Brasil 2001.

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Res.* 36 (19), p4795 – 4800, 2002.

BOYCHEVA, S., ZGUREVA, D., SHOUMKOVA, A. Recycling of lignite coal fly ash by its conversion into zeolites. *Coal Combustion and Gasification Products* 7 (2015).

BP. BP Statistical Review of World Energy About this review. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 19 nov. 2016.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. *Química Nova*, 30(1): 178, 2007.

BRECK, D. W., *Zeolites molecular sieves*. New York. John Wiley and Sons, Inc 1974

BUDD, P. M., MYATT, G. J., PRICE, C. An empirical model for the nucleation and growth of zeolites. *Zeolites*, 14: 198-202, 1994.

BUHL, J. Enhanced methods of crystallization: The crossover synthesis from gel to melt flow – A case study on sodalities. *Microporous and Mesoporous Materials* 236, pp 13-20, 2016.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing*. Noyes Publications. New Jersey, 2001.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds.). *Introduction to zeolite science and practice*. 3th ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CERUTTI, M. L. M. N. Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis 2007.

CHANG, H.L.; SHIH, W.H. Synthesis of zeolite A and X from fly ashes and their ion exchange behaviours with cobalt ions. *Ind. Eng. Chem.* 35:4185 – 4191 (2000).

CHAVES, T. F. Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais manométricos. Dissertação de mestrado. UFSCar, 2010.

CHEREMISINOFF, P.N.; ELLERBUSCH, F. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978.

CHAREONPANICH. M; JULLAPHAN, O.; TANG, C. Bench-scale synthesis of zeolite A from subbituminous coal ashes with high crystalline silica content. *Journal of Cleaner Production* 19 (2011) 58e63.

CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. Zeolite Characterization and Catalysis. New York (2001).

CHICA, A.; STROHMAIER, K. G.; IGLESIA, E. Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions. Applied Catalysis B: Environmental, v. 60, n. 3–4, p. 223–232, 2005.

CHRISTIAN, G.D. Analytical chemistry, John Wiley and Sons, Inc., 5ª edição, 1994.

CINCOTTI, A., LAI, N.; ORRU, R.; CAO, G. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. Chem Eng Journal 84, 2001, 275 – 282.

CORÁ, R. Aspectos Técnicos e Ambientais do Uso do Carvão Mineral em Caldeiras, Dissertação de Mestrado, Instituto de Engenharia Mecânica, UFI, Itajubá 2006, pp 08-12

COOMBS, D.S. et al; Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Can. Mineral. (1997), 35:1571-1606.

DE ALMEIDA, A.F. Análise exergética dos ciclos Rankine e Combinado com Gaseificação integrada operados a Carvão Mineral, Dissertação de Mestrado UFRJ, Rio de Janeiro, 2011

DEMIR, A.; GUNAY, A.; DEBIK, E.; Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. Water S.A. 28 (3), p329 – 336, 2002

DROGUETT, S. Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía No 26 1983.

DYER, A. (1995). Zeolite surface and reactivity. In: VANGHAN, D. J. and PATTRICK, R. A. D. (eds.) Mineral Surfaces. The

Mineralogical Society Series, nº5. London, Chapman and Hall. p.333-354.

DYER, A. An introduction to zeolite molecular sieves. Chichester: John Wiley and Sons, 1988.

EBER, J.; WASSERSCHIED, P.; JESS, A. Deep desulfuration of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem.*, 2004, 6, 316 – 322.

EL-NAGGAR, M., EL-KAMASH, A. M., EL-DESSOUKY, M.I., GHONAIM, A. K. Two step method for preparation of Na-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *J. Hazard. Mater.*, v. 154, p. 963-972, 2008.

ELLIOT, A. D. An investigation into the hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertilizer applications. 2006 Tesse (Doutorado) – Curtin University of Technology, Australia.

EL-MOGAZI, D.; LISK, D. J.; WEINSTEIN, L. H. A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. *Science of The Total Environment*. v 74, p. 1-37, 1988.

ENGLERT, A.H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 75 (2005) 21–29

FECHETE, I.; WANG, Y.; VEDRINE, C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 189 2-27, 2012.

FARRET, L.S, Zeólitas de cinzas de cinzas de carvão: síntese e uso. 2004 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Rio Grande Sul, Porto alegre.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Review Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10

FU, J., Challenges to increased use of coal combustion products in China. ISRN-LIU-IEI-TEK-A—10/00853—SE Spring 2010.

FUNGARO, D. A.; DA SILVA, M. G.; Utilização de zeólitas preparadas a partir de cinzas residuárias de carvão como adsorventes de metais em água. *Quim. Nova*, Vol. 25, No; 6B, 1081-1085, 2002.

