



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA
OBTENÇÃO DA ZEÓLITA NaP1 POR SÍNTESE
HIDROTÉRMICA UTILIZANDO SiO₂ EXTRAÍDO DAS CINZAS
DA CASCA DE ARROZ**

ELIANA SUZI WAKASSUGUI DOS SANTOS

FLORIANÓPOLIS - SC
2017

ELIANA SUZI WAKASSUGUI DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA
OBTENÇÃO DA ZEÓLITA NaP1 POR SÍNTESE
HIDROTÉRMICA UTILIZANDO SiO₂ EXTRAÍDO DAS CINZAS
DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores:

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Prof. Dr. Helton José Alves

FLORIANÓPOLIS - SC

2017

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

Dos Santos, Eliana Suzi Wakassugui

Avaliação dos Parâmetros Reacionais na Obtenção da Zeólita NaP1 por Síntese Hidrotérmica Utilizando SiO₂ Extraído das Cinzas da Casca de Arroz / Eliana Suzi Wakassugui dos Santos ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador, Helton José Alves ; coorientadora, Cintia Soares. Florianópolis, SC, 2017.

130 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Zeólita NaP1. 3. Síntese. 4. Sílica da casca de arroz. I. Riella, Humberto Gracher. II. Alves, Helton José. III. Soares, Cintia. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA
OBTENÇÃO DA ZEÓLITA NaP1 POR SÍNTESE
HIDROTÉRMICA UTILIZANDO SiO₂ EXTRAÍDO DAS CINZAS
DA CASCA DE ARROZ**

por

ELIANA SUZI WAKASSUGUI DOS SANTOS

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coorientadora

Prof. Dr. Helton José Alves
Coorientador

Prof. Dr. Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Miguel Müller

Dr. Jader Nones

Dr^a. Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa

Florianópolis, 08 de junho de 2017.

Dedico está dissertação a todas as pessoas que fazem parte da minha vida, ao meu filho, pessoa que me impulsiona a querer ser sempre melhor, as pessoas que me transmitiram carinho, apoio, atenção, incentivo e oração, impulsionando-me ao término de mais esta caminhada, permitindo que eu obtivesse forças para enfrentar os desafios sempre com um sorriso no rosto.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus familiares que, mesmo uns estando a 300 km e outros do outro lado do mundo, me auxiliam tanto com palavras de incentivo como investindo no meu futuro e, conseqüentemente, possibilitando minha estadia nas proximidades da UFSC.

Agradeço a Deus que neste ano se fez mais que presente, me possibilitando o término de mais esta etapa em minha vida e aproximando de mim pessoas extremamente especiais que contribuíram no decorrer desse processo e a quem devo muita gratidão.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pelo aprendizado e oportunidade.

Ao professor Humberto Gracher Riella pela orientação, incentivo e paciência.

À professora Cíntia Soares, pela coorientação e, mais que isso, as inúmeras vezes que conversamos sobre dar seguimento ao projeto e a melhor forma para concluí-lo.

Ao professor Helton José Alves, meu eterno professor e também amigo que nos momentos mais complicados do meu caminho acadêmico sempre se fez presente, me auxiliando, aconselhando e me dizendo o melhor caminho a seguir.

Aos professores que aceitaram compor minha banca de defesa.

À minha irmã, que mesmo morando no Japão, procura compreender essa minha vida acadêmica e sempre com uma palavra amiga.

Ao meu irmão de coração, Jonas Matsinhe, pessoa mais que especial, que em um dos piores momentos em que me encontrei me foi de uma caridade e cuidado sem igual. O admiro não apenas como o maravilhoso pesquisador que és, mas também a ótima pessoa que me permitiu conhecer.

Ao meu amigo Lusitano Makuvele. Sempre muito prestativo e companheiro, tanto no ambiente de trabalho como nas aulas.

As queridas Rozineide Boca Santa, por sempre estar disposta a ensinar e aconselhar. A Jarina Moreira, por todo auxílio e todo esse tempo de convivência que foi o suficiente para estabelecer uma grande amizade.

A todos os colegas de trabalho no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) que estiveram ao meu lado nos momentos cruciais desta dissertação e pela incrível disponibilidade oferecida.

Aos laboratórios que realizaram as caracterizações apresentadas neste trabalho: o Laboratório de Catalise e Produção de Biocombustível (LABCATPROBIO), o Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e ao Laboratório de Controle de processos (LCP).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento de Científico e Tecnológico CNPQ por me promover a bolsa de estudos e possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

*“A mente avança até o
ponto onde pode chegar:
mas depois passa para
uma dimensão superior,
sem saber como lá
chegou. Todas as grandes
descobertas realizaram
esse salto”*

(Albert Einstein)

RESUMO

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados constituídos por tetraedros de silício e alumínio ligados por átomos de oxigênio, podem ser encontradas na natureza em cavidades rochosas, ou sintetizadas em laboratório. A síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas de silício e alumínio são rotas promissoras para a obtenção de materiais zeolíticos. Tais materiais normalmente são aplicados em processos catalíticos, adsorptivos seja para obtenção de novos produtos ou para processos de purificação e separação dos mesmos. A síntese de zeólitas pode ser realizada; 1) com reagentes analíticos, porém tornando o produto final oneroso; 2) por via alternativa, utilizando fontes residuais de processos industriais e/ou agroindustriais contendo em sua composição química silício e/ou alumínio em concentrações elevadas. Visando à obtenção da zeólita NaP1 partindo de reagentes analíticos e posteriormente empregando uma fonte alternativa de sílica amorfa obtida das cinzas da casca de arroz (CCA). A pesquisa foi realizada utilizando como base um planejamento experimental esta para avaliar a significância das variáveis reacionais tempo, temperatura, concentração alcalina do meio e razão Si/Al. O material sintetizado com a fonte de matéria prima alternativa foi caracterizado por um conjunto de técnicas: Fluorescência de raios-X (FRX), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise de área superficial específica (fisissorção de N₂) (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados obtidos com os reagentes analíticos utilizando a síntese hidrotermal apresentaram conversões em material zeolítico desejado, demonstrando que a rota por meio hidrotermal estabelecida neste trabalho para a obtenção da zeólita NaP1 é bastante eficaz. A nova síntese utilizando a sílica CCA, obteve ótima formação da zeólita NaP1. Após comparação entre amostras de zeólitas sintetizadas com reagente analítico puros e sílica CCA, resultados promissores comprovam a eficiência da metodologia proposta. Foram obtidos com o apoio do planejamento experimental. As variáveis tempo e razão Si/Al demonstraram ser fundamentais para a completa conversão do material de síntese em estrutura cristalina, tendo sido possível reproduzir zeólita NaP1 em apenas 48h.

Palavras Chave: Zeólita NaP1, Síntese, Sílica da casca de arroz.

ABSTRACT

Zeolites are hydrated aluminosilicates consisting of silicon and aluminum tetrahedra connected by oxygen atoms, can be found in nature in rocky cavities, or synthesized in the laboratory. The synthesis of zeolites from alternative sources of silicon and aluminum are promising routes to obtain zeolitic materials. Such materials are usually applied in catalytic, adsorptive processes either to obtain new products or to processes for purifying and separating them. Zeolite synthesis can be performed; 1) with analytical reagents, but making the final product costly; 2) alternatively, using residual sources of industrial and / or agroindustry processes containing in their chemical composition silicon and / or aluminum in high concentrations. Aiming to obtain the zeolite NaP1 starting from analytical reagents and later employing an alternative source of amorphous silica obtained from the grains of the rice husk (RHA). The research was carried out based on an experimental design to evaluate the significance of the reaction time, temperature, alkaline medium concentration and Si / Al ratio. The material synthesized with the alternative raw material source was characterized by a set of techniques: X-ray Fluorescence (FRX), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). The results obtained with the analytical reagents using the hydrothermal synthesis showed conversions in the desired zeolite material, demonstrating that the hydrothermal route established in this work to obtain the zeolite NaP1 is quite effective. The new synthesis using the silica RHA, obtained an excellent formation of zeolite NaP1. After comparing zeolite samples synthesized with pure analytical reagents and silica RHA, promising results prove the efficiency of the proposed methodology. They were obtained with the support of experimental planning. The time and Si / Al ratio proved to be fundamental for the complete conversion of the synthesis material into crystalline structure, and it was possible to reproduce NaP1 zeolite in only 48h.

Keywords: Zeolite NaP1, Synthesis, Rice husk silica.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 OBJETIVO GERAL.....	29
1.1.1 Objetivos Específicos.....	29
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	31
2.1 ZEÓLITA.....	31
2.1.1 Zeólitas naturais e sintéticas.....	31
2.1.2 Tipos de zeólitas sintéticas.....	32
2.1.3 Definição e estrutura.....	33
2.1.3 Propriedades Zeolíticas.....	38
2.1.4 Síntese de Zeólitas.....	41
2.1.4.1 Síntese hidrotérmica.....	42
2.1.4.2 Variáveis da síntese hidrotérmica.....	43
2.1.5 Zeólita NaP1.....	46
2.2 SÍLICA AMORFA EXTRAÍDA DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ.....	54
2.2.1 Produção do Arroz – Aspectos gerais.....	55
2.2.2 Utilização e aplicações industriais das cinzas da casca do arroz...59	
2.2.3 Sílica obtida das cinzas da casca de arroz.....	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	63
3.1.2 Procedimento 1: Obtenção da sílica CCA.....	64
3.1.2.1 Lavagem da sílica CCA.....	65
3.1.3 Procedimento 2: Planejamento experimental.....	65
3.1.4 Procedimento 2: Síntese hidrotérmica com reagentes analíticos..67	
3.1.5 Procedimento 3: Síntese hidrotérmica utilizando sílica CCA.....	69
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	70

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.1 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DA SÍLICA OBTIDA DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ.....	79
4.1.1 Fluorescência de raios x (FRX).....	79
4.1.2 Difratoograma de raios x (DRX).....	80
4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	81
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	83
4.1.5 Fisissorção de N ₂ (BET).....	85
4.2 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DAS ZEÓLITAS NaP1 SINTETIZADAS ATRAVÉS DO PROCESSO HIDROTERMAL UTILIZANDO MATERIAL ANALÍTICO.....	86
4.2.1 Difratometria de raios x (DRX).....	86
4.2.1.1. Relacionando as variáveis do processo para a formação da zeólita NaP1.....	88
4.2.1.2. Relacionando as variáveis do processo para a formação das demais zeólita.....	93
4.2.2 Análises de caracterização do experimento P4.....	100
4.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	100
4.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).....	101
4.2.2.3. Fisissorção de N ₂ (BET).....	103
4.3 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DA ZEÓLITA SINTETIZADA COM SÍLICA OBTIDA DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ EM COMPARAÇÃO A ZEÓLITA FORMADA COM MATERIAL ANALÍTICO.....	104
4.3.1 Resultados de DRX comparativos para as amostras de zeólitas NaP1 (P 4) e zeólita NaP1 sintetizada com a sílica CCA (P 4-Si).....	105

4.3.2 Resultados de FTIR comparativos para as amostras de zeólitas NaP1 (P 4) e zeólita NaP1 sintetizada com a sílica CCA (P 4-Si).....	107
4.3.3 Resultados de MEV comparativos para as amostras de zeólitas NaP1 (P 4) e zeólita NaP1 sintetizada com a sílica CCA (P 4-Si).....	108
4.3.4 Resultados da fisissorção de N ₂ comparativos para amostras de zeólitas NaP1 sintetizadas por materiais analíticos e zeólita NaP1 empregando a sílica CCA.....	111
4.4 RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	113
5 CONCLUSÕES.....	115
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Zeólitas naturais. (a) gismondina; (b) analcima e (c) chabasita	31
Figura 2 - Representação da estrutura primária de construção de uma zeólita: (a) duas unidades primárias de construção conectadas; (b) unidade de construção primária de uma zeólita	34
Figura 3 - Esquema de cargas na estrutura da zeólita, onde X^+ representa o cátion de compensação.....	35
Figura 4 - Unidades Secundárias de construção (SBUs) encontradas em zeólitas.....	36
Figura 5 - Esquema demonstrativo do arranjo estrutural de algumas zeólitas.....	37
Figura 6 – Geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas	40
Figura 7 – Tipos de seletividade das zeólitas	41
Figura 8 – Processo de mineralização e formação de zeólitas em meio aquoso	45
Figura 9 – Diferentes morfologias da zeólita NaP1: (a) e (b) Zhiping et al. (2013); (c) Pal et al. (2013) e Sharma (2016) e (d) Ibraheem et al. (2015).....	47
Figura 10 - Estrutura de formação da zeólita NaP1: a) unidade secundária de construção; b) unidades secundárias de construção unidas	54
Figura 11 – Componentes orgânicos da casca de arroz.....	57
Figura 12 – Estrutura da sílica: (a) estrutura amorfa; (b) estrutura cristalina	58
Figura 13 – Fluxograma da metodologia empregada	64
Figura 14 – Fluxograma do processo de lixivia alcalina da CCA	65
Figura 15 – Fluxograma de síntese da zeólita NaP1	68
Figura 16 – Tipos de isotermas de adsorção	74
Figura 17 – Tipos de histereses de adsorção	75
Figura 18 – Difratograma da sílica CCA.....	81
Figura 19 – Resultado de FTIR para sílica CCA.....	82
Figura 20 – Resultados de FTIR para a sílica CCA realizada pelo pesquisador Xiaoyu e colaboradores (2012)	83
Figura 21 - Imagens morfológicas da sílica CCA obtidas pela técnica de MEV (a e b); c) trabalho realizado por Fernandes et al. (2014).....	84
Figura 22 – Isotherma da amostra de sílica CCA.....	85

Figura 23 - Difratoogramas dos experimentos P 3, P 4, P 11, P 12 e o difratograma padrão para zeólita NaP1	91
Figura 24 - Difratoograma da zeólita formada no experimento P 4 juntamente com o difratograma padrão para zeólita NaP1	92
Figura 25 - Difratoogramas do experimento P 4 realizado em triplicata juntamente com o padrão para a zeólita NaP1	93
Figura 26 - Difratoogramas dos experimentos P 1, P 2, P 9, P 13 e o difratograma do padrão para a zeólita A	96
Figura 27 - Difratoogramas dos experimentos P 5, P 6, P 7, P 8, P 10 e difratograma do padrão para zeólita sodalita	99
Figura 28 - Resultado de FTIR para as amostras de NaP1 obtida a partir de material analítico	101
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita NaP1 sintetizada com materiais analíticos	102
Figura 30 - Resultados de EDS para a zeólita sintetizada com materiais analíticos puros (P 4)	103
Figura 31 - Isoterma de adsorção e dessorção referente à zeólita obtida no experimento (P4)	104
Figura 32 - Difratoogramas de raios x dos experimentos P 4 e P 4-Si comparados com o padrão para a zeólita NaP1	106
Figura 33 - Resultados de FTIR das amostras P 4 e P 4-Si	108
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura: a) e b) zeólita NaP1 sintetizada por materiais analíticos (P 4); c) e d) zeólita NaP1 sintetizada com sílica CCA (P 4-Si)	109
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura para a zeólita obtida no P 4-Si	110
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita NaP1 realizada por Zhiping e colaboradores (2013)	110
Figura 37 - Resultados de EDS: a) zeólita obtida no P 4; b) zeólita obtida no P 4-Si	111
Figura 38 - Isotermas de adsorção e dessorção relativas às zeólitas obtidas nos experimentos P 4 e P 4-Si	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Unidades de construção secundária e suas respectivas zeólitas	37
Tabela 2 - Classificação da zeólita por diâmetro de poro.....	38
Tabela 3 - Trabalhos que obtiveram uma predominância de zeólita NaP1	49
Tabela 4 – Produção de arroz por estado e região brasileira no ano de 2016.....	56
Tabela 5 - Variáveis experimentais avaliadas	66
Tabela 6 – Planejamento experimental proposto.....	67
Tabela 7 – Massa dos reagentes empregados nas sínteses	69
Tabela 8 - Materiais analíticos utilizados e sílica CCA.....	70
Tabela 9 - Técnicas de caracterização aplicadas para os materiais, indicando objetivo da análise	77
Tabela 10 - Resultados, em porcentagens, para os constituintes da sílica CCA	80
Tabela 11 - Tipo de zeólita formada para cada procedimento experimental.....	87
Tabela 12 - Zeólitas obtidas e seus correspondentes cartão JCPDS.....	89
Tabela 13 – Resumo das condições experimentais para a formação da zeólita tipo A.....	95
Tabela 14 - Variáveis experimentais que favorecem a formação da zeólita sodalita.....	98
Tabela 15 - Resumo do estudo das variáveis e zeólita formada.....	100
Tabela 16 - Variáveis utilizadas nos experimentos juntamente com a zeólita formada.....	105
Tabela 17 - Área superficial específica e tamanho médio dos poros para as zeólitas obtidas no P 4 e no P 4-Si.....	112
Tabela 18 - Resumo dos resultados obtidos	114

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Zeólita A
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANNEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BRACELPA	Associação Brasileira de Papel e Celulose
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCA	Cinzas da Casca de Arroz
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRC	Centro de Revestimentos Cerâmicos de São Carlos – SP
CTC	Capacidade de troca Catiônica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
	Organização das Nações Unidas para a
FAO	Alimentação e Agricultura
FAU X	Zeólita faujasita x
FAU Y	Zeólita faujasita y
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
IMA	Associação Mineralógica Internacional
IZA	International Zeolite Association

LABCATPROBIO	Laboratório de Catalise e Produção de Biocombustível
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaP1	Zeólita NaP1
NBR	Normas Brasileiras
ONU	Organizações das Nações Unidas
SOD	Zeólita sodalita
SBU	Secondary Building Units
Si-O-Al	Silício-oxo-aluminato
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com a maior produção mundial de grãos, estando em 9.º lugar segundo dados publicados, em 2014, pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), os volumes de grãos colhidos para o ano de 2013 foram de, aproximadamente, 186,8 milhões de toneladas, sendo que 11,9 milhões de toneladas referem-se a cultura do arroz com casca. Baseado nisto e no aumento gradual da demanda por grãos, a quantidade de resíduo agroindustrial proveniente destas culturas torna-se preocupante.

A gestão dos resíduos provenientes da cultura do arroz é um problema que atinge o mundo todo, tendo em vista o alto custo de manejo, tratamento e disposição. As cascas de arroz representam 23% do valor total em peso do grão. Logo a produção anual desse resíduo no País é da ordem de, aproximadamente, 2,7 milhões de toneladas. Afim de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição deste resíduo no meio ambiente, a introdução deste material como fonte de energia para queima em caldeiras, tanto para a indústria do arroz, como para as demais indústrias que necessitam de material carburante de baixo custo, torna-se um meio atrativo do ponto de vista econômico e ambiental (JACINTO et al. 2016).

Após a queima, as cinzas da casca de arroz apresentam uma composição química de, aproximadamente, 70 a 90% de SiO_2 , 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 , 1 a 2% de CaO e pequena quantidade de Mg , Fe e Na . A alta concentração de dióxido de silício faz com que este material apresente potencialidade como matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos, fornecendo uma fonte renovável de combustível limpo e de insumo para a indústria, evitando a utilização de matérias-primas não renováveis, as quais apresentam uma difícil prospecção no decorrer das décadas (FERREIRA, 2013).

A alta concentração de SiO_2 contida nas cinzas da casca de arroz, a torna uma matéria-prima interessante para a síntese de materiais zeolíticos, visto que estes materiais são constituídos, basicamente, por aluminossilicatos hidratados. A produção de zeólitas está pautada em suas importantes propriedades físico-químicas e morfológicas que possibilitam a sua aplicação no desenvolvimento de tecnologias de alta eficiência e que possam contribuir com a manutenção do meio ambiente.

Hoje são conhecidos mais de 119 tipos de estruturas zeolíticas sintetizadas com produtos analíticos comerciais. Com intuito econômico e sustentável, várias pesquisas e metodologias de sínteses vem sendo estudadas para a obtenção de material zeolítico incorporando, em sua síntese, resíduos industriais. Wang et al. (2008) realizaram a síntese da zeólita ZSM-48 utilizando as cinzas da casca de arroz com posterior aplicação no craqueamento do n-hexano. Em outros estudos, também realizados por Wang et al., preparou-se a zeólita ZSM-5 também utilizando as cinzas como fonte de sílica e esta apresentou atividade catalítica para a reação de hidrogenação do CO₂ compatível à ZSM-5 obtida com a sílica comercial.

As investigações com relação à zeólita NaP1 não são numerosas. As primeiras sínteses datam de 1997 com o pesquisador Querol e colaboradores, os quais realizaram a síntese hidrotérmica em meio alcalino e obtiveram a zeólita NaP1 com quartzo e mulita, tendo como material de partida as cinzas do carvão mineral. Muitos pesquisadores realizaram esta síntese utilizando as cinzas de carvão mineral alterando algumas variáveis do processo, este será discutido no decorrer deste trabalho, e com isto obtiveram, com sucesso, a zeólita NaP1; porém, na maioria dos casos, está se apresentava juntamente com uma mescla de outros materiais zeolíticos. Sendo assim, observou-se ser necessário maior tempo de reação, e também temperaturas mais altas, para que o material sintetizado fosse unicamente caracterizado como zeólita NaP1.

Segundo Sharma (2016), a zeólita P, devido ao seu sistema de poros de duas dimensões e com diâmetros que variam de microporos (0,29 nm), mesoporos (2,5 nm) a macroporos (90 nm), apresenta utilidade para remoção de elementos muito pequenos, como metais pesados a partir de matéria orgânica residual aquosa ou em processos de extração, retirando sais da água do mar. Além disso, a estrutura hierárquica de microesferas, contendo cavidades microporosas, mesoporosas e macroporosas, podem melhorar, significativamente, a difusão de moléculas hóspedes em comparação com materiais com cavidades apenas microporosas.

Apesar das zeólitas P serem caracterizadas pela mesma topologia de estruturas GIS, a fórmula, a simetria e a estrutura apresentam composições diferentes (razão Si/Al, cátions permutáveis, etc.). Segundo Musyoka e colaboradores (2012), a flexibilidade incomum da zeólita P, induzindo a diferentes simetrias reais em sua formação, podem variar conforme a relação Si/Al e grau de desidratação

incorporada ao processo de síntese. Verificou-se assim que as composições para a formação da zeólita NaP1 são difíceis de estabelecer, caracterizando esta zeólita como o mais aberto tipo de estrutura tetraédrica gerada até o momento.

Com base nestes conhecimentos e no conhecimento dos autores existentes. Não foram realizados estudos suficientes para a produção de zeólita NaP1, em que o enfoque fosse os melhores parâmetros reacionais para sua obtenção de forma pura, e ainda utilizando em sua síntese matéria prima residual. Este estudo visa propiciar o melhor entendimento no aprimoramento das técnicas de síntese objetivando o conhecimento do material zeolítico formado, tanto com materiais analíticos quanto fonte alternativa de silício.

1.1 OBJETIVO GERAL

Baseado no exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um processo alternativo na obtenção da zeólita NaP1 utilizando a síntese hidrotérmica, posteriormente empregando a sílica obtida da cinza da casca de arroz como fonte alternativa buscando a viabilidade na obtenção da zeólita NaP1.

