



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS UNIVERSITÁRIO REITOR JOÃO DAVID FERREIRA LIMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

FELIPE GHEDIN VIEIRA

**SÍNTESE DE SÍLICA AMORFA PRECIPITADA A PARTIR DE CINZAS
VOLANTES DE CARVÃO MINERAL**

Florianópolis
2020

FELIPE GHEDIN VIEIRA

**SÍNTESE DE SÍLICA AMORFA PRECIPITADA A PARTIR DE CINZAS
VOLANTES DE CARVÃO MINERAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Profa. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.

Coorientadores: Prof. Thiago Fernandes de Aquino, Dr. e Prof. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes Dr.

Florianópolis

2020

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

Vieira, Felipe Ghedin

Síntese de sílica amorfa precipitada a partir de cinzas volantes de carvão mineral / Felipe Ghedin Vieira ; orientador, Maria Eliza Nagel Hassemer, coorientador, Thiago Fernandes de Aquino, coorientador, Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes, 2020.

116 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Cinzas volantes de carvão mineral. 3. Sílica precipitada amorfa. 4. Fusão alcalina. 5. Lixiviação ácida. I. Hassemer, Maria Eliza Nagel. II. Aquino, Thiago Fernandes de. III. Menezes, Jean Carlo Salomé dos Santos IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V. Título.

Felipe Ghedin Vieira

Síntese de Sílica Amorfa Precipitada a partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Armando Borges de Castilhos Junior, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Profa. Tatiana Gisset Pineda Vásquez, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Profa. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Profa. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.

Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 11 de dezembro de 2020.

É com muito amor, carinho e gratidão que dedico este trabalho aos meus pais, Elisabete Ghedin Vieira e Jadno Vieira e ao meu irmão Jadno Vieira Junior.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, aos meus pais Elisabete Ghedin Vieira e Jadno Vieira pela minha formação como ser humano e por serem alicerces em minha vida, estarem comigo desde sempre, me aceitarem do jeito que sou e por sempre acreditarem em mim, sem medir esforços para ver a minha felicidade. Amo vocês.

Ao meu irmão Jadno Vieira Junior, obrigado por nunca ter desistido de mim e por nunca se virar contra mim nos momentos em que mais precisei em minha vida. Obrigado por você ser o melhor maninho do mundo.

À minha orientadora Profa. Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer, pela oportunidade em ingressar neste tão respeitado Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da UFSC, pela sua disponibilidade e confiança em mim depositada. Agradeço a sua amizade, compreensão, ensinamentos e por ser essa “mãezona”, auxiliando nos momentos difíceis ao longo desses dois anos de pesquisa.

Ao coorientador Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes, agradeço pela metodologia inicial proposta.

Ao coorientador Prof. Dr. Thiago Fernandes de Aquino, por ter abraçado essa pesquisa e por todo apoio concedido ao longo deste estudo. Obrigado pelo incentivo e por me permitir fazer parte do grupo de pesquisa do Núcleo de Conversão Energética da SATC.

Às colegas do grupo de pesquisa da UFSC, Ana Silva de Lima Vielmo, Beatriz Lima Santos Klienchen Dalari, Dayane Gonzaga Domingos e Fabíola Tomassoni pelas conversas e pela ajuda no decorrer da pesquisa. Em especial, a minha colega e amiga Cristiane Lisboa Giroletti, por todo apoio incondicional ao longo desses dois anos, por ter me fortalecido nos momentos em que precisei, pelo conhecimento transmitido que extrapola o conteúdo desta dissertação e que eu levarei para minha vida.

Aos colegas do grupo de pesquisa do Núcleo de Conversão Energética da SATC, Sabrina Teixeira Estevam e Raiane da Cruz pelas discussões sobre o tema, conhecimento transmitido e pelo auxílio no decorrer desta pesquisa. Um agradecimento especial, a minha amiga e colega Tainá Domingos da Silva, que ao longo desta pesquisa se tornou uma pessoa muito próxima a mim, oportunizando momentos agradáveis em sua companhia. Obrigado pela ajuda na realização dos experimentos, nas análises e nas discussões propostas.

À minha professora durante a graduação, amiga e hoje colega de programa de pós, Cristina Moreira Lalau, eu lhe agradeço imensamente. Você sabe que eu só cheguei nesta etapa da minha vida, graças a você. Obrigado por ser incentivadora de pesquisadores, por guiar alunos

a seguirem no caminho da docência e pesquisa. Agradeço as conversas, discussões e apoio incondicional ao longo desses quatro anos de convivência. Levarei você sempre comigo em meu coração.

Ao meu melhor amigo João Antônio Simeoni Romagnoli, eu gostaria de agradecer por tudo que você fez e faz por mim até hoje. Você foi essencial durante esse período, obrigado pelo seu apoio incondicional e pelo pouso durante as aulas semanais que precisei ir a Florianópolis. Agradeço por me aturar desde sempre ao longo de nossa amizade, por me proporcionar inúmeros momentos de felicidade e por puxar minha orelha quando foi necessário. Você é um anjo na minha vida e palavras ainda me faltam para descrever o quanto admiro a sua pessoa e a nossa amizade. Te amo do fundo do meu coração.

À minha melhor amiga Heloíse de Souza Cruz, obrigado por estar presente em minha vida ao longo desses últimos anos. Você com certeza faz parte desta dissertação, não mediu esforços para me ver feliz e me animar. Não foram poucas as vezes que saímos para conversar e comer a nossa comida predileta, sushi. Obrigado por todos os momentos felizes compartilhados e pelas conversas que tivemos. Amo você.

Aos amigos Aline Renner, Lucas Conrad Ramon, Bruno Matos, Luan Vinicius, Sidnei Miotto, Gustavo de Lucca, Juliandro França Barbieri, Francielle Colovini, obrigado por me aturarem ao longo desta jornada, sei que não foi fácil. Porém, agradeço do fundo do coração a existência de vocês em minha vida, com certeza os momentos que passamos juntos me guiaram e me mantiveram firme no propósito deste trabalho. Amo vocês.

À pesquisadora Laura Godoy, pela troca de conhecimento e na discussão sobre as sílicas precipitadas amorfas comerciais. Agradeço a sua disposição e da empresa em que faz parte, em propor estudos futuros na viabilidade de aplicação da sílica precipitada obtida neste estudo.

À Usina Termelétrica de Figueira e ao Complexo Termelétrico Jorge Lacerda pelo fornecimento das cinzas volantes utilizadas como materiais de base neste estudo.

À SATC, instituição que faço parte há sete anos, agradeço do fundo do meu coração por ter abraçado esta pesquisa, cedido estrutura física e apoio financeiro que viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho. Não obstante, agradeço pelo empenho do meu coordenador Cletson Menegon, pela sua paciência e auxílio no que fosse preciso para que eu obtivesse êxito ao longo desses dois anos.

“Não deixe o barulho das opiniões dos outros silenciar sua própria voz interior. E o mais importante, tenha a coragem de seguir seu coração e intuição. De alguma forma, eles já sabem o que você realmente quer se tornar. Todo o resto é secundário.”

Jobs, 2005.

RESUMO

A dependência mundial sobre os combustíveis fósseis como fonte de energia nos próximos anos tende em perdurar, como resultado tem-se a produção de toneladas de cinzas provenientes da queima do carvão mineral em usinas termelétricas. No Brasil, cerca de 65 % das quatro milhões de toneladas de cinzas geradas anualmente são reaproveitadas, sendo compostas por 70 a 90 % de cinzas volantes, 10 a 20 % de cinzas pesadas, e o restante por escória de caldeira e gesso. Entretanto, esse reaproveitamento é limitado à produção de concreto de cimento *Portland* e não corresponde à realidade de todas as termelétricas. Neste contexto, estudos de reaproveitamento deste coproduto vêm sendo cada vez mais abordados, como na obtenção de zeólitas, catalisadores, geopolímeros e aglutinantes geopoliméricos. Outra alternativa é a síntese de sílica precipitada amorfa, que carece de estudos a partir das cinzas, mas que possuem diversos atrativos para tal destinação. Essas podem ser usadas para diversas aplicações, como: agente de fluidez em pós; reforço de polímeros; agente espessante em cremes dentais, dentre outras aplicações. Este trabalho teve como objetivo a síntese de sílica precipitada amorfa a partir de cinzas volantes de carvão mineral, visando a obtenção de um subproduto de maior valor agregado. O método empregado neste trabalho foi o de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida, utilizando cinzas volantes das termelétricas de Figueira (PR) e Jorge Lacerda (SC). Ensaio preliminares foram realizados para a fixação de parâmetros da fusão alcalina, onde foram avaliados os seguintes parâmetros: relação cinzas/ Na_2CO_3 , temperatura e tempo. As faixas de variação das três variáveis da etapa de lixiviação ácida foram definidas a partir da literatura, sendo parâmetros: concentração do ácido clorídrico (HCl), relação S/L e temperatura de lixívia. A avaliação foi realizada em três níveis por meio de um planejamento *Box-Behnken* empregando o software *Statistica 8*, sem réplicas, aleatoriamente e com um ponto central em duplicata. A partir das melhores condições experimentais definidas utilizando as cinzas de Figueira, empregaram-se as mesmas para as cinzas de Jorge Lacerda. As melhores sílicas precipitadas foram comparadas a quatro sílicas comerciais. Por fim, realizou-se o reciclo do HCl concentrado em três lixiviações sequenciais a fim de verificar o potencial industrial de reúso. Os resultados obtidos mostraram que a concentração HCl, relação S/L e a sua interação são os maiores influenciadores do processo e um modelo quadrático foi definido para a predição do teor de SiO_2 de resposta com um R^2 de 0,9742. As melhores sílicas precipitadas obtiveram coloração característica branca ou cinza clara, difratograma com halo característico de material amorfo e teor de SiO_2 entre 79,32 e 87,87 %, cuja a melhor sílica apresentou teor de SiO_2 maior que três sílicas comerciais. O reúso do HCl concentrado mostrou-se ser eficiente na síntese de sílica precipitada com elevado teor de SiO_2 , apresentou teores de SiO_2 de 82,34 a 83,74 %, decrescendo menos de 1 % a cada lixiviação. Portanto, é possível afirmar que as sílicas precipitadas amorfas sintetizadas pelo método deste estudo, possuem grande potencial de aplicabilidade em diferentes setores industriais.

Palavras-chave: Cinzas volantes de carvão. Sílica precipitada amorfa. Fusão alcalina. Lixiviação ácida.

ABSTRACT

The world dependence on fossil fuels as an energy source in the coming years tends to endure, as a result of the production of tons of ash from the burning of coal in thermoelectric plants. In Brazil, about 65 % of the four million tons of ash generated annually are reused, being composed of 70 to 90 % of fly ash, 10 to 20 % of heavy ash, and the rest by boiler slag and plaster. However, this reuse is limited to the production of Portland cement concrete and does not correspond to the reality of all thermoelectric plants. In this context, studies on the reuse of this co-product have been increasingly addressed, such as obtaining zeolites, catalysts, geopolymers and geopolymer binders. Another alternative is the synthesis of precipitated amorphous silica, which needs studies from the ashes, but which have several attractions for this destination. These can be used for several applications, such as: powder flow agent; reinforcement of polymers; thickening agent in toothpastes, among other applications. This work had as objective the synthesis of amorphous precipitated silica from coal fly ash, aiming to obtain a by-product of greater added value. The method employed in this work was alkaline fusion followed by acid leaching, using fly ash from the Figueira (PR) and Jorge Lacerda (SC) thermoelectric plants. Preliminary tests were carried out to set the parameters of the alkaline fusion, where the following parameters were evaluated: Ash/ Na_2CO_3 ratio, temperature and time. The ranges of variation of the three variables of the acid leaching step were defined from the literature, being parameters: hydrochloric acid concentration (HCl), S/L ratio and leach temperature. The evaluation was carried out on three levels using a Box-Behnken planning using the Statistica 8 software, without replications, randomly and with a central point in duplicate. From the best experimental conditions defined using Figueira's ashes, the same ones were used for Jorge Lacerda's ashes. The best precipitated silicas were compared to four commercial silicas. Finally, the HCl concentrated in three sequential leaches was recycled in order to verify the industrial potential for reuse. The results obtained showed that the HCl concentration, S/L ratio and its interaction are the major influencers of the process and a quadratic model was defined to predict the SiO_2 content of response with an R_2 of 0.9742. The best precipitated silicas obtained a characteristic white or light gray color, diffractogram with a characteristic halo of amorphous material and a SiO_2 content between 79.32 and 87.87 %, whose best silica presented a SiO_2 content greater than three commercial silicas. The reuse of concentrated HCl proved to be efficient in the synthesis of precipitated silica with a high SiO_2 content, presented SiO_2 contents from 82.34 to 83.74 %, decreasing less than 1 % with each leaching. Therefore, it is possible to affirm that the amorphous precipitated silicas synthesized by the method of this study, have great potential for applicability in different industrial sectors.

Keywords: Coal Fly ash. Amorphous precipitated silica. Alkaline fusion. Acid leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma central termelétrica CCP.	28
Figura 2 – Unidade básica dos tetraedros de sílica (SiO ₄) ⁻⁴	37
Figura 3 – Estruturas da sílica cristalina (a) e amorfa (b).	39
Figura 4 – Campos de estabilidade dos principais polimorfos cristalinos de SiO ₂ de acordo com a temperatura e pressão.....	40
Figura 5 – Diagrama geral do processo de gênese de partículas na chama.....	45
Figura 6 – Processo de formação do gel.....	46
Figura 7 – Representação da dispersão das partículas dos géis de sílica.	47
Figura 8 – Representação do processo de fabricação típica de sílica precipitada.	49
Figura 9 – Fluxograma dos processos de síntese da sílica amorfa.	60
Figura 10 – Difractogramas de raios X das amostras de cinzas volantes (a) UTF e (b) UTJL..	69
Figura 11 – TGA/DTG das amostras de cinzas volantes da UTF.	70
Figura 12 – TGA/DTG das amostras de cinzas volantes da UTJL.	70
Figura 13 – Difractogramas de raios X das misturas fundidas a 850 °C por 60 min: com relação cinzas/Na ₂ CO ₃ 1:0,25 (a), 1:0,5 (b), 1:1 (c) e 1:1,5 (d).....	72
Figura 14 – Difractogramas de raios X das misturas com relação cinzas/Na ₂ CO ₃ 1:0,5 fundidas a 850 °C por 60 min (a) e fundidas a 950 °C por 60 min (b).	73
Figura 15 – TGA/DSC das misturas com relação cinzas/Na ₂ CO ₃ 1:0,5 fundidas a 1000 °C. .	74
Figura 16 – TGA/DSC das misturas com relação cinzas/Na ₂ CO ₃ 1:0,5 fundidas a 850 °C com isoterma de 1 h.....	75
Figura 17 – Sílicas precipitadas obtidas através do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida (PL_01 ao PL_07).	77
Figura 18 – Sílicas precipitadas obtidas através do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida (PL_08 ao PL_14).	77
Figura 19 – Difractogramas de raios X das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 01 ao 07..	81
Figura 20 – Difractogramas de raios X das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 08 ao 14..	81
Figura 21 – Gráfico da distribuição residual, valores previstos vs valores observados.	86
Figura 22 – Diagramas de Pareto dos efeitos estimados para a resposta teor de SiO ₂ , com um nível de confiança de 95 % ($p \leq 0,05$).	87
Figura 23 – Gráfico de superfície de resposta ajustado para as variáveis relação S/L e concentração de HCl para a resposta teor de SiO ₂	88

Figura 24 – Diagrama de contorno de resposta ajustado para as variáveis relação S/L e concentração de HCl para a resposta teor de SiO ₂	88
Figura 25 – Sílicas comerciais e as melhores sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL.	90
Figura 26 – Composição mineralógica das sílicas comerciais e das melhores sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL.	92
Figura 27 – Etapas do reuso do ácido clorídrico: filtração da mistura pós-lixiviação (a), solução de HCl concentrado obtida pós-filtração (b) e incremento de HCl 9 M (c).	94
Figura 28 – Sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente.	95
Figura 29 – Composição mineralógica das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente.	97

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Estudos promissores empregando as cinzas volantes.....	34
Quadro 2 – Cronologia das pesquisas envolvendo o silício ao longo do tempo.	36
Quadro 3 – Características dos processos de polimorfismo de deslocamento e reconstutivo.	41
Quadro 4 – Características das sílicas cristalinas.	42
Quadro 5 – Especificações gerais de sílicas comerciais.....	50
Quadro 6 – Estudos envolvendo lixiviação ácida de CCA.....	50
Quadro 7 – Estudos envolvendo lixiviação ácida de CA.	51
Quadro 8 – Identificação e aplicações das sílicas precipitadas comerciais.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos carvões das jazidas da região sul do Brasil.	25
Tabela 2 – Composição da matriz energética e elétrica mundial por fontes energéticas.	25
Tabela 3 – Usinas termelétricas nacionais a carvão mineral em operação e com DRO despachado.....	27
Tabela 4 – Análise dos elementos majoritários em óxidos nas cinzas volantes e pesadas da região sul do Brasil (% em peso).....	31
Tabela 5 – Destinação das cinzas nas usinas termelétricas brasileiras que utilizam carvão nacional.....	33
Tabela 6 – Fatores e níveis utilizados para o planejamento experimental.	63
Tabela 7 – Matriz do delineamento experimental.	64
Tabela 8 – Composição química dos elementos majoritários das cinzas volantes, em base mássica e na forma de óxidos.	68
Tabela 9 – Rendimento das sínteses das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação.	76
Tabela 10 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 01 ao 07, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).	78
Tabela 11 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 08 ao 14, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).	79
Tabela 12 – Matriz RSM com seus níveis codificados e decodificados e as respostas dos teores de SiO ₂	83
Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para extração de sílica, ao nível de significância de 95 % ($p \leq 0,05$).	84
Tabela 14 – Efeitos estimados das variáveis e das interações para a resposta teor de SiO ₂	85
Tabela 15 – Valores críticos para a obtenção da melhor variável resposta.	89
Tabela 16 – Variáveis e rendimentos das sínteses das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação.	89
Tabela 17 – Composição química dos elementos majoritários das melhores sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).	91
Tabela 18 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas comerciais, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).	91
Tabela 19 – Variáveis e rendimentos das sínteses das sílicas precipitadas realizadas sequencialmente obtidas pós-lixiviação.	95

Tabela 20 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).

..... 96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCM	Associação Brasileira do Carvão Mineral
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANM	Agência Nacional de Mineração
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
BP	British Petroleum
CA	Cascas de arroz
CCA	Cinzas de cascas de arroz
CCP	Combustão de carvão pulverizado
CE	Ceará
COD	Crystallography Open Database
COPEL	Companhia Paranaense de Energia
CT SATC	Centro Tecnológico da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRO	Despacho de registro de outorga
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
ETE	Estação de tratamento de efluente
EUA	United States of America
FBC	Combustão em leito fluidizado
FGD	Dessulfurização de gases
FRX	Fluorescência de raios X
ICDD	International Center for Diffraction Data
IGCC	Ciclo combinado integrado com gaseificação
MA	Maranhão
MG	Minas Gerais
PA	Pará
PBB	Planejamento Box-Behnken

PCC	Produtos de combustão de carvão
PF	Perda ao fogo
PL	Pós-lixiviação
PR	Paraná
ROM	Run-of-Mine
RS	Rio Grande do Sul
RSM	Metodologia de superfície de resposta
S/L	Sólido líquido
SATC	Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina
SC	Santa Catarina
SPC	Sílica precipitada comercial
TGA	Análise termogravimétrica
UF	Unidade da Federação
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UTE	Usinas Termelétricas
UTF	Usina Termelétrica de Figueira
UTJL	Complexo Termelétrico Jorge Lacerda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo geral.....	20
1.1.2	Objetivos específicos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	CARVÃO MINERAL	23
2.2	PRODUÇÃO DE ENERGIA EM TERMELÉTRICAS.....	26
2.3	RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DA COMBUSTÃO DO CARVÃO	28
2.3.1	Cinzas de carvão mineral.....	29
2.3.1.1	<i>Aplicações de cinzas de carvão mineral.....</i>	32
2.4	SÍLICA	35
2.4.1	Ocorrência, dissolução e deposição da sílica	38
2.4.2	Tipos de sílica	39
2.4.2.1	<i>Sílicas cristalinas naturais e sintéticas</i>	40
2.4.2.2	<i>Sílicas amorfas naturais</i>	42
2.4.2.3	<i>Sílicas amorfas sintéticas</i>	44
2.5	MÉTODOS DE SÍNTESE DE SÍLICA PRECIPITADA	50
2.6	SÍNTESE DE SÍLICA PRECIPITADA A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL.....	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1	MATERIAIS.....	58
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59
3.2.1	Composição química.....	59
3.2.2	Análise mineralógica	59
3.2.3	Análise termogravimétrica e diferencial (TGA/DTA).....	59
3.3	SÍNTESE DAS SÍLICAS PRECIPITADAS AMORFAS.....	60

3.3.1	Ensaio preliminar para fixação de parâmetros da fusão alcalina.....	61
3.3.2	Fusão alcalina.....	61
3.3.3	Planejamento experimental e aplicação dos testes de lixiviação ácida	62
3.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	65
3.5	ENSAIOS COM AS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÃO COM AS SÍLICAS COMERCIAIS	65
3.6	REÚSO DO ÁCIDO CLORÍDRICO CONCENTRADO	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL UTILIZADAS NAS SÍNTESES	67
4.1.1	Composição química.....	67
4.1.2	Composição mineral	68
4.1.3	Análise termogravimétrica e diferencial	69
4.2	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS DA FUSÃO ALCALINA.....	71
4.2.1	Relação cinzas/Na₂CO₃.....	71
4.2.2	Temperatura e tempo de fusão.....	73
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS SINTETIZADAS	76
4.3.1	Composição química.....	78
4.3.2	Composição mineral	80
4.4	AVALIAÇÃO DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	83
4.5	ENSAIOS COM AS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÃO COM AS SÍLICAS COMERCIAIS	89
4.6	REÚSO DO ÁCIDO CONCENTRADO	93
5	CONCLUSÃO.....	98
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica em âmbito global é obtida principalmente por combustíveis fósseis, como o carvão mineral, gás natural, óleo de petróleo e seus derivados, participando da matriz elétrica mundial em 38,5, 22,8 e 4,0 %, respectivamente. Outras fontes como energia hidráulica (16,2 %), energia nuclear (10,6 %) e biomassa, biodiesel, eólica e solar (7,9 %) perfazem a matriz (BRASIL, 2017).

O carvão mineral é o combustível mineral mais abundante do mundo, com reservas de carvão lavrável totalizando a ordem de 1,035 trilhões de toneladas. Deste total, aproximadamente 6,6 bilhões de toneladas de carvão encontram-se no Brasil, sendo 76,55 % composto por carvão sub-betuminoso e linhito e 23,45 % por carvão antracito e betuminoso (BP, 2018).

Grande parte do carvão mineral brasileiro é consumido por usinas termelétricas (UTE) localizadas próximas as jazidas na região sul do país, isso se deve a baixa qualidade do carvão brasileiro, caracterizado pelo alto percentual de cinzas (até 50 % do peso) e alto teor de enxofre, inviabilizando economicamente o seu transporte por longas distâncias. Na maioria das usinas brasileiras utiliza-se a tecnologia de combustão de carvão pulverizado, em que o carvão utilizado é convertido em energia térmica, mecânica e posteriormente em elétrica. Durante a combustão do carvão nas UTEs são gerados impactos ambientais, como a geração de emissões atmosféricas contendo CO₂, SO₂, NO_x e produtos sólidos de combustão de carvão (PCC) (BRASIL, 2007; ANEEL, 2008; DEPOI; POZEBON; KALKREUTH, 2008; TOLMASQUIM, 2016; DALPONT, 2017; KRUGER, 2017; SANTOS, 2017; VASCONCELOS, 2018).

Os PCC são os subprodutos sólidos gerados na queima do carvão, representados em sua maioria pelas cinzas volantes (70 a 90 %) e pesadas (10 a 20 %), e em quantidades menores por escória de caldeira e gesso. No ano de 2016, a produção mundial de PCC foi de aproximadamente 1,2 bilhões de toneladas, composta em maior parte por cinzas volantes. No âmbito nacional estima-se a geração de quatro milhões de toneladas de cinzas anualmente advindas da queima de carvão mineral em termelétricas. À vista do pressuposto, considera-se a geração de cinzas um impacto ambiental significativo desta atividade de geração de energia e que merece atenção, visto que grande parte destas são dispostas em aterros sanitários ou devolvidas às cavas de minas desativadas, podendo causar impactos nocivos ao meio ambiente (STOCH, 2015; ROHDE; MACHADO, 2016; KRUGER, 2017; CAMPELLO, 2018; BERTOLINI, 2019; DINDI et al., 2019; HARRIS; HEIDRICH; FEUERBORN, 2020).

Entre os impactos ambientais ocasionados pelas cinzas que sofrem lixiviação ao longo do tempo, cita-se a contaminação das águas superficiais, subterrâneas, solos e a interrupção de ciclos ecológicos. Desta maneira, estudos envolvendo potenciais aplicações das cinzas tem se tornado cada vez mais necessários ao atendimento do desenvolvimento sustentável (PEDROLO, 2017).

Não obstante, a utilização das cinzas como coproduto traz benefícios como: diminuição da área de aterros; conservação dos recursos naturais; redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂); geração de ambientes mais limpos e inócuos; redução significativa do custo final da geração de energia e, impulsão do desenvolvimento econômico. Em relação ao Brasil, a prática do reaproveitamento das cinzas torna-se estratégica do ponto de vista ambiental e econômico, visto que os carvões brasileiros geram 50 % de cinzas durante a queima, enquanto os de outros países produzem no máximo 15 % (ROHDE et al., 2006; IZIDORO, 2013; ROHDE, 2013; PEDROLO, 2017).

No Brasil, cerca de 65 % das quatro milhões de toneladas de cinzas geradas anualmente são reaproveitadas. Contudo, esse aproveitamento das cinzas fica limitado a fabricação de concreto de cimento Portland, principal indústria consumidora deste material atualmente no Brasil, e ainda, não é a realidade de todas as UTEs brasileiras (ROHDE et al., 2006; ROHDE; MACHADO, 2016).

Diversos estudos têm sido realizados a fim de dar um destino mais nobre para as cinzas, principalmente as leves, decorrentes das suas características e percentagem de produção. As cinzas volantes podem ser usadas *in natura* ou podem passar por processos químicos e físicos, nos quais é possível se obter adsorventes (zeólitas), catalisadores, fotocatalisadores, geopolímeros, aglutinantes geopoliméricos, elementos terras raras e ítrio. Estes novos produtos podem ser usados para: aprimorar propriedades físicas e geotécnicas das bases e sub-bases de pavimentos; auxiliar no crescimento das plantas, fornecendo macro e micronutrientes; remover poluentes aquosos e gasosos; ser alternativa ao cimento Portland e ainda pode ser utilizado nas indústrias de defesa, aeroespacial, automação e eletrônica (ROHDE; MACHADO, 2016; AQUINO, 2018; VASCONCELOS, 2018; ASL et al., 2019; PAN et al., 2019).

Outro produto que pode ser obtido é a sílica precipitada amorfa por meio de processos como a precipitação ácida do silicato de sódio. A sílica amorfa possui diversas aplicações industriais, as quais se pode citar: veículo para líquidos; agente antiaglomerante e de fluidez em pós; reforço de polímeros; agente espessante em sistemas líquidos; agente abrasivo em cremes dentais; componente ativo na fabricação de antiespumantes e agentes de nivelamento em tintas

e revestimentos (BERGMA; ROBERTS, 2006; BRASIL, 2014; EVONIK, 2018; GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

Apesar das cinzas volantes de carvão mineral serem materiais ricos em silício (Si) e com potencial para ser convertido em materiais de maior valor agregado como a sílica precipitada que apresenta diversos tipos de aplicação, são poucos os trabalhos que relatam essa síntese pelo método de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida (TERGOLINA, 2013; VIEIRA et al., 2019).