GARCIA, G.; CARDENAS, E.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON, J. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 219 (2016) 29-37

GHORBANLOO, M., GHAMARI, S., SHAHBAKHS, N., WENG NG, S. Diaquabis (L-phenylalaninato) níquel (II) encapsulated in zeolite: An efficient heterogeneous catalyst system for the oxidation of cyclohexene, toluene and ethyl benzene. *J.Braz.Chem. Soc.*, Vol 25, No. 11, 2073-2079 (2014)

GIANETTO, G. Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. 1ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GITARI, W.M.; PETRIK, L.F.; ETCHEBERS, O.; KEY, D.L.; OKUJENI, C. Utilization of fly ash for treatment of coal mines wastewater: Solubility controls on major inorganic contaminants. *Fuel* 2008, 87, 2450–2462. *Materials* 2013, 6 2088

GOTTARDI, G., GALLI, J. (1989). The genesis of zeolites. *Eur. J. Minerl.*, 1: 479-487.

GRECCO, S. T. F. et al, Zeólitas Hieraquicamente estruturadas, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 131-142, 2013.

GUPTA, V.K. et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticide using fertilizar and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, pp. 556-563, 2006.

HILDEBRANDO, E. A., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., VALENZUELA -DIAZ, F. R. Synthesis of faujasite-type zeolite from kaolin waste. *Cerâmica* 58 (2012) 453-458

HILDEBRANDO, E. A. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente . Tese (Doutorado) | Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo SP, 2012.

HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, v. 59, n. 01, p. 171-177, 2004.

HO, Y.S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOMEM, E. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

HU, L.; XIE, S.; WANG, Q.; LIU, S.; XU, L. Phase selection controlled by sodium ions in the synthesis of FAU/LTA composite zeolite. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 10, 015001 (8pp), 2009.

INGLEZAKIS, V.J.; HADJIANDREOU, K.J.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOLOU, H.P. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory – scale ion exchange packed bed. *Water Res.* 35 (9), p2161 – 2166, 2001.

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

IZA. IZA Synthesis Commission - FAU Linde Type Y. maio de 2015. D. M. Ginter, A. T. Bell, C.J. Radke. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm> > .

IZIDORO, J. C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão, Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo 2013.

- IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; ABBOTT, J. E.; WANG, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel* 103 (2013) 827 – 834.
- JHA, V. K.; NAGAE, M.; MATSUDA, M.; MIYAK, M. Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2507–2514.
- JI, D.; LIU, H.; WANG, X.; LIU, H.; GAO, X.; XU, C.; WEI, S. Mesostructured Y zeolite from NaY with low Si/Al by one-step method based on bifunctional surfactant. *Materials Chemistry and Physics* 196 (2017) 284 – 287.
- JIENXIANG, G., SUREN, T. The application of natural zeolite in China, In: *Proceeding of the International Congress on Applied Mineralogy; ICAM 93, Fremantle, Western Australia, 1993.*
- JIN, Y.; ZHANG, LI; LIU, J.; ZHANG, S.; SUN, S.; ASAOKA, S.; FUJIMOTO, K. Mesopore modification of beta zeolites by sequential alkali and acid treatments: Composition-dependent T-atoms removal behavior back donating to hierarchical structure and catalytic activity in benzene alkylation. *Microporous and Mesoporous Materials* 248 (2017) 7 – 17.
- KALYONCU, R. S. (2001). *Coal Combustion Products*. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/coal/874400.pdf>. Retrieved April 5, 2010.
- KARAMI, D.; ROHANI, S. Synthesis of pure zeolite Y using soluble silicate, a two-level factorial. *Journal of Chemical Engineering and Processing* 48 (2009) 1288–1292
- KHANSARI, M., ZENDEHDEL, R., HAMEDANI, M., AMINI, M., Determination of morphine in the plasma of addicts in using Zeolite Y extraction following high performance liquid chromatography, *Clinica Chimica Acta*, Vol.364, 2006, pp. 235 – 238.

KIM, Y. C.; JEONG, J. Y.; HWANG, J. Y.; KIM, S. D.; KIM, W. J. Influencing factors on rapid crystallization of high silica nano-sized zeolite Y without organic template under atmospheric pressure. *J Porous Mater* (2009) 16:299–306

KNISS, C.T.; KUHNEN, N.C.; RIELLA, H.G.; Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitroceramicos. *Qimi. Nova*, Vol 23, No 6, 926-930, 2002.

LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, c1999. 1 v.

LI, H., DU, Y.; WU, X.; ZHAN, H. Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention – aids in alkaline papermaking. *Coloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 1 – 8, 2004.242.