1.1.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são elencados:

- caracterizar química e fisicamente a matéria-prima alternativa, obtida das cinzas da casca de arroz;
- estudar as melhores condições para obtenção de zeólitas do tipo NaP1, sintetizadas a partir de reagentes analíticos de elevada pureza;
- comprovar a formação do material zeolítico formado, através da caracterização morfológica e estrutural;
- estudar a viabilidade da sílica obtida das cinzas da casca de arroz como fonte alternativa na síntese de material zeolítico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

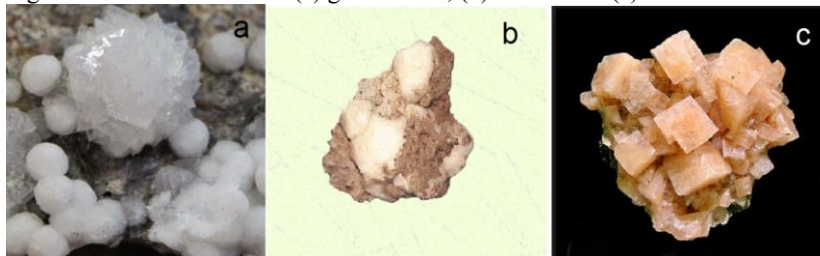
2.1 ZEÓLITA

2.1.1 Zeólitas naturais e sintéticas

Zeólita é um termo de origem grega que significa (*zein* – ferver e *lithos* – pedra), ou seja, pedra que ferve, introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted. O mineralogista observou que ao aquecer certos minerais, alguns deles apresentavam movimentos de ebulição e fervura com elevada liberação de vapor de água, como é o caso das zeólitas. As zeólitas são constituídas de silicatos ou aluminossilicatos cristalinos altamente porosos. Conhecidos também como peneiras moleculares, estes cristais são caracterizados por um sistema de poros tridimensionais e possuem diâmetro bem definidos, contendo em seus poros moléculas de água e cátions (RESENDE, MONTE e PAIVA, 2008).

Atualmente existem zeólitas naturais e sintéticas. As naturais são formadas a partir de precipitações de fluidos contidos nos poros de algumas rochas, onde as ocorrências hidrotermais em ambientes com condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água favorecem a formação de determinados tipos de minerais cristalinos (LUZ, 1995), (Figura 1). As zeólitas sintéticas são obtidas através de sínteses realizadas em laboratório, com controle rigoroso no processo laboratorial e de tratamento, originando, assim, um produto altamente puro.

Figura 1 - Zeólitas naturais. (a) gismondina; (b) analcima e (c) chabasita



Fonte: adaptado de Fabre minerals (2015).

2.1.2 Tipos de zeólitas sintéticas

Historicamente, vários pesquisadores investigaram as propriedades das zeólitas. Em 1862, Clair Devile realizou a primeira síntese, obtendo a zeólita livinita. No ano de 1925, os cientistas Weigel e Steinhoff constaram que a zeólita chabasita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitavam moléculas maiores. Partindo destas observações, o pesquisador McBain, em 1932, introduziu o termo peneiras moleculares para definir materiais porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em uma escala molecular. Nas décadas de 50 e 60 foram intensificadas as pesquisas em torno do processo de obtenção de zeólitas sintéticas com maior teor de silício. Dentre elas, sintetizou-se a zeólita Y que, posteriormente, recebeu grandes aplicações em catálise (SOUZA, 2011).

Em 1970 foi publicado o primeiro Atlas contendo vinte e sete tipos de estruturas zeolíticas. Em seguida, a comissão da IZA (*International Zeolite Association*) publicou cerca de trinta e oito novas estruturas zeolíticas, as quais foram introduzidas no Atlas por Meier e Olson (1978). Novas pesquisas foram conduzidas e no ano de 1991 mais de oitenta e cinco novas estruturas zeolíticas foram catalogadas (BYRAPPA e YOSHIMURA, 1998).

A aplicabilidade dos materiais zeolíticos baseia-se na elevada capacidade de troca catiônica contida em suas cavidades porosas. Estas cavidades possuem cátions que são facilmente trocados por outros cátions de soluções adversas. As zeólitas também apresentam volumes de vazios e baixa densidade, com canais que favorecem a utilização como peneiras moleculares pois separam seletivamente moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos. Tais canais apresentam moléculas de água que, quando aquecidas, permitem a substituição por cátions intercambiáveis, possibilitando uma maior condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (CARVALHO, 2011).

As zeólitas naturais são relativamente abundantes na natureza e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura* estes materiais sintéticos requerem processos de beneficiamento pouco complexos, como a saturação do concentrado zeolítico que se baseasse na extração dos íons presentes em sua estrutura para a introdução de íons específicos. Alguns pontos negativos na utilização de zeólitas naturais são a sua alta taxa de impurezas, quando comparadas as

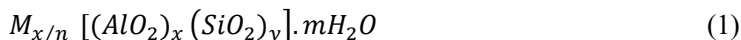
zeólitas sintéticas, e as irregularidades nos tamanhos e nas formas dos canais (SCHMIDT, 2013).

As zeólitas sintéticas, por sua vez, apresentam uniformidade no tamanho e na forma dos canais e composição química pré-definida, conforme a função que se destinam podem, por exemplo, serem utilizados nos processos de catálise de hidrocarbonetos, no craqueamento petroquímico, na indústria de detergentes, na síntese de materiais orgânicos e em reações de catálise e adsorção (BANDURA et al. 2015).

Por outro lado, as zeólitas sintetizadas com materiais alternativos, atualmente, apresenta maior aplicação na assimilação de íons metálicos tóxicos de águas residuárias (QUEROL et al., 2001). Testadas para o tratamento de solos e melhoria no crescimento de plantas (FERRET, 2004); na inativação de íons metálicos tóxicos ou radioativos de solos (Moreno et al., 2001a) no tratamento de drenagem ácida de mina (Moreno et al., 2001b; Paprocki, 2009); como agente imobilizador de resíduo metalúrgico (FERNÁNDEZ-PEREIRA et al., 2002); como peneiras moleculares para purificação de gás (QUEROL et al., 2001) e na remoção de corantes em água (Carvalho et al., 2010).

2.1.3 Definição e estrutura

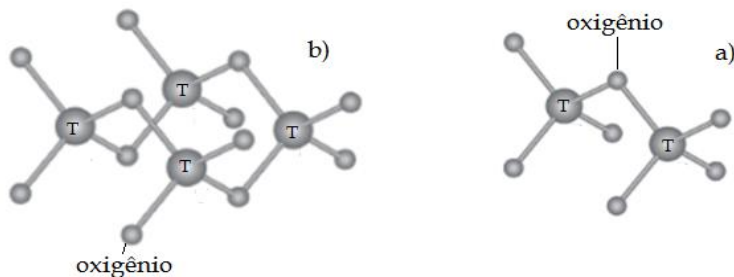
Segundo a Associação Mineralógica Internacional (IMA), zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina e aberta. Atualmente, a definição apresentada na quinta edição revisada do Atlas de Estruturas do Tipo zeólitas, editado por Meile, Olson e Baerlocher (1972), em nome da comissão de estruturas da IZA (*International Zeolite Association*), dizem que qualquer estrutura de rede tridimensional composta por átomos tetraedricamente coordenados e unidos entre si por átomos de oxigênio e com densidade estrutural menor que 21 átomos coordenados tetraedricamente pode ser considerada semelhante às zeólitas, nos quais o átomo T pode ser outro elemento além do silício e do alumínio, como boro, berílio, cobalto, germânio, ferro, fósforo e zinco. Desta forma compostos contendo silicatos puros, aluminofosfatos e silicaluminofosfatos, podem servir de base para formação de materiais zeolíticos (TERGOLINA, 2013; FUNGARO e BRUNO, 2009; CUNDY e COX, 2005; LUNA, 2001). Na Equação (1), está representada a fórmula química da célula unitária (DEER; HOWIE; ZUSMAN, 1966) de uma zeólita:



onde M é o cátion de valência n ; m é o número de moléculas de água; $x + y$ é o número total de tetraedros por malha elementar. e y/x é a razão atômica Si/Al, que pode variar de 1 até infinito.

A estrutura das zeólitas possui átomos centrais que são ligados tridimensionalmente aos átomos de oxigênio, sendo que cada oxigênio pertence a dois tetraedros, formando as unidades primárias de construção (LUZ, 1995), conforme ilustrado na Figura 2. Na Figura 2a estão representadas duas unidades primárias de construção conectadas por átomos de oxigênio. Na Figura 2b estão ilustradas quatro unidades de construção primária e seus respectivos átomos de oxigênio localizados nas arestas entre os dois átomos T.

Figura 2 - Representação da estrutura primária de construção de uma zeólita: (a) duas unidades primárias de construção conectadas; (b) unidade de construção primária de uma zeólita



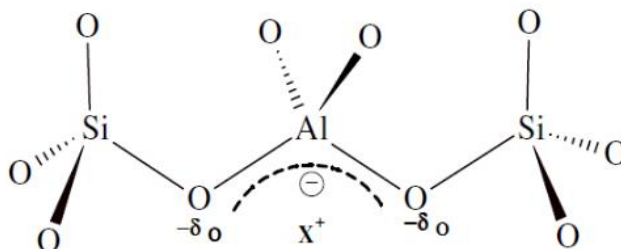
Legenda: T moléculas de (Si) silício ou (Al) alumínio.

Fonte: Caldeira (2011).

A unidade estrutural básica das zeólitas compreendida pela combinação das unidades TO_4 ($T = Si$), que leva à formação da sílica (SiO_2), caracteriza-se por ser um sólido sem carga. Após a incorporação do Al na rede estrutural, está apresenta-se carregada negativamente, pois o Al tem carga 3^+ e o Si possui carga 4^+ . Desta forma, é necessário equilibrar cada tetraedro de AlO_4 com uma carga positiva. Isto requer a presença de cátions de compensação, conforme ilustrado na Figura 3. Estes cátions podem ser inorgânicos (Na^+ , K^+ , Ca_2^+ , etc.) ou cátions orgânicos (NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_3NH^+$, $(CH_3)_4H^+$) que se localizam

dentro da estrutura, mantendo, desta forma, a rede neutra (IZIDORO e FUNGARO, 2007).

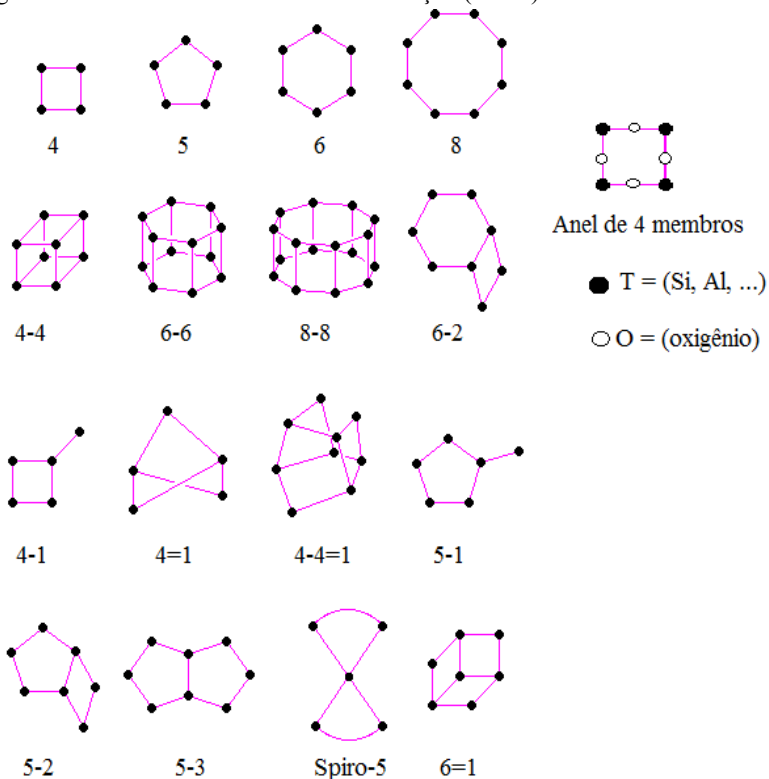
Figura 3 - Esquema de cargas na estrutura da zeólita, onde X^+ representa o cátion de compensação



Fonte: Petkowicz et al. (2008).

A união de um pequeno número de tetraedros TO_4 gera as unidades secundárias de construção (USC), de acordo com o representado na Figura 4. Esta representação é somente o esqueleto do aluminossilicato, excluindo-se os cátions adsorvidos e água. As quinças nas representações são átomos de oxigênio. A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se devem às diferentes maneiras pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional (GRECCO e RANGEL, 2013).

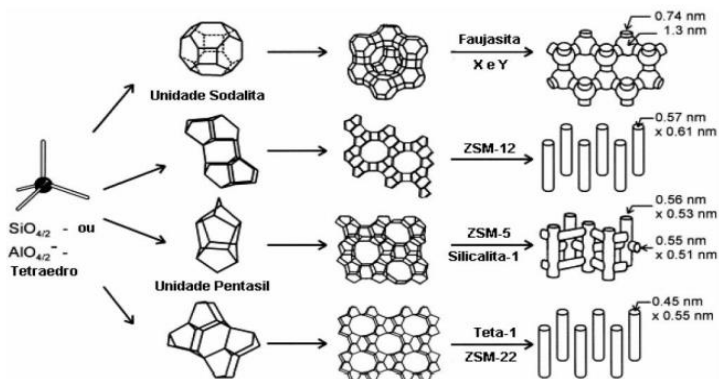
Figura 4 - Unidades Secundárias de construção (SBUs) encontradas em zeólitas



Fonte: adaptado de Bieseki (2013).

Por meio da união de várias ramificações das unidades secundárias de construção, ocorre um rearranjo tridimensional de estruturas distintas, com configurações estruturais diferentes, originando canais e cavidades intermoleculares de dimensões variadas, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. A Figura 5 ilustra algumas formas estruturais para quatro diferentes formas zeolíticas e seus precursores (USC).

Figura 5 - Esquema demonstrativo do arranjo estrutural de algumas zeólitas

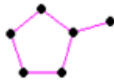


Fonte: Caldeira (2011).

Na Tabela 1 é possível observar outras estruturas zeolíticas, partindo-se de unidades secundárias diferentes que se unem formando várias configurações zeolíticas distintas.

Tabela 1 - Unidades de construção secundária e suas respectivas zeólitas

Grupo	Constituintes das (SBUs)	SBUs	Zeólita
1	anel simples de 4 tetraedros		analcima, phillipsita
2	anel simples de 6 tetraedros		sodalita, offretita
3	anel duplo de 4 tetraedros		zeólita A e P
4	anel duplo de 6 tetraedros		faujasita, chabazita
5	complexa 4-1		natrolia, thomsonita

6	complexa 5-1		modernita, epistilbita
---	--------------	---	---------------------------

Fonte: adaptado de Luz (1995).

Segundo Baerlocher, Mccusker e Olson (2007), são listadas, aproximadamente, 133 formas estruturais para as zeólitas. Relatam ainda que estes tipos de estruturas microporosas conferem às zeólitas uma superfície interna muito maior quando comparada à superfície externa. Podem ser classificadas também pelo seu diâmetro de poro, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação da zeólita por diâmetro de poro

Tamanho de Poro	Diâmetro do Poro (Å)	Nome Comum	Símbolo Estrutural	Maior Molécula Adsorvível
pequeno	2,9	NaP1 zeólita A	GIS	amônio n-hexano
	4,1		LTA	
médio	5,3 x 5,6	ZSM-5 ZSM-12	MFI	cicloexano cicloexano
	5,5 x 6,2		MTW	
grande	7,3	AIPO-5 zeólita X, Y	AFI	neopentano tributilamina
	7,4		FAU	
super grande	7,9 x 8,7	AIPO-8 VPI-5	AET	-
	12,1		VFI	
mesoporoso	15 -100	MCM-41	-	-

Fonte: adaptado de Luna (2001).

2.1.3 Propriedades Zeolíticas

Devido as suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, tais como: área superficial específica elevada, dimensões moleculares dos poros, dos canais e das cavidades que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma, elevada capacidade de

adsorção, facilidade na separação de reagentes e produtos, possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos, possibilidade de pré ativar as moléculas dentro dos poros pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e de propriedades ácidas e básicas (GRECCO e RANGEL, 2013; MARTINS e CARDOSO, 2006; GIANNETTO, 1990). As propriedades mais exploradas atualmente são:

- **capacidade de troca catiônica:** a propriedade de troca iônica em zeólitas se deve à sua cristalinidade, à sua estrutura bem definida e à relação da quantidade tetraédrica de alumínio presente na estrutura zeolítica. A determinação na aplicação de uma zeólita em específico para fins de cátions trocáveis está na cinética de troca, na capacidade de troca iônica e na seletividade de cátion. A cinética trata do tempo em que o contra-íon se move e desloca o cátion de compensação, ocupando-o seu sítio na estrutura zeolítica. Isto ocorre na maioria das reações de 5 a 30 min a uma temperatura inferior a 80°C. Entretanto podem ser necessários alguns dias e temperaturas elevadas para que ocorra a total troca, pois alguns cátions que se encontram em cavidades pequenas não são de fácil troca (RODRIGUES e RIBEIRO, 2010; MACHADO e BRIGATÃO, 2007; SZALA et al., 2015).

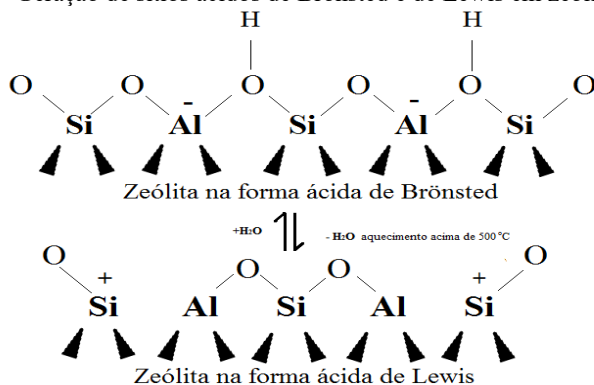
A seletividade diz respeito à preferência da zeólita por um determinado cátion em relação a outro, sendo que, a capacidade de troca refere-se ao número de miliequivalentes (mEq) de um dado cátion por grama ou 100 g de zeólita (RODRIGUES e RIBEIRO, 2010).

- **catalisador:** como visto anteriormente, as zeólitas podem ser obtidas por uma vasta gama de composições. Dentro dos poros e das cavidades zeolíticas pode-se introduzir e/ou sintetizar diversos compostos. Sendo assim, as zeólitas podem ser utilizadas como catalisadores ácidos, básicos, ácidos-básicos, redox ou bifuncionais. Atualmente, a maior parte das aplicações industriais está voltada para a catálise ácida (GUINNET e RIBEIRO, 2004).

A catálise ácida consiste na atividade e no número de centros protônicos e estes dependem de sua acessibilidade, ou seja, da sua localização na cavidade zeolítica. Pode-se apresentar na forma ácida de Brønsted (Figura 6), em que esta propriedade é

gerada pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio, gerando grupos hidroxila. Por outro lado, o aquecimento desses sólidos leva à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água, como ilustrado na Figura 6. Industrialmente, a catálise ácida é responsável pela maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das transformações de compostos funcionais (RÍOS, WILLIAMS e ROBERTS, 2009).

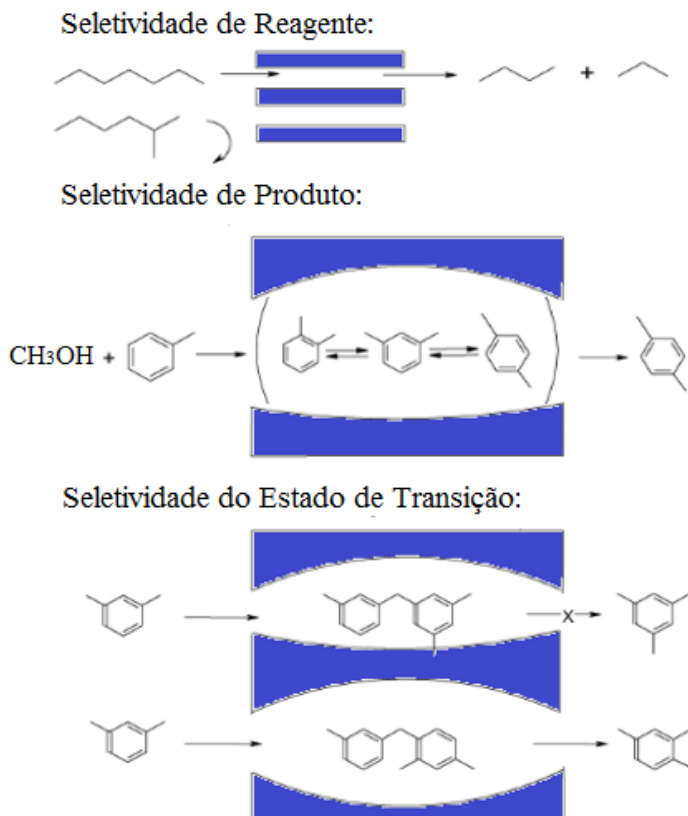
Figura 6 – Geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas



Fonte: adaptado de Grecco e Rangel (2013).

- **peneira molecular:** o uso do termo *Shape Selective Catalysis* (catálise com seletividade de forma) iniciou em meados dos anos 60 com Chen e colaboradores utilizando o craqueamento seletivo para aumento da octanagem da gasolina. Hoje este processo é direcionado não apenas para catálise, mas também para separação de novos compostos através da seletividade de reagente, seletividade do produto e seletividade do estado de transição (Figura 7).

Figura 7 – Tipos de seletividade das zeólitas



Fonte: Luna (2001).

2.1.4 Síntese de Zeólitas

Existe basicamente um único processo comercial de fabricação de zeólitas, denominado processo hidrotérmico, que se assemelha ao processo natural de formação de zeólitas. Este processo converte materiais sólidos amorfos, tais como: metassilicato de sódio e aluminato de sódio em material de estrutura cristalina, as zeólitas.

A síntese de materiais zeolíticos consiste na adição de álcali às fontes de alumínio e silício em proporções adequadas em meio aquoso sob temperatura controlada, onde as variações nas concentrações de

saturação do meio e das condições experimentais, como temperatura e pressão de síntese, agitação, tempo de síntese, entre outros, dão origem a diferentes estruturas zeolíticas (BUKHARI et al., 2015; KOLAY, SINGH e MURTI, 2001).

A síntese de zeólitas a partir de materiais analíticos convencionais torna-se oneroso devido ao alto custo da matéria-prima. Sendo assim, várias pesquisas foram desenvolvidas nas últimas décadas tendo como foco a viabilidade de utilizar materiais alternativos de baixo custo. A síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de qualquer matéria-prima que contenha, predominantemente sílica e alumina como, por exemplo, argilas, cinza de casca de arroz, cinza de carvão mineral, entre outras (BACCOUCHE, SRASRA e MAAOUI, 1998; MAIA et al., 2007; MOREIRA, 2013; RAHMAN, HASHIDA e WAN NIK, 2009; FILHO et al., 2015; LACERDA, 2015).

2.1.4.1 Síntese hidrotérmica

O termo hidrotérmico é de origem geológica e descreve a ação da água em elevadas temperaturas e pressões que provoca transformações em rochas e minerais. Esforços para sintetizar zeólitas foram descritos desde 1862, quando Clair Deville obteve, através da síntese hidrotérmica, a zeólita livinita. Após vários estudos, a tecnologia direcionada à síntese hidrotermal foi utilizada no primeiro beneficiamento de minério de ouro, em 1892, e, em 1948, foi sintetizada por R. Barrer a primeira zeólita por processo hidrotérmico, de forma reprodutível e sem análogo natural (FERRET, 2004). Em 1958, seguindo os procedimentos descritos por R. Barrer, a *Linde Division of Union Carbide* sintetizou com sucesso quase todas as zeólitas comercialmente importantes naquela época.