Considerando o exposto, a dependência mundial sobre os combustíveis fósseis como fonte de energia nos próximos anos, bem como o impacto significativo da geração de cinzas volantes nas UTE, o presente estudo explorou a síntese de sílica amorfa por meio do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida utilizando cinzas volantes provenientes da combustão de carvão de duas usinas termelétricas, localizadas nos estados do Paraná e Santa Catarina. Considerando a problemática abordada nesse trabalho, fica evidenciada a importância do reaproveitamento deste resíduo buscando novas aplicações com maior valor agregado, caracterizando-o como uma prática sustentável.

1.1 OBJETIVOS

Nos subitens a seguir estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação.

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar sílica precipitada amorfa a partir de cinzas volantes de carvão mineral por meio do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida.

1.1.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo principal, podem-se listar os seguintes objetivos específicos:

- Verificar a possibilidade de aplicação das cinzas volantes de carvão mineral provenientes da Usina Termelétrica de Figueira e Usina Termelétrica Jorge Lacerda na síntese de sílica precipitada, através das suas caracterizações;

- Definir os parâmetros iniciais da etapa de fusão alcalina utilizando as cinzas volantes de Figueira por meio de ensaios preliminares;
- Verificar os fatores que mais influenciam a etapa de lixiviação ácida e obtenção de um modelo matemático que represente o mesmo, através da execução do planejamento experimental proposto;
- Avaliar as sílicas precipitadas obtidas com as cinzas volantes de Figueira contrapondo com dados da literatura, no que diz respeito a composição mineralógica e química por intermédio das caracterizações;
- Avaliar as melhores sílicas precipitadas obtidas com as cinzas volantes de Figueira e Jorge Lacerda confrontando com sílicas precipitadas comerciais, no que se refere a coloração, composição mineralógica e química por meio de caracterizações e fotografias;
- Verificar a aplicabilidade do processo em escala industrial avaliando o reúso do ácido clorídrico concentrado em lixiviações sequenciais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo das últimas décadas, o aumento da industrialização bem como a intensificação da urbanização levou a uma degradação do meio ambiente e conseqüentemente, prejudicou a qualidade de vida da população. Dentre as degradações ambientais geradas destacam-se: contaminação dos recursos hídricos, poluição dos solos e do ar, geração de resíduos sólidos e diminuição dos recursos naturais (SILVA, 2008).

Dentre as atividades impulsionadas pelos processos mencionados, e que aumentaram significativamente os impactos ambientais gerados, cita-se além do crescimento da atividade de agricultura, silvicultura, pecuária, caça e pesca, a criação de grandes empreendimentos de engenharia, como usinas term nucleares, termelétricas e hidrelétricas, da construção de ferrovias e rodovias, e do aumento da exploração mineral (LEAL; FARIAS; ARAUJO, 2008).

Dentro das variantes da exploração mineral, o carvão foi o que apresentou aumento significativo ao longo do século XX. As guerras e as crises internacionais em função do petróleo alavancaram a busca por outras fontes de combustível para a geração de energia elétrica, como o carvão, gás natural e a água (ANEEL, 2008).

Na natureza é possível encontrar dois tipos básicos de carvão: o mineral (fóssil) e o vegetal. O vegetal como o próprio nome sugere, é obtido por meio da carbonização da madeira. O mineral é gerado através da deposição de matéria orgânica (plantas e restos de árvores) e posterior decomposição por ação de bactérias anaeróbias. Ao longo de milhares de anos, esse material sob condições específicas de pressão e temperatura, é soterrado em bacias sedimentares, formando as jazidas de carvão, de onde é extraído o mineral. Este por sua vez, é constituído por átomos de oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S), carbono (C), acompanhados de outros elementos minerais como a pirita e rochosos como o silito, diamictito, arenito e folhelho. Ambos os carvões podem ser usados na produção de energia elétrica e na indústria (principalmente siderúrgica). Entretanto, tem-se utilizado com maior frequência nas últimas décadas o carvão mineral devido à disponibilidade de reservas e a qualidade do carvão, expressada pelo poder calorífico, que pode ser favorecido pela incidência de carbono como também pode ser prejudicado pela quantidade de elementos minerais e rochosos (ANEEL, 2008; MACIE, 2015).

2.1 CARVÃO MINERAL

Segundo Dalpont (2017), o carvão mineral é comumente denominado de carvão mineral. Essa denominação é comumente utilizada para diferenciá-lo do carvão vegetal do ponto de vista comercial. O mesmo não possui predominância de estruturas cristalinas em sua composição e não é constituído exclusivamente de matéria inorgânica (CHAVES, 2008b; LUZ; LINS, 2008).

O carvão mineral é uma rocha sedimentar composta em sua maioria de material carbonoso, originado da matéria orgânica vegetal depositada, soterrada e compactada ao longo de milhares de anos em bacias sedimentares (RONCONI, 2017; CAMARGO, 2018). A compactação aliada à ausência de contato com o ar atmosférico, o aumento da temperatura e da pressão ao longo do tempo sobre o sedimento faz com que o hidrogênio e o nitrogênio sejam liberados das matrizes orgânicas, havendo a concentração de carbono no mesmo. Esse processo é denominado de carbonificação, e quanto mais intensa a temperatura e a pressão e maior o período de tempo do processo, maior será o grau de carbonificação ou *rank* e conseqüentemente maior será a qualidade do carvão (BORBA, 2001; ALMEIDA, 2011; O'KEEFE et al., 2013; RONCONI, 2017). Conforme Borba (2001), os diversos estágios de carbonificação, de menor qualidade para o de maior qualidade, são dados na sequência a seguir: turfa, sapropelito, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e antracito.

O carvão mineral é o combustível mineral mais abundante do mundo, com reservas de carvão lavrável totalizando a ordem de 1,035 trilhões de toneladas (BP, 2018). Segundo o último Anuário Nacional Mineral publicado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) em 2010 as reservas totais (inferidas, indicadas, medidas e lavráveis) de carvão no Brasil encontram-se em torno de 26,173 bilhões de toneladas e concentram-se em sua maioria nos três estados da região Sul, onde 23,040 bilhões de toneladas de carvão estão no Rio Grande do Sul; 3,121 bilhões de toneladas em Santa Catarina; 6,089 milhões de toneladas no Paraná. O carvão também é encontrado em São Paulo (3,216 milhões de toneladas) e no Maranhão (2,821 milhões de toneladas) (DNPM, 2010). A partir de 2010, o DNPM iniciou a publicação de anuários estaduais com os dados do setor mineral de cada Unidade da Federação (UF). Dados mais recentes encontrados no Anuário Mineral Estadual do Rio Grande do Sul e Santa Catarina no ano de 2019 indicam as reservas totais de 28,029 e 3,195 bilhões de toneladas, respectivamente. As demais UF, não possuem dados estatísticos atuais publicados referentes às reservas de carvão (ANM, 2019a; ANM, 2019b).

Entretanto, apenas 6,596 bilhões de toneladas de carvão são consideradas lavráveis (que pode ser recuperada a partir de depósitos conhecidos, dadas as condições atuais de operacionalidade e economicidade), sendo 76,55 % composto por carvão sub-betuminoso e linhito e 23,45 % por carvão antracito e betuminoso (BP, 2018).

No Brasil, encontram-se ocorrências de linhito, carvão betuminoso e sub-betuminoso em vários estados brasileiros, entretanto de forma significativa é encontrado apenas na região sul do país, devido a ocorrência do carvão térmico na borda leste da Bacia do Paraná e na bacia do Rio Jacuí e estão relacionados a estratos da Formação Rio Bonito, do Permiano Médio, formação essa composta pelos membros Paraguaçu intermediário, Siderópolis superior e Triunfo inferior (BORBA, 2001; BIZZI et al., 2003; DEPOI; POZEBON; KALKREUTH, 2008; DALPONT, 2017).

Destaque para a jazida de Figueira (PR), que possui em sua composição pequenas concentrações de urânio, contidas em folhelhos carbonosos e em arenitos, localizada no Membro Triunfo, na base da Formação Rio Bonito. Sua ocorrência é conduzida pela associação do urânio com matéria orgânica em argilas carbonosas e carvões ou como uraninita em arenitos. E devido à mineralização do urânio, ocorre associado a este, compostos como o molibdênio e o vanádio em maiores quantidades e anomalias de selênio, níquel, germânio e outros elementos traços característicos desta ocorrência, sendo dificilmente encontrado em outras jazidas brasileiras (BIZZI et al., 2003; PIRES, 2013).

O carvão mineral encontrado no sul do Brasil possui características específicas quando comparado a outros tipos de carvão encontrados em outros países, devido ao seu alto teor de matéria mineral inorgânica, representada basicamente pelos teores de cinzas e de enxofre. A presença destas impurezas afeta diretamente na qualidade do carvão, mensurado pelo seu poder calorífico (capacidade de produção de calor), expresso em kcal/kg. O poder calorífico é beneficiado pela incidência de carbono e prejudicado pela quantidade de impurezas (BIZZI et al., 2003; ANEEL, 2008; IZIDORO, 2013; TOLMASQUIM, 2016). A Tabela 1 apresenta as principais jazidas da região sul, bem como as propriedades dos carvões encontrados nas mesmas.

Tabela 1 – Propriedades dos carvões das jazidas da região sul do Brasil.

Estado	Jazida	Poder Calorífico (kcal/kg)	Carbono (% m/m)	Cinzas (% m/m)	Enxofre (% m/m)
Paraná	Cambuí	4850	30,0	45,0	6,0
	Sapopema	4900	30,5	43,5	7,8
Santa Catarina	Barro Branco	2700	21,4	62,1	4,3
	Bonito	2800	26,5	58,3	4,7
	Candiota	3200	23,3	52,5	1,6
	Capané	3100	29,5	52,0	0,8
Rio Grande do Sul	Charqueadas	2950	24,3	54,0	1,3
	Iruí	3200	23,1	52,0	2,5
	Leão	2950	24,1	55,6	1,3
	Morungava/ Chico Lomã	3700 - 4500	27,5 - 30,5	40,0 - 49,0	0,6 - 2,0
	Santa Teresinha	3800 - 4300	28,0 - 30,0	41,0 - 49,5	0,5 - 1,9

Fonte: Adaptado de ABCM (2014).

Nos estados do Paraná e Santa Catarina o carvão é extraído em sua maioria em minas subterrâneas e no estado do Rio Grande do Sul grande parte do carvão extraído advém de minas de superfície (DEPOI; POZEBON; KALKREUTH, 2008; DALPONT, 2017). Posterior a esta etapa, o carvão é fragmentado e armazenado em silos. Em seguida, este insumo pode ou não passar pela etapa de beneficiamento, isso vai depender de suas características, processo este, que tem como objetivo a remoção de impurezas do carvão, como a pirita, e por fim é transportado à usina/indústria (CAMPANER, 2005).

No Brasil são produzidos três tipos de carvão utilizados em usina/indústria, são eles: ROM (*Run-of-Mine*, carvão bruto, sem beneficiamento), metalúrgico (coqueificável siderúrgico e para fundição) e o energético (diferentes tipos de poder calorífico). O carvão energético produzido em sua maioria a partir do ROM por beneficiamento é utilizado em larga escala na produção de energia elétrica em usinas termelétricas (BORBA, 2001; ANEEL, 2008).

Atualmente o carvão mineral contribui de forma significativa com a matriz elétrica e energética mundial. Na Tabela 2 é possível observar o grande aporte do carvão mineral para ambas matrizes, e outras principais fontes energéticas mundiais (BRASIL, 2017).

Tabela 2 – Composição da matriz energética e elétrica mundial por fontes energéticas.

Fontes energéticas	Matriz energética (%)	Matriz Elétrica (%)
Óleo de petróleo e seus derivados	32,1	4,0
Carvão mineral	27,5	38,5
Gás natural	21,8	22,8
Energia nuclear	5,0	10,6
Energia hidráulica	2,5	16,2
Outras fontes (biomassa, biodiesel, eólica, solar, etc)	11,2	7,9

Fonte: Adaptado de Brasil (2017).

O Brasil é o maior consumidor de carvão mineral da América do Sul, cerca de 5,7 % da sua matriz energética e 2,9 % da matriz elétrica é proveniente da combustão do carvão mineral (BRASIL, 2017; BP, 2018).

2.2 PRODUÇÃO DE ENERGIA EM TERMELÉTRICAS

As UTEs no Brasil são localizadas próximas às minas de extração, isto está relacionada a baixa qualidade do carvão (grau de carbonificação) no Brasil, onde é encontrado um alto percentual de cinzas (até 50 % do peso) e alto teor de enxofre, não apresentando viabilidade econômica para o transporte destes por longas distâncias e acaba por si só, afetando o grau de rendimento da usina termelétrica, devido a energia produzida ser inferior a aquela alcançada com carvões com alto poder calorífico (BRASIL, 2007; DEPOI; POZEBON; KALKREUTH, 2008; DALPONT, 2017).

Tendo em vista a localização das jazidas de carvão na região sul do Brasil, as usinas termelétricas em operação estão situadas próximas às jazidas, nos municípios de Figueira (PR); Capivari de Baixo (SC) e Candiota (RS) (TOLMASQUIM, 2016; ANEEL, 2020a). Outros municípios como Concórdia (SC) e Divinópolis (MG) possuem usinas termelétricas de pequeno porte que produzem energia apenas para as empresas que pertencem. Existem outras centrais termelétricas no Brasil localizadas na região Norte e Nordeste, nos municípios de São Gonçalo do Amarante (CE); Barbacena (PA) e São Luís (MA), entretanto estas utilizam carvão mineral importado da Colômbia (TOLMASQUIM, 2016; ANEEL, 2020a). Na Tabela 3 é possível observar as usinas termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil, bem como a potência instalada, a data de entrada em operação e a localização das mesmas. Em complemento, estão as UTE que possuem despacho de registro de outorga (DRO) junto a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2020a; ANEEL, 2020b).

Tabela 3 – Usinas termelétricas nacionais a carvão mineral em operação e com DRO despachado

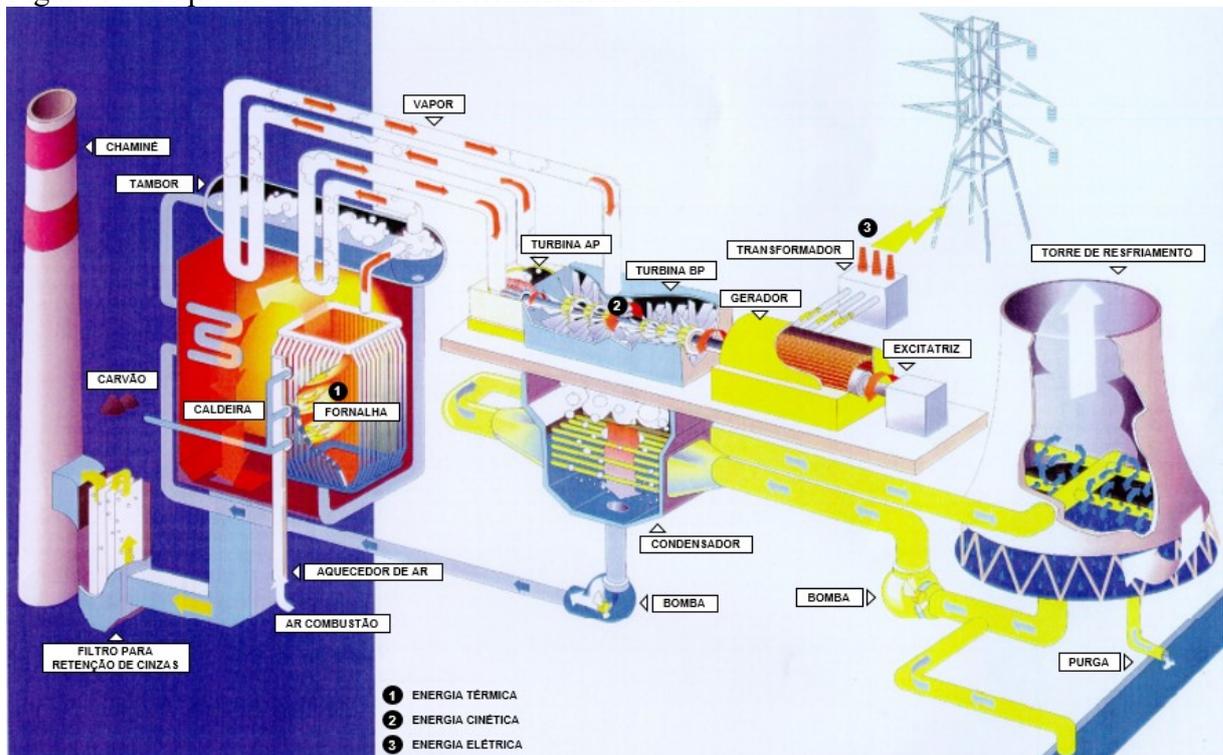
Situação	Usina termelétrica	Potência (MW)	Entrada em Operação	Localização
Operação	Porto do Pecém I	720,27	01/12/2013	São Gonçalo do Amarante
	Porto do Pecém II	365	18/10/2013	- CE
	Jorge Lacerda IV	363	01/02/1997	Capivari de Baixo - SC
	Porto do Itaqui	360,14	05/02/2013	São Luís - MA
	Candiota III	350	01/01/2011	Candiota - RS
	Pampa Sul	345	28/06/2019	Candiota - RS
	Jorge Lacerda III	262	01/02/1979	Capivari de Baixo - SC
	Jorge Lacerda I e II	232	01/03/1965	Capivari de Baixo - SC
	Alunorte	103,85	26/09/2007	Barcarena - PA
	Alumar	75,2	20/10/2009	São Luís - MA
	Figueira	20	01/01/1963	Figueira - PR
	Concórdia - Sadia S.A	5	-	Concórdia - SC
	Metal Nobre			
	Siderurgia Eireli	1,28	04/09/2017	Divinópolis - MG
DRO	Amapá Genpower	600		Macapá - AP
	Ouro Negro	600		Pedras Altas - RS
	Seival	600		Candiota - RS
	Barcarena	599,84		Barcarena - PA
	Nova Seival I	363,50	-	Candiota - RS
	Nova Seival II	363,50		Candiota - RS
	Eneva Sul I	363,50		Candiota - RS
	Eneva Sul II	363,50		Candiota - RS
	Pampa Sul II	340		Candiota - RS
	Norte Pioneiro	189,39		Sapopema - PR

Fonte: Adaptado de ANEEL (2020a) e ANEEL (2020b).

As principais tecnologias de combustão atualmente disponíveis são: combustão de carvão pulverizado (CCP); combustão em leito fluidizado (FBC) e ciclo combinado integrado com gaseificação (IGCC). No Brasil, com exceção da Pampa Sul que utiliza a tecnologia FBC, todas as usinas termelétricas a carvão utilizam a tecnologia CCP, assim como a maioria das unidades em operação no mundo (mais de 90 %). Amplamente difundida, as usinas CCPs podem chegar a 43 % de eficiência na conversão da energia térmica em energia elétrica e quando complementada por sistemas de controle de NO_x, de dessulfurização de gases (FGD) e de remoção de material particulado são consideradas tecnologias de queima limpa (TOLMASQUIM, 2016). Nesta tecnologia, o carvão é cominuído previamente em moinhos para que se obtenha o carvão pulverizado. Posteriormente, é injetado na caldeira pneumáticamente com ar de combustão (ar primário) por meio de uma série de bicos queimadores. A queima na fornalha se dá a temperaturas entre 1200°C a 1500°C, onde o tempo médio de permanência das partículas na chama é de 2 a 5 segundos, favorecendo a fusão total

ou parcial da matéria mineral. Nesta etapa ocorre a geração das cinzas, sendo as pesadas coletadas no fundo da fornalha e as leves são arrastadas com os gases de combustão, sendo coletadas por equipamentos tipo ciclones, filtros de mangas e precipitadores eletrostáticos. O calor gerado pela queima aquece a água presente em tubos de alta pressão, por meio de radiação e convecção, para que ocorra a produção de vapor. Este vapor superaquecido é encaminhado para a turbina, onde se expande e produz o movimento circular que ativa o gerador elétrico. O vapor que sai da turbina é resfriado no condensador e retornado para a caldeira por bombeamento, fazendo com que suceda o reinício do ciclo térmico (BRASIL, 2007; TERGOLINA, 2013; TOLMASQUIM, 2016; SANTOS, 2017; CAMPELLO, 2018). A Figura 1 ilustra o esquema de uma central termelétrica convencional que utiliza a tecnologia CCP.

Figura 1 – Esquema de uma central termelétrica CCP.



Fonte: Adaptado de ENGIE (2017).

2.3 RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DA COMBUSTÃO DO CARVÃO

As usinas termelétricas ao longo do seu processo de combustão do carvão mineral geram impactos ambientais no que diz respeito à geração de emissões atmosféricas de CO₂, NO_x, SO₂ e SO₃ (genericamente SO_x), além dos produtos da combustão do carvão (SANTOS, 2017; KRUGER, 2017; VASCONCELOS, 2018).

Os produtos da combustão de carvão (PCCs) são resíduos gerados durante o processo de queima, e são, portanto, considerados subprodutos deste processo, cuja natureza e características destes vão depender das propriedades do carvão, da tecnologia utilizada para a combustão e do tratamento empregado para os gases gerados durante a combustão. Os subprodutos são compostos em sua maioria por cinzas volantes (70 a 90 %) e pesadas (10 a 20 %), e em menores proporções por escória de caldeira e produtos advindos da dessulfurização de gás de combustão, como o gesso (STOCH, 2015; KRUGER, 2017; CAMPELLO, 2018; BERTOLINI, 2019).

A produção mundial de PCCs no ano de 2016 foi de aproximadamente 1,2 bilhões de toneladas, sua maioria composta por cinzas volantes e pesadas. Em âmbito nacional, só nos estados do sul do Brasil, as usinas termelétricas a carvão produzem em média quatro milhões de toneladas de cinzas por ano, caracterizando-se como um impacto ambiental significativo desta atividade de geração de energia (ROHDE; MACHADO, 2016; HARRIS; HEIDRICH; FEUERBORN, 2020).

Como mencionado, as cinzas de carvão mineral são geradas no decorrer do processo de combustão do carvão em UTEs, portanto, são resíduos remanescentes gerados a partir da ação do calor que ocasiona a eliminação da umidade e dos compostos voláteis existentes no carvão, e em seguida a oxidação do carbono em consequência de sua queima (WILCOX, 2012; IZIDORO, 2013).

A composição das cinzas se dá em sua maioria pela fração mineral (argila, quartzo, pirita, carbonatos, entre outros) advinda do carvão, entretanto com uma mineralogia modificada, devido aos processos que ocorrem durante a queima do carvão, como a decomposição dos carbonatos, oxidação dos sulfetos e perda de água das argilas (ROHDE et al., 2006; LOPES, 2011).

As cinzas apresentam características variáveis, influenciadas pela procedência (características) e condições de extração do carvão que as originou, e ainda pelos processos tecnológicos utilizados para a queima do carvão nas termelétricas (SILVA, 2019).

2.3.1 Cinzas de carvão mineral

As cinzas podem surgir sob diversas formas, são elas: escórias de caldeiras, cinzas de fundo e cinzas volantes (ROHDE; MACHADO, 2016).

As escórias (do inglês – *slag* ou *boiler slag*) são as cinzas geradas na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis. São obtidas em um sistema de geração de energia mais antigo, onde o carvão utilizado não é o pulverizado, e sim britado. Essas cinzas são retiradas pelo fundo das caldeiras, após o resfriamento das mesmas com água. Esse tipo de cinzas não é produzido em termoelétricas brasileiras. São caracterizadas pela granulometria grosseira e blocos sinterizados com altos teores de carbono não queimado (10 a 20 %) (RHODE et al., 2006; IZIDORO, 2013; TOLMASQUIM, 2016; ROHDE; MACHADO, 2016).

As cinzas de fundo ou cinzas pesadas (do inglês – *bottom ash*) são produzidas nos processos de queima ou gaseificação do carvão em UTEs que utilizam as tecnologias de combustão CCP e FBC. Cerca de 30 % do total de PCC gerados nas termelétricas brasileiras são cinzas pesadas e de granulometria mais grossa (superior a 100 μm), geradas a partir da aglomeração de partículas semifundidas que por serem mais densas caem para o fundo das fornalhas e gaseificadores, sendo geralmente retiradas por um sistema de fluxo de água e encaminhadas para tanques de decantação (IZIDORO, 2013; LACERDA, 2015; TOLMASQUIM, 2016; ROHDE; MACHADO, 2016; CAMPELLO, 2018; VASCONCELOS, 2018). Essas cinzas são caracterizadas por apresentar teores de 5 a 10 % de carbono não queimado (incombusto). Sua composição em geral, é composta por sílica, alumina e óxido de ferro, com menores proporções de magnésio, sulfatos, cálcio e outros compostos (CHESNER; COLLINS; MACKAY, 1998; RHODE et al., 2006; ISAIA, 2017; SANTA et al., 2017).

As cinzas volantes ou leves (do inglês - *fly ash*) são formadas durante o processo de combustão do carvão, onde os minerais são parcialmente fundidos e geram partículas extremamente leves e finas (0,5 a 300 μm), predominantemente esféricas, sendo parte delas ocas, que são arrastadas pelos gases gerados nos gaseificadores ou pelos gases de combustão em fornalhas, sendo em sua maioria retidas por sistemas de captação de partículas como ciclones, filtros de mangas e precipitadores eletrostáticos (ROHDE; MACHADO, 2016; SEDRES, 2016; ISAIA, 2017; CAMPELLO, 2018). São obtidas tanto nas tecnologias mais antigas que trituram o carvão, quanto nas mais modernas que pulverizam o carvão (ISAIA, 2017). Nas termelétricas brasileiras compreendem em média a 70 % do total de PCCs gerado (IZIDORO, 2013).

Têm-se ainda como características das cinzas volantes, a sua propriedade pozolânica (capacidade de reagir com cal em presença de água) e a sua coloração que pode variar de marrom a cinza e preto, dependendo da quantidade de carbono não queimado nas cinzas. Quanto mais clara a cor, menor o teor de carbono (ISAIA, 2017).

A análise mineralógica das cinzas volantes em geral, apresenta fase predominantemente vítrea (60 % a 85 % amorfa) de natureza silicosa ou sílico-aluminosa que cobre a superfície, isso se deve ao seu processo de resfriamento ser mais rápido em virtude das suas características físicas (AQUINO, 2018; AQUINO et al., 2020; ISAIA, 2017). Em complemento a fase vítrea, têm-se frações de fases cristalinas (compostos cristalizados) como quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que permanecem no núcleo, podendo ainda conter gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4) e uma pequena fração de carbono não queimado (cerca de 1 a 2 %). Devido as predominâncias minerais as cinzas volantes são consideradas minerais aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$) (PEÑA, 2002; TERGOLINA, 2013; SALDANHA, 2014; AQUINO, 2018).