LI, GONGHU. FT-IR studies of zeolite materials: characterization and environmental applications. PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa, 2005. <http://ir.uiowa.edu/etd/96>.

LIN, C. F. e HSI, H. C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite – like materials. *Environ. Sci. Tehnol.* (1995) 29, 1109 – 1117.

LIN, L.; ZHANG, Y.; ZANG, H.; LU, F. Adsorption and solvent desorption behavior of ion – exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 753 – 759.

LUNA, J. F., SCHUCHARDT, U., Modificação de zeólitas para uso em catálise, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties - A case revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, 2014.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais/Adão Benvindo da Luz – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. 35p. – (Série Tecnologia Mineral, 68).

MACEDO, M. I. N., Remoção de enxofre na gasolina através de processos de adsorção usando zeólitas NiY. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2003.

MAINGANYE, D. Synthesis of zeolites from South African coal fly ash: Investigation of scale-up conditions. Dissertação de mestrado, Cape Peninsula University of Technology – Cape Town (2012)

MAINGANYE, D.; OJUMU, T. V.; PETRIK, L. Synthesis of Zeolites Na-P1 from South African Coal Fly Ash: Effect of Impeller Design and Agitation. *Materials*, 6, 2074-2089; doi:10.3390/ma6052074 (2013).

MALVESTI, A. L.; MIGNONI, M. L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1491-1494, 2009

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. *Química Nova*, v. Maio 2001, p. 25–34, 2001.

MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. Wiley Series in Chemical Engineering. 1 Ed. 1996.

MATSINHE, J.V.; Formulação de Materiais Vítreos a partir de Cinzas de Carvão Mineral: Efeitos de Fundentes. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis 2012.

MATTIGOD, S. V. et al. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from Fossil Fuel Combustion Residues: I. Review of the major elements. *Journal of Environmental Quality*, v. 19, p, 202, 1990.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de 5ª através de troca iônica. *Cerâmica* 56, 2010, 340 – 346.

Mc CUSKER, L. B., LIEBAU, F., ENGELHARDT, G.,
Nomenclature of structural and compositional characteristic of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. 58: p. 3-13.

MOHAN, D.; PITTMAN, J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 762-811, 2006

MONDALE, K.D., CARLAND, R.M., APLAN, F.F. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Miner. Eng.* 8 (4–5), 535–548, 1995.

MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A. B.; LINS, F.F. (Ed). *Rochas e minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: Editora CETEM. 2005. P. 699-720.

MONTGOMERY, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 4th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1997.

MOOSAVI, E. S.; DASTGHEIB, S. A.; KARINMZADEH, R.
Adsorption of thiophenic compounds from model diesel fuel using copper and nickel impregnated activated carbons. *Energies* 2012, 5, 4233 – 4250.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, v.42, p.83-94, 2004.

MUMPTON, F. A. (1981) Natural zeólitas in: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* Mineralogical Society of America *Reviews in Mineralogy*, 4 P1-17.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite from coal fly ash by álcali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process*, v. 64, p. 1-17, 2002

MARUI, Y.; IRIE, R.; TAKIYAMA, H.; UCHIDA, H.; MATSUOKA, M. Analysis of nucleation of zeolite A from clear solutions. *Journal of Crystal Growth* 237 – 239 (2002) 2148 - 2152

MUSYOKA, N.M.; PETRIK, L.F.; GITARI, W.M.; BALFOUR, G.; HUMS, E. Optimization of hydrothermal synthesis of pure phase zeolite Na-P1 from South African coal fly ashes. *J. Environ. Sci. Health Part A* 2012, 47, 337–350.

NASCIMENTO, M.; NEUMANN, R.; CUNHA, E. R. Thermodynamic Study of Zeolite Formation From Coal Ash. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 9, p. 11–15, 2012.

NASCIMENTO, M., SOARES, P. S., SOUZA, V. P. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel*. V. 88, p. 1714-1719, 2009.

NARDI, J. V.; Estudo de solo estabilizado quimicamente, em laboratório e pista experimental, na implantação do trecho Rio Rufino/BR-282, na rodovia SC-427 no estado de Santa Catarina. São Paulo, SP. 1998. p. 33-46. Reunião Anual de Pavimentação, 31^a, São Paulo, 1998. Artigo técnico. Disponível em: www.copias@epib.usp.br

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; CHATRATANANON, C.; NUNTANG, S.; PRASASSARAKICH, P. Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash. *Fuel* 87 (2008) 2347–2351

NIKOLAKIS, V., VLACHO, D. G. e TSAPATSI, M. Modeling of zeolite crystallization: the role of gel microstructure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21:337-346, 1998.