A síntese de zeólitas tem sido, principalmente, uma ciência empírica, na qual um grande número de estudos vem sendo desenvolvido para alterar os parâmetros de síntese com o objetivo de se obter novas fases e composições de cristal (BRITO, 2009).

Os processos de síntese são geralmente feitos por misturas de soluções de aluminatos e silicatos, muitas vezes com a formação de um gel e através da manutenção da mistura a temperaturas de 80°C a aproximadamente 200°C por períodos selecionados. Este período envolve a formação dos cristais em três etapas: indução, nucleação e

crescimentos dos cristais (MOZGAWA; HANDKE; JASTRZEBS, 2006).

Etapa de indução: ocorre na fase amorfa da reação e pode ser dividida em dois passos. O primeiro denomina-se fase amorfa primária, onde os reagentes são misturados. Em alguns casos forma-se um gel e em outros forma-se uma fase coloidal. Após um certo período de síntese, a fase amorfa primária se transforma na fase amorfa secundária, sendo um intermediário da fase amorfa e cristalina do material de síntese. Nesta etapa, a relação entre a fase sólida e a solução se aproxima do equilíbrio de espécies de silicatos e aluminossilicatos, dando início a etapa de nucleação zeolítica (KARGE e WEITKAMP, 1998).

Etapa de nucleação: consiste na formação dos primeiros elementos do cristal em tamanho muito pequeno. Segundo Cundy e Cox (2003), o processo de nucleação de zeólitas é um evento discreto que poderia ser definido como uma fase em que uma transição de volume de um gel semiordenado é transformado em uma estrutura suficientemente bem ordenada para formar um centro de crescimento ao qual a rede cristalina pode propagar.

Etapa de crescimento dos cristais: também denominada etapa de cristalização. Logo após a nucleação dos pequenos elementos cristalinos, o material da fase líquida é transferido para os elementos cristalinos. Assim, as espécies individuais difundem para a superfície do cristal incorporando-se na estrutura cristalina. Em seguida, há o aumento das dimensões, ocorrendo o crescimento das fases (KARGE e WEITKAMP, 1998).

2.1.4.2 Variáveis da síntese hidrotérmica

Este mecanismo de formação de zeólitas é muito complexo devido ao grande número de reações químicas, os equilíbrios de solubilidade e as variações que ocorrem por meio da mistura de síntese heterogênea durante o processo de cristalização. Segundo Ferret (2004), Braga e Morgon (2007) e Martins e Cardoso (2006), a síntese de zeólitas puras a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos em condições operacionais muito rígidas envolve parâmetros reacionais que através de pequenas variações na temperatura de reação, leva à formação de estruturas zeolíticas muitas vezes bastante diferentes das desejadas. Sendo isto observado, muitos fatores influenciam na síntese de zeólitas puras. Entre eles destacam-se: água, relação silício/alumínio,

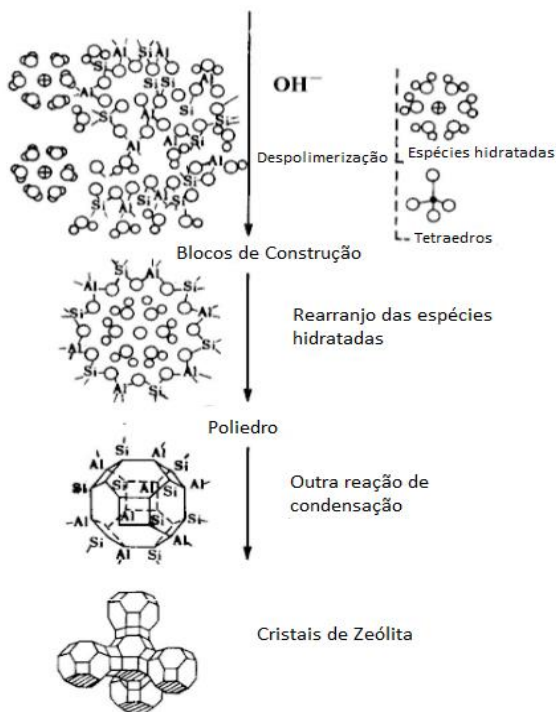
tipo e concentração do meio reacional, tempo de reação e temperatura de reação.

Água: a síntese de zeólitas em meio aquoso deve-se muito ao papel mineralizante da água. Sendo um ótimo solvente, proporciona a desintegração dos componentes sólidos de uma mistura e facilita o seu transporte e homogeneização, sendo também incorporada na estrutura zeolítica em proporções características para cada estrutura (FERNANDES, 2006; BYRAPPA e YOSHIMURA, 1998).

Relação silício/alumínio: a razão Si/Al no sistema reacional, segundo Paprocki (2009), está intimamente ligada com a concentração do cátion. A localização e seletividade de troca iônica varia significativamente com a razão Si/Al devido às relações de carga negativa que a molécula de alumínio possui com relação a molécula de silício, fazendo com que a concentração dos locais ácidos diminua com o aumento da razão Si/Al e os coeficientes de força ácida e atividade protônica aumentem com o decréscimo do teor de alumínio.

Tipo e concentração do meio reacional: o pH na síntese de zeólitas encontra-se usualmente entre 8 e 12. A função das hidroxilas no meio reacional é unir os óxidos de Al e Si ou hidróxidos a uma taxa adequada. Conseqüentemente, um aumento do pH do meio reacional, utilizando o (OH⁻), influencia na cristalinidade das zeólitas. Ao elevar o pH, aumenta-se a taxa de cristalização e, conseqüentemente, diminui-se o período de indução e nucleação, podendo-se também afetar o tamanho das partículas e a morfologia final da estrutura zeolítica, (Figura 8) (BYRAPPA e YOSHIMURA, 1998; CALDEIRA, 2011).

Figura 8 – Processo de mineralização e formação de zeólitas em meio aquoso



Fonte: Byrappa e Yoshimura (1998).

Tempo de reação: esta variável exerce um forte efeito na formação das zeólitas devido à característica das estruturas metaestáveis das zeólitas, em que, com o passar do tempo de reação, ocorrem sucessivas transformações de fases. Segundo Melo (2009), a zeólita A forma-se normalmente a partir de 4 h de reação em síntese hidrotérmica em meio alcalino e, ao passar de 24 h as estruturas presentes no gel de síntese dão origem à formação da zeólita NaP1, que apresenta estrutura mais estável.

Temperatura de reação: a temperatura de reação para formação da maioria das zeólitas de interesse comercial se dá entre 65 e 200°C. Um aumento da temperatura promove saída das moléculas de água inicialmente presentes na estrutura e formação dos poros. Com isso, redireciona-se à formação de

zeólitas mais densas. Caso a temperatura de reação diminua, há predominância na formação de estruturas mais abertas (FERNANDES, 2006).

2.1.5 Zeólita NaP1

Quando se trata da obtenção de zeólitas por síntese hidrotérmica, o site da IZA (International Zeolite Association) fornece um extenso banco de dados, apresentando o procedimento ideal para a obtenção de cada zeólita de forma pura. Porém para a síntese da zeólita NaP1 o tempo de reação necessário ocorre em 60 dias, tornando este processo inapropriado. Com isto, visando diminuir o tempo de reação necessário para obtenção desta zeólita, novos estudos que busquem a otimização do processo de síntese, tornam-se necessários, quando o principal objetivo é obter a zeólita NaP1 sem a presença de outra estrutura cristalina.

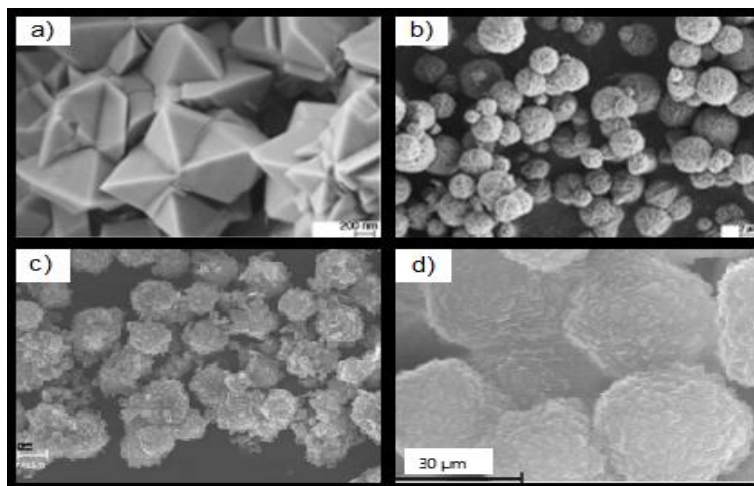
As primeiras sínteses datam de 1997, realizadas pelo pesquisador Querol e colaboradores utilizando a síntese hidrotérmica. O processo utilizou cinzas de carvão mineral como fonte de aluminato e silicato em meio alcalino, sendo que a etapa de cristalização durou 48h e resultou nos primeiros cristais sintéticos correspondentes a zeólita NaP1, uma estrutura cristalina análoga ao cristal gismondina encontrado na natureza.

Em 1998, os pesquisadores Steenbruggen e Hollman através da síntese hidrotérmica e utilização de cinzas de carvão mineral, obtiveram, majoritariamente, a zeólita NaP1 e alguns traços de mulita, contendo baixa razão Si/Al. Neste mesmo ano, Baccouche, Srasra e Maaoui (1998) realizaram novas sínteses, também utilizando cinzas de carvão mineral. No entanto, trabalhando com temperaturas mais brandas, obtiveram resultados positivos na obtenção da zeólita NaP1, apresentando uma mescla da mesma com a zeólita sodalita. Wasem et al. (2015) comprovaram a grande capacidade de troca catiônica desta zeólita ao introduzirem no processo de adsorção de nitrogênio amoniacal de águas residuárias advindas de minas.

Muitos outros pesquisadores investiram na síntese hidrotérmica utilizando material analítico e residual oriundo de indústrias como fonte de silício e alumina, obtendo com êxito a zeólita NaP1 (PAL et al. 2013; FUNGARO et al. 2014; IBRAHEEM et al. 2015). Porém, constatou-se que esta zeólita possuía uma característica peculiar: apresentou-se em várias concentrações alcalinas variando de 1 à 14 mol L⁻¹ e em várias

razões Si/Al partindo de 1,4 à 11, ao qual uma pequena alteração nesta variável resultou em diferentes morfologias para a zeólita NaP1, (Figura 9). Tamaña variação quanto aos parâmetros dificulta estabelecer uma rota de síntese que se obtenha o produto sem fases cristalinas de outros materiais zeolíticos (TANG et al. 2015). Para uma melhor observação destes dados foi elaborada a Tabela 3, a qual contém, resumidamente, as variáveis e fontes de matérias-primas utilizadas por cada pesquisador, além das estruturas cristalinas formadas.

Figura 9 – Diferentes morfologias da zeólita NaP1: (a) e (b) Zhiping et al. (2013); (c) Pal et al. (2013) e Sharma (2016) e (d) Ibraheem et al. (2015)



Fonte: adaptado de Pal et al. (2013), Zhiping et al. (2013), Ibraheem et al. (2015) e Sharma (2016).

Observa-se que os pesquisadores Kolay, Singh e Murti (2001), Molina e Poole (2004), Derkowski et al. (2006), Bruno (2008), Inada et al. (2005) e Izidoro et al. (2012), realizando a síntese hidrotérmica com razão Si/Al de 1,3 a 1,9, temperatura de reação de 90°C, 100°C e 105°C e empregando cinzas de carvão mineral como fonte alternativa de silício e alumínio, obtiveram como resultado a predominância da zeólita NaP1, porém, com presença de materiais cristalinos referentes às zeólitas faujasita, sodalita e zeólita A. Nos trabalhos de Querol et al. (2007), Paprocki (2009), Musyoka et al. (2012), Cardoso et al. (2015), o processo reacional foi realizado por síntese hidrotérmica também utilizando as cinzas de carvão mineral. Alterando as razões Si/Al de 2

para 4 e em temperaturas de 140°C e 150°C, obtiveram como resultado uma mescla de material zeolítico contendo zeólita NaP1, sodalita, analcima, chabasita e cancrinite.

Tabela 3 - Trabalhos que obtiveram uma predominância de zeólita NaP1

Razão Si/Al	Concentração NaOH	Tempo de Reação (horas)	Temperatura de Reação (°C)	Material precursor para síntese	Tipo material obtido	Autores
4	1	24	120	resíduo de filtro	NaP1, sodalita	Hernandez <i>et al.</i> (2016)
5 à 11	7 à 14	24	100	analítico	NaP1	Sharma <i>et al.</i> (2016)
3,5	3	96	100	caulim	NaP1, NaA, faujasita	Rodrigues, Souza e Santos (2016)
2	1,1	10	110	metacaulim	NaP1	Tang <i>et al.</i> (2015)
1,13 1,10	1	96	100	analítico	NaP1, NaA	Ibraheem <i>et al.</i> (2015)
3,3	1	24	150	CVC/M	NaP1, analcima, chabazita,	Cardoso <i>et al.</i> (2015)

4	4	20	100	caulim	canerinita	Hildebrando (2014)					
1,98	3	24	95	CVCM	NaP1, faujasita	Franus, Wdowin e Franus (2014)					
-	1	45	100	cinzas da palha de banana	NaP1, sodalita	Fungaro <i>et al.</i> (2014)					
14,5	-	60	100	analítico	NaP1	Azizi, Daghigh e Abrishamkar, (2013)					
3,8, 5 e 10	2, 5 e 6	48	100	analítico	NaP1	Zhiping <i>et al.</i> (2013)					
1,3	3,5	24	100	CVCM	NaP1, faujasita, sodalita	Izidoro (2013)					
5	4	24	100	analítico	NaP1, sodalita	Pal <i>et al.</i> (2013)					

3,2	-	72	100	resíduo da extração de lítio	NaP1, sodalita	Bieseki (2013)
3,8 e 10	2 e 6	48	100	analítico	NaP1	Zhiping <i>et al.</i> (2012)
2,7	3	48	140	CVCM	NaP1, sodalita	Musyoka <i>et al.</i> (2012)
2,3	5,2	4	120	CVCM	NaP1, mulita	Kazemian <i>et al.</i> (2010)
2,5 à 2,9	1	48	150	CVCM	NaP1, mulita, analcima	Paprocki (2009)
2	1,5	13	100	CVCM	NaP1	Ye <i>et al.</i> (2008)
1,3	3,5	24	100	CVCM	NaP1, sodalita	Bruno (2008)
2	3	24	150	CVCM	NaP1, NaA,	Querol <i>et al.</i> (2007)
1,9	2	24	105	CVCM	NaP1, sodalita	Derkowski <i>et al.</i> (2006)

1,5	2	24	100	CVCM	NaP1, mulita	Inada <i>et al.</i> (2005)
1,4	1,1	6	140	CVCM	NaP1, analcima	Adamczyk; Bialecka (2005)
-	3,5	72	150	CVCM	NaP1, sodalita	Ferret (2004)
1,6	1,2	96	90	CVCM	NaP1, faujasita, sodalita	Molina e Poole (2004)
2,35	3	90	120	CVCM	NaP1, mulita, quartz	Mouhtaris <i>et al.</i> (2003)
2,5	3	24	100	CVCM	NaP1, sodalita	Murayama, Yamamoto e Shibata (2002)
1,3	3,5	48	100	CVCM	NaP1, quartzo, mulita	Kolay, Singh e Murti (2001)
1,5	2	48	90	CVCM	NaP1, faujasita, NaA, sodalita	Hollman, Steenbruggen e Jurkovicová

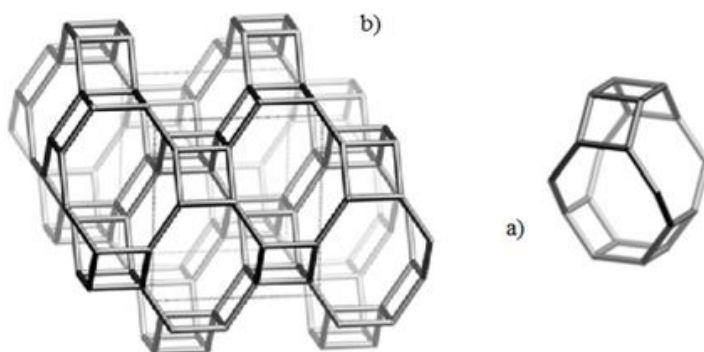
2,5	2	24	150	CVCM	NaP1, mulita	(1999)
2,8	1,5	24	120	CVCM	NaP1, sodalita	Steenbruggen e Hollman (1998) Baccouche, Srasra e Maaoui (1998)
1,5	1	48	150	CVCM	NaP1	Querol <i>et al.</i> (1997)

Cinzas volantes de carvão mineral = CVCM

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

As zeólitas NaP1, assim como a maioria das zeólitas microporosas, apresentam unidades primárias de construção. Estas são constituídas de tetraedros contendo átomos de silício e alumínio que, ao se ligarem, formam as unidades secundárias de construção (USC), sendo estas constituídas de anéis duplos de 8 e 4 membros, medindo 0,31 x 0,44 nm e 0,26 x 0,49 nm (Figura 10a), que por sua vez se unem formando um aglomerado de anéis (Figura 10b).

Figura 10 - Estrutura de formação da zeólita NaP1: a) unidade secundária de construção; b) unidades secundárias de construção unidas



Fonte: Baerlocher, McCusker e Olson (2007).

A forma pela qual as USCs se unem promove o crescimento de estruturas porosas contendo microporos com diâmetro aproximado de 0,29 nm e mesoporos com diâmetro superior a 2 nm. Além disto, pode-se alcançar diâmetros maiores que os característicos dos materiais mesoporos, conforme relatado no trabalho de Hernández et al. (2016) que, utilizando cinzas de carvão mineral, obtiveram a estrutura zeolítica correspondente com a zeólita NaP1 com diâmetro de poros entre 0,8 -70 nm.

2.2 SÍLICA AMORFA EXTRAÍDA DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ

A seguir serão descritos alguns dados sobre a produção de arroz e a geração das cascas para a extração da sílica, assim como as

potenciais utilizações deste resíduo na obtenção de novos produtos, como adsorventes e catalisadores.

2.2.1 Produção do Arroz – Aspectos gerais

O arroz está entre os cereais mais consumidos em todos os continentes, onde a maior concentração em consumo se encontra no continente asiático, com destaque para a China, com um consumo de 30,2%, Índia, com 21,3%, Indonésia, com 8,2%, Vietnã com 5,6%, e Tailândia, com 4,5%. A produção mundial pode chegar a 735 milhões de toneladas de arroz com casca no ano de 2012 (RURAL BR Agricultura, 2012).

No Brasil, a produção de 2016, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), aproximou-se de 10,6 milhões de toneladas de grãos de arroz com casca, estando em 9.º lugar na posição mundial de produção do grão. No País a produção está concentrada nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso. O estado do Rio Grande do Sul apresenta a maior produção de arroz, com cerca de 71% da produção nacional, variando este percentual conforme as condições climáticas de cada ano. A Tabela 4 apresenta dados sobre a produção de arroz no ano de 2016 para os estados brasileiros.

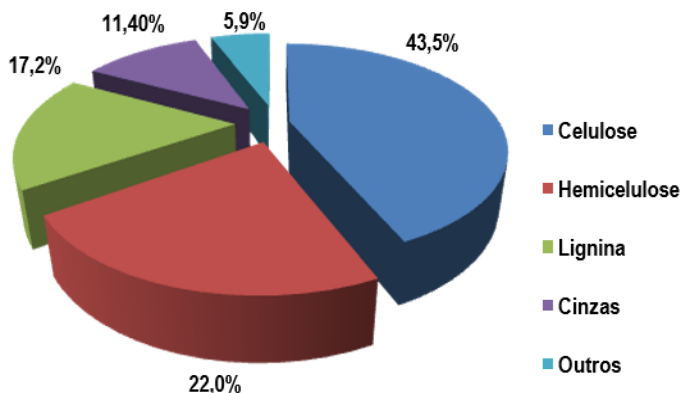
Tabela 4 – Produção de arroz por estado e região brasileira no ano de 2016

Região	Estados (UF)	Produção (mil toneladas)	Produção Total por Região (mil toneladas)
Norte	RR	54,8	889,5
	RO	138,1	
	AC	6,4	
	AM	4,5	
	AP	1,3	
	PA	180,6	
	TO	503,8	
Nordeste	MA	160,4	277
	PI	43,5	
	CE	14,4	
	RN	3,2	
	PB	0,2	
	PE	2,2	
	AL	15,2	
	SE	32,7	
Centro-oeste	MT	501	686,4
	MS	75,9	
	GO	109,5	
	DF	-	
Sudeste	MG	15,3	68,9
	ES	0,5	
	RJ	0,8	
	SP	52,3	
Sul	PR	117,6	8661,8
	SC	1050,8	
	RS	7493,4	
Brasil	-	-	10583,6

Fonte: adaptado do IBGE (2017).

Do total de arroz colhido no Brasil, aproximadamente 23% deste peso corresponde as cascas de arroz, totalizando cerca de 2,7 milhões de toneladas. A casca de arroz é constituída de celulose, hemicelulose e lignina, nas proporções estimadas de acordo com a Figura 11 (FERREIRA, 2013).

Figura 11 – Componentes orgânicos da casca de arroz.



Fonte: Ferreira, 2013.

Quando depositadas diretamente no solo, causam impactos ambientais negativos, pois as cascas de arroz levam aproximadamente 5 anos para se decompor e exala elevado volume de metano, sendo uns dos gases precursores ao chamado efeito estufa. Esta prática é muito comum devido à logística, como a casca apresenta baixa densidade e grande volume isto conseqüentemente aumenta a dificuldade e os custos no transporte. Ao se utilizar como adubo em lavouras de arroz, este torna-se preocupante devido que ao altos níveis de metano que gera em sua decomposição e por apresentar em sua composição poucos nutrientes adequados para uma boa adubação (WALTER; ROSSATO, 2010).

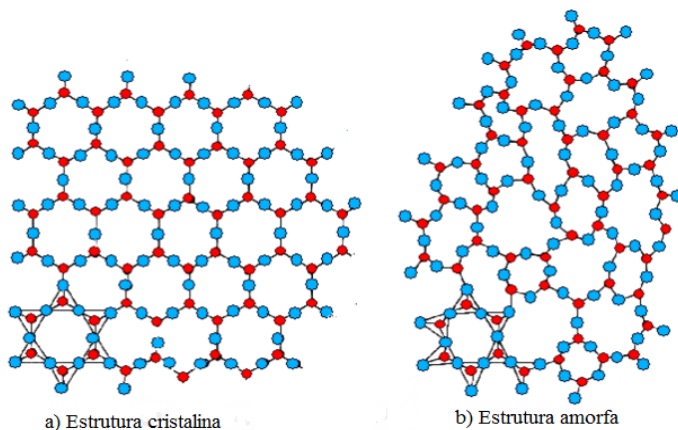
As empresas, visando eliminar este resíduo de forma sustentável e economicamente viável, introduziram as cascas de arroz no processo produtivo do arroz parboilizado, utilizando-as como fonte energéticas em fornos. Com tudo, as cinzas da casca do arroz (CCA) ainda necessitam de descarte adequado, pois apresentam quantidades nocivas de carbono residual, que é um grave poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ambiental (FOLETTTO et al. 2005).