Quando obtidas da queima de carvão de baixo *rank* (linhito e sub-betuminoso), que são as geradas no Brasil, as cinzas volantes apresentam composição química com teores elevados de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO na faixa de 70 % da composição total. Outros óxidos como MgO , K_2O , TiO_2 , SO_3 e Na_2O são obtidos em pequenas quantidades e os demais elementos raramente excedem a 1 % da composição das cinzas volantes. Essas se diferem das cinzas volantes geradas em outros países, que utilizam carvão de alto *rank* (betuminoso e antracito) em relação ao teor dos principais compostos que ficam na faixa de 50 a 70 % da composição total (DOGAN; KOBYA, 2006; AHMARUZZAMAN, 2010; SEDRES, 2016). Na Tabela 4 está ilustrada a composição química em termos majoritários presentes nas cinzas volantes e pesadas provenientes da região sul do Brasil onde utilizam carvão mineral brasileiro.

Tabela 4 – Análise dos elementos majoritários em óxidos nas cinzas volantes e pesadas da região sul do Brasil (% em peso).

Compostos óxidos	Candiota (RS)		Capivari de Baixo (SC)		Figueira (PR)	
	Cinzas volantes	Cinzas pesadas	Cinzas volantes	Cinzas pesadas	Cinzas volantes	Cinzas pesadas
SiO_2	67,2	56,1	57,7	60,1	56,5	70,4
Al_2O_3	20,1	14,6	27,6	24,9	21,1	10,9
Fe_2O_3	6,55	5,24	5,08	8,08	11,9	12,9
K_2O	1,79	1,45	2,72	2,47	2,52	1,47
CaO	1,00	1,34	1,05	1,12	1,66	1,34
MgO	0,84	1,21	0,75	0,70	1,17	0,38
Na_2O	0,31	0,23	0,59	1,12	1,04	1,3
P_2O_5	0,06	0,06	0,08	0,07	0,22	0,1
TiO_2	0,77	0,67	1,40	1,31	1,17	0,57
SO_3	0,31	3,77	0,56	1,08	1,56	1,46

Nota: As amostras utilizadas para análise foram cinzas volantes e pesadas coletadas nas usinas termelétricas e analisadas conforme a norma ASTM D3174-91.

Fonte: Adaptado de Depoi, Pozebon e Kalkreuth (2008).

A preocupação que envolve as cinzas volantes é no que diz respeito à concentração de elementos tóxicos, como arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), antimônio (Sb), selênio (Se), vanádio (V) e zinco (Zn), visto que a concentração destes aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de cinza volante. Por isso a caracterização química é importante, pois é através desta que é possível verificar o potencial de aplicação das cinzas, bem como determinar seu impacto no meio ambiente (JUNIOR et al., 2012; CAMPELLO, 2018; ISAIA, 2017; BELVISO, 2018). Por essa característica de ampliação da concentração de elementos tóxicos e devido à grande produção de cinzas volantes em termelétricas a carvão, o estudo das propriedades e aplicações das cinzas volantes é mais amplo se comparado aos outros resíduos mencionados (IZIDORO, 2013; CAMPELLO, 2018).

2.3.1.1 Aplicações de cinzas de carvão mineral

A maior parte do volume gerado de cinzas ainda é destinada a aterros sanitários, lagoas de estabilização ou usadas para tamponamento de minas de extração desativadas, levando a impactos ambientais elevados (PRADO et al., 2017; CAMPELLO, 2018; FERRARINI et al., 2018). Segundo Pedrolo (2017) as cinzas sofrem lixiviação no decorrer do tempo, o que pode ocasionar a contaminação dos solos, águas subterrâneas, superficiais e interrompendo ciclos ecológicos. Desta forma, cada vez mais têm se tornado necessários estudos de potenciais aplicações deste resíduo.

O termo resíduo se torna antiquado para a denominação das cinzas devido aos benefícios que pode proporcionar a saúde humana e ao meio ambiente, estas devem ser consideradas como coproduto da combustão de carvão. Entre os benefícios da utilização das cinzas de carvão como coproduto, podemos citar: redução da emissão de CO₂; diminuição da área de aterros; conservação dos recursos naturais, gerando um ambiente mais limpo e seguro; redução significativa do custo final da geração de energia e, impulsão do desenvolvimento econômico. Além destes benefícios, o uso das cinzas como coproduto é considerada estratégica para o Brasil, visto que durante a queima do carvão brasileiro se obtém 50 % de cinzas, enquanto outros países geram no máximo 15 %. Assim sendo, reutilizar as cinzas é um feito inteligente do ponto de vista ambiental e econômico, ao invés de sua simples disposição (ROHDE et al., 2006; IZIDORO, 2013; ROHDE, 2013).

Em 2016 foram gerados aproximadamente 1,2 bilhões de toneladas de PCC no mundo, destes apenas 63,9 % foram reaproveitados (HARRIS; HEIDRICH; FEUERBORN, 2020). No

Brasil, dos quatro milhões de toneladas de cinzas geradas por ano nas termelétricas que utilizam carvão brasileiro estima-se o reaproveitamento de 65,28 % destas (ROHDE; MACHADO, 2016). O aproveitamento das cinzas volantes no Brasil fica limitado a uma única aplicação industrial utilizada desde a década de 1960, que seria na substituição parcial do cimento Portland utilizado na produção de concreto (ROHDE et al., 2006). É importante salientar que esta aplicação não é a realidade de todas as usinas termelétricas do sul do país como pode ser observado na Tabela 5 (ROHDE; MACHADO, 2016).

Tabela 5 – Destinação das cinzas nas usinas termelétricas brasileiras que utilizam carvão nacional.

Termelétrica	Cinzas leves (ton/ano)	Cinzas pesadas (ton/ano)	Destinação das cinzas
Jorge Lacerda I, II, III e IV	1.242.000	414.000	100 % encaminhado para indústrias cimenteiras
Candiota III	600.000	366.000	30 % das cinzas leves encaminhadas para indústrias cimenteiras; 70 % das cinzas leves não são comercializadas e 100 % das cinzas pesadas são depositadas em cavas de mineração
Pampa Sul	950.130	316.710	Estudos de aproveitamento estão sendo realizados
Figueira	20.412	3.888	100 % encaminhadas para aterro licenciado pelo órgão estadual ambiental

Fonte: Adaptado de Rohde e Machado (2016).

Como pode ser observada, a taxa de produção destes coprodutos é maior que a taxa utilizada no ramo da construção civil. Tem-se ainda o que é disposto em aterros, sem nenhuma perspectiva de reúso. Desta forma, tem-se estimulado o desenvolvimento de estudos com tecnologias inovadoras para ampliar as possibilidades de aplicação das cinzas, principalmente as leves decorrente das suas características e percentagem de produção (IZIDORO, 2013; ROHDE; MACHADO, 2016; PRADO et al., 2017; AQUINO, 2018; FERRARINI et al., 2018; AQUINO et al., 2020).

Estudos recentes relatam potenciais aplicações industriais das cinzas volantes, relatados no Quadro 1.

Quadro 1 – Estudos promissores empregando as cinzas volantes.

Subproduto obtido	Método	Possível aplicação	Referência
Aglutinante geopolimérico	Policondensação em meio alcalino	Alternativa ao cimento Portland	Livi e Repetite (2015), Azevedo et al. (2017) e Santa et al. (2017)
-	Adição das cinzas in natura	Aprimorar propriedades físicas e geotécnicas das bases e sub-bases de pavimentos	Mohammadinia et al. (2017) e Vasconcelos (2018)
-	-	No solo, auxilia no crescimento das plantas, fornecendo macro e micronutrientes essenciais	Shaheen et al. (2014) e Belviso (2018)
Adsorventes (zeólitas para separação de gases e para tratamento de efluentes, catalisadores, fotocatalisadores e geopolímeros)	Método de fusão seguido de reação hidrotermal. Modificação química por meio de tratamento ácido e básico e impregnação com compostos metálicos ou não metálicos	Remoção de poluentes aquosos e gasosos	Izidoro (2013), Aquino (2018), Belviso (2018), Asl et al. (2019), Cui et al. (2019) e Aquino et al. (2020)
Zeólitas como fertilizantes	Método de reação hidrotermal	Fertilizante.	Flores et al. (2017) e Estevam (2020)
Elementos de terras raras e ítrio	Extração química	Nas indústrias de defesa, aeroespacial, automação e eletrônica	Pan et al. (2019) e Belviso (2018)
Sílica precipitada	Precipitação ácida do silicato de sódio / Fusão alcalina seguida de lixiviação ácida	Enchimento em produtos à base de borracha (pneus) / agente anti-aglutinante no setor de alimentos	Tergolina (2013), Gomes, Furtado e Souza (2018), Ren e Sancaktar (2019) e Vieira et al. (2019)

Fonte: Autor (2020).

As propriedades pozolânicas das cinzas, incluindo sua capacidade de se ligar à cal, a torna útil para a produção de concreto, cimento e produtos misturados ao concreto. Devido as suas propriedades geotécnicas, como por exemplo, permeabilidade, atrito angular interno, gravidade específica e características de consolidação, as cinzas volantes podem ser utilizadas na construção de estradas e em preenchimentos estruturais. Também são utilizadas no solo, auxiliando no crescimento das plantas, isso acontece em consequência da composição das cinzas que contêm diferentes elementos essenciais, incluindo micronutrientes (Zn, Fe, Cu, Mn, B e Mo) e macronutrientes (P, K, Ca, Mg). As cinzas podem ser utilizadas como adsorvente de poluentes aquosos e gasosos, em virtude das suas características físico-químicas como porosidade, densidade aparente, área de superfície, tamanho de partícula e capacidade de retenção de água. Pelo fato da sua ocorrência natural, a composição química das cinzas volantes

com alta concentração de sílica, alumina, magnetita e com elementos traços em menores proporções, favorece a sua utilização para a síntese de zeólita, alume, sílica precipitada e ainda na obtenção de elementos terras raras por extração química (AHMARUZZAMAN, 2010; IZIDORO, 2013; AQUINO, 2018; PAN et al., 2019).

2.4 SÍLICA

O silício, depois do oxigênio, é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, cerca de 27,7 %. É um sólido duro, coloração cinza escura e apresenta certo brilho metálico. Este elemento químico não é encontrado na sua forma elementar na natureza, devido a sua afinidade pelo oxigênio é sempre encontrado de forma combinada, na forma de sílica (SiO_2 – dióxido de silício) e silicatos (PEIXOTO, 2001; SRIPANYAKORN et al., 2005).

A forma combinada com outros elementos é de onde surgem os silicatos, por meio da fórmula geral $\text{Si}_a\text{O}_b\text{X}_c$, aonde o X representa o(s) elemento(s) ligado(s) ao composto, como é o caso do magnésio e o alumínio, que formam o talco e o aluminossilicato, respectivamente. As letras da fórmula correspondem à estrutura e as letras subscritas à estequiometria do mineral. A presença de hidrogênio é geralmente constatada, no caso da formação de areia e vidros, onde o mesmo é o único cátion acompanhante (SRIPANYAKORN et al., 2005).

Desde 3.000 a.C, é reconhecida a existência da “tecnologia do vidro” descoberta e utilizada por nossos antepassados. Entretanto, é a partir do início do século XVII que é iniciado o período denominado “era” do silício, que foi primordial para as pesquisas envolvendo este elemento (FAUSTINI et al., 2018). No Quadro 2 pode ser observado a sequência de pesquisas e descobertas importantes datadas desde o século XVII.

Quadro 2 – Cronologia das pesquisas envolvendo o silício ao longo do tempo.

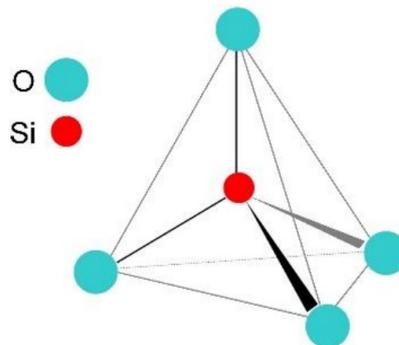
Ano	Pesquisador	Pesquisa	Descoberta
1640	Jan Baptist van Helmont	Gerou uma solução de silicato alcalino chamada “copo d’água”, dissolvendo areia em meio básico. Esse experimento poderia recuperar a areia (sílica) diminuindo o pH em meio ácido.	Revelou que é possível verificar a química de uma sílica em meio líquido, alternando o pH em temperatura ambiente.
1779	Torbern Olof Bergman	Utilizou como base o mesmo experimento de Helmont. Sua descoberta foi através do controle do processo de acidificação da solução de álcalis-silicato.	Formação do primeiro “gel” de sílica.
1824	Jöns Jacob Berzelius	Seu experimento inicial consistiu na reação entre o fluorossilicato de potássio (K_2SiF_6) e o potássio metálico em um recipiente de barro. No experimento realizado em seguida, promoveu a síntese de haletos de silício, a partir do silício isolado.	No primeiro experimento conseguiu isolar o silício elementar. No segundo sintetizou tetracloreto de silício ($SiCl_4$), sendo um importante precursor para a polimerização inorgânica, que incentivou o início de sucessivos estudos de sínteses de alcóxidos.
1844-1846	Jacques-Joseph Ebelmen	Sua pesquisa inicial consistiu na a adição de álcool absoluto ao tetracloreto de silício. Posteriormente dispôs éteres silícicos a umidade.	Como resultado da pesquisa inicial, obteve éteres silícicos. No segundo experimento, obteve um gel de sílica, o qual foi observado que seu volume contraía ao passar do tempo até a formação de um subproduto transparente que apresentava ruptura mecânica e aparência de vidro. Sendo um dos primeiros estudo relatando mecanismos de hidrólise e policondensação inorgânica.
1857	Friedrich Wöhler	Reviveu a hipótese da existência de uma química orgânica alternativa baseada em silício e não em carbono, através da discussão da analogia química do metano (CH_4) com o SiH_4 .	Descobriu o tetra-hidreto de silício (SiH_4).
1863	Charles Friedel e James Crafts	Realizaram a síntese do primeiro composto de organossilício, o tetraetilsilano, por reação entre o tetracloreto de silício e o dietil zinco.	Formaram compostos caracterizados por uma ligação carbono-silício, propiciando o início dos estudos da hibridação orgânica-inorgânica existente na química.

Fonte: Adaptado de Faustini et al. (2018).

A denominação “sílica” é comumente empregada como abreviação para dióxido de silício, seja na forma amorfa, cristalina, hidratada, ou na forma hidroxilada, é também denominada como “silicol”, “silanol” e “siloxanol” (SCHLEIER; GALITESI; FERREIRA, 2014).

A estrutura em que a sílica (SiO_2) se apresenta é denominada unidades tetraédricas (SiO_4), onde é formada por 1 átomo de silício contornado por 4 átomos de oxigênio propiciando uma carga total disponível de -4. Essa característica possibilita a formação de uma rede cristalina tridimensional por meio da distribuição de oxigênios com os grupos vizinhos. Em complemento, tem-se ainda a valência eletrostática (medida da força de ligação que favorece a junção de um determinado cátion a um ânion) entre a sílica e o oxigênio o qual é 1, que é a metade da força de ligação do íon oxigênio. Isso faz com que o oxigênio seja utilizado como uma “ponte” a outros tetraedros, denominada pontes de siloxano (Si-O-Si), proporcionando a criação de uma variedade de estruturas (PAPIRER, 2000; FERNANDES, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012; SOLDAL, 2015; BUCHER et al., 2018). A estrutura da sílica pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 – Unidade básica dos tetraedros de sílica (SiO_4)⁻⁴



Fonte: Gomes, Furtado e Souza (2018).

Os ângulos Si-O-Si possuem uma flexibilidade considerável em razão da sua difusividade e orientação diferente dos orbitais do silício (cinco 3d), sucedendo na formação de ligações (π) para qualquer localização espacial dos átomos de oxigênio. O amplo número de modificações polimórficas da sílica é explicado por meio desta característica, gerando heterogêneos tipos de empacotamento de tetraedros de SiO_4 . O interior da sílica é composto em sua maioria por siloxanos e na superfície além destes tem os chamados grupos silanóis (Si-OH), responsáveis pelas características hidrofílicas das sílicas em geral, são polares e considerados quimicamente ativos, cujas propriedades lhes proporcionam modificações químicas (SCHMELZER, 2014; NAKAMURA, 2018).

2.4.1 Ocorrência, dissolução e deposição da sílica

O silício pode ser encontrado no solo sob diversas formas, são elas: silício solúvel (H_4SiO_4 - ácido monossilícico); silício precipitado ou adsorvido na companhia de óxidos de alumínio e ferro, e ainda como minerais silicatados (KLEIN; DUTROW, 2012).

A interação entre a água e o solo, este último composto em sua maioria por sílica, é primordial para as plantas e os demais seres vivos. O silício absorvido além de auxiliar na parte nutricional das plantas, proporciona resistência as mesmas, evitando a proliferação de doenças e combatendo o ataque de pragas (ARRUDA, 2009).

A origem do silício solúvel nos solos acontece principalmente por intermédio de processos como intemperização de minerais primários e secundários. Em meio aquoso, a solubilização e a deposição da sílica advém de reações de hidratação e desidratação, ambas catalisadas por íons hidroxila (OH^-). Essas reações estão representadas na Equação 1, descrita abaixo, onde a reação para a direita ocorre em condições de hidratação, formando o ácido silícico $Si(OH)_4$, e para a esquerda em condições de desidratação (PAPIRER, 2000).



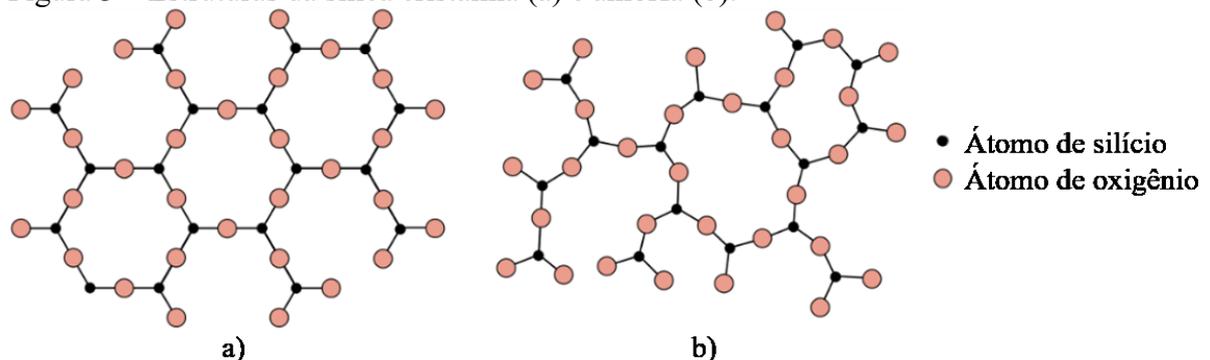
A hidrólise é o principal meio pelo qual os silicatos sofrem intemperismo, este processo ocorre quando acontece o desequilíbrio das valências das superfícies de contato dos minerais silicáticos, fazendo com que seja permitido que moléculas de água se aproximem e dê início ao processo de hidratação, por meio da substituição dos íons da superfície dos minerais por íons catalisadores H^+ ou OH^- , os íons substituídos são liberados para a fase líquida e ocorre um acréscimo no pH da solução. Os íons catalisadores são absorvidos quimicamente no átomo de silício, aumentando o número de coordenação do átomo de silício na superfície para mais de quatro, enfraquecendo assim as ligações de oxigênio entre o silício e o oxigênio e gerando outros compostos advindos destes. A hidratação transforma o SiO_2 em $Si(OH)_4$ em condições normais e, em pH mais elevado (> 9) também em formas de $H_3SiO_3^-$, $Si(OH)_6^{2-}$ ou SiO_3^{2-} . Na faixa de pH 2 a 9 a solubilidade da sílica é constante, sendo que em pH próximo de 8 a tendência é encontrar a sílica como molécula dispersa e em pH próximo de 4,5 é considerado ideal para a precipitação da sílica e obtenção como coloide (SJOBORG, 1996; NOBILE; 2008; MANAHAN, 2013; SEDRES, 2016).

A solubilidade da sílica depende de características como composição, estrutura e granulometria dos diferentes minerais silicáticos. Em condições normais, a sílica na forma de quartzo solubiliza-se em 6,5 mg/L, enquanto a sílica amorfa em torno de 115 mg/L (LAZZERINI; BONOTTO, 2014). O aumento da temperatura é outro fator que influencia na solubilidade da sílica. São encontradas elevadas concentrações de sílica em águas que chegam a atingir temperaturas de até 300 °C, como é o caso das nascentes termais em Nevada/EUA (~490 mg/L), dos poços de Nesjavellir/Islândia (~320 mg/L) e das águas subterrâneas geotermiais de gêiseres em Yellowstone/EUA (~690 mg/L) (TÖLGYESSY, 1993; LAZZERINI; BONOTTO, 2014).

2.4.2 Tipos de sílica

A unidade estrutural básica é a mesma para os dois tipos de sílica existente, seja ela na forma cristalina ou amorfa, representadas pelo tetraedro de SiO_4 . A diferença entre elas é a forma como os tetraedros estão dispostos, quando de maneira ordenada e regular são consideradas sílicas cristalinas e quando dispostas sem ordenação espacial dos átomos são caracterizadas como sílica amorfa (HARTWIG, 1991; FERREIRA, 2005; CALLISTER; RETHWISCH, 2010). A estrutura da sílica cristalina e amorfa pode ser observada na Figura 3, onde os átomos de silício e de oxigênio estão representados por círculos pretos e rosas, respectivamente.

Figura 3 – Estruturas da sílica cristalina (a) e amorfa (b).



Fonte: Callister (2001).

Outra característica que as diferem, é no que diz respeito às difrações dos raios X. Nas sílicas amorfas as difrações não exibem o mesmo padrão de difração, diferente do que ocorre

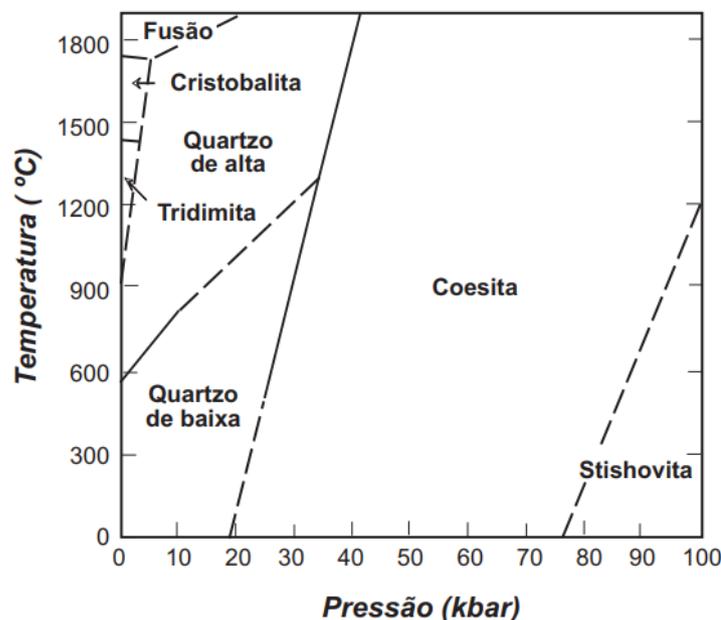
nas cristalinas, que seguem um padrão nas variadas formas de sílica deste teor (HARTWIG, 1991).

2.4.2.1 Sílicas cristalinas naturais e sintéticas

A sílica é considerada um material polimorfo, que são os sistemas que podem apresentar duas ou mais formas cristalinas, com composições químicas idênticas, e propriedades químicas e físicas diversificadas. Na sílica podem ser encontrados até 17 variações cristalinas polimórficas, que correspondem a diferentes formas de combinação de tetraedros. Entre elas, o quartzo, cristobalita e tridimita são as principais formas polimórficas de sílica cristalinas e também as encontradas com maior facilidade na natureza. Existem ainda outras fases como a coesita e a stishovita em que sua ocorrência na natureza é mais escassa e depende de alguns fatores. Por fim, cita-se a keatita que pode ser formada sinteticamente (EITEL, 1954; VLACH, 2002; FERNANDES, 2006; SANTOS, 2016; SILVA, 2017).

A variedade de sílica cristalina polimórfica está relacionada a processos de transformação de fases, que envolvem mudanças de temperatura e pressão. Na Figura 4 é possível observar o diagrama de fases, onde demonstra as condições de pressão e temperatura em que os polimorfos de SiO_2 são estáveis, mais conhecidos como campos de estabilidade dos polimorfos (VLACH, 2002; KLEIN; DUTROW, 2012; SILVA, 2017).

Figura 4 – Campos de estabilidade dos principais polimorfos cristalinos de SiO_2 de acordo com a temperatura e pressão.



Fonte: Klein e Dutrow (2012).

A cristobalita, tridimita e o quartzo contam cada qual com um polimorfo de alta e um de baixa temperatura, representados pelas letras gregas β e α , respectivamente. Polimorfismo de deslocamento é o nome do processo de transformação que correlaciona as fases citadas. Dentre as variedades polimórficas existentes, as de ocorrência mais comum são as de baixa temperatura de quartzo, cristobalita e de tridimita que possuem temperaturas de transição de β para α de $< 573\text{ }^{\circ}\text{C}$, $< 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $< 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Estas por sua vez, em conjunto com a coesita e a stishovita (relativamente raros), se relacionam por processos de transformações reconstrutivos. As características dos processos citados estão dispostas no Quadro 3 (VLACH, 2002; KLEIN; DUTROW, 2012).

Quadro 3 – Características dos processos de polimorfismo de deslocamento e reconstrutivo.

Características	Polimorfismo de deslocamento	Polimorfismo reconstrutivo
Polimorfos relacionados	quartzo α ~ quartzo β ; cristobalita α ~ cristobalita β ; tridimita α ~ tridimita β	quartzo α ~ cristobalita α ~ tridimita α ~ coesita ~ stishovita
Modificações estruturais	Não há rompimento de ligações químicas da estrutura cristalina original. Acontece apenas a reorientação espacial das ligações químicas e das unidades tetraédricas	Envolve destruição e reconstrução completa da estrutura cristalina e/ou das ligações químicas
Gastos energéticos	Envolve gastos energéticos pequenos	Envolve gastos energéticos maiores
Reversibilidade entre os polimorfos	Facilmente reversível	Não são facilmente reversíveis
Ocorrência	Sua ocorrência é rápida e completa (toda estrutura)	São transformações demoradas e incompletas, podendo apresentar polimorfos distintos
Fases metaestáveis	Não apresentam	Podem apresentar
Temperatura	Bem definida na literatura	Carece de definições

Nota: Fases metaestáveis é quando uma estrutura ao longo do processo de transformação de fases é encontrada fora dos seus campos de estabilidade natural.

Fonte: Adaptado de Vlach (2002) e Klein e Dutrow (2012).

De modo a simplificar o conhecimento sobre as sílicas cristalinas mencionadas, características como densidade, simetria e ocorrência das mesmas estão retratadas no Quadro 4.

Quadro 4 – Características das sílicas cristalinas.

Polimorfo	Densidade (g/cm ³)	Simetria	Ocorrência
Quartzo	2,53 (β) e 2,65 (α)	Hexagonal (β) e trigonal (α)	Faz parte da composição de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (calcários, arenitos e folhelhos).
Tridimita	2,22 (β) e 2,26 (α)	Hexagonal (β) e ortorrômbica (α)	Ambas são vistas em rochas ígneas que foram resfriadas rapidamente em razão das temperaturas da superfície. São encontradas com frequência em rochas vulcânicas intermediárias a ácidas, tais como riolitos, andesitos e dacitos. A tridimita é um produto típico do processo metamorfismo pneumatolítico, sendo comum em sequências vulcanos-sedimentares de cordilheiras e a cristobalita aparece frequentemente como produto de cristalinização magmática tardia nestas rochas.
Cristobalita	2,20 (β) e 2,32 (α)	Cúbica (β) e tetragonal (α)	
Coesita	3,01	Monoclínica	São encontrados na natureza nas profundezas da crosta terrestre e em crateras de meteoros, onde meteoritos atingem o solo em altas temperaturas e sob pressões elevadas. A coesita ainda ocorre incrustada em granadas e diamantes de rochas de pressão elevada.
Stishovita	4,35	Tetragonal	
Keatita	2,50	Tetragonal	É um polimorfo sintético, produzido em laboratório por sínteses hidrotérmicas utilizando pressões e temperaturas elevadas. Ainda não foi encontrada na natureza.