OJHA, K., PRADHAN, N.C., SAMANTA, A. M. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.*, v.27, p. 555-564, 2004.

OLIVEIRA, T. G., MACHADO, S. W. M., SANTOS, S. C. G., SOUZA, M. J. B., PEDROSA, A. M. G. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. *Quim. Nova*, (2014) Vol. 37, No. 4, 610 – 617.

OVIEDO, J. A. V.; MARTINEZ, J. A. H.; REYES, C. A. R. A comparative study on conversion of industrial coal by – products in low SiO₂ zeolite of faujasite type. *Dyna*, year 79, N. 176 (2012) pp. 105 – 114. ISSN 0012-7353

PALOMINO, G. T; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A. XRD, XAS, and IR Characterization of Copper-Exchanged Y Zeolite. *J. Phys. Chem. B*; 104; 8641 – 8651; 2000.

PARK, M., CHOI, C.L., LIM, W.T., KIM, M.C., CHOI, J., HEO, N.H., Molten salt method for the synthesis of zeolitic materials I. zeolite formation in the alkaline salt system. *Microporous and Mesoporous materials*. 37:81-89, 2000a.

PARK, M., CHOI, C.L., LIM, W.T., KIM, M.C., CHOI, J., HEO, N.H., Molten salt method for the synthesis of zeolitic materials II. zeolite formation in the alkaline salt system. *Microporous and Mesoporous materials*. 37:91-98, 2000b.

PERGHER, S. B. C.; CAO VILLA, M.; DETONI, C. Remoção de Cu²⁺ de soluções aquosas em zeólitas NaX. Efeito da granulometria. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 3, 397-401, 2005.

PERRY, J. *Manual del Ingeniero Químico*, Capítulo 16, Mc Graw Hill, 6 Ed, 1998.

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.

POZZOBON, C. E. (1999) – Aplicações tecnológicas para a cinza do carvão mineral produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANA, J.C.; ALASTUEY, A.; HERNANDEZ, E.; LOPEZ-SOLLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview *International Journal of Coal Geology* 50 (2002) 413–423

QUEROL, X. et al; Synthesis of Na-zeolites from fly ash. Fuel, v.76, p. 793-799,1997.

QUEROL, X. et al; Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Exemples of pontencial applications. Fuel, V.80, P. 857-865, 2001.

QUEROL, X. et al; synthesis of zeolites of high ion Exchange zeolites from coal fly ash. Geologica Acta., n. 1, v.5, p. 49-57, 2007.

QIN, Y. et al. Adsorption behaviors of thiophene, benzene, and cyclohexene on FAU zeolites: Comparison of CeY obtained by liquid-, and solid-state ion exchange. Applied Surface Science, v. 292, p. 5–15, 2014.

RAHMAN, M. M., HASNIDA, N., WAN NIK, W. B. Preparation of zeolite Y using local raw matrial rice husk as a sílica source. J. Sci. Res., v.2, p. 285-291, 2009.

RAMME, B,W.; THARANIYIL, M. P. Coal combustion products utilization handbook. We Energies. Third Edition (2013).

ROCHA JUNIOR, C. A. F. Caracterização física, química e mineralógica da cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} . Dissertação de mestrado. UFP 2011.

ROHDE, G. et al.. Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil. Aspectos técnicos e ambientais. CIENTEC, v 1, 2006.

SABEDOT, S; SUNDSTRON, M.G.; DE BOER, S.C.; SAMPAIO, C.H.; DIAS, R.G. DE OLIVEIRA E RAMOS,C.G. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. Unilassalle – UFRGS 2011.

SALLAM, M. Zeolite synthesis from municipal solid waste ash using fusion and hydrothermal treatment. Doctor of Philosophy dissertation, University of South Florida, USF-Florida (2006)

SCHMAL, M. Catálise heterogênea. Synergia ed. Rio de Janeiro, 2011.

SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARNUSUK, K.; THABUOT, M. E AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2001), 77:63-69.

SHAILA K.; NISHA D.; PRALHAD P.; DEEPA P. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash. *A Comprehensive Review of Literature*, 4 (2015) 93–99.

SHI, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, H.; TIAN F.; JIA C.; CHEN Y. Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites. *Fuel Processing Technology* 110 (2013) 24–32

SHIH, W. and CHANG, H. Conversion of fly ash into zeolites for ionexchange applications. *Materials Letters* (1996) 28:263-268

SHIGEMOTO, N., HAYASHI, H., MIYUARA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Mater. Sci.*, v. 28, p. 4781-4786, 1993.