No Brasil, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando o aproveitamento da CCA, tanto na construção civil, como na área de materiais cerâmicos, tais como Pouey (2006), Foletto et al. (2005), Della et al. (2001), Enzweiler et al. (2013), entre outros.

Devido à composição química das cinzas apresentarem de 70 a 90% de SiO_2 , 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 e 1 a 2% de CaO e pequena quantidade de Mg , Fe e Na , a presença deste elevado percentual de sílica (SiO_2) e baixo custo de extração torna-se uma matéria-prima viável na indústria de silicatos.

A extração da sílica pode ser realizada por meio da calcinação, com faixa de temperatura controlada, ou lixívia alcalina em baixa temperatura. A calcinação, além de consumir muita energia, produz uma sílica cristalina (Figura 12a) e pouco reativa, com uma área superficial específica de cerca de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e baixo valor econômico. O processo de lixívia alcalina no entanto necessita de baixa temperatura e produz uma sílica amorfa (Figura 12b) altamente reativa. Uma característica desta sílica é sua alta solubilidade em pH superior a 10, facilitando a sua extração e obtenção de uma sílica pura através da subsequente precipitação em pH baixo (ROHANI, ROSIYAH e SENG, 2016; DONGMIN et al. 2011).

Figura 12 – Estrutura da sílica: (a) estrutura amorfa; (b) estrutura cristalina



Legenda: ● = Oxigênio; ● = Silício.

Fonte: adaptado de Ferreira (2013).

2.2.2 Utilização e aplicações industriais das cinzas da casca do arroz

A agroindústria do arroz possui alguns problemas com relação ao tratamento e ao descarte das suas cascas. Estas necessitam de transporte, manuseio e vasta área para armazenamento. Atualmente, as empresas aproveitam estas cascas para beneficiamento do arroz como combustível na secagem e parboilização do cereal. Porém, devido à falta de aproveitamento destas cinzas, muito material é destinado para depósitos em aterros baldios ou lançados em cursos d'água, poluindo o meio ambiente (DETPHAN e CHINDAPRASIRT, 2009).

Uma alternativa para esses problemas é a geração de novos produtos, ou seja, transformar os subprodutos das agroindústrias em matéria-prima para novos processos industriais, tais como: produção de carbeto de silício, produção de sílica pura, carga para polímeros, incorporação das cinzas no processo de produção do cimento e concreto, utilização das cinzas como adsorventes, uso como suporte para catalisadores metálicos, introdução na síntese de zeólitas como fonte de sílica.

- **Produção de carbeto de silício (SiC):** consiste na pirólise da casca de arroz, em temperaturas que variam de 1200-2000 °C, em um tubo de grafite com fluxo de argônio, que evita a oxidação, na presença de um catalisador, produzindo-se, assim, filamentos de SiC. Este produto pode ser utilizado para reforços na produção de cerâmicas resistentes devido a sua durabilidade e resistência à fusão e também direcionado à produção de componentes de matrizes metálicas (FOLETTO et al. 2005).
- **Produção de sílica pura:** a sílica é a combinação de silício e oxigênio na forma de SiO_2 . A cinza da casca de arroz pode conter até 15% em peso de carbono residual e após segundo aquecimento é possível obter aproximadamente 90% de sílica pura. Esta sílica apresenta maior solubilidade em soluções alcalinas com pH acima de 10 e precipitam em soluções com pH ácido. Com isso, um tratamento apenas com soluções básicas e ácidas é necessário para a extração desta sílica de forma pura e simplificada (DELLA, KÜHN e HOTZA, 2001).
- **Carga para polímeros:** segundo Foletto e colaboradores (2005) em 1975 foram reportados os primeiros trabalhos utilizando as cinzas da casca de arroz como carga em polímeros pelos pesquisadores Haxo e Mehta, resultando em um material

com aumento significativo no módulo de flexão do compósito. Novas pesquisas foram realizadas pelos autores Detphan e Chindaprasirt (2009) em que aumentando-se o teor de cinzas de casca de arroz, como carga em uma mistura polimérica formada por borracha natural e polietileno de baixa densidade, resultou na redução da resistência à tração e na densidade, proporcionando, também, um aumento da dureza e do módulo de elasticidade. Com isto, houve a adição de um compatibilizador e observou-se um aumento na resistência à tração, dureza e alongação, porém com redução da densidade do material. Em resumo: a utilização das cinzas de casca de arroz como carga para polímeros mostrou-se promissora na função de evitar a seletividade e a permeabilidade de gases, como oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e metano, devido à melhoria nas propriedades mecânicas do elastômero (FOLETTO et al. 2005).

- **Produção de cimento e uso em concreto:** a literatura apresenta inúmeros trabalhos utilizando cinzas de casca de arroz para a produção de concreto e sua influência sobre as propriedades do mesmo (FOLETTO et al. 2005; POUYER, 2006). Segundo Pouyer (2006), os pesquisadores Ismail e Waliuddin analisaram os efeitos da cinza da casca de arroz no concreto e através de experimentos com diferentes composições de cinzas constataram que é possível produzir um concreto com alta resistência à compressão, porém, menor quando comparada à obtida com o uso de cimento. Zhang e Malhotra (1995) avaliaram as propriedades físicas e químicas da cinza de casca de arroz incorporada ao concreto, bem como o desempenho desta cinza no concreto fresco e endurecido, e observaram que ambos indicaram resultados semelhantes com relação às propriedades de resistência à flexão e cisalhamento, módulo de elasticidade e retração. Entretanto, o concreto com cinzas mostrou excelente resistência à penetração de cloretos.
- **Uso de cinza da casca de arroz como adsorventes:** vem sendo muito aplicado em novas tecnologias e também implementado em processos antigos que demandam muitos gastos ou em processos tóxicos, como, por exemplo, na extração de ouro, em que as cinzas de casca de arroz irão atuar como um lixiviante do ouro, sendo de maior viabilidade econômica e ambiental.

Outros materiais podem ser adsorvidos pelas cinzas, como o mercúrio de efluentes, os ácidos graxos livres presentes em óleo de soja e o cobre, o níquel e o zinco em soluções sintéticas. (KIELING, MORAES e BREHM, 2009).

- **Uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos:** segundo Pouyer (2006), as cinzas de casca de arroz são suportadas em catalisadores à base de níquel para promover reações catalíticas, como, por exemplo, a hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos.
- **Uso na síntese de zeólitas sintéticas:** estas podem ser obtidas por cristalização, sob condições hidrotérmicas, de meios reacionais que contenham os elementos necessários à edificação da estrutura desejada, como fontes de silício e alumina e íons de compensação (Na, K, Ca) em meio aquoso. As zeólitas são descritas como aluminossilicatos hidratados constituídas por tetraedros de alumínio e silício ligados por átomos de oxigênio. Deste modo, as cinzas da casca de arroz, por possuírem elevado teor de silício, podem ser empregadas como matéria-prima na preparação de zeólitas. Wang et al. (2008) sintetizaram com sucesso a zeólita ZSM-48, tendo como precursora as cinzas da casca de arroz. Posteriormente, empregaram está zeólita no craqueamento de n-hexano. Segundo Enzweiler, Coutinho e Schwaab (2013), Jahn e colaboradores sintetizaram a zeólita A através de um sistema reacional fechado, em meio alcalino, por 3 a 12 h utilizando as cinzas da casca de arroz, obtendo um material com alta capacidade de troca catiônica.

2.2.3 Sílica obtida das cinzas da casca de arroz

Para algumas aplicações, a cinza da casca de arroz possui impurezas ou até mesmo porcentagens de silício abaixo do ideal. Com isso, é necessária a purificação deste material visando aumentar o teor de sílica e retirar os elementos indesejados.

Atualmente, muitas empresas utilizam as cascas de arroz como fonte de energia em caldeiras no processo de parboilização do arroz, resultando em cinzas ricas em matéria orgânica remanescente. Estas cinzas, apesar de ainda apresentarem matéria orgânica, possuem altas taxas de silício em sua composição química, sendo necessário um processo de queima controlada, juntamente com um ataque químico,

para serem extraídas cerca de 95% de sílica pura, amorfa e altamente reativa.

O processo baseia-se na queima controlada, sendo realizado o aumento gradual de temperatura até 350 °C. Após se atingir esta temperatura, a mesma é elevada rapidamente até se atingir a temperatura de 1000 °C para que toda a matéria orgânica seja eliminada, evitando-se que a sílica torna-se cristalina, processo que ocorre em temperaturas médias de cerca de 600 °C (KALDERIS et al. 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes e a metodologia utilizados, além, o planejamento experimental e o processo de síntese adotados. Somando-se a isso, serão descritas as técnicas de caracterização juntamente com o procedimento de análise empregado, visando identificar as propriedades dos materiais sintetizados e matéria prima utilizada. Todos os procedimentos experimentais para síntese da zeólita NaP1 foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) vinculado ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A Figura 13 ilustra o fluxograma geral usado nos procedimentos experimentais adotados para a obtenção da zeólita NaP1.

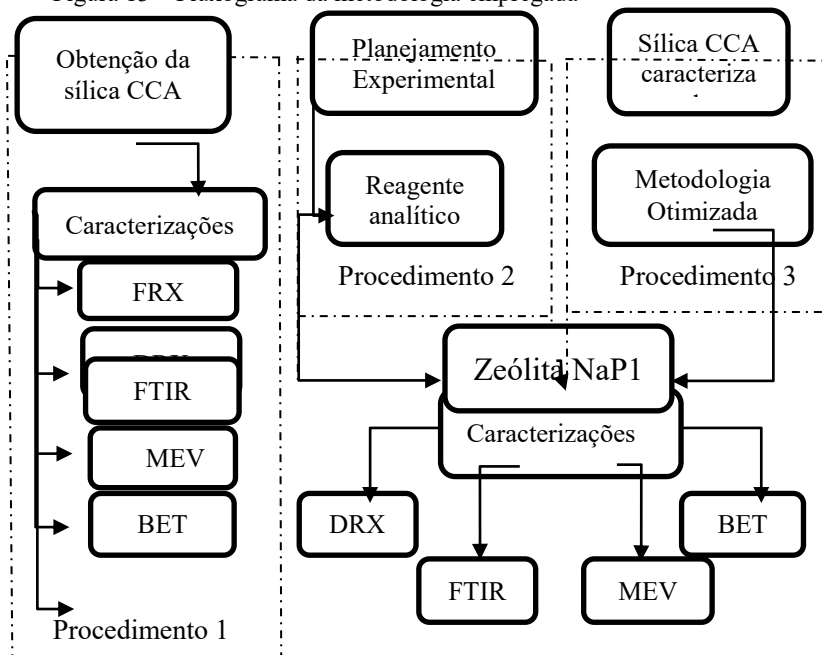
O Procedimento 1 consistiu na caracterização da fonte de sílica CCA, onde obteve-se informações quanto a sua composição química, além de análises de sua estrutura, morfologia, área superficial específica e ligações químicas.

O Procedimento 2 envolveu o desenvolvimento do planejamento experimental e da síntese hidrotermal utilizando como fonte de silício e alumínio os reagentes analíticos.

Após a realização do procedimento 1 e procedimento 2, obteve-se o procedimento experimental resultante na zeólita NaP1 utilizando materiais analíticos como fonte de matéria-prima.

No Procedimento 3, o experimento em que resultou na zeólita NaP1, foi novamente realizado utilizando por sua vez a sílica CCA como fonte de silício alternativo e retirando o metassilicato de sódio do meio reacional, seguindo posteriormente para as caracterizações necessárias.

Figura 13 – Fluxograma da metodologia empregada



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

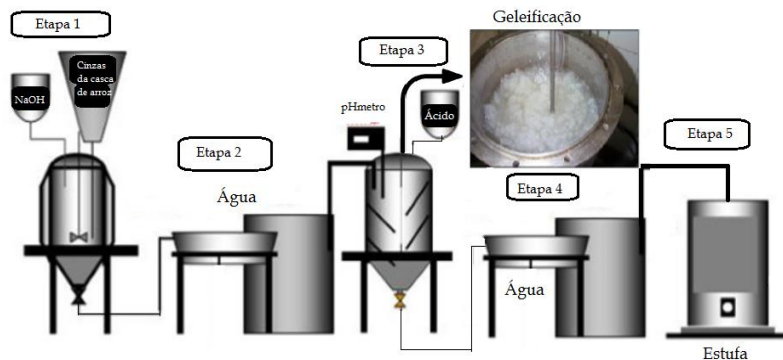
3.1.2 Procedimento 1: Obtenção da sílica CCA

A sílica amorfa oriunda das cinzas de casca de arroz (CCA), utilizada neste trabalho, foi fornecida pela empresa Pihary Alimentos, situada em São Borja no Estado do Rio Grande do Sul. O processamento químico da CCA, isto é, a lixívia alcalina foi realizada pela própria empresa, ao qual o processo realizado será descrito na Figura 14.

A Etapa 1 consiste na homogeneização do hidróxido de sódio em meio aquoso, em seguida é introduzido as cinzas da casca de arroz (CCA). Após o termino da lixívia alcalina, resulta-se no silicato de sódio, em que este passa por um processo de lavagem, Etapa 2, para a retirada do excesso de hidróxido de sódio. Na Etapa 3 o silicato de sódio passa por um de geleificação com ácido sulfúrico, promovendo a precipitação da sílica amorfa, que é direcionada à lavagem, Etapa 4, para retirada dos resíduos de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico remanescentes. O processo de secagem, Etapa 4, é realizado em estufas

a 100 °C por um período de 24 h, obtendo-se um material em forma de pó de coloração branca.

Figura 14 – Fluxograma do processo de lixívia alcalina da CCA



Fonte: adaptado de Lima (2010).

Após a realização da análise de fluorescência de raios x, constatou a presença em excesso de óxido de sódio e trióxido de enxofre. Por este motivo, julgou-se necessário uma posterior lavagem para retirada do excesso destes óxidos.

3.1.2.1 Lavagem da sílica CCA

A lavagem foi realizada pesando-se 20 g de sílica CCA e introduzindo-a em um béquer de 5 l com 4,5 l de água morna à aproximadamente 75 °C, deixando-a precipitar por 36 h. Este processo de lavagem e precipitação foi realizado por 3 vezes. Após a lavagem, o material foi levado à estufa por 24 h à 100 °C para redução da umidade, apresentando-se, ao final, como um material em forma de pó com coloração branca e pesando 12g, com base nas gramas utilizadas do material e o peso final o processo apresentou um rendimento de 60%. Passando para a análise de composição química.

3.1.3 Procedimento 2: Planejamento experimental

Antes do início do desenvolvimento do trabalho experimental, é necessário que haja um pré-conhecimento das variáveis que interferem no processo e a realização de um planejamento experimental é de

essencial importância. Para Calado e Montgomery (2003), a definição de um planejamento experimental é essencial pois:

- reduz a variação do processo e melhora a concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- reduz o tempo do processo;
- reduz o custo operacional e;
- melhor o rendimento do processo.

O planejamento fatorial empregado neste trabalho (2⁴) utiliza 4 fatores analisados em 2 níveis, sendo muito útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental quando se têm muitas variáveis a se investigar. De acordo com a IZA (2015) (*International Zeolite Association*), dentre os vários fatores, a formação da fase zeolítica é influenciada pelo tempo de reação, pela temperatura de cristalização, pela alcalinidade da mistura reacional e pela relação silício e alumínio no meio reacional. Com base no exposto, o planejamento experimental desenvolvido no presente trabalho está descrito nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Variáveis experimentais avaliadas

Tempo (h)	Razão Si/Al	Concentração NaOH (mol L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Variável
24	1,5	2	100	-
48	4	4	150	+

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tabela 6 – Planejamento experimental proposto

Experimento	Tempo (h)	Razão Si/Al	Concentração NaOH (M)	Temperatura (°C)
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

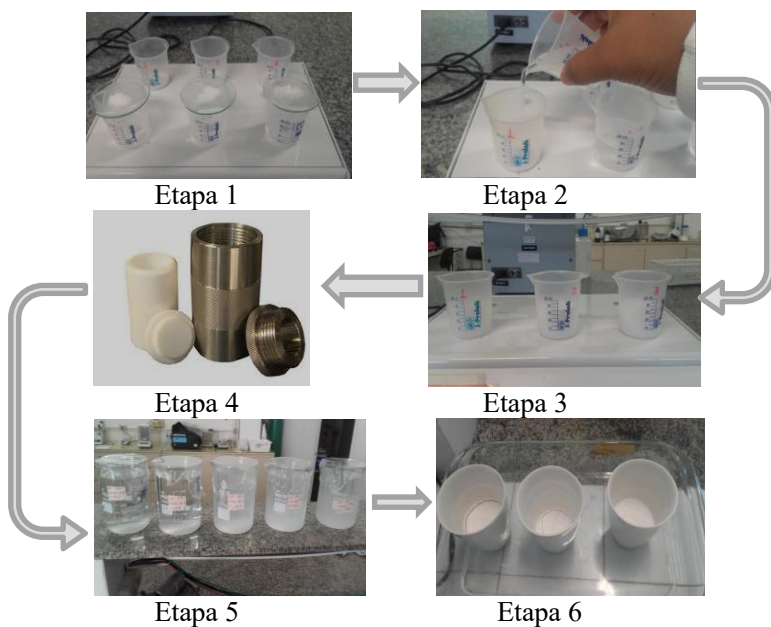
Após o término das sínteses, as zeólitas obtidas foram analisadas com relação a sua estrutura cristalina pela técnica de difratometria de raios x (DRX). Com base nos resultados obtidos foi possível definir melhor condição experimental que resultaram em picos cristalinos referentes à zeólita NaP1.

3.1.4 Procedimento 2: Síntese hidrotérmica com reagentes analíticos

Nessa pesquisa foram utilizadas como matérias-primas os compostos analíticos metassilicato de sódio (Alphatec) com grau de pureza 12%, o aluminato de sódio (Sigma-Aldrich) com grau de pureza 56% e o hidróxido de sódio (Vetec) em micropérolas com grau de pureza 97%. Como solvente utilizou-se água deionizada.

Após pesquisas no bando de dados da IZA, onde estão armazenados as metodologias de síntese para quase todas as zeólitas sintéticas existentes, constatou-se que a síntese da zeólita NaP1 em específico torna-se dispendioso devido ao fato que seu tempo de cristalização demanda 60 dias, empregando uma temperatura de 85°C. Sendo assim, houve a necessidade de realizar uma adaptação ao processo de síntese, aumentando a temperatura de reação para 100 e 150 °C e os reagentes analíticos empregados. O processo está ilustrado no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma de síntese da zeólita NaP1



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Os procedimentos de síntese foram realizados para a reação nas seguintes etapas: o hidróxido de sódio foi adicionado a 29,23 ml de água deionizada e mantida em agitação até atingir a homogeneidade. Em seguida, pesou-se o metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) e o aluminato de sódio (NaAlO_2), sendo, assim, vertido a solução alcalina formada no béquer contendo a mistura Silício/alumínio. A solução foi mantida em

agitação por 30 min. O mesmo procedimento foi realizado para as concentrações (a e b) testadas de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 – Massa dos reagentes empregados nas sínteses

Razão Si/Al	Na_2SiO_3 (g)	NaAlO_2 (g)	NaOH (M)	NaOH (g)	H_2O (g)
a) 1,5	3,5667	0,9012	2	1,2354	29,2300
b) 4	4,2723	0,4059	4	3,3560	29,2300

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

As amostras foram acondicionadas em um reator de teflon revestido de aço inox e mantidas em estufa nas temperaturas que variaram de 100 e 150 °C por 24 e 48 h, de acordo com as sínteses analisadas pelos trabalhos de outros pesquisadores descritos na Tabela 3. Após estes intervalos de tempo as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e, em seguida, passaram por lavagem com água deionizada, permanecendo em água por 24 h para que ocorra a precipitação do material. Este processo foi repetido até atingir o pH 9. Para a secagem o material zeolítico foi filtrado, centrifugado e mantido em estufa por 24 h à 100 °C.

3.1.5 Procedimento 3: Síntese hidrotérmica utilizando sílica CCA

A partir dos melhores resultados obtidos com a síntese dos 16 experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental (Tabela 6). Foi realizado novos experimentos com a aplicação da sílica CCA em substituição ao Na_2SiO_3 . Observou-se que o metassilicato de sódio apresentava em sua composição química 30% de hidróxido de sódio, sendo necessário introduzir na sílica CCA esta mesma quantidade de hidróxido de sódio para equilíbrio do meio reacional. As concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Materiais analíticos utilizados e sílica CCA

Razão Si/Al	Sílica CCA (g)	NaOH (g)	NaAlO ₂ (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)
4	2,3000	0,5890	1,6527	1,1639	29,2300

Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

As proporções de sílica CCA, o aluminato de sódio e o hidróxido de sódio, foram adicionado à solução alcalina previamente preparada de acordo as proporções descritas na Tabela 8. A solução foi mantida em agitação por 30 min. Em seguida vertida no reator de teflon revestido por um reator de aço inox, mantida em estufa a 100 °C, por 48 h (Tabela 6: experimento P 4).

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nos tópicos a seguir serão relatadas as técnicas de caracterização comumente empregadas aos materiais analíticos.

Fluorescência de raios x (FRX) é uma técnica analítica bem estabelecida para estimar a composição química de diversos materiais sólidos e líquidos. Sendo um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma grande variedade de tipos de amostras, oferece a vantagem de poder analisar vários elementos de uma só vez. Possibilita a quantificação de elementos majoritários constituintes das zeólitas (LIMA, 2010; CARDOSO, 2012).

Para a execução das análises, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios x com dispersão de comprimento de onda Rigaku Primus 2. Para o preparo da amostra foram utilizadas pérolas fundidas com tetraborato de lítio, sendo a análise realizada no CRC – Centro de Revestimentos Cerâmicos de São Carlos – SP.

Análise de difração de raios x (DRX) é uma das análises mais indicadas para apresentar dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizada na determinação de fases mineralógicas. A análise baseia-se na radiação de raios x sobre uma determinada amostra, quando este feixe incide sobre o sólido cristalino, ele será difratado pelos planos cristalográficos. Este, por sua vez, produz um espalhamento sem perder

energia. Após a detecção do ângulo do espalhamento utiliza-se a Equação (2) a baixo (LIMA, 2010):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

onde:

n: número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ : comprimento de onda da radiação característica incidente;

d: espaço entre dois planos paralelos do cristal;

θ : ângulo entre o plano dos raios x incidentes e plano do cristal.

A análise de difração de raios x foi realizada na UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40kV e 30mA e fenda de divergência de 1°. As condições de análise foram passo de 0,02°, tempo de passo de 2 s e intervalo de medida em 2 θ . Para preparo da amostra, uma certa quantidade de amostra em pó foi compactada manualmente, direcionada ao porta amostra e, em seguida, realizada a análise.

Os resultados foram apresentados em forma de gráficos, contendo picos cristalinos posicionados no eixo 2 θ , sendo estes representativos de cada amostra. Através da posição de cada pico é possível o conhecimento do material cristalino formado utilizando um *software* que apresente em seu banco de dados informações sobre o material sintetizado. O *software* utilizado neste trabalho foi o Origin 8 juntamente ao X'PERT.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) A energia denominada infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de onda entre o visível e das micro-ondas. A faixa de maior utilidade está situada entre o comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , sendo denominado infravermelho médio, correspondentes as vibrações moleculares dos compostos químicos orgânicos (HERNÁNDEZ, 2016).