Fonte: Adaptado de Vlach (2002), Mori, Santos e Sobral (2007), Klein e Dutrow (2012) e Schmelzer (2014).

Entre os polimorfos mencionados, o quartzo de baixa temperatura é o mais utilizado comercialmente, principalmente por ser observado em condições ambientais naturais. Obtido a partir de depósitos comuns de saprolitos graníticos, arenitos, quartzitos e areia, possui múltiplas aplicações na construção civil, sendo utilizado para fins de pavimentação e na produção de materiais de construção, como tijolo, concreto e argamassa. Além disso, é considerado matéria prima fundamental para a fabricação de vidros e algumas cerâmicas. Por fim, são encontrados alguns espécimes cristalinos, que quando bem constituídos apresentam variedades de quartzo róseo, ametista, ágata, citrino e ônix. Estes por sua vez, são considerados gemas semipreciosas (coleccionável ou adorno de joias) que são utilizadas como material ornamental e ainda para fins esotérico-filosóficos diversos (VLACH, 2002; MORI; SANTOS; SOBRAL, 2007; KLEIN; DUTROW, 2012).

2.4.2.2 Sílicas amorfas naturais

A sílica amorfa é encontrada em condições naturais sob a forma de sílicas biogênicas, terras diatomáceas e lechatelierita. As duas primeiras são as de maior ocorrência, enquanto a última é encontrada em menores proporções (HARTWIG, 1991; KLEIN; DUTROW, 2012).

As sílicas biogênicas (ou opala biogênica) são aquelas produzidas em organismos vivos, tais como animais (exoesqueletos) e plantas (algas, arroz, cactos e cana-de-açúcar). Essa sílica é formada a partir da absorção de Si do solo na forma de ácido monossilícico e polissilícico pelas raízes das plantas, sendo conduzida quase que em sua totalidade para as folhas. O transporte destes ácidos ocorre no mesmo sentido do fluxo de água da planta, por transpiração, levando-os para as paredes externas das células da epiderme, sendo então, depositado na forma de sílica gel (sílica amorfa hidratada), formado da agregação de partículas menores que 5 nm de diâmetro. A bioacumulação desta sílica nas plantas as confere características benéficas, como o aumento da resistência mecânica estrutural, protegendo de fungos patogênicos e insetos, e ainda, melhora a taxa fotossintética e a rigidez das plantas (PERRY; KEELING-TUCKER, 2003; CHAVES, 2008a; ARRUDA, 2009; EPSTEIN, 2009; MOLDES et al., 2016; ROCHA, 2017).

A terra de diatomácea é originada a partir de carapaças ou frústulas de organismos unicelulares vegetais (algas microscópicas aquáticas, lacustres e marinhas) que vivem em água doce e salgada. Estes materiais constituídos principalmente por sílica opalina são depositados ao fundo de oceanos e lagoas e ao longo do tempo são fossilizadas, gerando um sedimento de característica amorfa. A terra de diatomácea, também conhecida como kieselguhr e diatomitos, é obtida da extração deste material fóssil. Têm como características ser um pó inerte fino, leve, poroso, de baixa massa específica aparente e com coloração variando de branco a cinza escuro. Sendo proveniente de mais de 12 mil espécies diferentes de diatomáceas que apresentam tamanho entre 4 e 500 μm . Devido às propriedades deste material amorfo, possui usos diversos como auxiliar de filtração, carga industrial e isolante nas mais variadas indústrias, como a de alimentos, fármacos, tintas, plásticos, papéis, tecidos e cosméticos (HARTWIG, 1991; SOUZA et al., 2003; FRANÇA; LUZ; INFORÇATI, 2005; KLEIN; DUTROW, 2012).

O mineral lechatelierita é um vidro de sílica (sílica vítrea) de alta temperatura, composição variada e de ocorrência natural. É proveniente do processo rápido de resfriamento da sílica derretida (fundida) formada por raios (gerando os chamados fulguritos) ou por impactos meteoríticos na areia de quartzo ou nas rochas de sílica. Possui a mesma densidade ($2,20 \text{ g/cm}^3$) e estrutura semelhante a vidros de quartzo produzidos sinteticamente (KLEIN; DUTROW, 2012; SCHMELZER, 2014).

2.4.2.3 Sílicas amorfas sintéticas

A sílica amorfa pode ser produzida artificialmente por meio de processos utilizando o dióxido de silício, gerando produtos variáveis. Dentre eles, cita-se a sílica precipitada, sílica gel e ainda a sílica fundida (vidro), que é obtida através da utilização de formas cristalinas de sílicas sob condições específicas de aquecimento e resfriamento (HARTWIG, 1991; KLEIN; DUTROW, 2012).

A sílica fundida ou sílica vítrea obtida de forma sintética é aquela proveniente da fusão de quartzo natural, cultivado ou de areias de sílica pura em altas temperaturas (1000 a 1450 °C) que quando resfriadas rapidamente detém característica sólida, porém com organização randômica do tetraedro da fase líquida, caracterizado como um material amorfo, sendo a única diferença entre os dois estados a viscosidade. É utilizada em diversas aplicações industriais devido as suas características diferenciadas como: alta durabilidade química; estabilidade a altas temperaturas; alta transparência óptica em um longo intervalo do espectro luminoso e baixo coeficiente de dilatação e de condutividade térmica. Devido a essas características se torna um insumo indispensável para a indústria de alta tecnologia, como na indústria fotônica e de semicondutores. Seu uso é amplamente difundido na fabricação de fibras ópticas, vidros ópticos, semicondutores, microchips, lâmpadas especiais, materiais de carga, dentre outros (SCHREIBER, 2005; BARAZANI, 2011; HAUS; PRINZ; PRIESS, 2012; GUERRA, 2013; GONÇALVES, 2018).

As sílicas sintéticas abordadas a seguir variam conforme o processo em que são produzidas, e muitas vezes podem ser obtidas em um mesmo processo, variando apenas as condições de preparo. A sílica anidra é obtida através de processo pirogênico, enquanto a sílica precipitada e a sílica gel, conhecidas como sílicas hidratadas, são arrançadas por processo úmido (HARTWIG, 1991; PAPIRER, 2000; WIEBECK; HARADA, 2005).

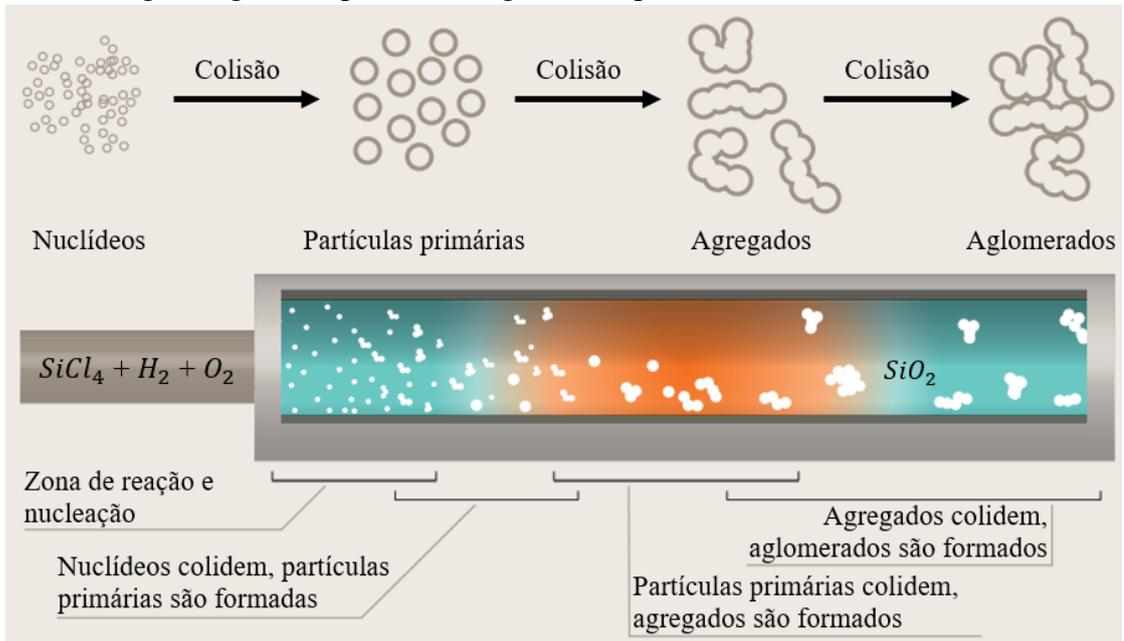
Também denominada de sílica anidra, a sílica pirogênica pode ser obtida por alguns processos (arco elétrico, hidrólise de chama e plasma), sendo a hidrólise de chama o mais utilizado. Neste processo, é usado o tetracloreto de silício (SiCl_4), produzido por meio da reação do ferrosilício ou silício com o gás cloro (Cl_2). O SiCl_4 é convertido a forma gasosa em uma chama contínua em altas temperaturas (~ 1000 °C) e logo após reage com hidrogênio e oxigênio, produzindo como subprodutos o dióxido de silício (sílica pirogênica sólida) e o ácido clorídrico gasoso, este último geralmente é reutilizado no processo para formar SiCl_4 . As Equações 2 e 3

a seguir, ilustram a formação dos subprodutos no processo, bem como a reutilização do HCl (FERNANDES, 2014; BRITO, 2017; SILVA, 2017).



Devido à alta temperatura utilizada e a qualidade da matéria-prima precursora ($SiCl_4$), as sílicas pirogênicas apresentam elevada área superficial específica (100 - 400 m^2/g) e pureza ($SiO_2 > 99,9\%$ em massa). O processo de gênese da sílica pirogênica consiste na colisão em um primeiro momento de núclídeos, que formam partículas primárias de 5 a 50 nm de diâmetro, essas se fundem parcialmente em uma área mais fria da chama gerando agregados de partículas primárias. Esses agregados se solidificam nas partes mais frias da chama e não podem mais mesclar com outros agregados, e sim se ligar, resultando na formação de aglomerados não porosos com diâmetros maiores que 100 nm. Na Figura 5, está ilustrado esse processo de gênese de partículas na chama (FERNANDES, 2014; EVONIK, 2015).

Figura 5 – Diagrama geral do processo de gênese de partículas na chama.

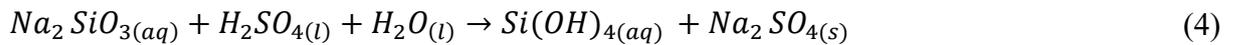


Fonte: Evonik (2015).

Na indústria recebe o nome comercial de Aerosil®, podendo ser hidrofílica ou hidrofóbica (obtida com tratamento químico sobre a sílica pirogênica). Ambas são extremamente versáteis e podem ser usadas como aditivo reológico de materiais sólidos e

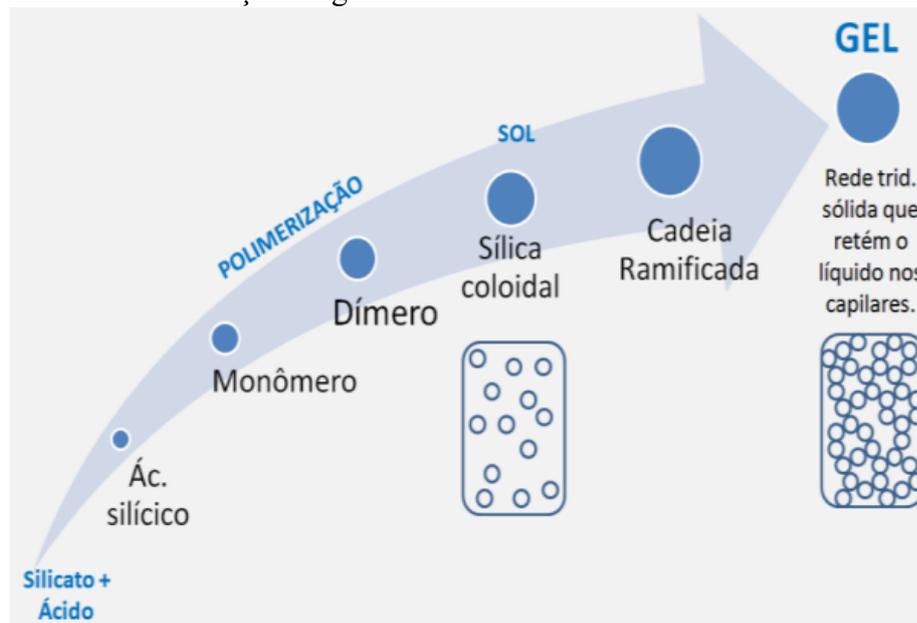
líquidos, material de enchimento, potenciador de fluxo para pós, revestimento poroso, abrasivo, material isolante, dentre outras aplicações (EVONIK, 2015).

A sílica gel geralmente é obtida pelo método que consiste na acidificação (ácido sulfúrico ou clorídrico) de soluções aquosas de silicato de sódio. Este processo convencional está expresso na Equação 4, onde demonstra a formação do ácido silícico por meio da reação do silicato de sódio em meio ácido (BERGMA; ROBERTS, 2006; CHAVES, 2008a; PINTO, 2009).



Na reação em questão, os íons silicatos são transformados em moléculas monoméricas de ácido silícico - $Si(OH)_4$, e em seguida formam ácido dissilícico, trissilícico e assim por diante devido ao processo de polimerização por condensação. Em consequência destas condensações, obtêm-se partículas esféricas de ácidos polissilícicos que evoluem até a formação de partículas coloidais, que formam uma cadeia ramificada, gerando uma rede tridimensional sólida que retém o líquido nos capilares, denominada gel. Esta polimerização que diz respeito ao processo de formação do gel pode ser observada na Figura 6 (ZHURAVLEV, 2000; BRITTO, 2005; BERGMA; ROBERTS, 2006; CHAVES, 2008a; LIMA, 2009; PINTO, 2009; PINHEIRO, 2015).

Figura 6 – Processo de formação do gel.

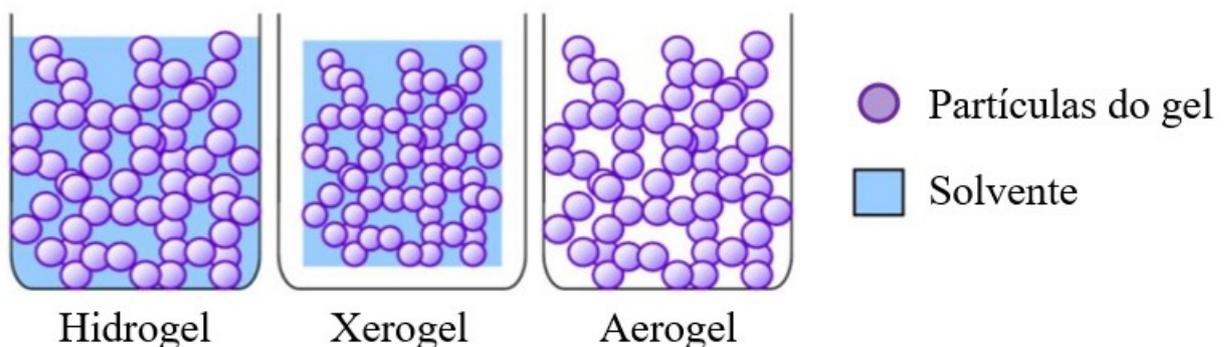


Fonte: Lima (2009).

Como mencionado, a sílica gel é formada no decorrer da gelificação de uma solução de ácido silícico, por intermédio do processo de polimerização. As partículas resultantes deste processo associam-se gerando um hidrosol, que se contrai, aumentando a viscosidade em meio reacional e adquirindo característica de um gel consistente, denominando hidrogel, sendo este logo após, lavado e conseqüentemente purificado, visto que remove o subproduto da reação, o sulfato de sódio (BRITTO, 2005; LIMA, 2009; PINTO, 2009; SILVA, 2010; PINHEIRO, 2015).

No decorrer do processo de secagem, acontece uma condensação complementar entre as partículas gerando um material poroso, duro e amorfo denominado xerogel. Este é obtido por evaporação abaixo da temperatura crítica do componente líquido (água ou outro solvente) sendo a fase aquosa dos poros removida por evaporação em condições normais. Quando logrado por evaporação acima da temperatura crítica do componente líquido recebe a denominação de aerogel, uma variedade de xerogel, neste caso a fase aquosa é removida por extração supercrítica (pressão e temperatura crítica). A Figura 7 mostra uma representação da dispersão das partículas do gel em meio aquoso ou não (CHANDRASEKHAR, 2009; PINTO, 2009; YUNOS, 2010).

Figura 7 – Representação da dispersão das partículas dos géis de sílica.



Fonte: Yunos (2010).

Destaca-se pelas propriedades vantajosas como: alta estabilidade mecânica, química e térmica; não tóxica; alta porosidade (intervalo entre microporos e mesoporos); extensa área específica; altamente reativa; baixo custo e relativa simplicidade estrutural. Em virtude destas características, e sabendo que a mesma pode ter sua superfície quimicamente modificada (atribuindo outras aplicações), encontra aplicações extensivas como: dessecante; fase estacionária em cromatografia; sorção de metais, corantes e pesticidas; suporte para catalisadores; imobilizador de moléculas orgânicas; matéria-prima na confecção de vidros,

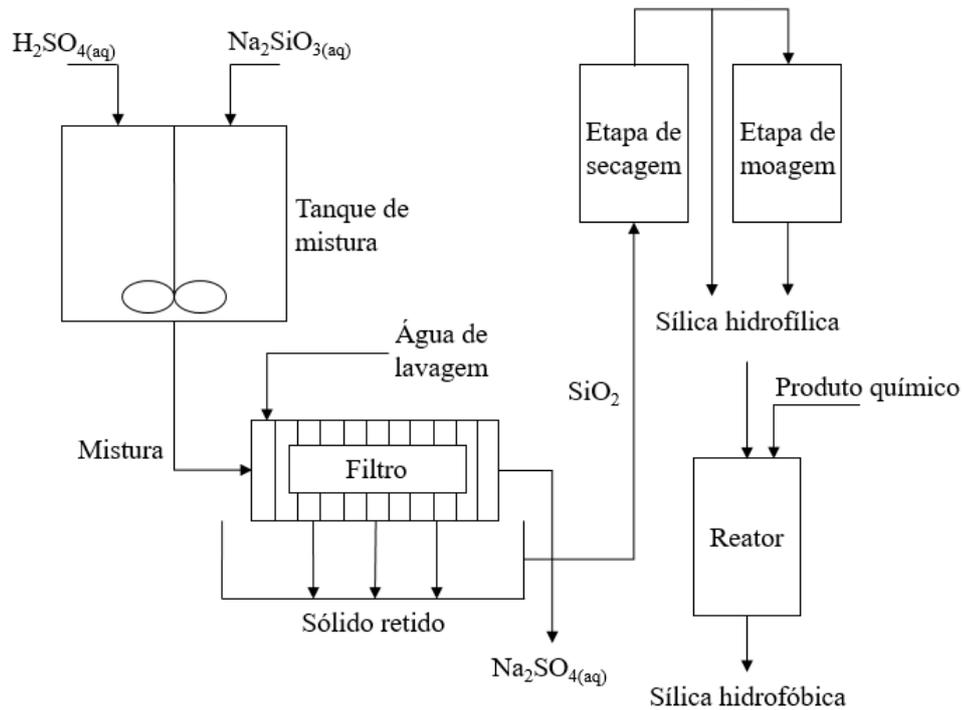
cerâmicas, silicones, isolantes térmicos e sonoros (PRADO; FARIA; PADILHA, 2005; OLIVEIRA, 2008; AMORIM, 2012; SILVA, 2012; REBELO; NASCIMENTO; CORRÊA, 2015; MAIA et al., 2017).

A sílica precipitada, assim como a sílica gel, é um produto obtido por meio da reação do silicato de sódio com um ácido (ácido sulfúrico ou clorídrico). Todavia, o que os diferencia diz respeito ao processo envolvido. Na sílica gel acontece por meio de gelificação do silicato de sódio em meio ácido, enquanto que na obtenção da sílica precipitada ocorre a precipitação em meio alcalino, logrado com excesso de silicato de sódio, formando partículas primárias (4-5 nm) que se coagulam em agregados pelo íon sódio, contribuído pela matéria-prima precursora. A reação em que envolve silicato de sódio com o ácido sulfúrico está disposta na Equação 5 a seguir, onde demonstra a formação do dióxido de silício, água e sulfato de sódio (BERGMA; ROBERTS, 2006; LIMA, 2009; SILVA, 2012; BRASIL, 2014; GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).



O processo típico de obtenção da sílica precipitada consiste em misturar o silicato de sódio e o ácido sulfúrico em um tanque de mistura. Posteriormente essa mistura é lavada para remover os sais solúveis (sulfato de sódio - Na_2SO_4). O material sólido (dióxido de silício) proveniente da filtração é seco por vários métodos, é nesta etapa que é atribuído características à sílica precipitada como: formas de partículas, graus de aglomeração e porosidade (em menor grau). A sílica seca pode ser encaminhada para a moagem e ainda, classificada no que diz respeito às distribuições específicas de tamanho de partícula. Por fim, caso haja interesse, pode-se submeter a sílica a um tratamento químico para torná-la hidrofóbica utilizando o óleo de silicone (polidimetilsiloxano), por exemplo (BERGMA; ROBERTS, 2006; EVONIK, 2018). Na Figura 8 está representado um processo típico de produção de sílica precipitada.

Figura 8 – Representação do processo de fabricação típica de sílica precipitada.



Fonte: Adaptado de Bergma e Roberts (2006).

Após a filtração, lavagem e secagem, adquire-se em formato de grânulos ou pós, a sílica precipitada amorfa constituída por 86-88 % de SiO_2 e 10-12 % de H_2O , estando este último presente na estrutura molecular e encontrado fisicamente na superfície. Para remover o máximo possível da água presente na sílica precipitada é necessário evaporar até seis vezes a quantidade em peso de água na etapa de secagem. As propriedades da sílica precipitada variam conforme as condições de reação do processo, como temperatura, escolha de agitação, duração da precipitação, concentração e taxa de adição dos reagentes (BERGMA; ROBERTS, 2006; BRASIL, 2014; EVONIK, 2018).

A sílica precipitada pode ser utilizada em diversas aplicações industriais, as quais se destacam: reforço de polímeros (principalmente elastômeros e borrachas utilizadas em pneus); veículo para líquidos; agente antiaglomerante e de fluidez em pós; agente espessante em sistemas líquidos; componente ativo na fabricação de antiespumantes; agente abrasivo e espessante em cremes dentais e agentes de nivelamento em tintas e revestimentos. No Quadro 5 é possível observar especificações gerais de alguns tipos de sílicas precipitadas amorfas comerciais (BERGMA; ROBERTS, 2006; BRASIL, 2014; RHODIA, 2017; EVONIK, 2018; RHODIA, 2018).

Quadro 5 – Especificações gerais de sílicas comerciais.

Fórmula molecular	10 SiO ₂ , 1 H ₂ O
Características	Sílica precipitada amorfa
Aspecto	Pó branco, sem odor, sem sabor, higroscópico.
Umidade (2 h, 105 °C)	≤ 8,00 % m/m
SiO ₂ (sobre o produto calcinado)	≥ 95,50 % m/m
pH (5 g/100 mL H ₂ O)	5,0 – 8,20
Densidade aparente	0,12 – 0,30 g/cm ³
Peso específico	2,00 g/cm ³
Sais solúveis (Na ₂ SO ₄)	≤ 4,00 % m/m
Perda ao fogo (1000°C amostra seca)	≤ 8,50 % m/m

Fonte: Adaptado de Rhodia (2015), Rhodia (2016), Rhodia (2017) e Rhodia (2018).

2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE SÍLICA PRECIPITADA

Vários estudos têm relatado a extração da sílica de matrizes minerais e orgânicas, principalmente das cascas de arroz (CA) e das cinzas (CCA) proveniente da queima destas, devido ao seu alto percentual de sílica. São várias as rotas de obtenção da sílica precipitada, em sua maioria consistem das etapas de tratamento físico-químico com soluções ácidas em diferentes concentrações, lavagem com água deionizada ou destilada e tratamento térmico, não necessariamente nesta ordem. Estes processos têm como intuito a remoção de impurezas metálicas e matéria orgânica (DELLA et al., 2006; FERNANDES, 2015; FERNANDES et al., 2017). Alguns trabalhos estão relatados no Quadro 6 e Quadro 7.

Quadro 6 – Estudos envolvendo lixiviação ácida de CCA.

Sinopse do método	Melhores resultados	Referência
Lixiviação ácida da CCA utilizando HCl 10 % por 4 h a 90 °C. Calcinação da CCA por 1-2 h a 700 °C.	CCA apresentou teor de SiO ₂ elevado (98,4 %), PF 0,6 %. Reduziu os teores de Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO e MnO.	Larbi, Barati e McLean (2011)
Lixiviação ácida da CCA utilizando C ₂ H ₄ O ₂ concentrado, HCl 1 e 6 M, H ₂ SO ₄ 1 e 3 M, fervida por 1 ou 2 h, nas proporções 1:10 e 1:20 (g CCA/mL ácido). Filtragem, lavagem e secagem da CCA.	CCA apresentou teor de SiO ₂ elevado (90,49 a 97,42 %). Reduziu os teores de Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, CaO, P ₂ O ₅ e ZnO. Sendo o HCl e H ₂ SO ₄ mais efetivo que o C ₂ H ₄ O ₂ .	Fernandes (2015)
Lixiviação ácida da CCA com HCl 10 %, na proporção 1:15 (g CCA/mL ácido). Filtragem, lavagem e secagem da CCA. Calcinação por 2 h a 700 °C;	CCA pura, amorfa e com alta área superficial.	Sankar et al. (2016)
CCA foi lixiviação com HCl 1 M, na proporção 1:10 (g CCA/mL ácido). Filtragem, lavagem, secagem e calcinação da CCA por 1 h a 800 °C. Outras CCA foram apenas calcinadas por 1, 2 e 3 h a 700 e 800 °C.	CA tratada previamente com ácido apresentou melhores resultados. Teor de SiO ₂ elevado (96,73 a 99,25 %), PF 0,09 a 2,18 % e amorfas.	Fernandes et al. (2017)

Nota: C₂H₄O₂ = ácido acético; HCl = Ácido clorídrico; H₂SO₄ = ácido sulfúrico.

Fonte: Autor (2020).

Quadro 7 – Estudos envolvendo lixiviação ácida de CA.