SINGH, M.; SIDDIQUE, R. Effect of coal bottom ash as partial replacement of sand on workability and strength properties of concrete. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 620–630, 2016.

SMOOT L. D., *Fundamentals for coal combustion for coal and efficient use*, Coal Science and Technology, Elsevier, (1993), 20

SPEARS, D. A.; MARTINEZ-TARAZONA, M. R. Geochemical and mineralogical characteristics of a power station feed-coal, Eggborough, England. *International Journal of Coal Geology*, v. 22, n. 1, p. 1–20, 1993.

STOCH A., Fly ash from coal combustion – characterization. Mater's thesis. IST Técnico Lisboa, (2015), disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/>

TAKAHASHI, A.; YANG, R. T. New Adsorbents for Purification: Selective Removal of Aromatics. *AIChE J.*; 07; 48; 1457 – 1468; 2002.

TANAKA, H.; FUJII, A. Effects of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and X- zeolites by two step process. *Adv. Powder Technol.* v. 20, p. 473-479, 2009.

TANAKA, H., FURUSAWA, S. e HINO, R. Synthesis, characterization and formation process of Na-X zeolite from coal fly ash. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 10(3):143-148, 2002.

TANAKA, H. MATSUMAURA, S. e HINO, R. Formation process of Na zeolites from coal fly ash. *Journal of Materials Science*, 39:1677-1682, 2004.

TANAKA, H., MATSUMAURA, S., FURUSAWA, S. e HINO, R. Conversion of coal ash to Na-X zeolites. *Journal of Materials Science Letters*, 22:323- 325, 2003.

TANAKA, H., SAKAI, Y. e HINO, R. Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. *Materials Research Bulletin*, 37:1873-1884, 2002.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. *Metcalf and Eddy. Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse.* 4 Ed. Boston, McGrawHill, 1819 p. Inc. 2003.

TEIXEIRA V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.

THERMO NICOLET CORPORATION, *Introduction to Fourier Transformation Infrared Spectromery* WI 53711-4495 • U.S.A. 5225 Verona Road • Madison, • www.thermonicolet.com, 2001.

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

TONG, F.; JI, W.; LI, M.; ZENG, C.; ZHANG, L.; Investigation of the crystallization of zeolite A from hydrogels aged under high pressure. *Cryst. Eng. Comm*, 2014, 16, 8563 – 8569.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. New York, 2001.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel*, v. 86, n. 10–11, p. 1490–1512, 2007.

VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L. *Cristalização convencional de zeólitas e induzidas por sementes*. *Quim. Nova*. 2014, Vol. 37, No. 9, 1515 – 1524.

VILLAMIZAR, J. A. O.; MARTINEZ, J. A. H.; REYES, C. A. R. A Comparative study on conversion of industrial coal by-products in low SiO_2 zeolite of faujasite type. *Dyna*, v. 176, p. 105–114, 2012.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as affective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 2010, 11 – 24.

WANG, S. F., LI, J. S., WANG, L. J., SUN, X. Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis on pure-from zeolite A from fly ash using two stage method. *J. Hazard Mater.*, v.55, p. 58-64, 2008.

WDOWIN, M.; FRANUS, M.; PENEK, R.; BADURA, L.; FRANUS, W. The conversion technology of fly into zeolites. *Clean Tech Environ Policy*, 16:1217 – 1223, 2014.

WEITKAMP, J.; *Zeolites and catalysis, Solid States Ionic*. 131. p: 175-188, 2000.

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

WIDIASTUTI, N.; HIDAYAH, M. Z. N.; PRASEYTOKO, D.; FANSURI, H. Synthesis of zeolite X-carbon from coal bottom ash for hydrogen storage material. *Research Article Adv. Mat. Lett.* 2014, 5(8), 453-458.

WILSON, S.; "Templating in molecular sieve synthesis", *Verified Synthesis of Zeolitic Material* – p-27-31, 2001.

WILSON, S.T., LOK, B.M., MESSINA, C.A, CANNAN, T.R., FLANIGEN, E.M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 104, 1982, pp.1146 - 1147.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, v. 35, p.613-618, 2001.

XIAOYUN, L.; MINGHUI, S.; CLAIRE, R. J.; LIHUA, C.; BAO-LIAN, S. Synthesis and applications of hierarchically porous catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 34, 2013, 22 – 47.

YOONA, S.D.; YUNB, Y.H. An advanced technique for recycling fly ash waste glass, *Journal of Materials Processing Technology* 168 (2005) 56–61.

ZHANG, D.; WANG R.; YANG X. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. *Microporous and Mesoporous Materials* 126 (2009) 8–13.