Com isso, todos os elementos químicos presentes numa espécie são excitados por um feixe policromático de raios x com energia suficiente para que haja vibrações de estiramento ou de deformação, emitindo radiações características secundárias. Estas radiações são

dispersas por cristais adequados de modo que as radiações características dos elementos possam ser identificadas e captadas por detectores. A resposta do equipamento é apresentada na forma de bandas de adsorção (OLIVEIRA, 2011; MOZGAWA, JASTRZEBSKI e HANDKE, 2006).

Esta análise direcionada às zeólitas vem sendo muito empregada devido à rápida resposta e a um pré-conhecimento da estrutura zeolítica formada. Como descrito anteriormente, as zeólitas são aluminossilicatos hidratados constituídas por unidades tetraédricas de silício ou alumínio ligadas por moléculas de oxigênio, sendo denominadas unidades primárias de construção. Em seguida, as unidades tetraédricas rearranjam-se e formam as unidades secundárias de construção, originando anéis simples e duplos com 4, 6, 8, 10 e 12 membros. Tais anéis correspondem à diferentes bandas no espectro do infravermelho. Isto possibilita uma pré-avaliação da zeólita recém-sintetizada em comparação às bandas referentes a outros anéis. No entanto, há necessidade de outras caracterizações para melhor conhecimento do material formado, (MOZGAWA, KRÓL e BARCZYK, 2011).

As análises foram realizadas para as amostras de zeólitas NaP1. A técnica de preparação da amostra fez uso de pastilhas de KBr, onde as amostras (2% em peso) foram maceradas juntamente com o KBr, e depois prensadas para obtenção de uma pastilha circular. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 com transformada de Fourier no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) é uma das técnicas mais adequada para o estudo da morfologia de partículas, sendo comumente utilizada para estudo de superfície e estrutura de materiais. As micrografias são geradas a partir de um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra ocorrendo uma interação. Após o feixe atingir a superfície da amostra parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte está reflexão em imagem de BSE (ou ERE - imagem de elétrons retroespalhados). Ainda neste equipamento é possível a emissão de raios x, que fornece a composição química elementar semiquantitativa de um ponto ou região da superfície (EDS – sensor de energia dispersiva), possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (MATSINHE, 2012).

As análises foram realizadas nos materiais de síntese (sílica CCA e nos produtos formados (com material analítico e sílica CCA) a fim de

avaliar a morfologia dos mesmos. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado foi o da marca JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, sendo também realizadas análises de MEV na Universidade Federal do Paraná setor Palotina. O método de preparação das amostras utilizado consistiu em colocar a amostra sobre uma pequena seção de fita adesiva de carbono dupla face aderida ao porta amostra. Como as amostras preparadas neste trabalho não são condutoras, metalizou-se a superfície das mesmas para assegurar suficiente condutividade e evitar que se carregue a superfície das amostras, com conseqüente deterioração da qualidade da imagem. A metalização realizou-se mediante a técnica de metalização a vácuo (—"sputtering"), recobrando as amostras com uma fina camada de ouro. Este equipamento gera imagens em preto e branco, com aumentos de até 2×10^5 vezes.

Fisissorção de N_2 (BET) através desta análise é possível obter informação textural de uma ampla faixa de materiais porosos, tal como extensão da área superficial específica, tamanhos de poros e sua distribuição, mediante a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material. Este processo é realizado pela adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (ou um gás não reativo) sobre a superfície de uma determinada amostra (ÁVILLA, 2010).

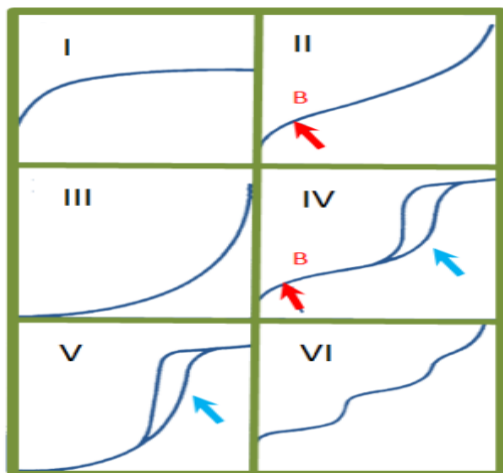
O processo de adsorção ocorre porque moléculas da superfície de um material estão em desequilíbrio de cargas e quando buscam o equilíbrio admitem a ligação com outras moléculas que se adsorvem sobre sua superfície. Este processo de adsorção pode constituir de ligação física ou ligação química. Inicialmente o processo de adsorção ocorre por ligações físicas das moléculas em meio reacional gasoso ligando-se à moléculas sólidas do material, dando origem a adsorção por fisissorção, cobrindo a superfície do material através de uma monocamada (que é o caso da análise de fisissorção de N_2), constituindo as demais camadas por ligações físicas. Posteriormente (nos casos de quimissorção) ocorre a ligação química, que se caracteriza por ser ligação de maior energia e apresentarem-se em múltiplas camadas (SILVA, 2010).

O processo de adsorção e dessorção, tanto físico como químico, é possível de ser observado através das chamadas isotermas. As isotermas são curvas de volume de nitrogênio adsorvido (medido em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) versus pressão relativa p/p_o , onde p é a pressão de vapor do nitrogênio e

p_o é a pressão de saturação de N_2 adsorvível e que foi registrada continuamente durante a adsorção/dessorção. Dependendo do tipo de porosidade do material, ou da sua ausência, as isotermas possuirão um comportamento diferente (GUISNET, 2004) conforme ilustrado na Figura 16.

Segundo Guisnet (2004), as isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos, onde a adsorção ocorre em pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimissorção. Isotermas do tipo II e III ocorrem em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporosos. Enquanto que as isotermas tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas do tipo III não o apresentam devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato. Isotermas do tipo III e V são típicas da adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa. A diferença entre a isoterma III e a IV, é que na última o caminho final não é assintótico. Isotermas tipo VI, que são as menos comuns, são típicas de tipos especiais de carbono. As setas vermelhas na Figura 16 indicam o ponto B no qual o gás adsorvido completou a monocamada e inicia o processo de formação da multicamada, considerada também como condensação do adsorvato.

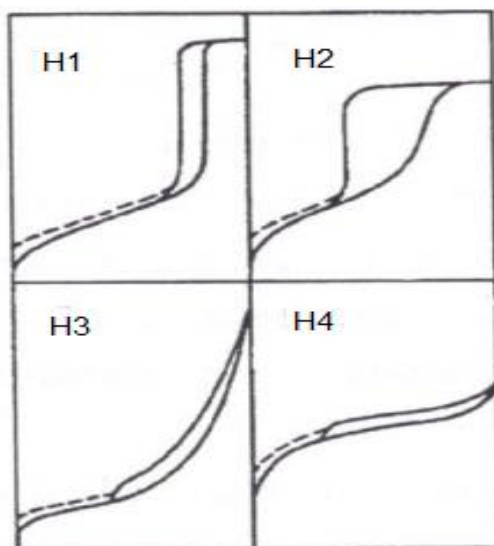
Figura 16 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Guisnet (2004).

As isotermas do tipo IV e V apresentam um laço de histerese (indicado na Figura 16 com as setas azuis), que aparece quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. A classificação da IUPAC para as histereses engloba 4 tipos, designados como H1, H2, H3 e H4, conforme ilustrada na Figura 17.

Figura 17 – Tipos de histereses de adsorção



Fonte: Amgarten (2006).

A histerese com a conformação H1 é representativa de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniformes. O tipo H2 está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poros e a forma não estão bem definidas. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas, sendo característicos de materiais adsorventes que não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas.

A medida da superfície específica e a determinação de volume de poro em materiais zeolíticos são muito importantes, sendo geralmente

realizadas a partir da técnica de BET (iniciais dos autores Brunauer, Emmett e Teller). A isoterma de BET foi derivada a partir da teoria de Langmuir, onde cada molécula da primeira camada fornece um “sítio” para as camadas subsequentes; as moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado. A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção e a entalpia das camadas subsequentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do adsorvato (MELO, 2009).

A isoterma BET é expressa pela Equação (3):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b \left(\frac{p}{p_s}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + \frac{bp}{p_s}\right)} \quad (3)$$

onde:

q_m : cobertura da primeira camada;

b : constante de equilíbrio de adsorção;

p_s : pressão de saturação do adsorvato na temperatura do sistema.

A análise da área específica e da porosidade foram realizadas no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) do Departamento de Engenharias e Exatas da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina.

Para identificar o tipo predominante de estrutura porosa contida nas amostras foram obtidas as isotermas de adsorção / dessorção, à temperatura do nitrogênio líquido, utilizando um analisador de superfície de Quantachrome Nova 2000e (método de fisiossorção de azoto - BET). O método BJH (Barret-Joyner-Halenda) foi utilizado para determinar o volume de poros. As amostras foram tratadas sob vácuo a 200 °C por 3 h e suas áreas superficiais específicas, volume de poros e tamanho de poros foram estimados por meio da equação de BET, utilizando $p/P_o \leq 0,3$ (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

A Tabela 9 apresenta um resumo das técnicas utilizadas neste trabalho para efetuar a caracterização do material alternativo de partida e dos produtos de síntese, indicando as suas respectivas finalidades.

Tabela 9 - Técnicas de caracterização aplicadas para os materiais, indicando objetivo da análise

Técnica de caracterização	Objetivo da análise
FRX	Composição química do material
DRX	Estrutura cristalina
FTIR	Ligações químicas e grupos funcionais
MEV/EDS	Morfologia/composição química semiquantitativa
BET	Área superficial e volume de poros

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho. Para melhor exposição e discussão, o capítulo será dividido em três partes. Primeiro serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras de sílica CCA, obtendo-se, assim, informações a respeito da estrutura do material, sua composição química, morfologia e superfície específica. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos para a zeólita NaP1 sintetizada a partir de materiais analíticos puros, onde procurou-se avaliar as propriedades mineralógicas, morfológicas e características de superfície. E, por fim, será apresentada uma comparação dos resultados para a zeólita NaP1 sintetizada a partir de materiais analíticos puros com a zeólita NaP1 obtida a partir da fonte de sílica CCA.

4.1 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DA SÍLICA OBTIDA DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ

4.1.1 Fluorescência de raios x (FRX)

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise química para a sílica CCA antes e após a lavagem. Como nos primeiros resultados avaliados da análise química constatou-se um excesso de óxido de sódio e trióxido de enxofre, foi necessário um novo processo de lavagem para a retirada dessas impurezas, cujo procedimento empregado encontra-se descrito no Capítulo 3 item 3.1.2.1.

Após a lavagem foi realizada nova caracterização da composição química. Observa-se na Tabela 10 que os percentuais de dióxido de silício passaram de 76,50% para 95,52%, apresentando alto grau de pureza. O óxido de sódio apresentou uma diminuição de 10,20% para 0,34%. O trióxido de enxofre, que apresentava uma concentração de 10,40%, deixou de existir após a realização da lavagem.

Tabela 10 - Resultados, em porcentagens, para os constituintes da sílica CCA

Óxidos	Porcentagem contida na amostra antes a lavagem	Porcentagem contida na amostra após a lavagem
	(%)	(%)
P.F.	1,20	4,02
SiO ₂	76,50	95,52
Al ₂ O ₃	0,12	< 0,09
Fe ₂ O ₃	0,03	< 0,05
TiO ₂	0,01	< 0,05
CaO	0,03	< 0,05
MgO	0,02	< 0,05
K ₂ O	0,41	< 0,05
Na ₂ O	10,20	0,34
ZrO ₂	—	—
P ₂ O ₅	0,19	< 0,05
BaO	0,04	< 0,01
SO ₃	10,40	—

P.F. Perda ao fogo.

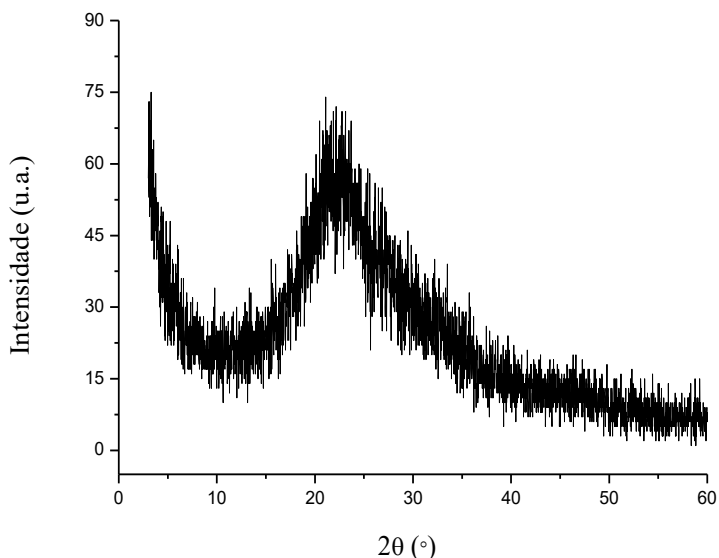
Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Partindo dos valores apresentados, foi possível calcular a razão entre o silício e a alumina (Si/Al), de modo que estivesse em conformidade com os valores estabelecidos para o procedimento experimental com os reagentes analíticos.

4.1.2 Difractograma de raios x (DRX)

Análise mineralógica da sílica extraída da CCA, realizada por difração de raios x, encontra-se apresentada na Figura 18. O difratograma da sílica CCA apresenta um pico centrado em $2\theta = 21,31^\circ$. Este valor também foi descrito nos trabalhos de KALAPATHY, PROCTOR e SHULTZ, (2002) e XIAOYU et al. (2012), sendo característico da sílica. A presença desta sílica está diretamente ligada à temperatura e ao método de obtenção da cinza. Quando a temperatura de queima da CCA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa (DELLA, 2001).

Figura 18 – Difratograma da sílica CCA



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Considerando-se que a fase predominante seja dióxido de silício, os outros elementos detectados pela análise química devem estar presentes na amostra sob a forma de solução sólida, uma vez que estes não mostraram picos característicos de fases provavelmente devido ao seu teor bastante baixo (DELLA et al. 2001).

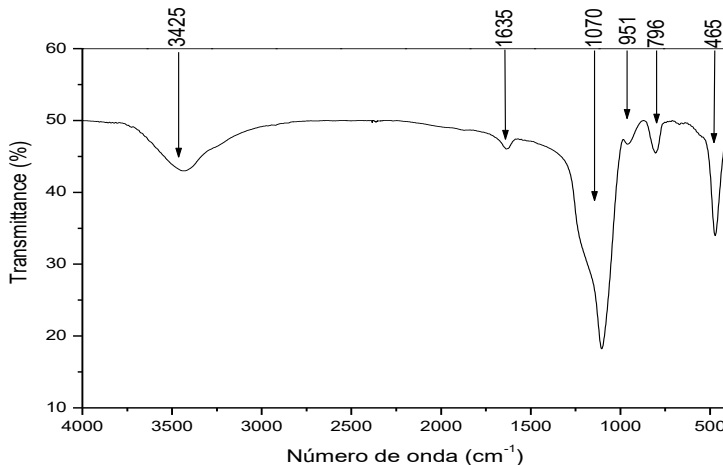
4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) obtidos para a sílica CCA.

Através dos espectros vibracionais de infravermelho pode-se estimar as ligações das estruturas químicas das amostras. A banda correspondente ao comprimento de onda em 3425 cm^{-1} representa as vibrações simétricas e assimétricas das hidroxilas (OH). A banda de comprimento de onda de 1635 cm^{-1} e indica a vibração devido à deformação (H-O-H) LIMA (2010).

As bandas de comprimento de onda em 1070 cm^{-1} , 951 cm^{-1} e 796 cm^{-1} , respectivamente, correspondem ao estiramento de bandas assimétricas e simétricas das ligações (O-Si-O). De acordo com Tashima (2006), a banda de comprimento de onda em 465 cm^{-1} é originada por vibrações angulares de deformações da ligação (Si-O-Si).

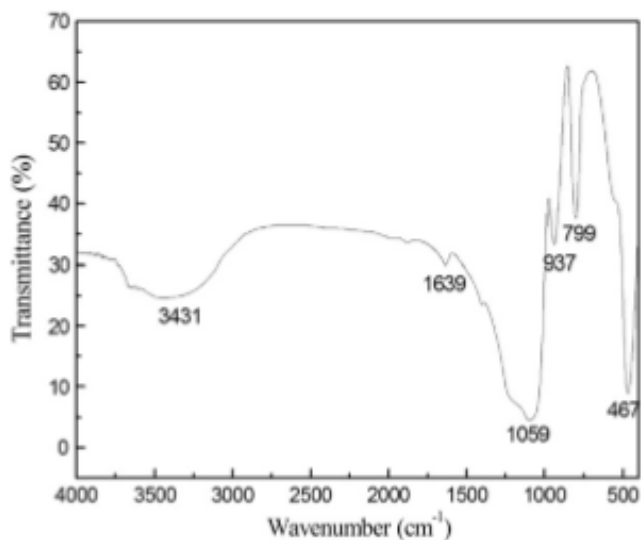
Figura 19 – Resultado de FTIR para sílica CCA



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Estudos do pesquisador Xiaoyu e colaboradores (2012), apresentou resultados de FTIR similares aos observados neste trabalho, sendo estes de possível observação na Figura 20.

Figura 20 – Resultados de FTIR para a sílica CCA realizada pelo pesquisador Xiaoyu e colaboradores (2012)



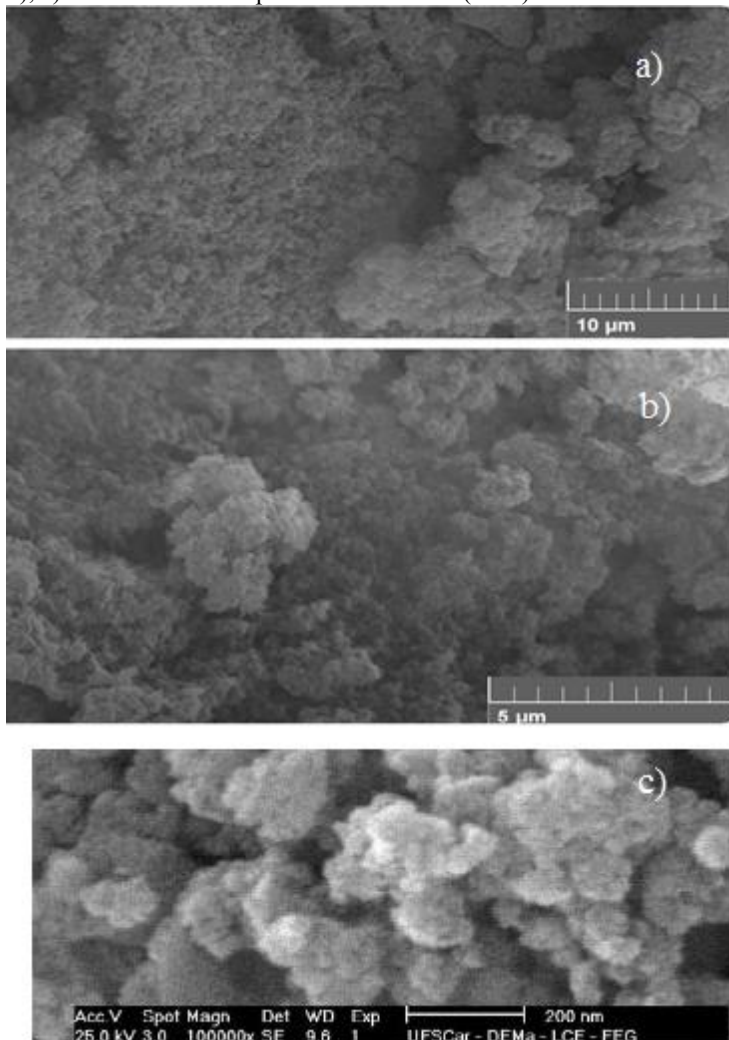
Fonte: Xiaoyu et al. (2012).

Esses picos estão em conformidade com os resultados de caracterização química apresentados anteriormente através da análise de FRX, o que apresentou alta concentração de SiO_2 , fato comprovado pela identificação de picos representativos de ligações (O-Si-O).

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra foi analisada quanto à morfologia de suas partículas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e o resultado encontra-se na Figura 21a e 21b.

Figura 21 - Imagens morfológicas da sílica CCA obtidas pela técnica de MEV (a e b); c) trabalho realizado por Fernandes et al. (2014)



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

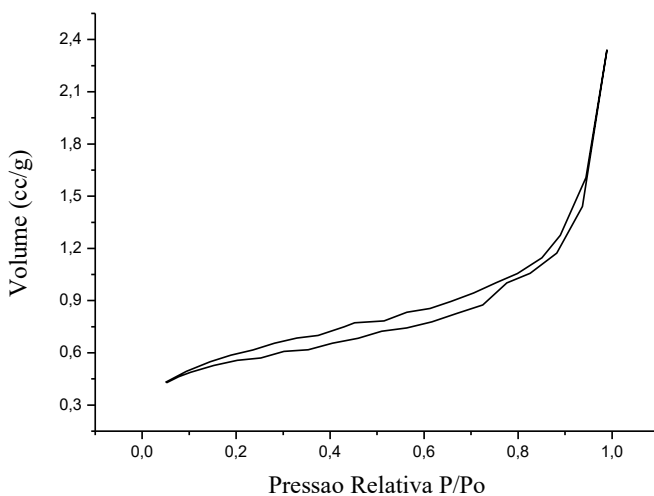
O resultado obtido demonstra a formação de pequenos aglomerados de partículas com dimensões interligadas em conjuntos.

Tais imagens também foram reportadas no trabalho de Fernandes (2014) como sendo da sílica obtida das cinzas da casca de arroz (Figura 21c).

4.1.5 Fisissorção de N₂ (BET)

A Figura 22 apresenta a isoterma para a sílica CCA. A isoterma apresentada é do tipo II e, segundo a classificação da IUPAC, característica de materiais pouco porosos, onde as moléculas de adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A histerese formada é muito discreta e o material analisado não possui estrutura porosa bem definida. O diâmetro médio dos poros é de 1,6 nm com área superficial específica de 22,9 m²/g.

Figura 22 – Isoterma da amostra de sílica CCA



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4.2 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DAS ZEÓLITAS NaP1 SINTETIZADAS ATRAVÉS DO PROCESSO HIDROTHERMAL UTILIZANDO MATERIAL ANALÍTICO

Seguindo o processo experimental descrito no Capítulo 3, item 3.2.2, fez-se necessário a realização de 16 análises de difratometria de raios x para conhecimento da estrutura cristalina formada. Posteriormente, foi selecionado o procedimento que resultou na presença de picos cristalinos referentes à estrutura cristalina da zeólita NaP1, sendo caracterizado por sua área superficial, morfologia e ligações químicas.

Em seguida, as amostras de zeólita NaP1 obtidas com material analítico foram comparadas com amostras de zeólita NaP1 obtidas empregando como fonte alternativa a sílica proveniente da cinza da casca de arroz.

4.2.1 Difratometria de raios x (DRX)

As análises mineralógicas realizadas apresentaram grande variação com relação a zeólitas formadas. A Tabela 11 contém os resultados da análise mineralógica para os 16 experimentos apresentando as zeólitas formadas e as variáveis utilizada para cada procedimento, sendo estas identificadas através do banco de dados ICSD utilizando o programa X'pert.