Sinopse do método	Melhores resultados	Referência
Lixiviação ácida da CA utilizando HCl 1 M. Filtragem, lavagem com água e secagem da CA. Calcinação em temperatura variada (350 a 1100 °C) por 4 h. Moída em moinho de bolas por 60 min. Outra CA foi calcinada nas mesmas condições sem tratamento ácido prévio.	CA tratada previamente com ácido apresentou melhores resultados, com alto teor de SiO ₂ (96 %), PF 2,65 %, amorfa e menor teor de Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO e Na ₂ O.	Feng et al. (2004)
Calcinação da CA por 2 h a 700 °C. Lixiviação ácida utilizando C ₂ H ₄ O ₂ , H ₂ C ₂ O, HNO ₃ e HCl de diferentes concentrações (0,01 a 5 N), fervida por 90 min, na proporção 1:10 (g CA/mL ácido). Resfriado e mantido em repouso por 20 h. Filtragem, lavagem com água destilada e secagem da CA.	Amostras com alta pureza de SiO ₂ (entre 93 a 97,80 %), PF 1,85 a 3,42 %, amorfa e de coloração cinza claro e branca. Ácidos orgânicos lixiviam quase que igualmente ácidos minerais.	Chandrasekhar, Pramada e Praveen (2005)
Lavagem e secagem inicial de CA. Lixiviação ácida utilizando HCl 10 %; H ₂ SO ₄ 10 %; e mistura de ambos 10 %, fervida por 2 h, na proporção 1:16,67 (g CA/mL ácido). Filtragem, lavagem e secagem da CA. Calcinação da CA por 3 h a 600 e 700 °C.	CA tratada previamente com ácido apresentou teor de SiO ₂ de 96,91 %, PF 2,43 %, característica amorfa, baixos teores de íons metálicos e coloração branca.	Della et al. (2006)
Lixiviação ácida da CA utilizando HCl 0,01 M, fervida por 1 h, na proporção 1:10 (g CA/mL ácido). Filtragem, lavagem com água destilada e secagem da CA. Calcinação por ¼, 1, 4, 8 e 16 h a 700 °C. Outra CA foi calcinada nas mesmas condições sem tratamento ácido prévio.	CA tratada previamente com ácido apresentou melhores resultados. Teor de SiO ₂ elevado (97,59 a 98,51 %), PF 0,77 a 1,63 %, amorfas, alta área superficial e menor teor de álcalis.	Vayghan, Khaloo e Rajabipour (2013)
Lixiviação ácida da CA utilizando C ₆ H ₈ O ₇ 10 %; C ₂ H ₄ O ₂ 10 % e H ₃ PO ₄ 0,2 mol/L fervido por 1 h a 150 °C, na proporção 1:6 (g CA/mL ácido). Filtragem, lavagem com água destilada e secagem da CA. Calcinação por 1 h a 650 °C. Outra CA foi calcinada nas mesmas condições e a lixiviação prévia utilizou-se água destilada ao invés de ácido. Outra CA foi apenas calcinada nas mesmas condições sem lixiviação prévia.	CA tratada previamente com ácido apresentou melhores resultados. Coloração branca, teor de SiO ₂ elevado (98,71 a 99,33 %), amorfas, alta área superficial e menor teor Mg, K, Ca e Mn.	Carmona et al. (2013)
Lavagem com água destilada e secagem inicial de CA. Lixiviação ácida utilizando HCl 0,5 M ou H ₂ SO ₄ 0,5 M. Filtragem, lavagem com água destilada e secagem da CA. Calcinação da CA por 2 h a 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Outra CA foi calcinada nas mesmas condições sem tratamento ácido prévio.	CA tratada previamente com ácido apresentou melhores resultados. Teor de SiO ₂ elevado (99,08 a 99,58 %), amorfas, e menor teor de MgO, P ₂ O ₅ , K ₂ O, CaO, Fe ₂ O ₃ e ZnO.	Bakar, Yahya e Gan (2016)
CA foi lixiviação utilizando HCl 10 % por 1 h a 121 °C, na proporção 1:9 (g CA/mL ácido). Filtragem, lavagem com água deionizada e secagem da CA. Calcinação por 4 h a 650 °C.	CA obtida de característica amorfa com elevado teor de SiO ₂ (99,2 %).	Pereira et al. (2018)
Lavagem com água destilada e secagem inicial de CA. CA foi lixiviação utilizando HCl 10 % a 100 °C por três dias, na proporção 1:16,66 (g CA/mL ácido). Filtragem, lavagem com água destilada e secagem da CA. Calcinação por 3 h a 600 °C.	CA obtida de característica amorfa com elevada área superficial e coloração branca.	Angarita e Junior (2020)

Nota: C₂H₄O₂ = ácido acético; C₆H₈O₇ = ácido cítrico; HCl = Ácido clorídrico; H₃PO₄ = ácido fosfórico; HNO₃ = ácido nítrico; H₂C₂O = ácido oxálico; H₂SO₄ = ácido sulfúrico.

Fonte: Autor (2020).

Assim como as cinzas de carvão mineral, as características e a composição das CA e CCAs variam de acordo com as formas de obtenção destes materiais, entre os fatores pode-se citar: processo de queima, tratamento, beneficiamento, localização geográfica, clima e origem da casca de arroz (FERNANDES, 2015).

Conforme demonstrado no Quadro 6 e Quadro 7, os estudos relataram a eficiência do pré-tratamento utilizando lixiviação ácida no que diz respeito ao maior teor de SiO_2 ($\geq 90,49\%$) e menores teores de álcalis (K_2O e Na_2O) e íons metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO) na sílica obtida. Em complemento, os tratamentos térmicos auxiliaram no enriquecimento da sílica em SiO_2 , na redução de materiais carbonáceos e outros compostos, como alcalinos e alcalino-terrosos (FENG et al., 2004; DELLA et al., 2006; VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013; FERNANDES, 2015).

As sílicas obtidas em sua maioria possuem elevada área superficial específica, isso se deve as características próprias da casca de arroz, bem como o processo de moagem realizado na maioria dos estudos. Este processo reduz o tamanho das partículas e aumenta a área superficial destas, melhorando a reatividade da sílica (FENG et al., 2004; VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013; FERNANDES, 2015). Têm-se ainda como característica, apresentar coloração branca ou levemente rosada (isentas de carbono) ou cinza claro (baixo conteúdo de carbono). Quando apresentam partículas escuras entre cinza escuro e preto, significa que o carbono não oxidado ficou retido no interior da sílica. Isso acontece durante a calcinação quando há o derretimento da superfície da sílica na presença de K_2O , devido a temperatura acima do ponto de dissociação deste ($\approx 347^\circ\text{C}$). Com isso, as vias para o transporte de dióxido de carbono e oxigênio são bloqueadas, gerando a retenção de carbono não queimado na sílica (KRISHNARAO; SUBRAHMANYAM; KUMAR, 2001; DELLA et al., 2006).

Por meio da análise dos trabalhos citados no Quadro 6 e Quadro 7, evidencia-se que o HCl é o ácido mais utilizado em lixiviações ácidas, sendo que as concentrações variam de 0,01 a 6 mol/L. Alguns trabalhos utilizaram outros ácidos como $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ e H_2SO_4 que demonstraram eficiência quase que igual ao HCl na remoção de impurezas metálicas. Não obstante, nota-se que a maioria dos estudos realiza o processo de lixiviação a quente e que quase todas as literaturas citadas realizam a lixiviação antes da queima da casca de arroz (CHANDRASEKHAR; PRAMADA; PRAVEEN, 2005; DELLA et al., 2006; CARMONA et al., 2013; VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013; FERNANDES, 2015; BAKAR; YAHYA; GAN, 2016; PEREIRA et al., 2018).

2.6 SÍNTESE DE SÍLICA PRECIPITADA A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL

Diferente do que ocorre com as cascas de arroz e cinzas de casca de arroz, a obtenção de sílica precipitada amorfa a partir de cinzas de carvão mineral é obtida por meio de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida. A primeira etapa visa ativar o material inerte (fases cristalinas) nas cinzas volantes com base na reação com o agente alcalino (carbonato ou hidróxido de sódio) a alta temperatura. Este agente atua na nucleação, auxiliando na desvitrificação, no qual as fases de quartzo e mulita podem ser transferidas para uma série de silicatos solúveis, como nefelina e noselita, de modo a fornecer estes materiais para que sejam facilmente dissolvidos na subsequente lixiviação ácida (BARAZANI, 2011; TANG et al., 2019). O principal objetivo desta etapa é a dissolução do quartzo, que é um mineral extremamente duro com estabilidade térmica e química e que em geral, não reage ou é atacado por ácidos (com exceção do ácido fluorídrico), somente por álcalis fortes (SEDRES, 2016).

A reação responsável pela sinterização das cinzas com Na_2CO_3 que acarreta na formação de silicato de sódio e dióxido de carbono (queimado durante a fusão) está ilustrada na Equação 6 (DIAS et al., 2016).

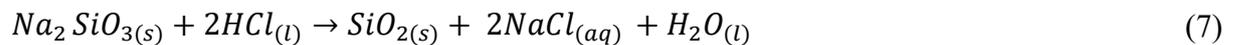


Entre os fatores de influência na etapa de fusão alcalina pode-se citar a temperatura de fusão, bem como a dosagem do agente alcalino. A temperatura pode ser definida por análise termogravimétrica (TGA) e por análises de difração de raios X (DRX) e a melhor dosagem do agente alcalino pode ser definida por análises de DRX. O TGA serve para identificar as alterações na amostra em função do aumento de temperatura, bem como a temperatura em que ocorre a quebra e fusão do agente alcalino, e ainda a temperatura de estabilização de perda de massa. Os DRX servem para identificar as fases amorfas e cristalinas da amostra resultante das fusões testadas sob determinadas temperaturas e dosagens de agente alcalino. O intuito é verificar a quebra de minerais como quartzo e mulita, a presença de silicatos solúveis decorrentes do processo, que servirão para a etapa subsequente e ainda evitar fases de cristalinização da amostra como tridimita e cristobalita. Um ponto a se observar, é a saturação de carbonato de sódio na etapa de fusão alcalina, que pode ser prejudicial na etapa subsequente, visto que devido a esse excesso durante a fusão, o ácido clorídrico é consumido parcialmente

para produzir gás dióxido de carbono e pode ser que o ácido não seja suficiente para a devida lixiviação (BARAZANI, 2011; TANG et al., 2019).

Na segunda etapa, a de lixiviação ácida, geralmente é utilizado um ácido forte, como o ácido clorídrico por exemplo. O ácido remove impurezas metálicas das cinzas processadas pelo método de fusão alcalina. Entre as impurezas metálicas cita-se os óxidos de alumínio (Al_2O_3), cálcio (CaO), ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), dentre outros. A etapa combinada de fusão alcalina com lixiviação ácida é mais eficiente que a lixiviação direta no que diz respeito a lixiviação dos elementos-alvos metálicos (FENG et al., 2004; VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013; TANG et al., 2019). Não obstante, além de proporcionar a dissociação destas impurezas, a lixiviação ácida proporciona pH baixos e é conhecido que a sílica amorfa diminui a solubilidade nessa faixa, precipitando-a como um sólido de fácil separação durante a filtração. É também, na filtração que ocorre a remoção dos íons solubilizados, bem como se retira o excesso do ácido utilizado (DELLA et al., 2006; KALAPATHY; PROCTOR; SCHULTZ, 2000).

A reação responsável pela formação da sílica precipitada e os subprodutos (cloreto de sódio e água), estes eliminados na filtração, utilizando o silicato de sódio com o ácido clorídrico está ilustrada na Equação 7 (CHANADEE; CHAIYARAT, 2016).



Entre os fatores de influência na etapa de lixiviação ácida cita-se a concentração do ácido lixiviante bem como a relação sólido / líquido (S/L). Devido a interligação que existe entre esses fatores é interessante que se analise através de planejamentos experimentais estatísticos. É por meio destas variáveis que se identifica a quantidade de ácido clorídrico necessária para atender as exigências do processo de lixiviação. Não obstante, análises de DRX e de fluorescência de raios X (FRX) auxiliam na validação dos ensaios no que diz respeito a identificação das fases amorfas e cristalinas, bem como na composição química do sólido obtido. O intuito das análises de DRX neste caso é verificar se as fases de silicatos solúveis foram dissolvidas pela lixiviação, bem como substituídas pelo halo largo característico de fase amorfa. Já as análises de FRX têm como objetivo demonstrar o teor de silício que caracteriza a sílica precipitada, o qual é o principal objetivo deste método (BARAZANI, 2011; BHAGATH SINGH; SUBRAMANIAM, 2017; TANG et al., 2019).

Como resultado da lixiviação pós lavagem e secagem, têm-se um sólido amorfo com teor de silício elevado e que apresenta geralmente coloração branca ou levemente rosada (isentas de carbono) ou cinza claro (baixo conteúdo de carbono). Para a identificação de suas fases amorfas e cristalinas da sílica, se faz necessário a realização de ensaios de difração de raio X. As fases amorfas são identificadas quando produzem um espalhamento difuso, relacionado a um halo largo no espectro ao longo de uma gama de ângulos 2θ . Já as fases cristalinas são observadas quando acontecem picos cristalinos bem definidos e intensos no difratograma (DELLA et al., 2006; CORDEIRO, 2009; BHAGATH SINGH; SUBRAMANIAM, 2017). A composição química destes é obtida por meio de análise de FRX, onde os resultados são expressos como porcentagem em massa calculada sobre o teor de óxido e normalizada para 100 % utilizando os valores de perda ao fogo (FERNANDES et al., 2017).

São poucos os trabalhos que relatam a fusão alcalina seguida de lixiviação ácida para a obtenção de sílica precipitada a partir de cinzas volantes de carvão. Tergolina (2013) obteve zeólitas (principal objetivo do estudo), sílica precipitada amorfa e um gel com alto teor de silício a partir de cinzas volantes de carvão. O processo de obtenção desses últimos dois produtos mencionados consiste em duas etapas: fusão alcalina e lixiviação ácida. A fusão alcalina foi realizada na proporção 1:1 de NaOH (g) /cinza (g) a 800 °C por 5 horas. Foram testadas outras temperaturas de fusão (350 e 600 °C) que apresentaram picos de quartzo em seus DRX, diferente do que ocorreu utilizando a temperatura de 800 °C e devido a importância da quebra do quartzo nessa etapa, se escolheu a temperatura fixa de 800 °C. A lixiviação ácida consistiu na adição de HCl 3 M seguindo a proporção 1:25 cinza (g) /HCl (mL) em temperatura ambiente por 30 minutos. Após filtração o sólido foi lavado com água deionizada até atingir pH 7 e encaminhado para análise, este formou um sólido branco em forma de pó, considerado como sílica precipitada. A parte líquida foi deixada em repouso para a formação do gel, posteriormente foi seco e lavado também com água deionizada até atingir pH 7. A análise de DRX da sílica precipitada apresentou o halo característico de amorfismo, porém apresentou um pico cristalino de quartzo. O FRX das amostras mostrou que a sílica precipitada possui 96,63 % de sua composição de SiO₂ e a composição do gel foi de 75,09 % de SiO₂.

Entretanto, este estudo não levou em consideração a perda por calcinação (perda ao fogo) da sílica obtida, apenas das cinzas. Se tratando de uso comercial, essa informação é importante, visto que a perda por calcinação é uma análise de diferença de massa ocasionada pela volatilização de compostos, como matéria orgânica e carbonato, no decorrer da queima, e

a falta desta pode não condizer com a realidade em relação ao teor de silício (PISSATO, 2009; RHODIA; 2016).

Vieira et al. (2019) sintetizou sílica precipitada amorfa a partir de cinzas volantes de carvão, também através do mesmo método. A fusão alcalina foi realizada na proporção 0,5:1 de Na_2CO_3 (g) /cinza (g) a 950°C por 90 min. A amostra foi moída em moinho de bolas para a etapa subsequente. A lixiviação ácida consistiu na adição de HCl 6 M seguindo a proporção 1:6 cinza (g) /HCL (mL) em temperatura ambiente por 90 minutos. Em ambas as etapas o autor não variou os parâmetros. A mistura foi filtrada e o sólido foi lavado com água deionizada até atingir pH 7 e encaminhado para análise. Este formou um sólido de coloração branca em forma de pó, considerado como sílica precipitada. A parte líquida foi descartada. A análise de DRX da sílica precipitada apresentou característica amorfa, sem picos cristalinos. O estudo não demonstrou análise de FRX da sílica obtida para confirmar a presença do teor de silício.

Tang et al. (2019) realizou um estudo seguindo a mesma premissa, utilizando do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida. Entretanto, o intuito dos pesquisadores foi o de obter as melhores condições experimentais para a extração de elementos-álvicos metálicos, neste caso específico, os elementos terras-raras. Para definição dos parâmetros fixos da fusão alcalina se estudou variados valores dos parâmetros: temperatura (680 , 740 , 800 e 860°C) e relação cinza (g) / Na_2CO_3 (g) ($1:0,5$, $1:1$, $1:1,2$ e $1:1,5$). Sendo o tempo de fusão fixado em 30 min. Através de caracterizações de TGA, DRX e gráficos de eficiências de lixiviação de elementos terras-raras se definiu como melhores condições de fusão alcalina a proporção 1:1 de Na_2CO_3 (g) /cinza (g) a 860°C por 30 min. A análise de TGA mostrou que o pico de reação de fusão alcalina ocorre entre 837°C e 854°C e que a perda de peso tende a ficar estável quando a temperatura é superior a 857°C . Com o DRX se verificou que a medida que a temperatura aumenta mais minerais são transformados em aluminossilicatos conforme a temperatura sobe para 860°C . Quanto a relação cinza (g) / Na_2CO_3 (g) se notou que a taxa de lixiviação de elementos terras-raras reduziu a partir da relação 1:1,2. Devido ao carbonato de sódio excessivo, o carbonato de sódio é deixado após a reação e parte do ácido clorídrico é consumido para produzir dióxido de carbono gasoso. Posterior a etapa de fusão alcalina, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e moída para a etapa subsequente. A lixiviação ácida foi realizada utilizando um planejamento experimental com três variáveis, são elas: concentrações de HCl (1, 2 e 3 M); intensidade de agitação (200, 300 e 400 rpm) e relação cinza (g) /HCL (mL) (1:10; 1:20 e 1:30). A lixiviação foi realizada em uma placa de agitação magnética em temperatura ambiente. O estudo não cita de que forma foi realizada a filtração. Estudou-se apenas a parte

líquida, onde os melhores resultados de eficiência de extração dos elementos terras-raras foram obtidos a partir da utilização HCl 3 M, agitação 400 rpm e relação cinza/HCL 1:20. A parte sólida não foi mencionada no estudo, mas a partir da análise de FRX das cinzas volantes pode-se inferir o alto teor de silício e alumínio, que certamente permaneceram no sólido da filtração, sendo que este não era objeto de estudo e, portanto, não foi caracterizado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão mencionados os materiais empregados na obtenção da sílica amorfa, os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais e da sílica obtida, as etapas de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida, o planejamento experimental empregado na segunda etapa e o reaproveitamento do ácido clorídrico (HCl) na tentativa de reciclo.

A pesquisa foi desenvolvida em parceria com a instituição Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), Criciúma (SC) no Centro Tecnológico SATC (CT SATC).

3.1 MATERIAIS

Os materiais de base usados como principais fontes de silício na obtenção de sílica amorfa foram as cinzas volantes geradas na combustão de carvão mineral na Usina Termelétrica de Figueira (UTF) pertencente à empresa Companhia Paranaense de Energia (COPEL) situada em Figueira (PR). As amostras de cinzas volantes foram coletadas na parte inferior do filtro mangas, no mês de junho de 2019, e foram acondicionadas em sacos plásticos transparentes ao abrigo da luz e em temperatura ambiente.

Em um segundo momento, foi realizado um único experimento com as melhores condições experimentais para efeitos de comparação as cinzas volantes geradas na combustão de carvão mineral na Unidade III do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (UTJL), pertencente à empresa Tractebel Energia S.A, atual Engie Brasil Participações Ltda., situada em Capivari de Baixo (SC). As amostras de cinzas volantes foram coletadas na saída do precipitador eletrostático, no mês de fevereiro de 2014, sendo acondicionadas nas mesmas condições das cinzas oriundas da Termelétrica de Figueira.

Para o processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida foi utilizado Carbonato de Sódio Anidro (Na_2CO_3) P.A. da *Dinâmica* lote 80317 e soluções de ácido clorídrico a partir do Ácido Clorídrico (HCl) P.A. 12 M, da *Dinâmica* lote 94731.

Tanto no preparo das soluções quanto na adequação do pH pós-lixiviação ácida foi utilizado água destilada. Os frascos e vidrarias utilizados foram previamente lavados com detergente neutro e esterilizados.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Composição química

As análises da composição química referente aos elementos presentes nas cinzas volantes, bem como nas sílicas obtidas e comerciais foram realizadas no CT SATC.

Primeiramente, com o intuito de eliminar a água e os materiais orgânicos presentes nos materiais, foi realizado o procedimento para a obtenção do percentual de perda ao fogo (PF) seguindo a norma ASTM D7348-13. Em seguida, as amostras foram moídas, prensadas em forma de pastilha e encaminhadas para análise utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX), da marca Shimadzu, modelo EDX 7000.

3.2.2 Análise mineralógica

As análises dos minerais presentes nas cinzas volantes, misturas de cinzas com carbonato de sódio, sílicas obtidas e comerciais foram realizadas no CT SATC. O procedimento de análise utilizado foi o método de pó, sendo as amostras dispostas em porta amostra de vidro e encaminhadas para análise utilizando-se um difratômetro de raios X (DRX), marca Shimadzu, modelo LabX XRD-6100.

A identificação das fases mineralógicas foi realizada empregando o software Match!3 por meio da comparação do difratograma obtido da amostra com os contidos no banco de dados PDF do ICDD (International Center for Diffraction Data, 2003) e COD (Crystallography Open Database, 2016).

3.2.3 Análise termogravimétrica e diferencial (TGA/DTA)

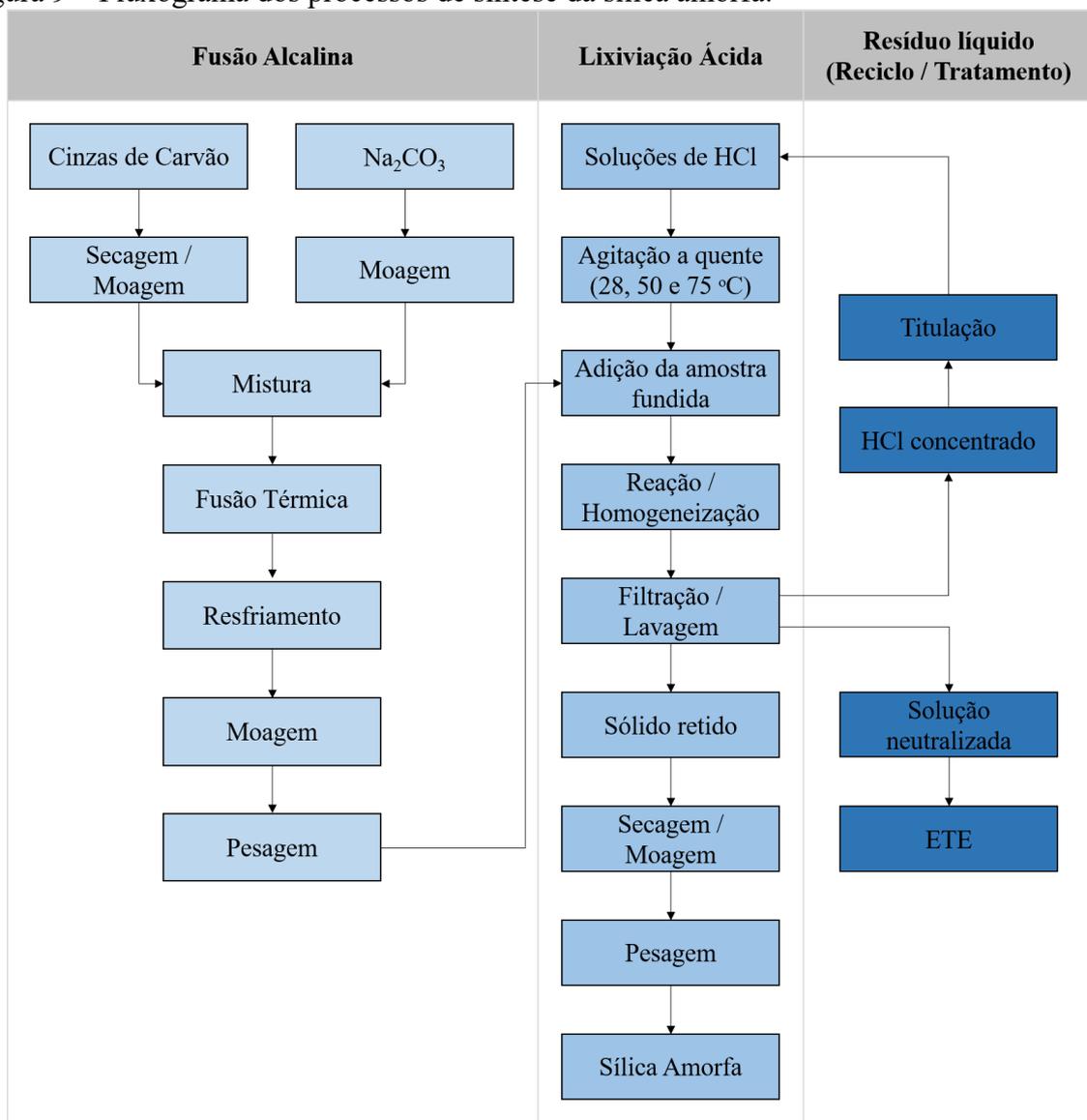
A análise termogravimétrica e diferencial foi realizada sobre a amostra de cinzas volantes, bem como das misturas de cinzas com carbonato de sódio. Esta técnica foi empregada com o objetivo de observar possíveis alterações na amostra em função do aumento da temperatura, bem como o percentual total de perda de massa em função do aquecimento. As análises termogravimétricas realizadas com as cinzas misturadas ao carbonato objetivaram também apontar em qual temperatura ocorreu a quebra do agente alcalino e sua transformação em óxido de sódio. A taxa de aquecimento foi de 10 ou 20 °C/min sob ar sintético, e o

equipamento utilizado foi o Analisador Termogravimétrico e de Calorimetria Diferencial (TGA/DSC), da marca TA Instruments, modelo Discovery SDT 650. Esta análise foi realizada também no CT SATC.

3.3 SÍNTESE DAS SÍLICAS PRECIPITADAS AMORFAS

Os procedimentos de síntese foram realizados no CT SATC e a metodologia utilizada para a síntese de sílica precipitada amorfa de cinzas volantes contemplou duas etapas, a de fusão alcalina e a de lixiviação ácida. O fluxograma dos processos utilizados para a obtenção da sílica amorfa está disposto na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma dos processos de síntese da sílica amorfa.



Fonte: Autor (2020).

3.3.1 Ensaios preliminares para fixação de parâmetros da fusão alcalina

Através de ensaios preliminares foram definidos alguns parâmetros para a etapa de fusão térmica alcalina, são eles: relação cinzas/ Na_2CO_3 , temperatura e tempo. Os parâmetros testados, bem como os valores utilizados foram estabelecidos com base na literatura (TERGOLINA, 2013; TANG et al., 2019; VIEIRA et al., 2019).

Em um primeiro momento, foram testadas as relações de cinzas/ Na_2CO_3 , são elas: 1:0,25; 1:0,5; 1:1 e 1:1,5. O procedimento de fusão térmica foi realizado utilizando um forno mufla da marca Jung, modelo LF0912 n°1044 de 2011 que permite trabalhar com temperaturas até 1200 °C. A temperatura de fusão utilizada para a determinação da melhor relação cinzas/ Na_2CO_3 foi a de 850 °C e a rampa de aquecimento empregada foi de 20 °C/min. Após atingir a temperatura de 850 °C, a fusão permaneceu por 1 h dentro do forno. A escolha da melhor relação cinzas/ Na_2CO_3 foi definida com base na análise dos DRX dos sólidos obtidos pós-fusão. Os valores fixos de quantidade de cinzas e Na_2CO_3 utilizados para a fusão foram determinados a fim de se obter um sólido resultante na etapa final que apresentasse uma pesagem mínima para as análises de caracterização.