Tabela 11 - Tipo de zeólita formada para cada procedimento experimental

Exp.	Tempo (h)	Razão Si/Al	NaOH (mol L ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeólita formada
P 1	24	1,5	2	100	A
P 2	48	1,5	2	100	A
P 3	24	4,0	2	100	NaP1, FAU Y
P 4	48	4,0	2	100	NaP1
P 5	24	1,5	4	100	SOD
P 6	48	1,5	4	100	SOD
P 7	24	4,0	4	100	SOD
P 8	48	4,0	4	100	SOD
P 9	24	1,5	2	150	A
P 10	48	1,5	2	150	SOD
P 11	24	4,0	2	150	NaP1, Analcima
P 12	48	4,0	2	150	NaP1, Analcima
P 13	24	1,5	4	150	A, FAU X
P 14	48	1,5	4	150	NaP1, SOD, FAU X
P 15	24	4,0	4	150	SOD, FAU X
P 16	48	4,0	4	150	SOD, FAU X

Legenda: Exp. Experimentos; Temp. Temperatura.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observa-se que em muitos experimentos foram obtidas outras fases cristalinas, tais como a sodalita, a faujasita X e Y, a analcima e a zeólita tipo A. Como descrito em muitos artigos, está mescla de material zeolítico é comum uma vez que as zeólitas possuem a característica de

formar inicialmente um material metaestável, para, posteriormente, um material com maior estabilidade vir a ser formado.

Os experimentos P 14, P 15 e P 16, resultou em uma má resolução com relação aos picos cristalinos formados, sendo assim excluídos dos resultados. Após a análise dos difratogramas fez-se necessário uma melhor discussão com relação a influência dos parâmetros reacionais envolvidos em cada experimento para a formação de uma zeólita em específico.

4.2.1.1. Relacionando as variáveis do processo para a formação da zeólita NaP1

Observando a Tabela 11, o aumento da razão Si/Al de 1,5 para 4 e a diminuição da concentração alcalina do meio reacional de 4 para 2 mol L⁻¹, apresentaram os primeiros difratogramas contendo picos cristalinos referentes a zeólita NaP1.

Com base nesta observação a Tabela 12 apresenta as variáveis empregadas no processo de síntese, assim como os cartões correspondentes, sendo estes códigos característicos para cada formação zeolítica, fornecido pelo banco de dados da ICSD utilizando o programa X'PERT.

Tabela 12 - Zeólitas obtidas e seus correspondentes cartão JCPDS

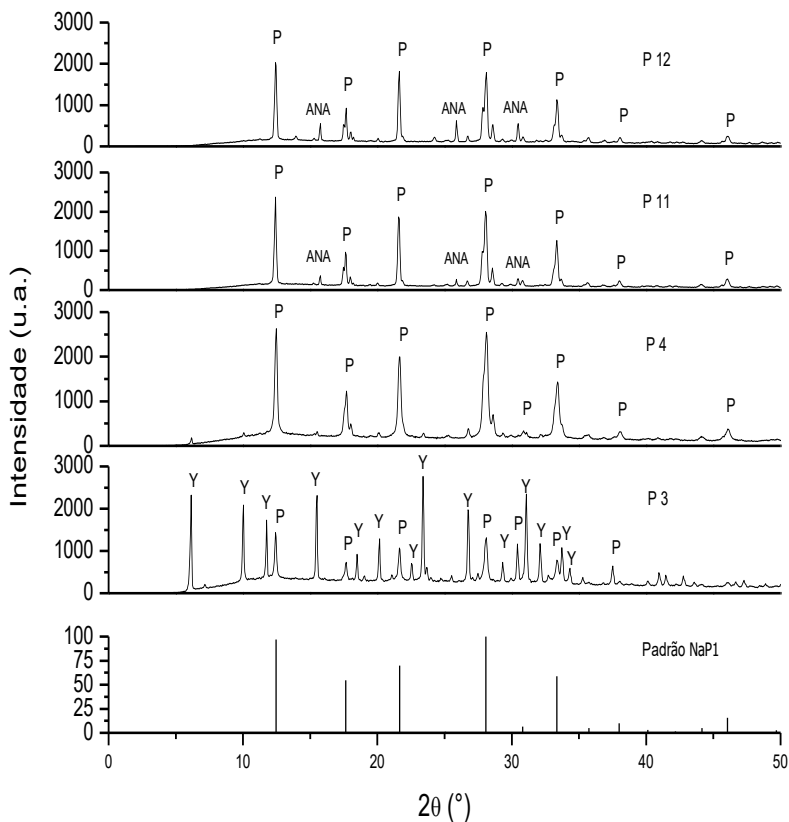
Exp.	Tempo (h)	Razão Si/Al	NaOH (mol L ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeólita formada	Cartão JCPDS
P 3	24	4	2	100	NaP1, FAU Y	01-071-0962 01-076-0180
P 4	48	4	2	100	NaP1	01-071-0962
P 11	24	4	2	150	NaP1, Analcima	01-071-0962 01-070-1575
P 12	48	4	2	150	NaP1, Analcima	01-071-0962 01-070-1575

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na Tabela 12, é possível observar os melhores resultados de zeolitização quando as variáveis reacionais (razão Si/Al em 4 e a concentração alcalina do meio em 2 mol L^{-1}) são fixas. Com isto, as variáveis a serem consideradas são a temperatura de reação (100 e 150 °C) e tempo de reação (24 e 48 h). Considerando-se um tempo de reação de 24 h em uma temperatura de 100 °C observou-se a presença de uma mescla de material zeolítico (P 3). Em contrapartida, ao prolongar-se o tempo de reação para 48 h e mantendo-se a temperatura a 100 °C (P 4), obteve-se um difratograma contendo apenas picos cristalinos referentes à zeólita NaP1.

No experimento P 11, alterando-se a temperatura de 100 °C para 150 °C, com um tempo de reação de 24 h, obteve-se a zeólita NaP1 juntamente com a zeólita analcima. Ao prolongar-se o tempo reacional para 48 h (P 12) também obteve-se uma mescla desta duas zeólitas, ou seja, em temperatura de 150 °C e utilizando as mesmas variáveis reacionais do experimento P 11 (razão Si/Al, temperatura e concentração) não foi possível alcançar um difratograma contendo apenas o material zeolítico característico da zeólita NaP1. Na Figura 23. É possível observar que os picos cristalinos referentes a zeólita NaP1 e a zeólita analcima com o passar do tempo tendem a intensificar-se, levando a considerar que tal procedimentos torna-se inviável se o objetivo é formar apenas uma estrutura zeolítica.

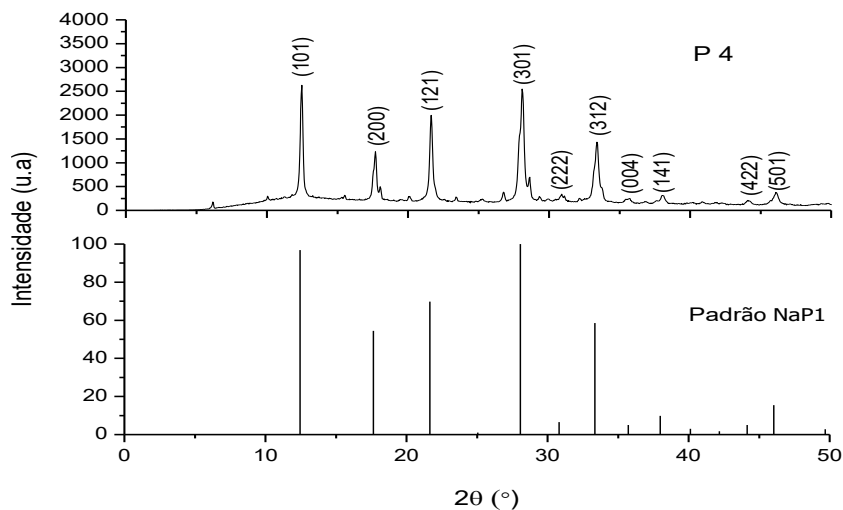
Figura 23 - Difratogramas dos experimentos P 3, P 4, P 11, P 12 e o difratograma padrão para zeólita NaP1



Legenda: P zeólita NaP1; ANA zeólita Analcima; Y zeólita faujasita Y.
 Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A Figura 24 apresenta apenas o experimento P 4 juntamente com os planos cristalográficos e o padrão da zeólita NaP1, nesta figura é possível observar os picos cristalinos correspondentes aos planos cristalográficos, estando estes nas reflexões em $2\theta = 12,46^{\circ}; 17,78^{\circ}; 21,66^{\circ}; 28,08^{\circ}; 30,89^{\circ}; 33,42^{\circ}; 35,71^{\circ}; 38,01^{\circ}; 44,18^{\circ}; 46,08^{\circ}$, sendo estes concordantes com os picos listados no padrão para a zeólita NaP1.

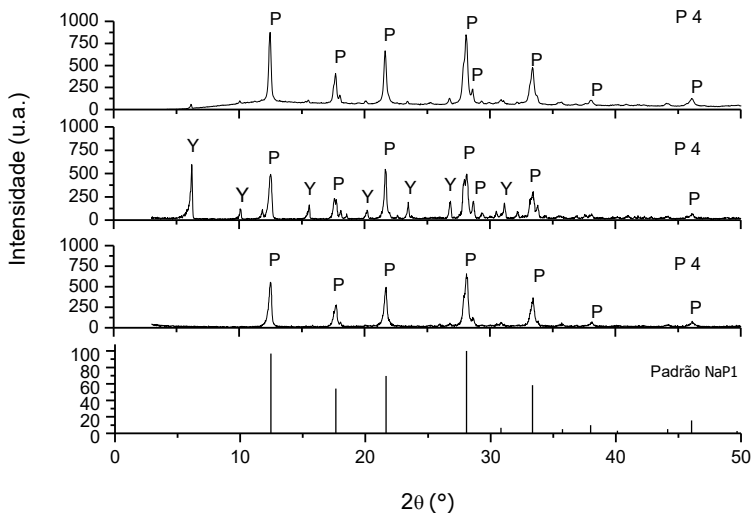
Figura 24 - Difratograma da zeólita formada no experimento P 4 juntamente com o difratograma padrão para zeólita NaP1



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

As zeólitas por apresentarem grande complexidade de síntese resultando na maioria dos casos em uma mescla de material zeolítico, fez-se necessário, para maior confiabilidade dos resultados, a realização da síntese do experimento P 4 em triplicata. Resultado ao qual deu origem a formação da zeólita de interesse NaP1 de forma exclusiva nos difratogramas. O resultado está apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Difratogramas do experimento P 4 realizado em triplicata juntamente com o padrão para a zeólita NaP1



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Observa-se que em um dos experimentos, no difratograma apresentado, houve a presença da zeólita faujasita Y juntamente a zeólita NaP1, tal característica pode ser esclarecido devido a uma falha de energia no laboratório, porém dos demais resultados apresentados corroboram com os demais resultados de DRX.

4.2.1.2. Relacionando as variáveis do processo para a formação das demais zeólita

Conforme a Tabela 11, observa-se a presença da zeólita LTA e zeólita SOD de forma única e analcima, faujasita X e Y mescladas a outras formas zeolíticas.

A zeólita LTA, também denominada de zeólita A, possui vários maneiras para sua obtenção. Caracteriza-se por ocorrer em um tempo de reação curto, com um processo de síntese adaptado por duas etapas de homogeneização dos reagentes e razão Si/Al entre 1,9 e 2,2. Segundo

Bellabed e colaboradores (2016), a síntese realizada em duas etapas para a obtenção da zeólita A pode ser realizada com razão Si/Al de 1,9 e tempo de reação de 4 h, obtendo-se um material zeolítico puro. Por outro lado, no trabalho de Xu e colaboradores (2016), empregando-se a síntese hidrotérmica com um aumento na razão de Si/Al para 5, diminuição da temperatura de reação para 60 °C e um aumento do tempo de reação para 24 h, obteve-se resultados positivos na formação da zeólita A pura.

Neste trabalho, conforme observado no Capítulo 3, item 3.1.4, o processo de síntese apresentou apenas uma etapa para homogeneização dos reagentes analíticos utilizando a razão Si/Al de 1,5 e 4,0. Para a razão Si/Al de 1,5, obteve-se picos cristalinos referentes unicamente à zeólita A. Entretanto, as sínteses onde se utilizou uma razão Si/Al igual a 4 não apresentaram a formação desta zeólita, assim como a concentração alcalina do meio em 4 mol L⁻¹. Logo, as condições de síntese para a formação da zeólita LTA realizadas neste trabalho estão relacionadas com a diminuição da razão Si/Al (de 4 para 1,5) e diminuição da concentração alcalina do meio de 4 para 2 mol L⁻¹. A Tabela 13 mostra as variáveis utilizada nos experimentos, juntamente apresentando as zeólitas formadas e seus cartão JCPDS.

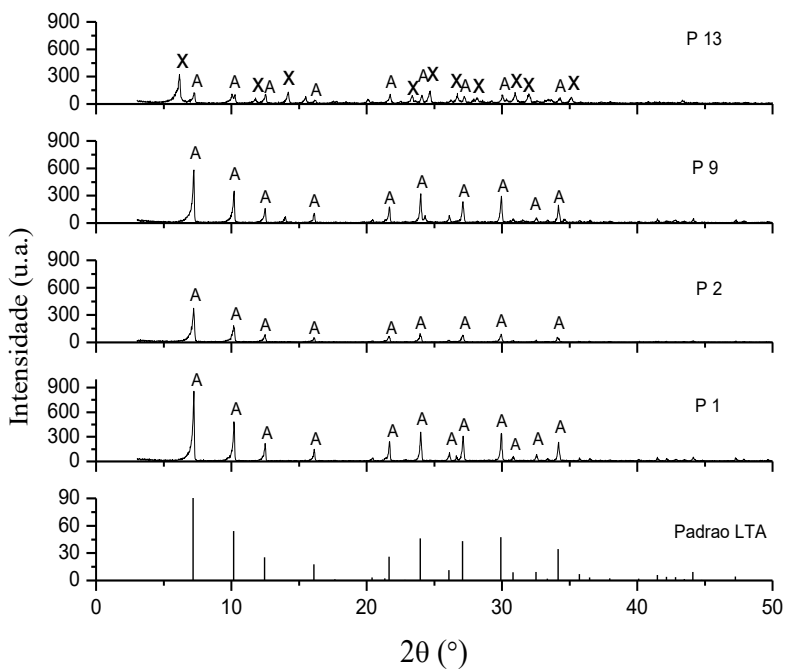
Tabela 13 – Resumo das condições experimentais para a formação da zeólita tipo A.

Exp.	Tempo (h)	Razão Si/Al	NaOH (mol L ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeólita formada	Cartão JCPDS
P 1	24	1,5	2	100	A	01-073-2340
P 2	48	1,5	2	100	A	01-073-2340
P 9	24	1,5	2	150	A	01-073-2340
P 13	24	1,5	4	150	A, FAU X	01-073-2340 01-072-2422

Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas ilustrando os picos cristalinos das zeólitas obtidas nos experimentos P 1, P 2, P 9 e P 13. Sendo possível observar os picos cristalinos referentes às reflexões em $2\theta = 7,16^\circ; 10,16^\circ; 12,32^\circ; 16,05^\circ; 21,62^\circ; 24^\circ; 26,07^\circ; 27,10^\circ; 29,89^\circ; 30,82^\circ; 32,48^\circ; 34,12^\circ$, sendo estes concordantes com os picos listados no padrão para a zeólita A.

Figura 26 - Difratogramas dos experimentos P 1, P 2, P 9, P 13 e o difratograma do padrão para a zeólita A



Legenda: A Zeólita A; X Zeólita faujasita X.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, é possível considerar que, utilizando a metodologia de apenas uma etapa para homogeneização na formação da zeólita A de forma pura, esta será favorecida a temperatura de 100°C , tempo de reação de 24 h e razão Si/Al de 1,5.

Observando a Tabela 14, ao aumentar a concentração alcalina do meio de 2 para 4 mol L⁻¹ a zeólita A não mais aparece, dando lugar a zeólita sodalita. Vários outros experimentos resultaram nesta zeólita, sendo estes expostos na Tabela 14 juntamente com as variáveis do processo de síntese e os cartões de JCPDS. Cabe destacar que no P 5 e P 6, com um aumento na concentração alcalina do meio para 4 mol L⁻¹ e mantendo a razão Si/Al em 1,5 não mais ocorre a presença da zeólita A, mas sim forma-se a zeólita sodalita. Segundo Ding e colaboradores (2010) utilizando a zeólita A, foi realizado várias lavagens utilizando o NaCl e KCl, sendo posteriormente calcinadas e analisadas com relação a composição mineralógica e morfologia, observou-se que a zeólita A não mais era identificada através das análises, passando a ocorrer picos cristalinos referentes a zeólita sodalita concluíram desta forma, que a zeólita A apresenta um material metaestável em ambientes de síntese hidrotérmica, sendo que pequenas variações em seu meio reacional estas podem se desfazer e dar lugar a zeólita mais estáveis, como a zeólita sodalita.

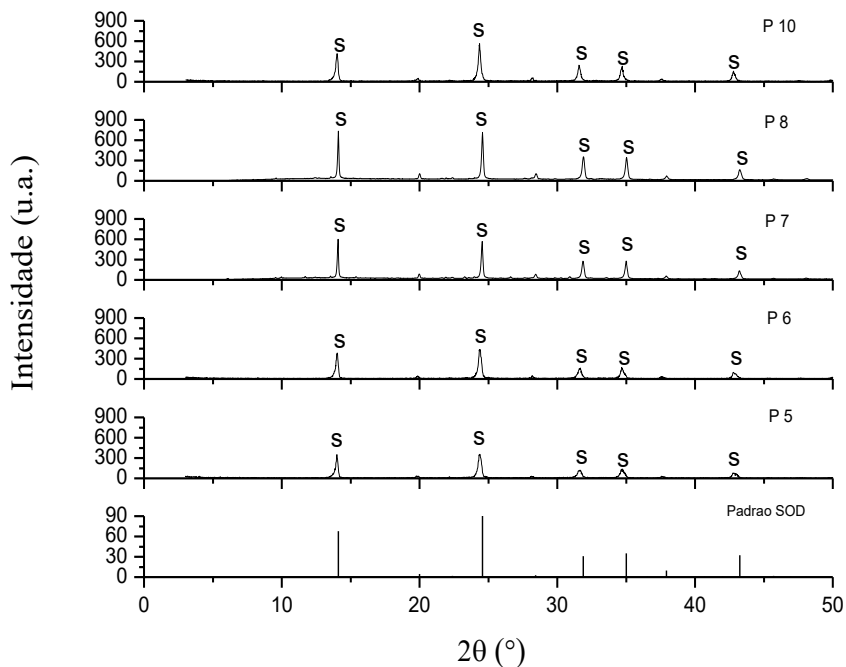
Tabela 14 - Variáveis experimentais que favorecem a formação da zeólita sodalita

Exp.	Tempo (h)	Razão Si/Al	NaOH (mol L ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeólita formada	Cartão JCPDS
P 5	24	1,5	4	100	SOD	01-076-1639
P 6	48	1,5	4	100	SOD	01-076-1639
P 7	24	4,0	4	100	SOD	01-076-0705
P 8	48	4,0	4	100	SOD	01-076-0705
P 10	48	4,0	2	150	SOD	01-076-1639

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na Figura 27 é possível observar os experimentos que apresentaram difratograma com picos cristalinos referentes unicamente a zeólita sodalita. Alguns destes experimentos, com o passar das horas, apresentaram um aumento na intensidade dos picos (P 7 e P 8), sendo possível considerar que com o aumento da razão Si/Al de 1,5 para 4 e tempo de reação de 24 h, apresentaram resultados positivos para a presença da zeólita sodalita.

Figura 27 - Difratogramas dos experimentos P 5, P 6, P 7, P 8, P 10 e difratograma do padrão para zeólita sodalita



Legenda: S Zeólita sodalita.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Com base nos estudos das variáveis dos procedimentos empregados neste trabalho, foi possível correlacionar quais variáveis fornecem a zeólita de interesse NaP1 e quais variáveis forneceram as

demais zeólitas. A Tabela 15 apresenta o experimento que melhor se ajustou, considerando as variáveis empregadas e a zeólita formada.

Tabela 15 - Resumo do estudo das variáveis e zeólita formada

Exp.	Tempo (h)	Razão Si/Al	NaOH (mol L ⁻¹)	Temp. (°C)	Zeólita formada
P 1	24	1,5	2	100	A
P 4	48	4,0	2	100	NaP1
P 7	24	4,0	4	100	SOD

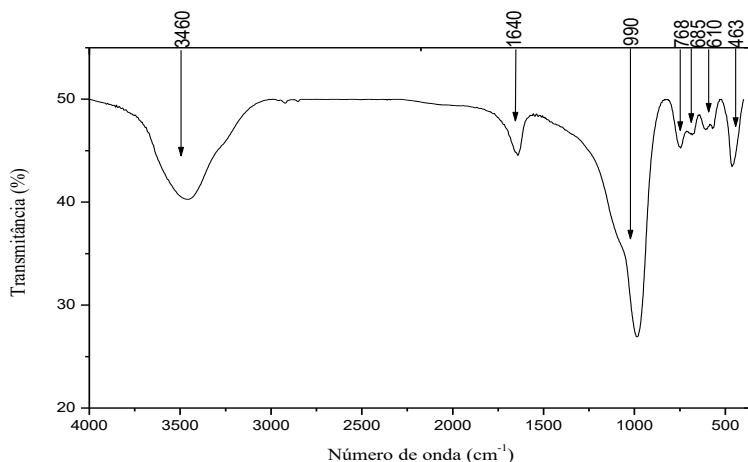
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4.2.2 Análises de caracterização do experimento P4

4.2.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Está técnica (FTIR) foi utilizada para análise das ligações Si-O e Al-O-Si do experimento (P 4). O espectro de infravermelho apresentado na Figura 28 mostra as bandas situadas em torno de 3460 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ e que correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades das zeólitas (ALBERT et al. 1998).

Figura 28 - Resultado de FTIR para as amostras de NaP1 obtida a partir de material analítico



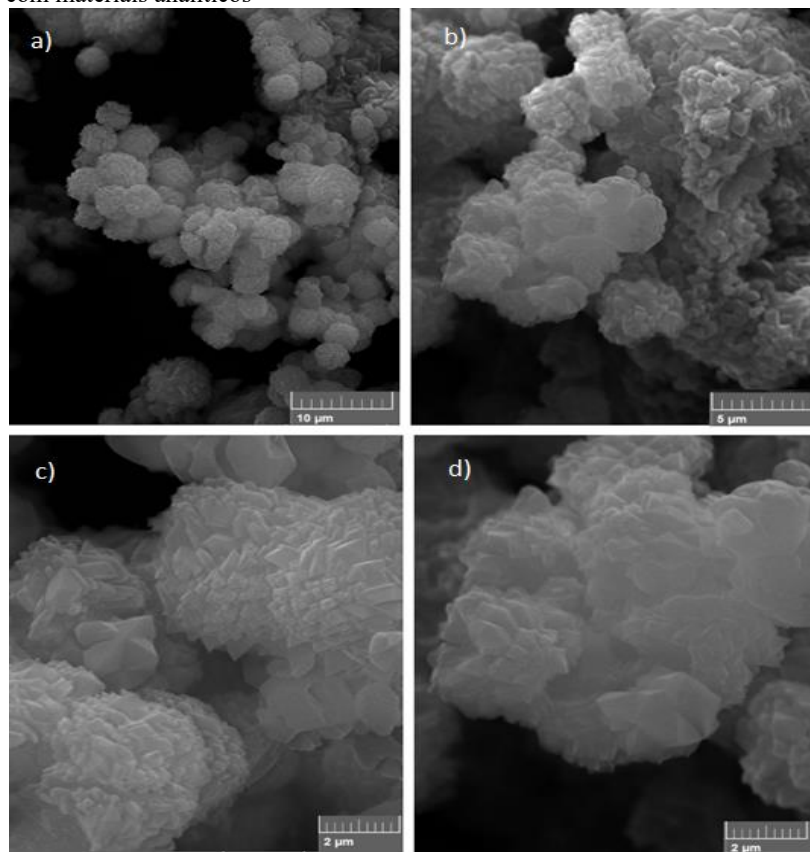
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Segundo Sharma et al. (2016) a banda que ocorre na faixa de onda 990 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento assimétrico das ligações Si-O ou Al-O. Para as bandas com comprimento de ondas 768 cm^{-1} e 685 cm^{-1} , segundo Hildebrando (2014) correspondem às vibrações simétricas das ligações Si-O-Si e Si-O-Al na estrutura zeolítica. Já para a banda com comprimento de onda de aproximadamente, 610 cm^{-1} , indica a vibração do anel duplo que constitui a estrutura secundária de formação da zeólita NaP1 (SHARMA et al, 2016; RODRIGUES, SOUZA e SANTOS, 2016; ALBERT et al, 1998). Por fim a banda no comprimento de onda em 463 cm^{-1} corresponde a ligação (T-O) Al-O e Si-O (SHARMA et al. 2016; RODRIGUES, SOUZA e SANTOS, 2016)

4.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)

Na Figura 29 contendo as imagens 29a, 29b, 29c e 29d são apresentadas as estruturas morfológicas obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura para a zeólita NaP1 sintetizada com materiais analíticos puros.

Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita NaP1 sintetizada com materiais analíticos



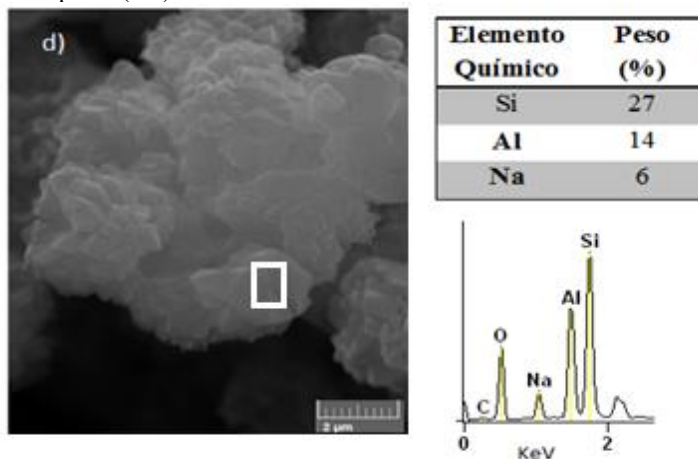
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Segundo Querol e colaboradores (2007), Hernández e colaboradores (2016) as partículas podem aglomerar-se devido ao crescimento simultâneo dos núcleos, apresentando tamanhos de cristallitos muito pequenos e maior dispersão no tamanho de partículas, exibindo assim uma morfologia homogênea composta de agregados primários tipo "couve-flor" de cerca de 10-20 µm. (Figura 29a) os quais são formados por nanocristais cúbicos que podem ser melhor visualizados na Figura 29d. Apresentam nanocristais com tamanhos variando de 1 a 2 µm, sendo característicos da estrutura típica da zeólita NaP1. Morfologia similar foi relatada nos trabalhos de Hernández e

colaboradores (2016) e Querol e colaboradores (2007) e Baccouche, Srasra e Maaoui (1998).

A Figura 30 reporta os resultados para a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo realizada para identificação dos elementos presentes e para mapear a distribuição dos mesmos na amostra. Os espectros de EDS apresentaram pontos microquímicos, mostrando que o sódio é o cátion de compensação, estando este presente e ligado a aproximadamente 50% dos elementos químicos de alumínio presentes.

Figura 30 - Resultados de EDS para a zeólita sintetizada com materiais analíticos puros (P 4)

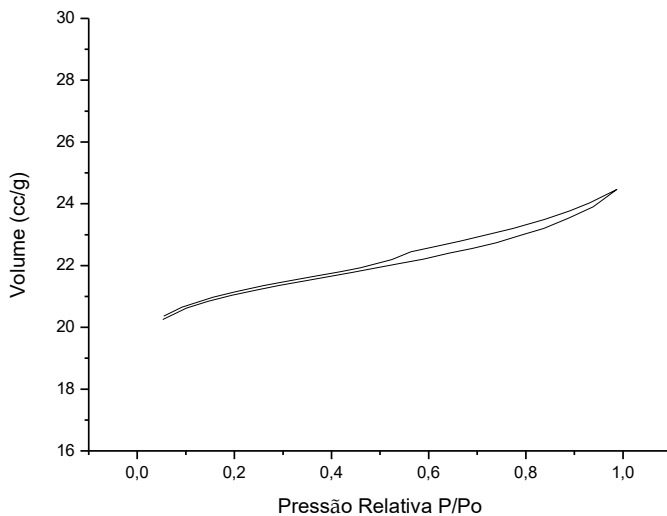


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4.2.2.3. Fisissorção de N₂ (BET)

A isoterma de adsorção e dessorção a 77 K da amostra da zeólita NaP1 (P 4) obtida a partir de reagentes analíticos está ilustrada na Figura 35, sendo está classificada pela IUPAC como isoterma do tipo I, característica de materiais sólidos com microporosidade. É possível observar pequena falta de ajuste no processo de adsorção e dessorção do material, isto pode ser característico das deformações na estrutura microporosa do material.

Figura 31 - Isoterma de adsorção e dessorção referente à zeólita obtida no experimento (P4)



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

O material sintetizado apresenta área superficial específica de $154 \text{ m}^2/\text{g}$. A média dos poros deste material, obtida pelas análises de BJH e SF acopladas ao aparelho BET, está estimada em torno de 2,3 nm.

4.3 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DA ZEÓLITA SINTETIZADA COM SÍLICA OBTIDA DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ EM COMPARAÇÃO A ZEÓLITA FORMADA COM MATERIAL ANALÍTICO

Os resultados serão expostos apresentando as análises para a zeólita NaP1 sintetizada com material analítico e comparando-a com a zeólita formada com a sílica alternativa extraída das cinzas da casca de arroz (sílica CCA).

4.3.1 Resultados de DRX comparativos para as amostras de zeólitas NaP1 (P 4) e zeólita NaP1 sintetizada com a sílica CCA (P 4-Si)

Após as análises das influências dos parâmetros reacionais dos 16 experimentos para a formação das zeólitas (NaP1, LTA e sodalita) foi possível identificar quais os parâmetros forneceram determinada formação zeolítica, tendo como o procedimento ideal o experimento P 4, o qual apresentou um difratograma correspondente apenas da zeólita NaP1.

Baseando-se nos resultados previamente obtidos, realizou-se uma nova síntese substituindo o metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) pela fonte alternativa de silício (SiO_2), (a sílica CCA), dando origem ao experimento P 4-Si. O procedimento experimental está descrito no Capítulo 3, item 3.1.5.

A Tabela 16 apresenta as variáveis utilizadas na síntese, assim com a zeólita formada. Neste trabalho é possível observar que o experimento P 3 apresentou a coexistência das fases zeolíticas NaP1 e faujasita Y utilizando 24 h de reação, ao passo que aumentando o tempo de reação para 48 h (P 4) os picos da zeólita faujasita Y não mais existiam e os picos representativos da zeólita NaP1 apresentavam-se mais intenso e únicos no difratograma.

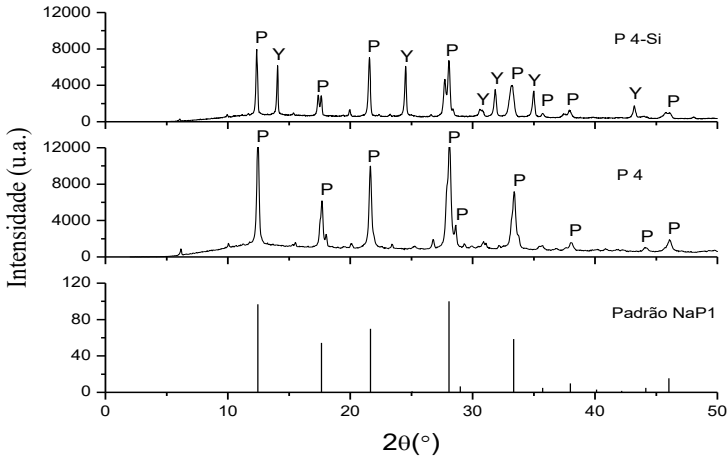
Tabela 16 - Variáveis utilizadas nos experimentos juntamente com a zeólita formada

Exp.	Tempo (h)	Razão Si/Al	NaOH (mol L^{-1})	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Zeólita formada
P 3	24	4,0	2	100	NaP1 e FAU Y
P 4	48	4,0	2	100	NaP1
P 4-Si	48	4,0	2	100	NaP1 e FAU Y

Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Por outro lado, quando introduziu-se a sílica CCA e retirou a fonte analítica de silício (Na_2SiO_3), dando origem ao experimento (P 4-Si), realizando no processo de síntese as mesmas variáveis do processo P 4, o difratograma não apresentou a formação única da zeólita NaP1 (Figura 32).

Figura 32 - Difratogramas de raios x dos experimentos P 4 e P 4-Si comparados com o padrão para a zeólita NaP1



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tal característica pode ser entendida através de alguns trabalhos, entre eles o trabalho dos pesquisadores Santasnachok, Kurniawan e Hinode, (2015), que utilizaram cinzas da casca de arroz na obtenção da zeólita A os quais alcançaram resultados positivos após 10 h de reação hidrotermal, seguindo a metodologia descrita pelo site da IZA. Porém tal procedimento pode ser realizado em apenas 4 horas de reação utilizando material analítico, fato que permitiu concluir que não apenas a metodologia e as variáveis empregadas a síntese são pontos a serem considerados na obtenção de material zeolítico, como também a matéria prima a ser utilizada.

No trabalho relatado por Böer (2013) utilizando as cinzas de carvão mineral como material de partida, observou a coexistência da zeólita P e A. Através da literatura conclui-se que as zeólitas P e A são competitivas entre si e aparecem juntas em processos hidrotérmicos, porém a zeólita P apresenta a característica de ser mais estável, com isto, exigindo um tempo maior de reação. Contudo, para evitar esta coexistência o período de cristalização foi prolongado, obtendo-se, assim, os picos cristalinos referentes a zeólita NaP1 sem a presença da zeólita A.

Adamczyk e Bialecka (2005), ao realizarem a síntese hidrotérmica no período de 6 h utilizando resíduo industrial, obtiveram a zeólita NaP1 juntamente com a zeólita analcima. Novas sínteses foram realizadas alterando o tempo de reação de 80 °C até 340 °C e, aumentando o tempo de reação de 6 até 48h, observou-se assim que a intensidades dos picos para a zeólita NaP1 tendem a aumentar com o passar das horas. No entanto o contrário ocorre para a zeólita analcima presente no meio reacional, concluindo-se que o aumento de temperatura para tal procedimento tende a formar zeólitas mais estáveis, como a zeólita NaP1 e desfazer estruturas zeolíticas de menor estabilidade.

Partindo das observações destes trabalhos, em que utilizando-se matéria prima alternativa, apresentou resultados positivos, porém havendo a necessidade de em média dobrar o tempo de reação. Os resultados obtidos nos experimentos P 4 e P 4-Si, concluiu-se que a formação zeolítica a partir de matéria prima alternativa é possível. No entanto para obter-se um difratograma contendo apenas picos cristalinos da zeólita NaP1 é necessário que o tempo de reação prolongue-se por em média de 72 a 96 h.

4.3.2 Resultados de FTIR comparativos para as amostras de zeólitas NaP1 (P 4) e zeólita NaP1 sintetizada com a sílica CCA (P 4-Si)

A Figura 33 apresenta os espectros de FTIR das zeólitas NaP1 obtidas a partir de material analítico (P 4), descrita na cor preta, e o (P 4-Si) sintetizado com a fonte alternativa de silício, a sílica CCA (P 4-Si) descrita com a cor vermelha.

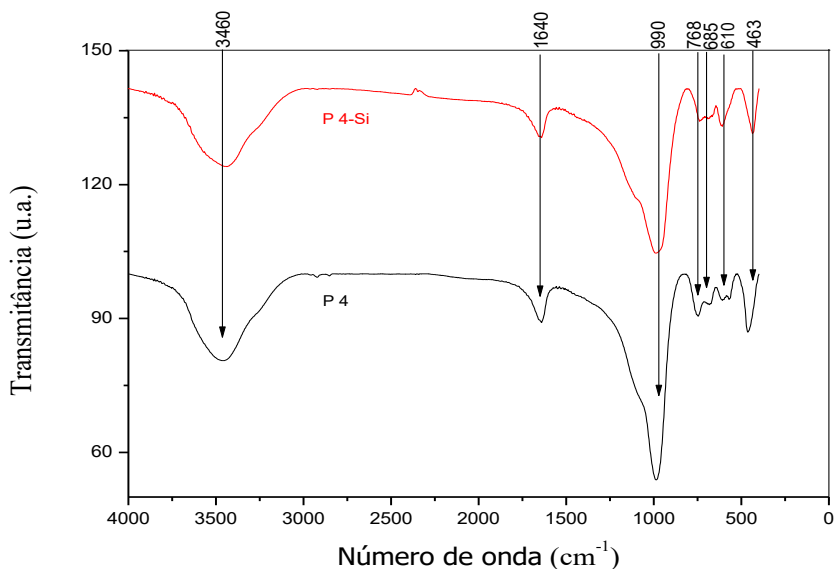
Observa-se que as bandas apresentadas na Figura 33, tanto para o experimento P 4 quanto para o experimento P 4-Si apresentarem uma grande similaridade, tanto em posição das bandas no comprimento de onda do eixo x quanto intensidade da mesma. Com isso as descrições a seguir serão feitas para ambos os experimentos, apenas especificando posição e ligações química possivelmente presentes.

As bandas com comprimento de onda entorno de 3460 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades das zeólitas (ALBERT et al, 1998). As bandas correspondentes à faixa de onda de 990 cm^{-1} são características das vibrações de alongamento assimétrico das ligações Si-O ou Al-O (SHARMA et al, 2016).

De acordo com Hildebrando (2014) as bandas características dos comprimentos de ondas 768 cm^{-1} e 685 cm^{-1} correspondem às

vibrações simétricas das ligações Si-O-Si e Si-O-Al na estrutura zeolítica. Segundo Sharma et al, (2016) a banda correspondente ao comprimento de onda de 610 cm^{-1} aproximadamente, indica a vibração do anel duplo, que constitui a estrutura secundária de formação da zeólita NaP1. Por fim a banda com comprimento de onda de 463 cm^{-1} corresponde as ligações tetraédricas dos elementos de silício e alumínio, Si-O e Al-O (SHARMA et al, 2016; RODRIGUES, SOUZA e SANTOS, 2016; ALBERT et al, 1998)

Figura 33 - Resultados de FTIR das amostras P 4 e P 4-Si



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

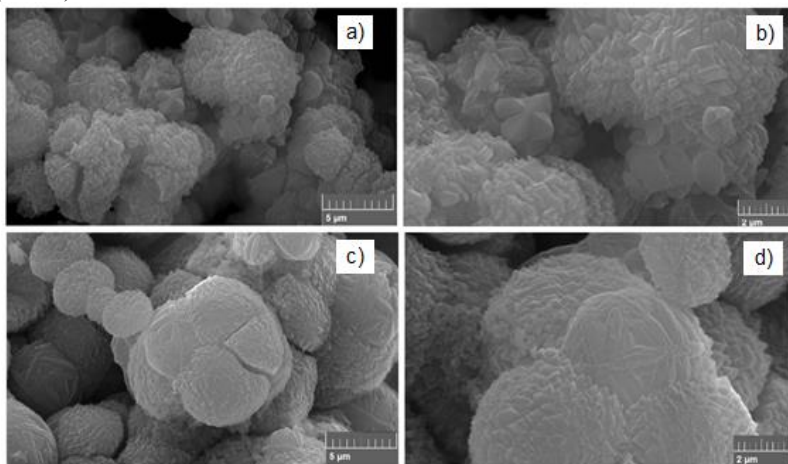
A comparação entre os resultados de FTIR corroboram com os resultados apresentados na difratometria de raios x.

4.3.3 Resultados de MEV comparativos para as amostras de zeólitas NaP1 (P 4) e zeólita NaP1 sintetizada com a sílica CCA (P 4-Si).

Nas Figuras 34a e 34b observam-se as imagens microscópicas da zeólita NaP1 referente ao P 4 e nas Figuras 34c e 34d as imagens microscópicas das zeólitas NaP1 relativas ao P 4-Si.

As microscopias referentes às Figuras 34a e 34b são características da zeólita obtida no P 4, onde observou-se a presença de grandes aglomerados de nanocristais em forma de “couro-flor”. Já as microscopias referentes às Figura 38c e 38d são características da zeólita obtida no P 4-Si e caracterizam-se pela presença de inúmeras esferas com diâmetro, em média, em torno de 5 a 10 μm , exibindo aspecto mais denso e de maior volume (QUEROL et al. 2007). A morfologia apresentada nas Figura 34c e 34d é similar à relatada no trabalho de Adamczyk e Bialecka (2005), que utilizaram cinzas de carvão mineral como fonte de silício e alumina e obtiveram a zeólita NaP1. Assim, conclui-se que a origem do material utilizado na síntese pode interferir na morfologia final do material zeolítico.

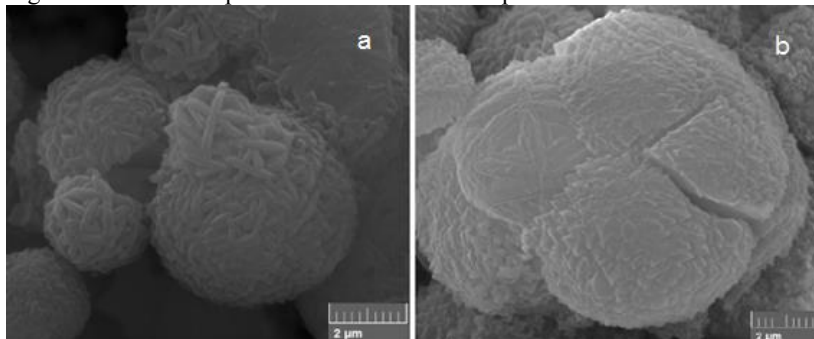
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura: a) e b) zeólita NaP1 sintetizada por materiais analíticos (P 4); c) e d) zeólita NaP1 sintetizada com sílica CCA (P 4-Si)



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Nas Figuras 35a e 35b são ampliações das Figuras 34a e 34b, referentes às zeólitas obtidas no P 4-Si, pode-se observar a presença de duas diferentes morfologias, porém ambas características da zeólita NaP1. Na Figura 35a nota-se também a presença de diferentes esferas, similares a novelos de lã, onde cada esfera é isolada e sem agregações.

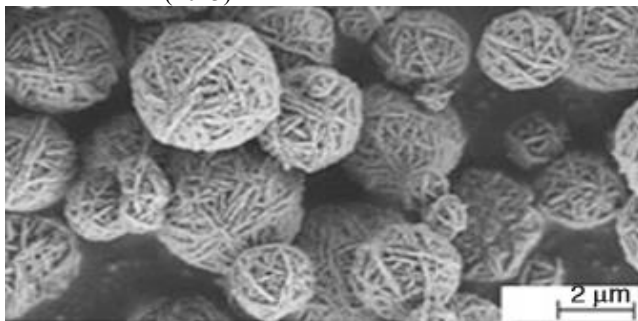
Figura 35 – Microscopia eletrônica de varredura para a zeólita obtida no P 4-Si.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Conforme a Figura 35a, cada esfera, composta por camadas soltas, apresenta grande número de poros, com tamanhos variando entre 2 a 5 μm . Tal morfologia também foi relatada no trabalho de Zhiping et al. (2013)(Figura 36), que utilizaram a síntese hidrotérmica empregando como variáveis de processo a razão Si/Al 3,8 até 10 e concentração alcalina do meio reacional de 2 e 6 mol L^{-1} , resultou em três diferentes morfologias, onde uma delas apresentou similaridade com a morfologia apresentada neste trabalho. A Figura 35b ilustra uma esfera contendo nanocristais aglomerados, em que a parte esquerda desta esfera observa-se uma esfera de diâmetro menor acoplada apresentando uma morfologia diferente aos nanocristais, assemelhando-se a uma bola de lã.

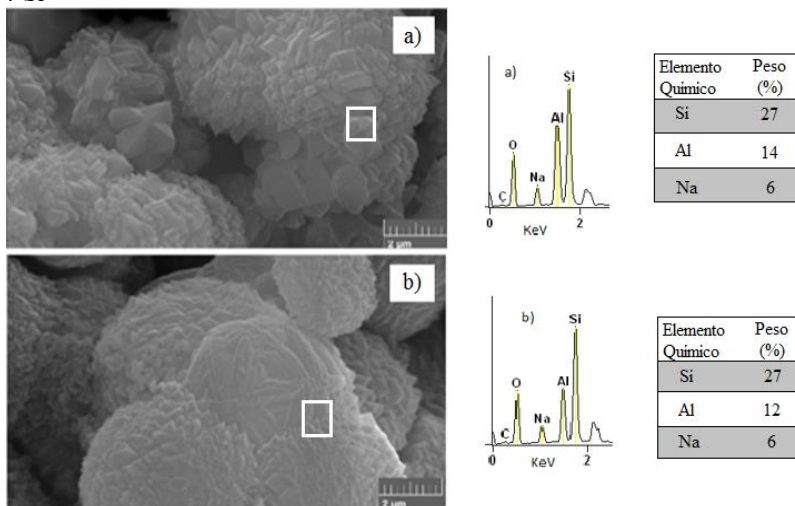
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura da zeólita NaP1 realizada por Zhiping e colaboradores (2013)



Fonte: adaptado de Zhiping et al. (2013).

A Figura 37 ilustra os resultados para a análise de EDS, sendo importante salientar que esta técnica fornece apenas um valor aproximado, pois trata-se de uma apreciação semiquantitativa. Observa-se que a quantidade de moléculas de alumínio ligadas as moléculas de silício são inferiores nas amostras do experimento P 4-Si, fato que deve ser considerado quando se trata da morfologia do material sintetizado, pois a quantidade necessária e a forma com que os tetraedros de alumínio e silício se conectam podem apresentar alterações quanto a morfologia final apresentada pela zeólita (ZHIPING et al., 2013).