Em seguida, foi realizado um ensaio a 950 °C com a mesma relação cinzas/ Na_2CO_3 definida para 850 °C e as mesmas condições de fusão. Para a determinação da melhor temperatura foram utilizados os DRX, bem como um TGA da fusão, onde foi submetida a uma temperatura de 1000 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min sob ar sintético.

Por fim, com a relação cinzas/ Na_2CO_3 definida, bem como a temperatura, foi realizado um TGA utilizando os parâmetros definidos para analisar o comportamento térmico da mistura.

Em relação aos testes preliminares para a determinação dos melhores parâmetros para a fusão, os principais fatores observados para a avaliação foram: presença de fases estáveis de quartzo e mulita; presença de fases cristalinas e de silicatos solúveis; reações endotérmicas e exotérmicas.

3.3.2 Fusão alcalina

Como descrito no fluxograma da Figura 9, na primeira etapa do processo as cinzas volantes devem ser secas e moídas. A secagem foi realizada a 105 °C por 12 h utilizando uma estufa da marca Quimis, modelo 0317M-72 e a moagem foi realizada com a ajuda de um moinho de bolas em agitação durante 15 min. Posteriormente as cinzas de carvão mineral foram

encaminhadas para a caracterização química, mineralógica e termogravimétrica, obtidos por FRX, DRX e TGA, respectivamente. Através das análises química e mineralógica foi possível observar o percentual de silício, bem como a identificação das fases presentes nas cinzas que influenciará no processo subsequente de lixiviação ácida. Por meio da TGA, foi obtido o percentual total de perda de massa em função do aquecimento, bem como as alterações nas cinzas em função do aumento da temperatura. Em relação a fonte de sódio utilizado para a fusão, foi utilizado o carbonato de sódio em pó, sendo este macerado manualmente com o emprego de um pistilo e um almofariz.

As cinzas e o carbonato de sódio foram pesados com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo ATY224 com capacidade máxima de 220 g e precisão de 0,0001 g, misturados e inseridos em cápsulas de porcelana para a realização do processo de fusão térmica com parâmetros definidos em ensaios preliminares conforme mencionado anteriormente.

Após o procedimento de fusão térmica em forno mufla, as amostras foram retiradas e alocadas ao dessecador até que atingissem temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram moídas com o auxílio de um pistilo e um almofariz, pesadas, encaminhadas para análise de DRX e, em seguida, acondicionadas em porta amostras transparentes e guardadas para a etapa subsequente.

3.3.3 Planejamento experimental e aplicação dos testes de lixiviação ácida

A utilização da estatística em metodologias de planejamento experimental tem por finalidade reduzir custos, tomar decisões, otimizar processos, sem comprometer negativamente a qualidade dos resultados. Também proporciona estudar simultaneamente a influência de variáveis de interesse e seus efeitos separadamente sobre uma resposta (MONTGOMERY; RUNGER, 2012; MENON, 2017).

Diante do exposto, o planejamento experimental da etapa de lixiviação ácida foi obtido empregando o software *Statistica 8*, com base no Planejamento *Box-Behnken* (PBB).

Este planejamento experimental foi apresentado por Box e Behnken em 1960 e sua metodologia de superfície de resposta (RSM) de segunda ordem está baseada em um planejamento fatorial incompleto, formado pela combinação fatorial 2^k e um delineamento de bloco incompleto, sendo k o número de fatores (variáveis) (BOX; BEHNKEN, 1960). O PBB com três variáveis é mais eficiente quando comparado a outros planejamentos de superfície de

resposta (composto central e matriz de *Doehlert*). Quando contraposto a um planejamento fatorial completo (PFC) com 3 variáveis (27 experimentos) este planejamento é mais econômico e eficiente (FERREIRA *et al.*, 2007; BEZERRA *et al.*, 2008).

Entre as características deste planejamento experimental, cita-se:

- Utilizado para analisar experimentos com $k \geq 3$ (SILVA, 2016);
- Cada fator (variável) apresenta três níveis (-1, 0, +1) com distribuição equidistante (GOMES, 2013);
- O número de experimentos é dado conforme a fórmula $N = 2k(k-1) + C_0$, onde C_0 o número de pontos centrais (DAMASCENO, 2012; GOMES, 2013; MORAES, 2016);
- Permite a construção de um modelo polinomial de segunda ordem com um menor número de experimentos (DAMASCENO, 2012);
- Possui delineamento esférico por apresentar pontos arestas, com isso todos os pontos estão distribuídos de forma equidistantes do ponto central (BEZERRA *et al.*, 2008; LIMA; FILHO, 2010);
- Não há ensaios com situações experimentais extremas (os três fatores no nível máximo ou no nível mínimo) (ASLAN; CEBECI, 2007).

Com a finalidade de determinar a melhor condição experimental para a obtenção de sílica amorfa com alto teor de silício, foram analisados três fatores do processo de lixiviação ácida: concentração de ácido clorídrico (HCl) (M); relação cinzas/HCl (g/mL) e temperatura (°C). A relação cinzas/HCl (g/mL) foi codificada como relação S/L (g/mL) para facilitar o entendimento nos resultados. Os valores destes fatores foram definidos com base em estudos reportados na literatura e em consequência disso, os valores não ficaram distribuídos de forma equidistantes (TERGOLINA, 2013; VIEIRA *et al.*, 2019). A variável resposta (dependente) utilizada foi o teor de SiO₂ (% massa) das sílicas precipitadas obtidas nos ensaios, visto que essa é a característica principal para a sua posterior aplicação. As variáveis independentes (fatores) codificadas como x_1 , x_2 e x_3 e os níveis utilizados para o planejamento experimental podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Fatores e níveis utilizados para o planejamento experimental.

Variáveis independentes	Fatores	Níveis		
		-1	0	1
Concentração Ácido Clorídrico (M)	x_1	3	6	9
Relação S/L (g/mL)	x_2	1:3	1:6	1:10
Temperatura (°C)	x_3	28	50	75

Fonte: Autor (2020).

Utilizando a fórmula e contando com um ponto central em duplicata, obteve-se um planejamento fatorial com 14 experimentos. A matriz contendo o delineamento experimental com os ensaios foi montada com o auxílio do software *Statistica 8* e está representada com seus respectivos códigos e valores na Tabela 7.

Tabela 7 – Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	Código
1	3 (-1)	1:3 (-1)	50 (0)	PL_01
2	9 (1)	1:3 (-1)	50 (0)	PL_02
3	3 (-1)	1:10 (1)	50 (0)	PL_03
4	9 (1)	1:10 (1)	50 (0)	PL_04
5	3 (-1)	1:6 (0)	28 (-1)	PL_05
6	9 (1)	1:6 (0)	28 (-1)	PL_06
7	3 (-1)	1:6 (0)	75 (1)	PL_07
8	9 (1)	1:6 (0)	75 (1)	PL_08
9	6 (0)	1:3 (-1)	28 (-1)	PL_09
10	6 (0)	1:10 (1)	28 (-1)	PL_10
11	6 (0)	1:3 (-1)	75 (1)	PL_11
12	6 (0)	1:10 (1)	75 (1)	PL_12
13	6 (0)	1:6 (0)	50 (0)	PL_13
14	6 (0)	1:6 (0)	50 (0)	PL_14

Fonte: Autor (2020).

Utilizando as combinações obtidas pelo planejamento fatorial, adicionou-se soluções de HCl (3; 6 e 9 M) em um béquer de vidro de 250 mL conforme relações S/L (1:3; 1:6 e 1:10 g/mL). Este foi alocado a um agitador magnético com aquecimento marca Nova Instruments, modelo NI 1118, onde permaneceu sob agitação de 300 rpm tampado com um vidro relógio até a solução atingir a temperatura requerida (28; 50 e 75 °C). Em seguida, foram adicionadas as proporções de cinzas lentamente para que não houvesse oxidação da amostra. A mistura permaneceu sob agitação durante 10 min até que houvesse a homogeneização da solução.

Em seguida a solução foi filtrada empregando um papel filtro quantitativo C41 faixa preta (velocidade rápida) da marca Unifil, um funil de buchner, um kitassato de 1 L e uma bomba vácuo, marca Fisatom, modelo 825 T.

Durante a filtração, foi realizada a lavagem do sólido com água destilada até o pH se aproximar da neutralidade utilizando cerca de 1,5 L. As aferições de pH foram realizadas utilizando papéis indicadores de pH 0-14 da marca *Macherey-Nagel*. Em seguida, o líquido neutralizado foi encaminhado para a estação de tratamento de efluente (ETE) e o sólido foi acondicionado em um almofariz e alocado na estufa à 105 °C por 12 horas para secagem.

Por fim, o sólido foi encaminhado ao dessecador para atingir a temperatura ambiente. Logo após, o sólido que é a sílica precipitada obtida foi moído com o uso de um pistilo e um almofariz, pesado e encaminhado para análises de DRX e FRX.

3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas dos resultados foram obtidas com o emprego do software *Statistica 8*, que possibilitou a obtenção do modelo de segunda ordem relacionando o teor de silício da sílica obtida com os fatores (variáveis independentes) testados.

Com o manuseio do software foi possível obter dentre outras análises:

- A análise de variância (ANOVA) que permite avaliar a qualidade do modelo ajustado aos dados reais obtidos;
- O gráfico de Pareto que aponta os efeitos que as variáveis causam na variável resposta e a interação entre elas;
- Os pontos críticos dos fatores para a obtenção da melhor resposta;
- Os diagramas de superfície de resposta onde é possível observar a influência das variáveis monitoradas na concentração de silício da sílica obtida;
- O gráfico de comparação dos dados observados nos ensaios da variável resposta e os valores preditos para esta resposta a partir da utilização do modelo ajustado. Este gráfico tem por objetivo corroborar com a validade do modelo ajustado aos fatores codificados.

3.5 ENSAIOS COM AS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÃO COM AS SÍLICAS COMERCIAIS

A partir dos ensaios realizados conforme planejamento experimental para as cinzas volantes da UTF e com o auxílio das caracterizações realizadas para as sílicas obtidas determinou-se as duas melhores combinações experimentais dentro dos ensaios realizados e aplicou-se para as cinzas volantes da UTJL, a fim de comparar as sílicas obtidas da utilização das duas cinzas com as sílicas comerciais. A utilização das cinzas volantes da UTJL tem como objetivo a obtenção de um teor mais elevado de SiO_2 devido a qualidade da matéria-prima precursora.

As melhores sílicas obtidas pelo estudo foram contrapostas a quatro sílicas comerciais no que diz respeito à coloração, análise química e mineralógica. As sílicas comerciais foram

cedidas por uma empresa multinacional, cuja unidade industrial fica instalada no estado de São Paulo.

3.6 REÚSO DO ÁCIDO CLORÍDRICO CONCENTRADO

Com o intuito de reaproveitar a solução concentrada de ácido clorídrico gerado pós-filtração, foi realizado um teste de reciclo com a melhor condição experimental do planejamento experimental.

Primeiramente, a amostra foi titulada utilizando como padrão primário o hidróxido de sódio (titulante) e como indicador de pH a fenolftaleína, com o objetivo de descobrir a concentração da solução de HCl das etapas de lixiviação e filtração. A titulação foi realizada em triplicata e um branco seguindo a metodologia de Dias et al. (2016).

A partir da concentração conhecida, foram realizados três ensaios sequenciais utilizando o HCl concentrado. Ao término de cada lixiviação ácida, o HCl concentrado foi encaminhado para a próxima lixiviação utilizando outra cinza e complementando com solução de HCl, conforme relação S/L da melhor condição experimental. O intuito deste reúso foi verificar a aplicabilidade operacional em indústrias e a consistência das lixiviações realizadas sequencialmente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das cinzas utilizadas nas sínteses de sílica amorfa, a determinação dos parâmetros iniciais da fusão (temperatura e dosagem de Na_2CO_3), caracterização das sílicas obtidas após a lixiviação ácida, análise estatística dos resultados obtidos através do software *Statistica 8*, execução dos ensaios com as melhores condições para a cinza advinda de Figueira e Capivari de Baixo e ensaios de reúso do ácido concentrado utilizado na lixiviação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL UTILIZADAS NAS SÍNTESES

Neste item são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das cinzas volantes de carvão mineral utilizados na síntese de sílica precipitada amorfa.

4.1.1 Composição química

A composição química das cinzas volantes provenientes da UTF e UTJL é apresentada na Tabela 8. Conforme relatado na literatura, as cinzas provenientes destas usinas são características de carvão de baixo *rank*, onde os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO representam 70 % da composição total das cinzas (DOGAN; KOBAY, 2006; AHMARUZZAMAN, 2010; SEDRES, 2016).

Nota-se o elevado teor de silício e alumínio nas cinzas volantes da UTJL, sendo essas características determinantes para o encaminhamento em sua totalidade para o reaproveitamento no setor de construção civil. As cinzas de UTF são caracterizadas por um menor teor de silício e alumínio, em compensação apresentou um teor mais elevado de ferro, bem como teores de zinco, manganês e níquel, características essas decorrentes das jazidas precursoras (ROHDE; MACHADO, 2016).

Tabela 8 – Composição química dos elementos majoritários das cinzas volantes, em base mássica e na forma de óxidos.

Componentes	Cinzas volantes UTF (% massa)	Cinzas volantes UTJL (% massa)
SiO ₂	42,76	57,87
Al ₂ O ₃	15,62	23,64
Fe ₂ O ₃	13,84	7,37
CaO	3,90	2,25
K ₂ O	3,16	4,63
TiO ₂	1,29	1,86
SO ₃	0,66	0,23
ZnO	0,54	-
MgO	0,50	-
NiO	0,35	-
Outros	0,65	0,57
Perda ao fogo	16,74	1,59

Fonte: Autor (2020).

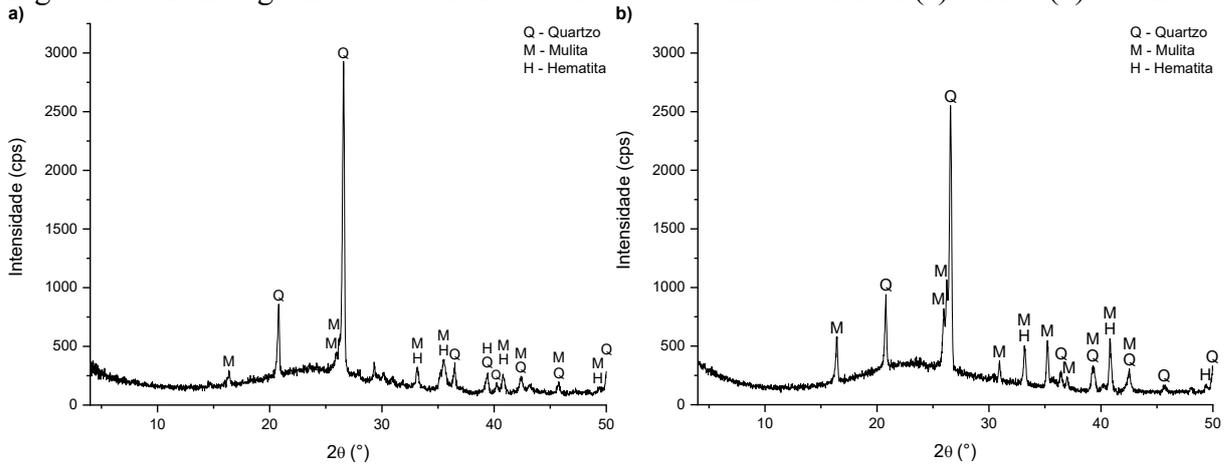
Destaque para a perda ao fogo das cinzas volantes da UTF, que apresentaram um percentual elevado, isso se deve principalmente pela presença de carbono incombusto nas cinzas decorrente da queima incompleta do carvão na termelétrica, sendo este um indicador da eficiência de combustão de uma central termelétrica (TERGOLINA, 2013; AQUINO, 2018).

Já o baixo teor de perda ao fogo observado nas amostras das cinzas volantes da UTJL, indica que a amostra é potencialmente mineral, com baixos níveis de impurezas (PISSATO, 2009; NOGUEIRA, 2011). Esses compostos não queimados influenciam negativamente no processo de obtenção da sílica precipitada, visto que a presença destes ocasiona um número menor de fases reativas durante a síntese de sílica. No decorrer do processo de fusão tendem a se decompor e permanecer na fase amorfa (PEÑA, 2002; PAPROCKI, 2009).

4.1.2 Composição mineral

A composição mineralógica das cinzas volantes provenientes da UTF e UTJL é apresentada na Figura 10 (a) e (b), respectivamente.

Figura 10 – Difratomogramas de raios X das amostras de cinzas volantes (a) UTF e (b) UTJL.



Fonte: Autor (2020).

Os difratogramas confirmam o que dispõe a literatura, no qual se pode observar que as cinzas volantes de ambas as termelétricas apresentam a fase amorfa, bem como fases cristalinas como: quartzo, mulita e hematita (IZIDORO, 2013; SALDANHA, 2014; ISAIA, 2017). O quartzo é decorrente do carvão precursor e não funde nas condições de queima nas termelétricas. A mulita é derivada das reações ocasionadas no decorrer da combustão de carvão. Magnetita e hematita estão presentes nas cinzas devido à oxidação de sulfetos de ferro na forma de pirita da matéria-prima precursora (ROHDE et al., 2006; AQUINO, 2018). Como mencionado, as fases de quartzo e mulita necessitam passar por um processo de fusão para que sejam desestabilizadas antes da subsequente etapa de lixiviação acida, sendo o quartzo mais difícil de ser desestabilizado termicamente (IZIDORO, 2013; AQUINO, 2018; TANG et al., 2019).

4.1.3 Análise termogravimétrica e diferencial

Os resultados das análises termogravimétricas e diferenciais das amostras de cinzas volantes estão ilustrados na Figura 11 e Figura 12. A amostra da UTF foi aquecida até 1000 °C com rampa de aquecimento de 20 °C/min, enquanto a amostra UTJL foi aquecida até 900 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min. O intuito destas análises é verificar as reações da amostra decorrentes do aumento da temperatura.

Figura 11 – TGA/DTG das amostras de cinzas volantes da UTF.

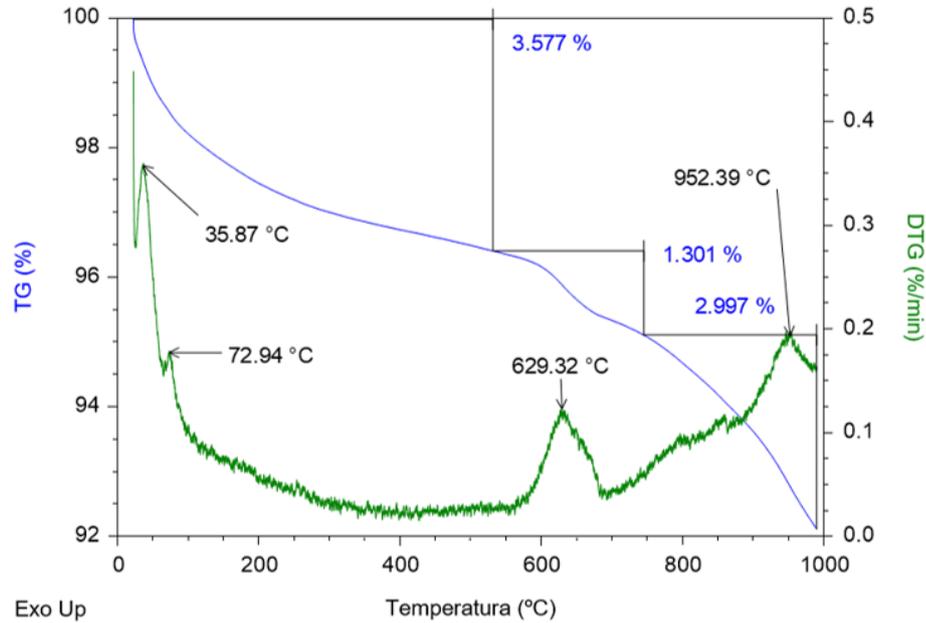
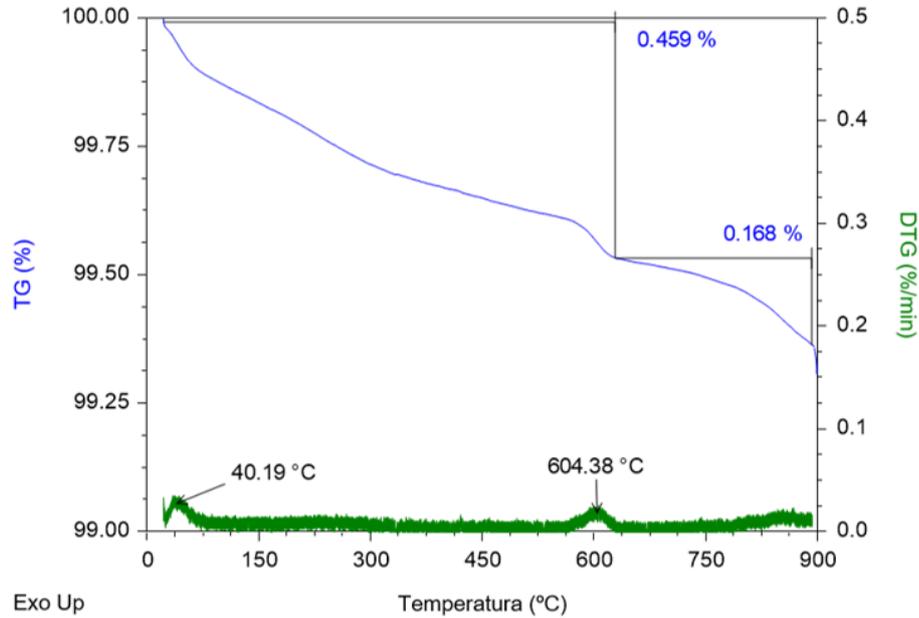


Figura 12 – TGA/DTG das amostras de cinzas volantes da UTJL.



Como observado nas curvas termogravimétricas, há uma diferença significativa entre as cinzas volantes utilizadas no estudo. Ambas as curvas trazem uma relação entre a análise termogravimétrica (TGA), que diz respeito à variação da massa da amostra em função da temperatura, e a análise termogravimétrica derivada (DTG) que é obtida através da derivada da variação da massa em função do tempo registrada em função da temperatura. A primeira análise consiste em uma linha que representa a variação da massa. Já na segunda análise, a cada reação

que acontece ao longo do aumento da temperatura consta um pico na derivada que são delimitadas áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra naquele evento térmico (IONASHIRO, 2004; MATO; MACHADO, 2004; PEREIRA, 2013; FERNANDES, 2015).

Os comportamentos térmicos de ambas as cinzas volantes são caracterizados por dois estágios, o primeiro estágio é compreendido entre a temperatura inicial até cerca de 110 °C e é decorrente da perda de água da amostra, não extraída durante a secagem ou águas que são associadas a compostos carbonosos, cuja sua eliminação é mais difícil. O segundo estágio é decorrente principalmente da decomposição de material carbonoso e o pico geralmente é observado na faixa compreendida entre 530 a 640 °C. Nas cinzas da UTF é observado um terceiro estágio com pico a 952,39 °C, que provavelmente é derivado de algum processo de mudança na estrutura cristalina ou processo de mudança de fase (KIHARA, 1983; VLACH, 2002; KLEIN; DUTROW, 2012; AQUINO, 2018; TANG et al., 2019).

As cinzas volantes da UTF calcinada até 1000 °C teve uma perda de massa de 7,79 % enquanto as cinzas da UTJL calcinadas até 900 °C obtiveram um valor de perda de 0,63 %. Não obstante, o pico da decomposição do material carbonoso nas cinzas volantes de UTJL é muito menor que a cinza da UTF. Esses picos da decomposição de compostos carbonosos acabam indicando a eficiência da combustão do carvão das termelétricas. Quanto melhor as condições de queima, menores ou mesmo ausentes serão estes picos. Estes fatores observados (perda de massa e picos da decomposição da matéria carbonácea) corroboram com os percentuais de perda ao fogo das amostras (Tabela 8) (KIHARA, 1983; JUNIOR et al., 2012).

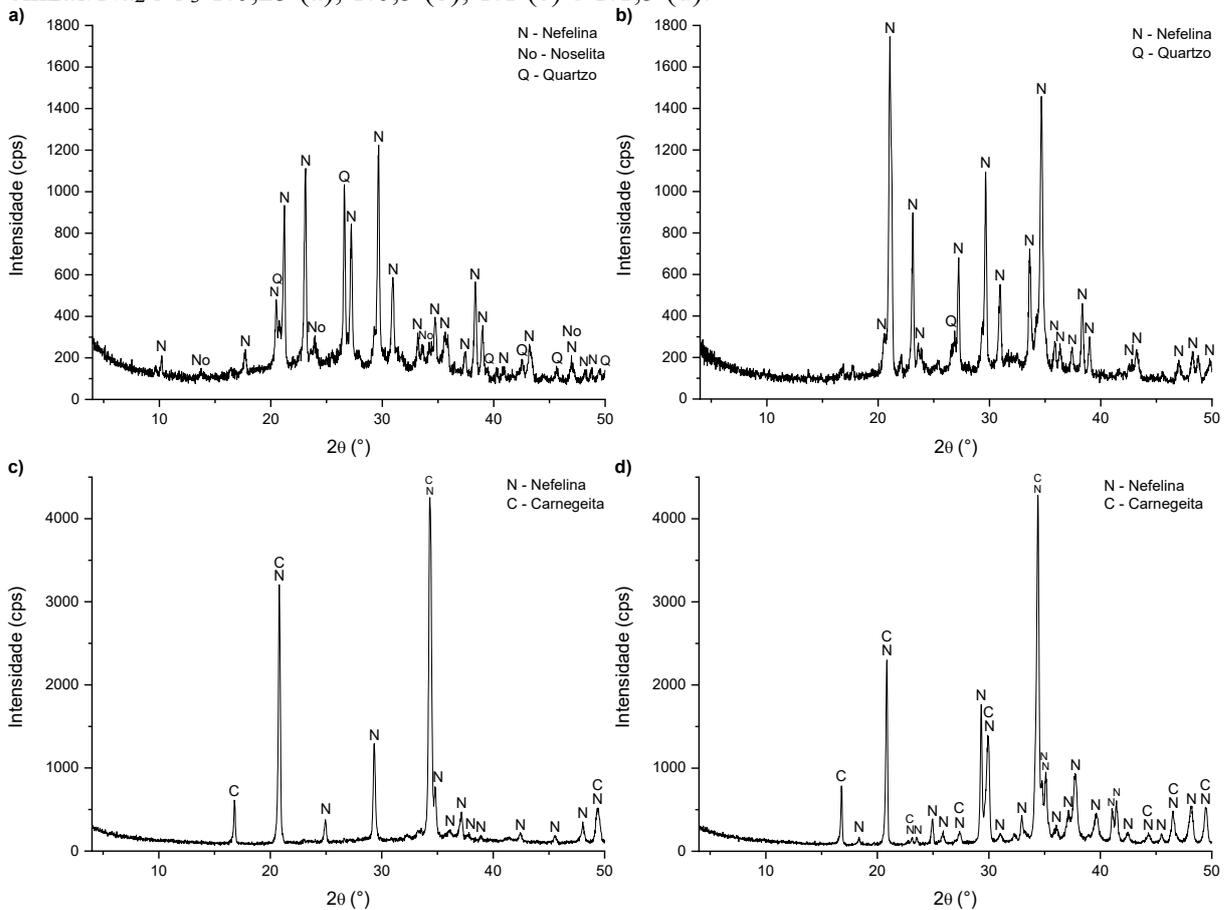
4.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS DA FUSÃO ALCALINA

Neste item são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios preliminares com as devidas caracterizações dos produtos obtidos pós-fusão das cinzas volantes provenientes da UTF, com o intuito de determinar a melhor relação cinzas/ Na_2CO_3 , bem como o tempo e a temperatura de fusão.