Figura 37 - Resultados de EDS: a) zeólita obtida no P 4; b) zeólita obtida no P 4-Si



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4.3.4 Resultados da fissorção de N₂ comparativos para amostras de zeólitas NaP1 sintetizadas por materiais analíticos e zeólita NaP1 empregando a sílica CCA

A análise de BET apresentou uma grande variação na área superficial específica da zeólita sintetizada com material analítico puro em comparação com a zeólita sintetizada com sílica CCA. As análises BJH e SF acopladas ao aparelho BET forneceram a média dos poros e também apresentaram grande variação. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17 - Área superficial específica e tamanho médio dos poros para as zeólitas obtidas no P 4 e no P 4-Si

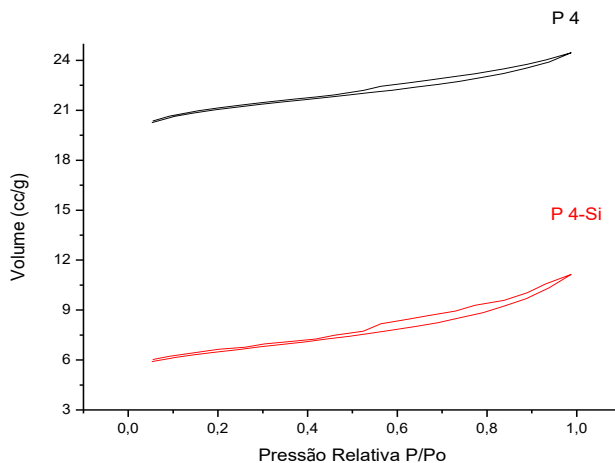
Resultados BET	Área superficial (m ² /g)	Média de poro (nm)
P 4	154	2,3
P 4-Si	34,2	3,3

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Segundo Sharma et al. (2016), a zeólita NaP1 possui uma peculiaridade, isto é, sua estrutura cristalina pode apresentar poros de tamanhos variados, podendo possuir microporos até macroporos. A majoritariedade de determinado poro ocorrerá quando as variáveis experimentais e os materiais utilizados no processo sejam favoráveis. A média do poro variou de 2,3 nm (P 4) para 3,3 nm (P 4-Si), ou seja, houve um aumento significativo na ordem de 50% na média dos poros para o P 4-Si. Na Figura 42, se observado o eixo y, constata-se que o volume de poros do experimento P 4-Si diminuiu se comparado ao experimento P 4, tal característica pode ser a resposta ao aumento da média de poros para o experimento P 4-Si. Por outro lado, as isotermas para ambos os experimentos apresentaram grande similaridade (Figura 38.)

Segundo os autores Sharma et al (2016), Bandura et al. (2015) e Hernández et al. (2016) a porosidade da zeólita NaP1 pode apresentar-se desde microporos até macroporos e a intensidade da presença de um determinado poro dependerá tanto da matéria prima utilizada como do processo a ser realizado. A análise de fisissorção de nitrogênio apresentou resultados que corroboram com as análises de MEV, (Figura 38), em que foram observados para o experimento P 4 uma razão Si/Al de 1,92 e para P 4-Si uma razão de 2,25. Considerando que quando maior está variação se apresentar mais aberto a estrutura se tornará, apresentando assim menor área superficial específica e maior média de poro.

Figura 38 - Isotermas de adsorção e dessorção relativas às zeólitas obtidas nos experimentos P 4 e P 4-Si



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4.4 RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Com base nas caracterizações realizadas, foi possível correlacionar as propriedades das zeólitas analisadas. A Tabela 18 apresenta os resultados de área específica, diâmetro de poro, razão Si/Al e morfologia.

Tabela 18 - Resumo dos resultados obtidos

Exp.	Área superficial (m ² /g)	Média para diâmetro de poro (nm)	Si/Al (%)	Silício (%)	Alumínio (%)	Sódio (%)	Morfologia
Sílica CCA	22,9	1,6	-	95,5	-	-	Aglomerado de partículas
P 4	154	2,3	1,92	27	14	6	Aglomerado de nanocristais -eouve-flor'
P 4-Si	34,2	3,3	2,25	27	12	6	Aglomerado de esferas, apresentando duas morfologias diferentes

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

5 CONCLUSÕES

A partir da síntese hidrotérmica para obtenção da zeólita NaP1 empregando reagentes analíticos como fonte de silício e alumina, foi possível verificar que:

- os resultados de difração de raios x confirmam a presença da zeólita NaP1;
- as caracterizações quanto a morfologia, superfície específica e ligações químicas corroboram com os apresentados em trabalhos anteriores e na literatura;
- o processo hidrotermal na obtenção desta zeólita, anteriormente descrito pela IZA por um período de 60 dias, foi realizado neste trabalho em um período bastante reduzido, realizado em apenas 48 h, tornando-se um procedimento viável.

Utilizando o processo experimental descrito neste trabalho, alguns pontos devem ser levados em consideração:

- a zeólita NaP1 tende a se formar após 24 h em baixas concentrações molares do meio alcalino (2 M);
- utilizando processo hidrotérmico é possível obter um material zeolítico correspondente apenas a zeólita NaP1 após 48 h de reação, não ocorrendo a mescla de materiais zeolíticos;
- após a análise das variáveis de reação foi possível concluir que em razões de Si/Al de 1,5 utilizando processo experimental constituído de uma etapa para o processo de homogeneização, tendem a formar exclusivamente a zeólita A, ao aumentar a concentração alcalina do meio de 2 para 4 mol L⁻¹, tende a formar a zeólita sodalita. E a formação da zeólita de interesse (NaP1) apenas forma-se em razões Si/Al acima de 4 e com baixa concentração alcalina do meio (2 M);

A partir da fonte de silício alternativo advindo das cinzas da casca de arroz, foi possível verificar que:

- análises de caracterização da sílica CCA apresentaram um material amorfo e com alto teor de dióxido de silício (SiO₂);

- para a síntese da zeólita NaP1, por este apresentar estrutura de maior estabilidade, é preciso de maior tempo de cristalização. O período mínimo de reação ocorre em 48 h, porém, caso o material de partida seja um resíduo, tal período poderá ser diferente ao apresentado, podendo ser necessário prolongar o tempo de reação.
- A Sílica CCA apresentou resultados positivos quanto a formação da zeólita NaP1, porém, é necessário prolongar o tempo de cristalização para que o material resultante da síntese hidrotérmica seja característico apenas deste material.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na presente dissertação foi possível determinar o melhor procedimento para obtenção de materiais zeolíticos cristalinos a partir de matéria prima alternativa. Estes materiais apresentaram uma elevada aplicabilidade como catalisador, peneira molecular, adsorvente e trocador iônico.

Sugestões para trabalhos futuros:

- prolongar o período de síntese para que o material sintetizado apresente alto grau de pureza para picos característicos da zeólita NaP1 sintetizados com a fonte de sílica CCA;
- realizar estudos de adsorção com os materiais obtidos a fim de aplicá-los como adsorventes de baixo custo para remoção de fonte de nitrato em águas residuárias de suinocultura e metais pesados oriundos de efluentes industriais;
- aplicar o material zeolítico impregnado com nitrato em solo como fonte de adubação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMCZYK, Z.; BIALECKA, B. Hydrothermal synthesis of zeolite from polish coal fly ash. **Polish Journal of Environmental Studies**. v. 14, n°. 6, p. 713-719, 2005.

ALBERT, B. R.; CHEETHAM, A. K.; STUART, J. A.; ADAMS, C. J. Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 21, p. 133-142, 1998.

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestre em Química) Programa de Pós-graduação em Química na área de Química Analítica. UNICAMP, Campinas, 2006.

ÁVILLA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F.E. Methodology for the study of the dolomite porosity in essay of interrupted sulfation. **Química Nova**. v. 33, n°. 8, p. 1732-1738, 2010.

AZIZI, S. N.; DAGHIGH, A. A.; ABRISHAMKAR, M. Phase Transformation of Zeolite P to Y and Analcime Zeolites due to Changing the Time and Temperature. **Journal of Spectroscopy**. v. 2013, p. 1-5, 2013.

BAERLOCHER, C. H.; MEIER, W. M. The Crystal structure of synthetic zeolite Na-P1, an isotype of gismondine. **Z. Kristallogr.** v. 135, p. 339-354, 1972.

BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Ed. Elsevier. types. 8d. 405p, 2007.

BACCOUCHE, A.; SRASRA, E.; MAAOUI, A. E. Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite-smectite. **Applied Clay Science**. v. 13, p. 255-273, 1998.

BANDURA, L.; FRANUS, M.; JÓZEFAIUK, G.; FRANUS, W. Synthesis zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. **Fuel**. v. 147, p. 100-107, 2015.

BELLABED, R.; ELABED, S.; ADDAOU, A.; LAAJAB, A.; RODRIGUEZ, M. A.; LAHSINI, A. Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. v. 55, p. 152-158, 2016.

BIESEKI, L. Síntese de zeólitas utilizando resíduo silício-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. **SciELO**, v. 59, nº 351 p. 466-472, 2013.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**. v. 30, nº. 1, p. 178-188, 2007.

BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo Método Pechini**. 2009. 119 f. Tese (Doutor em Engenharia de Materiais), Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais, UFSP, São Paulo, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Am. Chem. **Chem. Soc.** v. 60, p. 309, 1938.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestre em Ciências) Programa de pós-graduação em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais, UFSP, São Paulo, 2008.

BÖER, S. C. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, a partir da síntese da zeólita Na-P1 de cinzas pesadas de carvão**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais), Programa de pós-graduação em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração, UNILASALLE, Canoas, 2013.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing. **Nova York**, Estados Unidos da America, 1998.

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

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o *Statistica***. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003, 206p.

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestre em Química), Programa de pós-graduação em Química, UFRN, Natal, 2011.

CARDOSO, A. M. **Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4^a e NaP1, a partir de cinzas de carvão, para o uso em detergentes e descontaminação ambiental**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Programa de pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, UFRS, Porto Alegre, 2012.

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

CARVALHO, A. F. M. Síntese de zeólita —A a partir de diatomite como fonte de aluminossilicato. 2011. 74 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, 2011.

CARVALHO, T. E. M., FUNGARO, D.A, IZIDORO, J.C. Adsorção de corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v.33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolite: history and development from the earliest days to the present time. **American Chemical Society**. v. 103, p. 663-702, 2003.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolite: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 82, p. 1-78, 2005.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSMAN, J. Minerais constituintes das rochas: uma introdução. **Fundação Calouste Gulbenkian**: Lisboa, 1966.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinzas de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**. v. 24, n.º. 6, p. 778-782, 2001.

DERKOWSKI, A.; FRANUS, W.; BERAN, E.; CZIMEROVÁ, A. Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. **Powder Technology**. v. 166, p. 47-54, 2006.

DETPHAN, S.; CHINDAPRASIRT, P. Preparation of flyash and rice husk ash geopolymer. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**. v. 16, n.º. 6, p. 720-726, 2009.

DING, L.; YANG, H.; RAHIMI, P. OMOTOSO, O.; FRIESEN, W.; FAIRBRIDGE, C.; SHI, Y.; SIAUW, NG. Solid transformation of zeolite NaA to sodalite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 130, p. 303-308, 2010.

DONGMIN, A.; YUPENG, G.; BO, Z.; YANCHAO, Z.; ZICHEN, W. A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash. **Biomass & Bioenergy**. v. 35, p. 1227-1234, 2011.

ENZWEILER, H.; COUTINHO, E. B.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v. 17, n.º. 17, p. 3284-3292, 2013.

FABRE MINERALS, Minerales de alta calidad. Disponível em: http://www.fabreminerals.com/search_show.php?SECTION=RSMA&CODE=EB7H5&LANG=ES. Acesso em 15 de novembro de 2016.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza de casca de arroz**. 2006. 88 f. Tese (Doutor em Ciências), Programa de pós-graduação em Tecnologia Nuclear-Materiais, UFSP, São Paulo, 2006.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**. v. 60, p. 160-163, 2014.

FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. GALIANO, Y. L., RODRÍGUEZ-PIÑERO, M. A., VALE, J., QUEROL, X. Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v.77, p. 305-310, 2002.

FERREIRA, M. J. Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (cinzada casca de arroz) para uso como defloculante. 77 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2013.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e uso. 2004. 132 f. Tese (Doutor em Engenharia), Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, UFRS, Porto Alegre, 2004.

FILHO, S. H. S.; BIESEKI, L.; MAIA, A. A. B.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita A com elevado grau de ordem estrutural a partir de um rejeito de caulim da região do Jari. **Perspectiva Erechin**. v. 39, n°. 147, p. 67-72, 2015.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMAN, R. S.; PORTUGAL Jr, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**. v. 28, n°. 6, p. 1055-1060, 2005.

FRANUS, W.; WDOWN, M.; FRANUS, M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. **Environ Moint. Assess.** v. 186, p. 5721-5729, 2014.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de soluções aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**. v. 32, n°. 4, p. 955-959, 2009.

FUNGARO, D. A.; REIS, T. V. S.; LOGLI, M. A.; OLIVEIRA, N. A. Synthesis and characterization of zeolite material derived from sugarcane straw ash. **American Journal of Environmental Protection**. v. 2, n°. 1, p. 16-21, 2014.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M.C. Zeólitas Hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**. v. 36, n^o, 1, p. 131-142, 2013.

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

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa: **Fundação Calouste Gulbenkian**, 2004. 14 p.

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

HILDEBRANDO, E. A.; Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum. **Materiais Research**, v. 17, p. 174-179, 2014.

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

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Levantamento sistemático da produção agrícola. Janeiro 2015. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistemático_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Comentarios/lspa_201511comentarios.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistemático_da_Producao_Agricola_[mensal]/Comentarios/lspa_201511comentarios.pdf)>.

IBRAHEEM, O. A.; SAID, M.; SHEIKH, E.; SALAMA, T. M.; MOSTAFA, F. B.; FODIAL, M. H. Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption. **Science China Materials**. v. 58, p. 621-633, 2015.

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

IZA. *IZA Synthesis commission – GIS zeólite P*. Dezembro 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.** 2013. 136 f. Tese (Doutor em Ciências), Programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologia Nuclear-Materiais. UFSP, São Paulo, 2013.

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

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em água. **Rev. Bras. Pesq. Des.**, v. 9, p. 101-106, 2007.

JACINTO, R. C.; ANTUNES, R.; GRUBERT, W.; BRAND, M. A. Qualidade de resíduos da cadeia produtiva do arroz para a geração de energia. In: XV EBRAMEM – Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira. 2016. Curitiba.

KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. Post-Synthesis Modification I. New York: **Springer**, 1998. (Molecular Sieves).

KALAPATHY U.; PROCTOR A.; SHULTZ J. An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 285–289, 2002.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 6809-6816, 2008.

KAZEMIAN, H.; NAGHDALI, Z.; KASHANI, T. G.; FARHADI, F. Conversion of high silicon fly ash to NaP1 zeolite: Alkaline fusion followed by hydrothermal crystallization. **Advanced Powder Technology**. v. 21, n°. 3, p. 279-283, 2010.

KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F. A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos**. v. 5, n°. 3, p. 351-362, 2009.

KOLAY, P. K.; SINGH, D. N.; MURTI, M. V. R. Synthesis of zeolites from a lagoon ash. **Fuel**. v. 80, p. 739-745, 2001.

LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeétrica de Candiota-RS**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestre em Engenharia), Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, UFRS, Porto Alegre, 2015.

LIMA, R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixivia alcalina da cinza da casca do arroz**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2010.

LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**. v. 24, n.º. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. **Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral**. 35 p., 1995.

MACHADO, N. R. C. F.; BIGATÃO, D. M. M. M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Química Nova**. v. 30, n.º. 5, p. 1108-1114, 2007.

MAIA, A. A. B., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A. G., NEVES, R. F. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A. **Cerâmica**. v. 53, p. 319-324, 2007.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**. v. 29, n.º. 2, p. 358-364, 2006.

MATSINHE, J. V. **Formulação de Materiais Vítreos a partir de Cinzas de Carvão Mineral: Efeitos de Fundentes**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2012.

MOLINA, A.; POOLE, C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. **Minerals Engineering**. v. 17, p.167-173, 2003.

MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., ALASTUEY, A., FERNÁNDEZPEREIRA, C., JANSSEN-JURTOKICOVÁ, M. Potential environmental applications of pure zeolitic material synthesized from fly ash. **J. Environ. Eng.**, v. 127, p. 994- 1002, 2001a.

MORENO, N., QUEROL, X., AYORA, C., FERNÁNDEZ-PEREIRA, C., JANSSENJURKOVICOVÁ, M. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 3526-3534, 2001b.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis 2009.

MOLINA, A.; POOLE. C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. **Minerals Engineering**. v. 17, p. 167-173, 2004.

MOREIRA, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2013.

MOUHTARIS, T.; CHARISTOS, D.; KANTIRANIS, N.; FILIPPIDIS, A.; FOURNARAKI, A. K.; TSIRAMBISIS, A. Gis-type zeolite synthesis from geek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 61, p. 57-67, 2003.

MOZGAWA W.; HANDKE M.; JASTRZEBSKI, W.; Vibrational spectra of aluminosilicate structural clusters. **Journal of Molecular Structure**, v. 792-793, p. 163-169, 2006.

MOZGAWA W.; JASTRZEBSKI, W.; HANDKE M.; Cation-terminated structural clusters as a model for the interpretation of zeolite vibrational spectra. **Journal of Molecular Structure**, 792-793, p. 163-169, 2006.

MOZGAWA, W.; KRÓL, M.; BARCZYK, K.; FT-IR studies of zeolites from different structural groups. **Research Gate**, v. 65, n. 7, p. 667-674, 2011.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by álcali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**. v. 64, p. 1-17, 2002.

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. **Journal of Environmental Science and Health**. v. 47, p. 337-350, 2012.

OLIVEIRA, M. C. P. P. **Espectrofotometria no Infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared): Validação da análise do teor de uréia e de outros parâmetros de qualidade do leite**. 2011, 70 f. Dissertação (Mestre em Medicina Veterinária) Programa de pós-graduação em Tecnologia e Inspeção de produtos de Origem Animal, UFMG, Belo Horizonte, 2011.

PAL, P.; JUGAL, K. D.; NANDINI, D.; SIBDAS, B. Synthesis of NaP1 zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. **Ultrasonic Sonochemistry**. v. 20, p. 314-321, 2013.

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de Cinzas de Carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156 f. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Programa de pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, UFRS, Porto Alegre, 2009.

PETKOWICZ, D. I.; RIGO, R. T.; RADTKE, C.; PERGHER, S. B.; SANTOS, J. H. Z.; Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. **Elsevier**, v. 116, p.548-554, 2008.

POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vista à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 2006. 345 f. Tese (doutor em Engenharia Civil), Programa de pós-graduação em Engenharia, UFRS, Porto Alegre, 2006.

QUEROL, X., UMAÑA, J. C., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A., MEDINACELI, A., VALERO, A., DOMINGO, M. J., GARCIA-ROJO, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v.80, p. 857 – 865, 2001.

QUEROL, X.; MORENO, N.; ALASTUEY, A.; JUAN, R.; ANDRÉS, J. M.; LÓPEZ-SOLER, A.; AYORA, C.; MEDINACELI, A.; VALERO, A. Synthesis of high ion Exchange zeolites from coal fly ash. **Geologica Acta**. v. 5, n° 1, p. 49-57, 2007.

QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ, A. S. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**. v. 76, n° 8, p. 793-799, 1997.

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

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P. Rochas e Minerais Industriais: Zeólitas Naturais. **8. ed. CETEM**, 2008.

RÍOS, C. A., WILLIAMS, C. D., ROBERTS, C. L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites. **Fuel**, v. 88, p. 1403-1416, 2009.

ROHANI, A. B.; ROSIYAH, Y.; SENG, N.G. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. **Elsevier**. v. 19, p. 189-195, 2016.

RODRIGUES, S.; RIBEIRO, K. D. F. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. **Cerâmica Industrial**. v. 15, p. 42-46, 2010.

RODRIGUES, M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, M. G. Brazilian kaolin wastes: Synthesis of zeolite P at low-temperature. **American Chemical Science Journal**. v. 12, n° 4, p. 1-11, 2016.

RURAL BR AGRICULTURA. Capa. Notícias de agricultura. Produção mundial de arroz deve ser maior na safra 2012/2013. 15/06/2012. Disponível

em:<<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2012/06/producaomundial-de-arroz-deve-ser-maior-na-safra-2012-2013-3791504.html>>. Acessado em abril 2015.

SANTASNACHOK, C.; KURNIAWAN, W.; HINODE, H. The use of synthesized zeolites from power plant rice husk ash obtained from Thailand as adsorbent for cadmium contamination removal from zinc mining. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 719, p. 1-12, 2015.

SCHMIDT, R. S.; **Síntese de zeólitas ZSM-5 a partir de casca de arroz e metacaulim comercial como fontes alternativas de sílica e alumina**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSC, Joinville, 2013.

SHARMA, P.; SONG, J.; HAN, M.; CHO, C. Gis-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. **Scientific Reports**. v. 6, p. 1-26, 2016.

SILVA, L. A. **Desenvolvimento do processo de obtenção da bentonita organofílica de Moçambique: Síntese e caracterização**. 2010. 59 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2010.

SOUZA, D. N. R. **Estudo sobre a Síntese de Zeólitas Sodalíticas utilizando Planejamento de Experimentos**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, UFSP, São Carlos, 2011.

STEENBRUGGEN, G.; HOLLMAN, G. G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 62, p. 305-309, 1998.

SZALA, B.; BAJDA, T.; MATUSIK, J.; ZIEBA, K.; KIJAK, B. BTX sorption on Na-P1 organo-zeolite as a process controlled by the amount of adsorbed HDTMA. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 202, p. 115-123, 2015.

TANG, Q.; GE, Y.; WANG, K.; HE, Y.; CUI, X. Preparation of porous P-type zeolite spheres with suspension solidification method. **Materials Letters**. v. 161, p. 558-560, 2015.

TASHIMA, M. M. Cinzas de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. 2006. 81 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, UFSP, Ilha Solteira, 2006.

TERGOLINA, H. M. **Síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa a partir de cinzas volantes de carvão**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) Programa de pós-graduação em Engenharia, UFRS, Porto Alegre, 2013.

XIAOYU, Ma.; BING, Z.; WEI, G.; YUNING Qu.; LILI, W.; ZICHEN, W.; YANCHAO, Z.: **A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash**. Powder Technology. v. 217, p. 497-501, 2012.

XU, K.; YUAN, C.; CARO, J.; HUANG, A. Silver-exchanged zeolite LTA molecular sieving membranes with enhanced hydrogen selectivity. **Journal of Membrane Science**. v. 511, p. 1-8, 2016.

ZHANG, M. H.; MALHOTA, V. M. Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete. In: Proceedings of the 5th Canmet/ACI International Conference on fly Ash. 1995, Wisconsin, Canada.

ZHIPING, H.; XIANGYU, X.; ZHI, L.; SONG, J.; HE, M.; LI, Z.; WANG, Q.; YAN, L.; LI, Y. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 158, p. 137-140, 2012.

ZHIPING, H.; XIANGYU, X.; ZHI, L.; SONG, J.; HE, M.; LI, Z.; WANG, Q.; YAN, L.; LI, Y. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. **J. Therm. Anal Calorim**. v. 111, p. 365-369, 2013.

WALTER, J. P.; ROSSATO, M. V. Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca – RS: Um enfoque à responsabilidade

sócio ambiental. In: VI CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO Energia, Inovação, Tecnologia e Complexidade para a Gestão Sustentável, 2010, Niterói, Rio de Janeiro, 2010, p 1-23.

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

WASEM, A.; BÖER, S. C.; SABEDOT, S.; CUNHA, Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral. *Revista Materia*. v. 20, n°. 01, p. 193-202, 2015.

YE, Y.; ZENG, X.; QIAN, W.; WANG, M. Synthesis of purê zeolites from supersaturated silicone and aluminum alkalis extracts from fused coal fly ash. **Fuel**. v. 87, p. 1880-1886, 2008.