4.2.1 Relação cinzas/ Na_2CO_3

Os difratogramas dos sólidos obtidos pós-fusão a partir das relações testadas de cinzas/ Na_2CO_3 estão ilustrados na Figura 13.

Figura 13 – Difratomogramas de raios X das misturas fundidas a 850 °C por 60 min: com relação cinzas/ Na_2CO_3 1:0,25 (a), 1:0,5 (b), 1:1 (c) e 1:1,5 (d).



Fonte: Autor (2020).

Como pode ser observado na Figura 13, todos os difratogramas apresentaram mudanças de fase. Nefelina esteve presente em todos os DRX, noselita no DRX da Figura 13 (a) e carnegeita (polimorfo da nefelina) nos DRX da Figura 13 (c) e (d). Estes são aluminossilicatos (Al_2SiO_5) com incidências de K e Na, resultantes da quebra do carbonato de sódio e da dissociação do quartzo e mulita do carvão precursor e a obtenção destas fases é o principal objetivo desta etapa. O difratograma da Figura 13 (a) demonstrou ser insuficiente a quantidade de carbonato de sódio na formulação para a quebra do quartzo presente. O difratograma da Figura 13 (b) indica que não ocorreu a quebra completa quartzo, mas a partir desta relação, as fases de quartzo tendem a desaparecer. Os difratogramas da Figura 13 (c) e (d) demonstraram similaridade, pois não apresentaram picos de quartzo e apresentaram picos intensos de outras fases. No difratograma da Figura 13 (d) houve o aparecimento em maior número de picos de nefelina e carnegeita o que pode estar relacionado à saturação do carbonato de sódio nas cinzas (BARAZANI, 2011; SOUZA, 2017; TANG et al., 2019). Corroborando com o disposto por Tang et al. (2019), que apesar de utilizar uma relação cinzas/ Na_2CO_3 maior

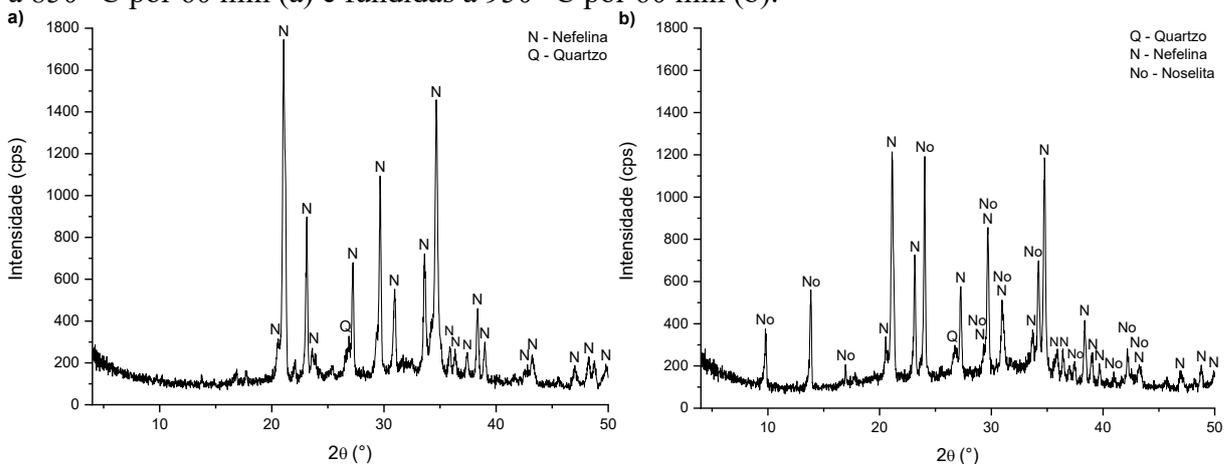
(1:1) menciona que o excesso de carbonato de sódio pode interferir posteriormente na etapa de lixiviação ácida, fazendo com que parte do ácido clorídrico seja consumido para produzir dióxido de carbono gasoso.

Conforme se aumenta a relação cinzas/ Na_2CO_3 os materiais fundidos tendem a perder a estrutura de quartzo presente. Considerando que a fase de quartzo foi fortemente desestruturada aplicando uma relação 1:0,5, aliada também a questões econômicas (menor quantidade de Na_2CO_3), optou-se por utilizar a relação cinzas/ Na_2CO_3 igual a 1:0,5 para a fusão.

4.2.2 Temperatura e tempo de fusão

Os difratogramas dos sólidos obtidos a partir das temperaturas testadas de fusão estão ilustrados na Figura 14.

Figura 14 – Difratogramas de raios X das misturas com relação cinzas/ Na_2CO_3 1:0,5 fundidas a 850 °C por 60 min (a) e fundidas a 950 °C por 60 min (b).



Fonte: Autor (2020).

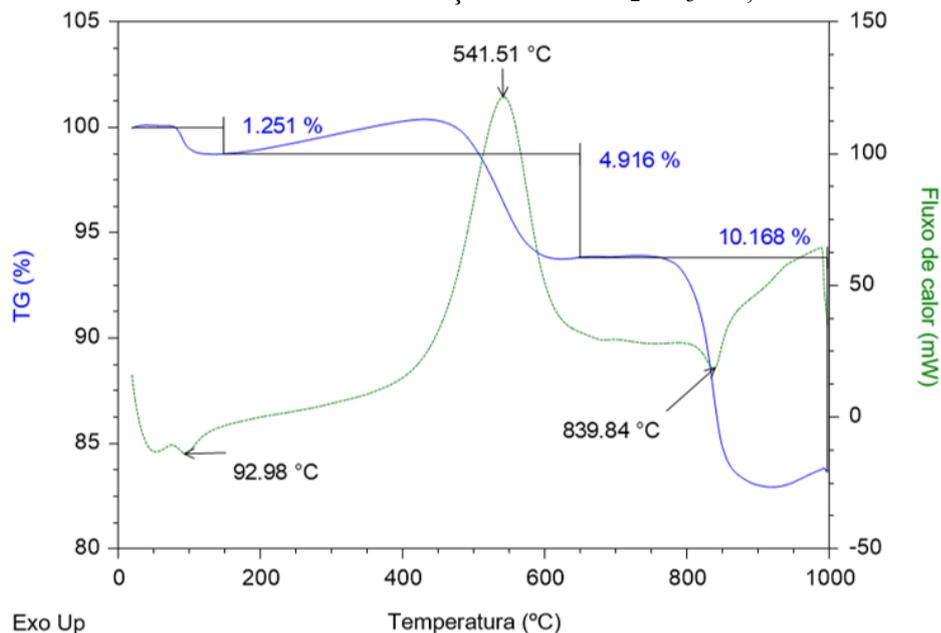
Os difratogramas apresentaram semelhança, ambos identificaram aluminossilicatos de sódio. O quartzo esteve presente em ambos os difratogramas, mostrando que tende a permanecer na estrutura utilizando estas temperaturas e a relação cinzas/ Na_2CO_3 1:0,5. Tergolina (2013) testou três temperaturas (350, 600 e 800 °C) sendo que utilizando a de 800 °C não apresentou quartzo em sua composição mineralógica. Entretanto, neste caso utilizou a relação cinzas/ NaOH 1:1 contribuindo com uma maior dosagem de NaOH para a quebra da estrutura do quartzo.

O difratograma da Figura 14 (b) apresentou picos menos intensos, porém exibiram picos de noselita não existentes no da Figura 14 (a). Reforçando o disposto por Tang et al.

(2019) de que conforme aumenta a temperatura mais minerais são transformados em aluminossilicatos.

A fim de corroborar com os dados obtidos dos DRX na determinação da temperatura fixa de fusão, foi realizada uma análise termogravimétrica e diferencial da mistura de cinzas volantes com Na_2CO_3 fundidas até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de aquecimento de $20\text{ }^\circ/\text{min}$, que pode ser observada na Figura 15.

Figura 15 – TGA/DSC das misturas com relação cinzas/ Na_2CO_3 1:0,5 fundidas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2020).

A presença de um pico endotérmico a $92,98\text{ }^\circ\text{C}$ foi observado na Figura 15, este por sua vez foi atribuído à desidratação da amostra. Já o pico exotérmico $541,51\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde à decomposição do material carbonoso (KIHARA, 1983; IONASHIRO, 2004; MEDEIROS, 2015; AQUINO, 2018; TANG et al., 2019).

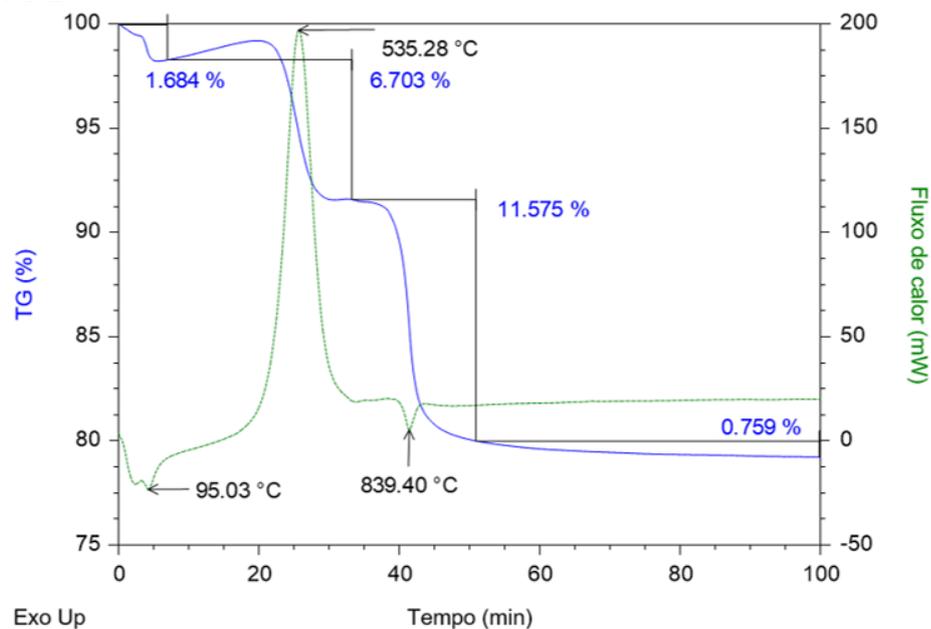
O pico endotérmico $839,84\text{ }^\circ\text{C}$ representa a decomposição térmica do agente alcalino carbonato de sódio, que apesar de puramente ter a fusão a $851\text{ }^\circ\text{C}$ pode apresentar-se antes devido as reações que ocorrem na amostra que contém cinzas e Na_2CO_3 ao longo do aquecimento. Foi definido como temperatura fixa dos ensaios $850\text{ }^\circ\text{C}$, visto que a esta temperatura já ocorre a quebra do agente alcalino que se decompõe em CO_2 e Na_2O . Portanto, descartou-se a temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$, escolhida com base na literatura Vieira et al. (2019), tendo em mente que a $850\text{ }^\circ\text{C}$ satisfaz os objetivos da fusão alcalina, apresentando as fases reativas de silicatos. Além disso, esta condição é mais vantajosa do ponto de vista operacional

e econômico (SANTIN, 2006; GRZEBIELUCKA, 2014; ALMEIDA, 2015; TANG et al., 2019).

Os picos foram similares aos apresentados por Tang et al. (2019), sendo o pico endotérmico que representa a decomposição térmica do agente alcalino carbonato de sódio ocorreu entre 837 °C e 854 °C, sendo a temperatura fixa escolhida pelos autores de 860 °C, um pouco acima da temperatura de quebra do agente alcalino.

Com o objetivo de verificar a estabilização da perda de massa da mistura foi realizado uma análise termogravimétrica e diferencial da mistura de cinzas volantes com Na_2CO_3 fundidas até 850 °C, onde a mistura permaneceu nesta temperatura por 1 h. A rampa de aquecimento foi a de 20 °C/min e o resultado da análise pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – TGA/DSC das misturas com relação cinzas/ Na_2CO_3 1:0,5 fundidas a 850 °C com isoterma de 1 h.



Fonte: Autor (2020).

Na Figura 16 é possível verificar os mesmos picos endotérmicos e exotérmicos da curva termogravimétrica da Figura 15. A partir da análise constatou-se que há a necessidade de permanecer a fusão durante 60 min a 850 °C, já que a partir deste tempo não ocorrem perdas relevantes de massa devido à quebra do carbonato de sódio. Denotou similaridade ao estudo de Tang et al. (2019), onde houve uma estabilização da massa a partir da temperatura de 857 °C permanecendo por 30 min.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS SINTETIZADAS

Neste item são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das sílicas precipitadas obtidas por meio do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida. Os rendimentos em percentagem do produto final calculados com base na diferença de massa do produto pós-fusão e do produto gerado pós-lixiviação podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9 – Rendimento das sínteses das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação.

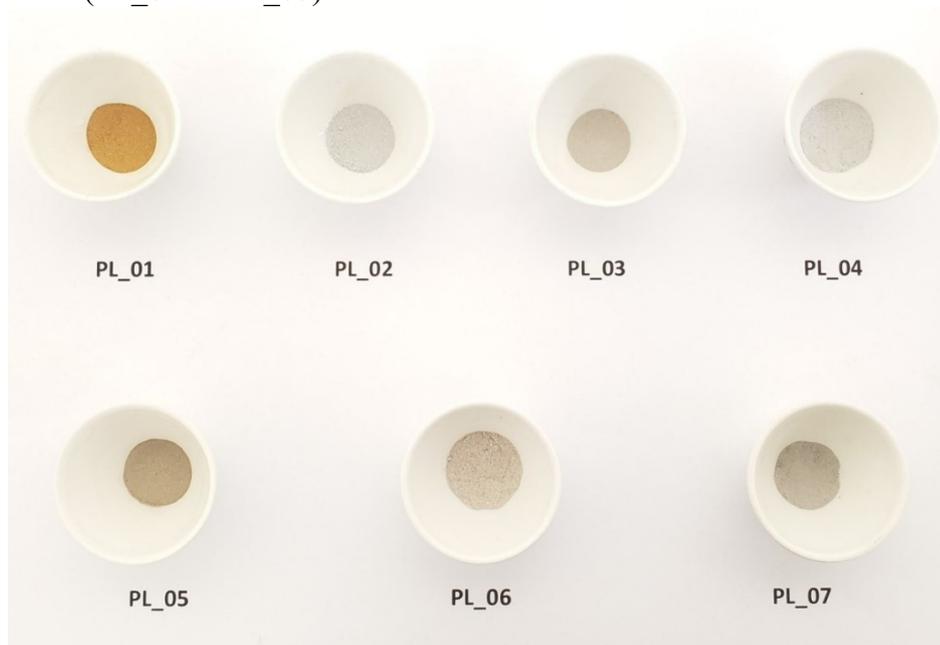
Ensaio	Rendimento (%)
PL_01	38,71
PL_02	46,28
PL_03	13,89
PL_04	48,46
PL_05	20,47
PL_06	48,15
PL_07	12,26
PL_08	45,85
PL_09	47,86
PL_10	32,78
PL_11	47,84
PL_12	44,71
PL_13	44,36
PL_14	48,11

Fonte: Autor (2020).

Como pode ser observado os rendimentos variaram entre 12,26 a 48,46 %. Isso se deve principalmente as variáveis utilizadas no processo e a interação entre elas que serão mostradas no item correspondente as análises estatísticas obtidas pelo software *Statistica 8*.

De antemão, pode-se notar que os melhores rendimentos foram obtidos pelos ensaios que utilizaram concentração de HCl 6 e 9 M, em contrapartida menores rendimentos foram aqueles que empregaram concentração de HCl 3 M. Há também uma percepção quanto a interação das variáveis, onde os melhores rendimentos de extração ficaram entrelaçados entre os fatores concentração de HCl e relação S/L, corroborando com o disposto por Tang et al. (2019). Considerando os rendimentos obtidos, o melhor resultado foi alcançado pelo ensaio PL_04. As amostras obtidas pós-lixiviação foram dispostas em cadinhos a fim de verificar as colorações dos produtos obtidos através dos ensaios. Estes podem ser observados na Figura 17 e Figura 18.

Figura 17 – Sílicas precipitadas obtidas através do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida (PL_01 ao PL_07).



Fonte: Autor (2020).

Figura 18 – Sílicas precipitadas obtidas através do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida (PL_08 ao PL_14).



Fonte: Autor (2020).

Observa-se que os sólidos obtiveram cores distintas, como colorações alaranjadas, amareladas, amarronzadas e diversos tons de cinzas. Os tons amarelados e alaranjados são característicos da presença de óxidos de ferro na amostra. As colorações variando de marrom a cinza escuro são decorrentes da quantidade de carbono não queimado nas amostras

(AHMARUZZAMAN, 2010; VICENTE, 2015; ISAIA, 2017; KORF, 2019). Considerando que a coloração característica de sílica precipitada seja branca ou levemente rosada, quando isentas de carbono, ou cinza claro quando com baixo teor de carbono, pode-se constatar que as melhores amostras foram a PL_02, PL_04, PL_08 e PL_14 (DELLA et al., 2006; CORDEIRO, 2009).

As melhores amostras denotaram similaridade àquelas obtidas por Tergolina (2013) e Vieira et al. (2019) em que obtiveram coloração branca. É importante que as amostras apontadas como melhores em termos de coloração, apresentaram bons rendimentos na formação dos produtos. Quando comparado as sílicas precipitadas obtidas a partir da CA e CCA com processos e matéria-prima precursora diferente da utilizada por este estudo, demonstrou semelhança a coloração branca apresentada por Della et al. (2006), Carmona et al. (2013) e Angarita e Junior (2020). Chandrasekhar, Pramada e Praveen (2005) obtiveram sílicas precipitadas amorfas de coloração cinza claro e branca, colorações iguais as obtidas pelas melhores amostras mencionadas anteriormente. Os demais estudos mencionados no Quadro 6 e Quadro 7 não mencionaram a coloração de suas amostras.

4.3.1 Composição química

A composição química das sílicas precipitadas obtidas provenientes do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida com o uso das cinzas volantes da UTF são apresentadas na Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 10 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 01 ao 07, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).

Componentes	PL_01	PL_02	PL_03	PL_04	PL_05	PL_06	PL_07
SiO ₂	52,40	82,12	76,71	79,32	64,56	79,92	76,54
Fe ₂ O ₃	18,26	1,15	4,66	0,33	10,30	2,22	3,82
TiO ₂	1,46	1,39	1,63	0,62	2,26	1,15	1,49
Al ₂ O ₃	10,04	0,78	1,35	0,46	5,36	1,16	1,30
CaO	1,89	0,19	0,34	0,06	1,91	0,24	0,25
K ₂ O	1,99	0,22	0,43	0,14	1,87	0,39	0,41
ZnO	0,34	0,02	0,09	0,01	0,21	0,04	0,07
SO ₃	1,07	-	-	-	0,40	-	-
Na ₂ O	3,15	-	-	-	4,93	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-
Outros	0,81	0,27	0,41	0,19	0,60	0,29	0,35
Perda ao fogo	8,62	13,85	14,39	18,87	7,59	14,60	15,77

Fonte: Autor (2020).

Tabela 11 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 08 ao 14, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).

Componentes	PL 08	PL 09	PL 10	PL 11	PL 12	PL 13	PL 14
SiO ₂	83,81	65,91	76,71	75,36	80,72	79,51	80,12
Fe ₂ O ₃	0,54	10,44	2,01	7,07	0,56	0,95	1,83
TiO ₂	0,81	1,89	1,06	1,69	0,59	0,80	1,05
Al ₂ O ₃	0,63	2,07	0,65	2,36	0,82	0,60	1,18
CaO	0,09	0,35	0,12	0,44	0,13	0,27	0,23
K ₂ O	0,14	0,49	0,15	0,33	0,22	0,23	0,34
ZnO	0,01	0,08	0,04	0,12	0,02	0,01	0,03
SO ₃	-	0,14	-	0,51	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-
Outros	0,30	0,53	0,29	0,35	0,19	0,22	0,21
Perda ao fogo	13,67	18,09	18,97	11,77	16,77	17,41	15,01

Fonte: Autor (2020).

A perda ao fogo (PF) antecedente permaneceu na maioria das amostras e ainda pode ter sido acrescida pela quebra do carbonato de sódio que se decompõe em CO₂ e Na₂O. Com esse teor de perda ao fogo elevado diminuiu-se significativamente os teores de silício da amostra que variaram entre 52,40 a 83,81 %. Desconsiderando os valores de PF, nove ensaios dos quatorze realizados obtiveram teor de silício acima de 90 %, sendo os maiores teores de silício obtidos pelos ensaios PL_04 e PL_08 que obtiveram 97,78 % e 97,08 % respectivamente.

Observando os resultados da composição química das amostras, nota-se que os ensaios PL_01, PL_05, PL_09 e PL_11 obtiveram os piores resultados. A lixiviação foi incompleta nestes ensaios e decorre principalmente da concentração de HCl bem como a relação S/L utilizada, ambas empregaram pelo menos um valor mínimo dos três testados.

Assim como aconteceu na determinação da melhor sílica precipitada a partir da coloração, aqui se percebe que as sílicas de melhores colorações também são as que obtiveram os maiores teores de silício, bem como os menores teores de Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O e ZnO que individualmente não chegam a 1 % da composição da amostra. Logo, considerando as composições químicas as melhores amostras foram a PL_04, PL_08 e PL_12.

Comparando com os resultados dispostos na literatura que utilizaram cinzas volantes como matéria prima, os do presente estudo apresentaram ensaios com teor de silício elevado. Tergolina (2013) obteve sílica precipitada com 96,63 % sem mencionar a perda ao fogo da amostra e Vieira et al. (2019) não demonstrou a composição química da sílica obtida em seu trabalho, então não se pode ter valores de comparação da sílica obtida.

Assim como Tergolina (2013) apresenta composição química sem mencionar a PF da amostra, o mesmo ocorre com alguns estudos utilizando CA e CCA apresentados no Quadro 6 e Quadro 7. Trabalhos como Carmona et al. (2013), Fernandes (2015), Bakar, Yahya e Gan (2016) e Pereira et al. (2018) apresentaram elevados teores elevados de SiO₂ entre 90,49 a 99,58 %, porém sem considerar a PF e a falta deste pode não condizer com a realidade em relação ao teor de silício. Se fosse o caso de desconsiderar a PF, nove dos quatorze ensaios mencionados na Tabela 10 e Tabela 11 apresentaram teor de silício acima de 90 %, o que denota que o processo executado pelo autor apresentou bons resultados mesmo quando comparados a sílicas precipitadas obtidas por processos e matéria-prima precursora distinta daquela utilizada pelo mesmo.

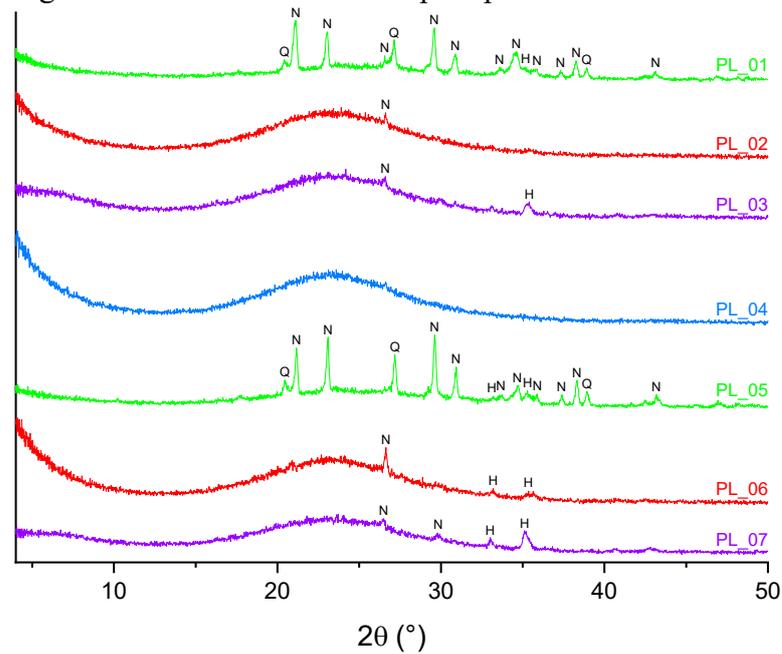
Feng et al. (2004), Chandrasekhar, Pramada e Praveen (2005), Della et al. (2006), Larbi, Barati e McLean (2011), Vayghan, Khaloo e Rajabipour (2013) e Fernandes et al. (2017) em seus estudos demonstraram altos teores de SiO₂ entre 93 a 99,25 % e mencionaram a PF destes que variaram entre 0,09 a 3,42. O que é entendível, visto que estes estudos utilizaram CA e CCA que é composto basicamente por sílica e que quase não há compostos carbonosos e água em sua composição. Considerando as matérias-primas precursoras distintas utilizadas se constata que ainda sim o processo efetuado pelo autor mostrou potencial na obtenção de sílica precipitada amorfa alcançando altos teores de silício, principalmente pelas melhores amostras mencionadas (79,32, 83,81 e 80,72 %).

Com relação às sílicas obtidas no presente trabalho, nota-se que o empecilho maior é a perda ao fogo elevada, em virtude do teor de material incombusto presente na sílica precipitada decorrente em sua maioria da cinza precursora.

4.3.2 Composição mineral

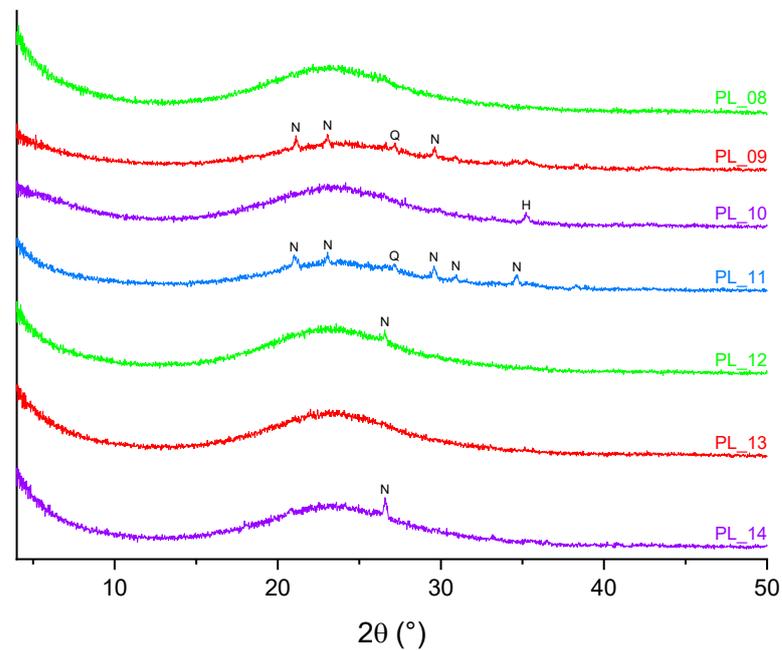
As composições mineralógicas das sílicas precipitadas obtidas provenientes do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida com o uso das cinzas volantes da UTF são apresentadas na Figura 19 e Figura 20.

Figura 19 – Difratoogramas de raios X das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 01 ao 07.



Nota: Q = quartzo; N = nefelina; H = hematita.
Fonte: Autor (2020).

Figura 20 – Difratoogramas de raios X das sílicas precipitadas obtidas dos ensaios 08 ao 14.



Nota: Q = quartzo; N = nefelina; H = hematita.
Fonte: Autor (2020).

Analisando os difratogramas da Figura 19 e Figura 20 pode-se observar que em alguns ensaios a lixiviação ácida não aconteceu, bem como a fusão alcalina não desestabilizou as fases minerais das cinzas precursoras. São os casos dos ensaios em que permaneceram estruturas de

quartzo e hematita, que prejudicaram o processo na obtenção de sílica com maior teor de silício. Isso confirma os menores teores de silício e os teores elevados de ferro nas amostras PL_01, PL_03, PL_05, PL_06, PL_07, PL_09, PL_10 e PL_11. E corrobora com as colorações características da presença de ferro vistas na Figura 17 e Figura 18 para os ensaios PL_01, PL_05, PL_09 e PL_11.

Com exceção dos ensaios PL_01 e PL_05, os demais difratogramas apresentaram fases amorfas exibindo um espalhamento difuso, relativo a um halo largo no espectro ao longo de uma gama de ângulos 2θ . As fases cristalinas identificadas como as já mencionadas (quartzo e mulita), bem como os aluminossilicatos de sódio (nefelina) que não foram lixiviados no processo, são identificados por picos bem definidos no difratograma (BHAGATH SINGH; SUBRAMANIAM, 2017).

Tendo em vista a busca por uma sílica amorfa e analisando os difratogramas, consideram-se como melhores resultados os ensaios PL_04, PL_08 e PL_13, onde apresentaram apenas o halo difuso característico de amorfismo. As amostras PL_02 e PL_12 também apresentaram resultados aceitáveis, com apenas um pico de nefelina em cada difratograma.

Têm-se ainda as amostras que apresentaram um halo amorfo, entretanto não houve a desestabilização da hematita, isso aconteceu nos ensaios PL_03, PL_06, PL_07 e PL_10. Por fim, constam os difratogramas dos ensaios PL_01, PL_05, PL_09 e PL_11 que não desestruturaram o quartzo, prejudicando o processo e obtendo os menores teores de silício.

Quando comparado os resultados com a literatura que utilizaram cinzas volantes, o do presente estudo apresentou ensaios com difratograma sem picos cristalinos, diferente do que ocorreu no estudo de Tergolina (2013) onde apresentou um pico cristalino de quartzo. O que mostra que em relação à composição mineral, as sílicas precipitadas amorfas obtidas foram superiores aos da literatura citada. Em relação ao estudo de Vieira et al. (2019), o mesmo apresentou difratograma característico amorfo, sem picos cristalinos mostrando similaridade ao estudo realizado.

Confrontando com os estudos mais recentes utilizando CA e CCA retratados no Quadro 6 e Quadro 7, se evidencia que os melhores resultados obtidos neste trabalho alcançaram difratogramas amorfos assim como os apresentados por Bakar, Yahya e Gan (2016), Sankar et al. (2016), Fernandes et al. (2017), Pereira et al. (2018) e Angarita e Junior (2020). Levando em consideração as matérias-primas precursoras distintas, onde a utilizada pelo autor necessita passar por um processo de fusão alcalina para que haja a dissociação de estruturas

cristalinas como quartzo, mulita e hematita e a utilizada pelos autores mencionados, cujo não carece de fusão alcalina, denota o potencial na obtenção de sílica precipitada amorfa por meio do processo efetuado pelo autor.

4.4 AVALIAÇÃO DAS ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Como mencionado na metodologia, os ensaios da etapa de lixiviação ácida foram realizados com base na RSM utilizando um planejamento experimental *Box-Behnken* logrado pelo software *Statistica 8*. Foram utilizados três fatores (variáveis independentes), onde cada fator foi estudado em três níveis. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, visando equilibrar os efeitos causados pelas variáveis não controladas nas respostas esperadas (GALDÁMEZ, 2002). Os valores das variáveis independentes utilizadas nos ensaios, bem como a variável resposta (% de SiO₂) das sílicas obtidas podem ser observadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Matriz RSM com seus níveis codificados e decodificados e as respostas dos teores de SiO₂.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas			Resposta
	x ₁	x ₂	x ₃	Concentração HCl (M)	Relação S/L (g/mL)	Temperatura (° C)	Teor de SiO ₂ (% massa)
1	-1	-1	0	3	1:3	50	52,40
2	1	-1	0	9	1:3	50	82,12
3	-1	1	0	3	1:10	50	76,71
4	1	1	0	9	1:10	50	79,32
5	-1	0	-1	3	1:6	28	64,56
6	1	0	-1	9	1:6	28	79,92
7	-1	0	1	3	1:6	75	76,54
8	1	0	1	9	1:6	75	83,81
9	0	-1	-1	6	1:3	28	65,91
10	0	1	-1	6	1:10	28	76,71
11	0	-1	1	6	1:3	75	75,36
12	0	1	1	6	1:10	75	80,72
13	0	0	0	6	1:6	50	79,51
14	0	0	0	6	1:6	50	80,12

Fonte: Autor (2020).

As análises estatísticas demonstradas a seguir foram efetuadas considerando um nível de confiança de 95 % (probabilidade de significância de $p \leq 0,05$) e obtidas com o auxílio do software *Statistica 8*. A análise de variância (ANOVA) está ilustrada na Tabela 13, esta permite

avaliar a significância estatística das variáveis independentes e a relação entre elas sobre a resposta.

Tabela 13 – Análise de variância (ANOVA) para extração de sílica, ao nível de significância de 95 % ($p \leq 0,05$).

Fatores codificados	SS	df	MS	F_{Calc}	F_{Tab}	p
x_1	317,1861	1	317,1861	51,25808	6,00	0,002014*
x_1^2	25,6143	1	25,6143	4,13933	6,00	0,111635
x_2	173,5865	1	173,5865	28,05202	6,00	0,006102*
x_2^2	80,2502	1	80,2502	12,96864	6,00	0,022734*
x_3	100,5744	1	100,5744	16,25308	6,00	0,015714*
x_3^2	3,3057	1	3,3057	0,53422	6,00	0,505349
x_1x_2	173,1740	1	173,1740	27,98536	6,00	0,006128*
x_1x_3	18,0956	1	18,0956	2,92429	6,00	0,162430
x_2x_3	8,2637	1	8,2637	1,33544	6,00	0,312167
Erro	24,7521	4	6,1880	-	-	-
Total SS	960,2252	13	-	-	-	-

Nota: SS = soma dos quadrados; df = grau de liberdade; MS = quadrados médios; F_{Calc} = estatística de Fisher; F_{Tab} = valor tabelado para um nível de confiança de 95 %; p = probabilidade de significância; * = significativo ao nível de 5 %; x_1, x_2, x_3 = variável linear; x_1^2, x_2^2, x_3^2 = variável quadrática; x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 = interações entre as variáveis. Fonte: Autor (2020).

Na ANOVA a estatística p aponta a probabilidade que cada variável dispõe de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável resposta, isto é, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula, situação em que os efeitos são considerados não significativos. Desta forma, as variáveis lineares concentração de HCl (x_1), relação S/L (x_2) e temperatura (x_3), assim como a variável quadrática relação S/L (x_2^2) e a interação entre as variáveis concentração de HCl e relação S/L (x_1x_2) apresentaram significância ao nível $p \leq 0,05$, por estarem fora da região de hipótese nula para a confiança de 95 % ($p \leq 0,05$), isso quer dizer que essas variáveis têm influência significativa no teor de SiO_2 . Comportamento oposto foi observado para as demais variáveis, onde estiveram dentro da região de hipótese nula.

Os resultados da ANOVA mostraram que o modelo apresentado para o maior teor de SiO_2 foi significativo, visto que houve fatores em que o $F_{\text{Calc}} > F_{\text{Tab}}$ afetando significativamente o teor de SiO_2 (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

O coeficiente de determinação R^2 obtido foi de 0,9742 o que indica que cerca de 97,42 % da resposta teor de SiO_2 pode ser prevista por um modelo quadrático, assim sendo este se mostra apropriado para a avaliação dos efeitos provocados pelas variáveis estudadas (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

Os efeitos estimados das variáveis lineares/quadráticas e das interações entre elas para a resposta teor de SiO₂ pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14 – Efeitos estimados das variáveis e das interações para a resposta teor de SiO₂.

Fatores codificados	Efeito	Erro padrão	Coefficiente	Erros dos coeficientes
Média/interação	80,8304	1,786531	80,83041	1,786531
x ₁	12,6698	1,769656	6,33490	0,884828
x ₁ ²	-5,6585	2,781214	-2,82924	1,390607
x ₂	9,3257	1,760749	4,66283	0,880375
x ₂ ²	-10,2659	2,850698	-5,13297	1,425349
x ₃	7,1270	1,767824	3,56350	0,883912
x ₃ ²	-2,0428	2,794844	-1,02138	1,397422
x ₁ x ₂	-13,0931	2,475003	-6,54653	1,237502
x ₁ x ₃	-4,2496	2,485069	-2,12480	1,242534
x ₂ x ₃	-2,8572	2,472486	-1,42862	1,236243

Nota: p = probabilidade de significância; * = significativo ao nível de 5 %; x₁, x₂, x₃ = variável linear; x₁², x₂², x₃² = variável quadrática; x₁x₂, x₁x₃, x₂x₃ = interações entre as variáveis.

Fonte: Autor (2020).

A partir da Tabela 14 foi obtido o modelo de regressão polinomial de segunda ordem que expressa a influência das variáveis independentes para a resposta teor de SiO₂, com base nos coeficientes de regressão e análise de resíduos. Utilizando o método dos mínimos quadrados disponível no software *Statistica 8*, são estimados os coeficientes de regressão do modelo polinomial proposto resposta teor de SiO₂ disponíveis na Tabela 13, em função das variáveis operacionais de entrada codificadas disponíveis na Tabela 12. A equação quadrática pode ser observada na Equação 8 a seguir.

$$y = 80,83041 + 6,33490x_1 - 2,82924x_1^2 + 4,66283x_2 - 5,13297x_2^2 + 3,56350x_3 - 1,02138x_3^2 - 6,54653x_1x_2 - 2,12480x_1x_3 - 1,42862x_2x_3 \quad (8)$$

Onde:

y = teor de SiO₂ (% massa);

x₁ = concentração ácido clorídrico (M);

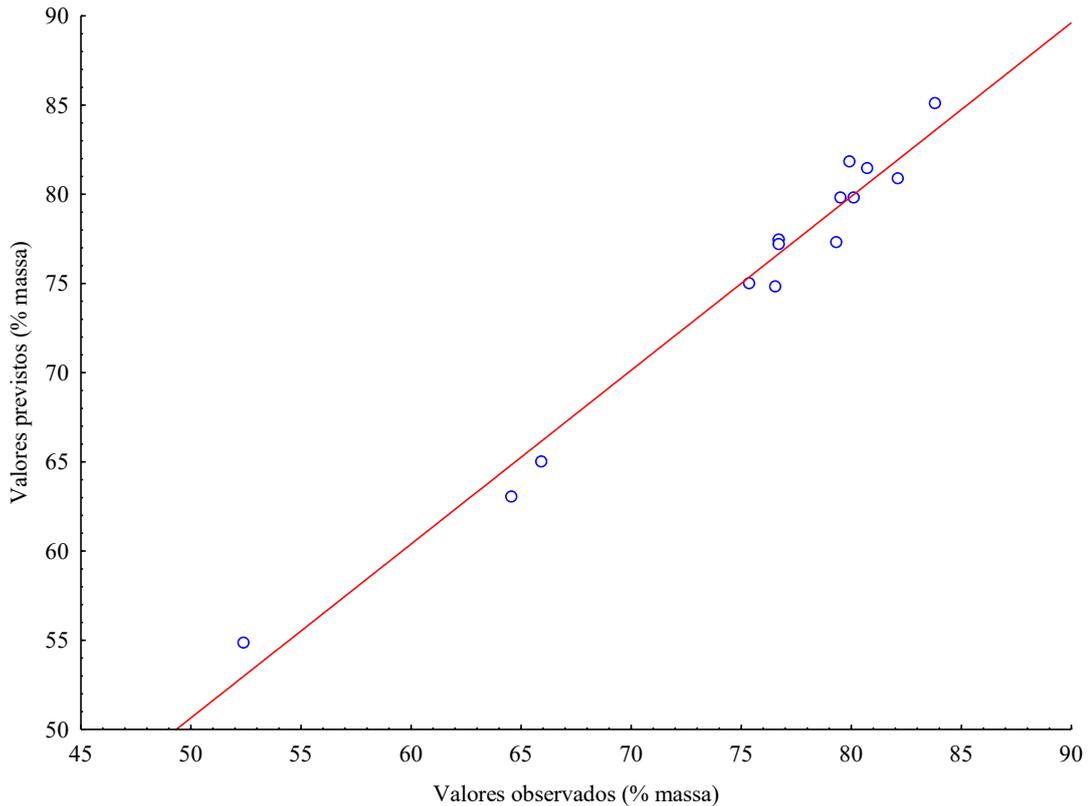
x₂ = relação S/L (g/mL);

x₃ = temperatura (°C).

O gráfico de distribuição de resíduos que faz uma correlação entre os valores observados *versus* valores previstos está ilustrado na Figura 21. A relação é feita entre os

valores previstos pelo modelo (representados pela linha) e os valores observados experimentalmente (representados pelos pontos). Os valores observados próximos à linha indicam a boa correlação entre o valor previsto e o experimental para extração da sílica pelo processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida.

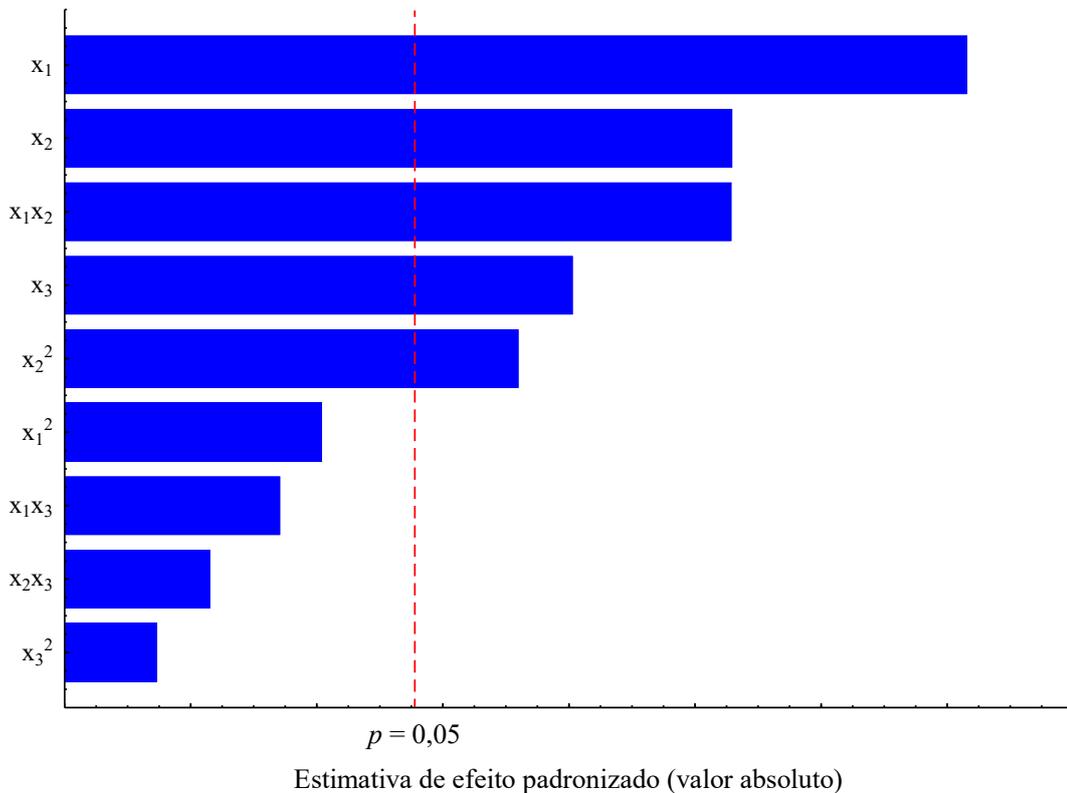
Figura 21 – Gráfico da distribuição residual, valores previstos vs valores observados.



Fonte: Autor (2020).

Os efeitos estimados padronizados (razão entre os efeitos estimados e o desvio padrão correspondente) que cada variável influencia na resposta avaliada é descrito pelo diagrama de Pareto disponível na Figura 22. A significância dos resultados é representada pela linha vertical pontilhada ($p = 0,05$), com 95 % de confiança, onde as variáveis (quadráticas e lineares) e interações significativas são aquelas que ultrapassam essa linha.

Figura 22 – Diagramas de Pareto dos efeitos estimados para a resposta teor de SiO₂, com um nível de confiança de 95 % ($p \leq 0,05$).

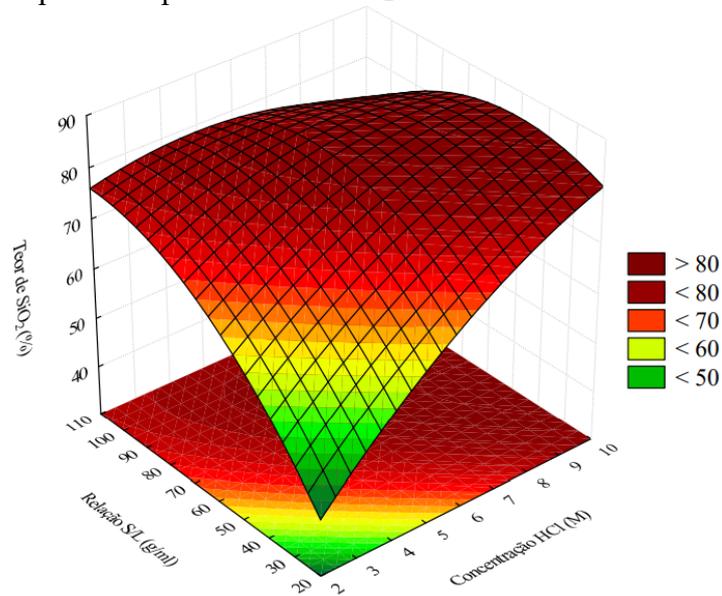


Fonte: Autor (2020).

O diagrama de Pareto confirma o que já foi observado na Tabela 13 e Tabela 14, onde todos os termos lineares (x_1 , x_2 e x_3), o quadrático relação S/L (x_2^2) e a interação entre concentração de HCl e relação S/L (x_1x_2) apresentaram significância estatística em relação a $p < 0,05$. O sinal de efeito negativo foi característico somente no x_2^2 e na interação x_1x_2 , indicando que um aumento na concentração de cinzas em relação ao volume de HCl não promove melhores rendimentos para a variável resposta teor de SiO₂. As variáveis x_1^2 , x_3^2 , x_1x_3 e x_2x_3 não foram apontados como significantes para o processo. Dentre os fatores, a concentração HCl, relação S/L e a sua interação são, sem dúvidas, os maiores influenciadores do processo.

A influência das variáveis relação S/L e concentração de HCl monitoradas no processo de obtenção da resposta teor de SiO₂ podem ser observadas pelos diagramas da superfície de resposta na Figura 23 e Figura 24.

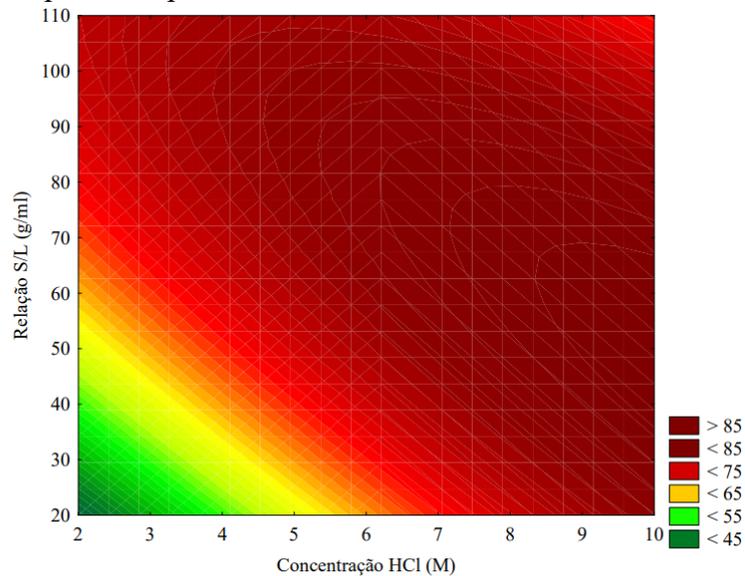
Figura 23 – Gráfico de superfície de resposta ajustado para as variáveis relação S/L e concentração de HCl para a resposta teor de SiO₂.



Nota: Para o entendimento do software a relação S/L (1:3; 1:6; 1:10), foi codificada em 30, 60 e 90, por isso a escala apareceu de 20 a 110 (1:2 e 1:11).

Fonte: Autor (2020).

Figura 24 – Diagrama de contorno de resposta ajustado para as variáveis relação S/L e concentração de HCl para a resposta teor de SiO₂.



Nota: Para o entendimento do software a relação S/L (1:3; 1:6; 1:10), foi codificada em 30, 60 e 90, por isso a escala apareceu de 20 a 110 (1:2 e 1:11).

Fonte: Autor (2020).

Ao entender os dados inseridos, o software *Statistica 8*, dispõe de uma ferramenta onde indica qual seria a melhor combinação experimental (valores críticos) para a variável resposta.

As condições de melhor obtenção da variável resposta segundo o software estão disponíveis na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15 – Valores críticos para a obtenção da melhor variável resposta.

Fatores	Valor mínimo observado	Valores críticos	Valor máximo observado
Concentração HCl (M)	3	12,32	9
Relação S/L (g/mL)	1:3	1:3,29	1:10
Temperatura (°C)	28	56,05	75

Fonte: Autor (2020).

4.5 ENSAIOS COM AS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E COMPARAÇÃO COM AS SÍLICAS COMERCIAIS

A partir dos ensaios realizados conforme planejamento experimental para as cinzas volantes da UTF e com o auxílio das caracterizações realizadas para as sílicas obtidas, as melhores condições escolhidas pelo autor foram a PL_04 e a PL_08. Dentre as características determinantes para escolha, se deve aos teores elevados de SiO₂, os teores reduzidos de Fe₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O e ZnO que juntos não chegam a 2,5 % da composição da amostra, a coloração cinza clara e o difratograma amorfo da amostra.

Aplicaram-se os valores das variáveis dos ensaios PL_04 e PL_08 às cinzas volantes da UTJL. Esses valores, bem como os rendimentos obtidos em percentagem do produto final pós-lixiviação podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 – Variáveis e rendimentos das sínteses das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação.

Ensaio	Cinzas volantes	Concentração ácido clorídrico (M)	Relação S/L (g/mL)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
PL_04_F	UTF	9	1:10	50	48,46
PL_04_JL	UTJL	9	1:10	50	58,62
PL_08_F	UTF	9	1:6	75	45,85
PL_08_JL	UTJL	9	1:6	75	56,88

Fonte: Autor (2020).

Como pode ser observado na Tabela 16, os rendimentos obtidos utilizando as cinzas volantes da UTJL foram superiores aos obtidos utilizando as da UTF. Isso se deve principalmente a qualidade da cinza de UTJL ser superior à da UTF. Assim sendo, o processo utilizando as cinzas volantes da UTJL demonstraram ser mais vantajosas no que diz respeito a rendimento de extração, sendo um fator positivo para sua aplicação em escala industrial.

Os quadros, tabelas e figuras a seguir apresentarão os resultados obtidos dos ensaios PL_04 e PL_08 para as cinzas volantes da UTF e UTJL, bem como as sílicas comerciais, com o intuito de facilitar a comparação entre estes. As sílicas precipitadas comerciais e suas aplicações estão identificadas no Quadro 8.

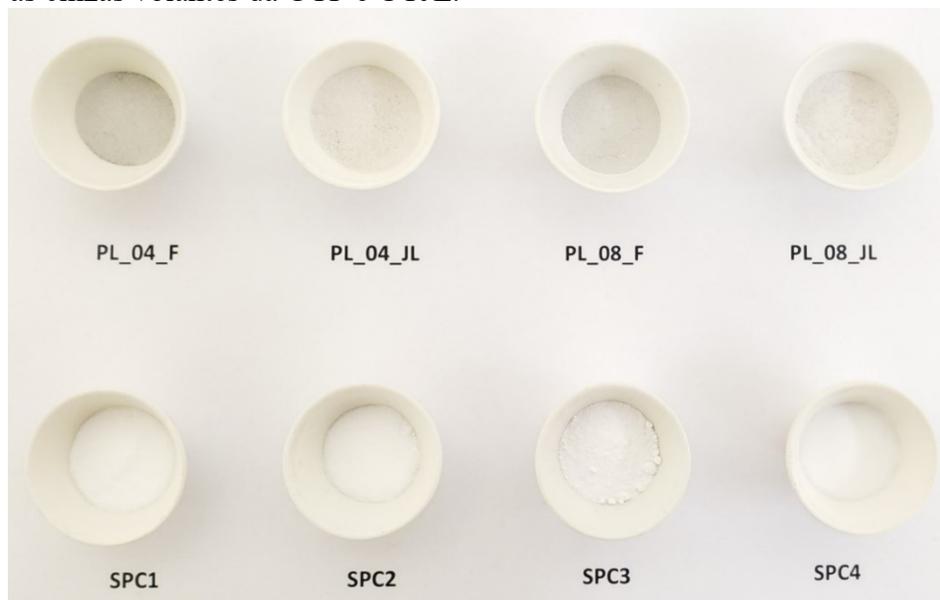
Quadro 8 – Identificação e aplicações das sílicas precipitadas comerciais.

Identificação	Código	Aplicação
Sílica precipitada comercial 1	SPC1	Agente alimentar antiaglomerante e agente de fluidez para pós
Sílica precipitada comercial 2	SPC2	Agente espessante para creme dental
Sílica precipitada comercial 3	SPC3	Agente abrasivo para creme dental
Sílica precipitada comercial 4	SPC4	Carga de reforço para borracha

Fonte: Autor (2020).

As melhores sílicas precipitadas obtidas pelo autor utilizando as duas cinzas volantes (UTF e UTJL), bem como as sílicas comerciais foram postas em cadinhos com o propósito de analisar a coloração destas, conforme pode ser visualizado na Figura 25.

Figura 25 – Sílicas comerciais e as melhores sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL.



Fonte: Autor (2020).

Assim como ocorreu com as melhores amostras do planejamento experimental utilizando as cinzas da UTF, as sílicas precipitadas obtidas utilizando as cinzas da UTJL apresentaram coloração cinza claro, no entanto, estas apresentaram tonalidade semelhante à cor

branca, demonstrando similariedade às sílicas comerciais. Essa característica é típica de sílica precipitada com baixo teor de carbono (DELLA et al., 2006; CORDEIRO, 2009; KORF, 2019).

As composições químicas das sílicas comerciais e das melhores sílicas precipitadas obtidas utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL estão disponíveis na Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 17 – Composição química dos elementos majoritários das melhores sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).

Componentes	PL 04 F	PL 04 JL	PL 08 F	PL 08 JL
SiO ₂	79,32	87,40	83,81	87,87
Al ₂ O ₃	0,46	4,44	0,63	3,77
Fe ₂ O ₃	0,33	1,83	0,54	2,17
TiO ₂	0,62	1,44	0,81	1,89
K ₂ O	0,14	1,44	0,14	1,49
SO ₃	-	-	-	-
CaO	0,06	-	0,09	-
ZnO	0,01	-	0,01	-
Na ₂ O	-	-	-	-
Outros	0,19	0,59	0,30	0,63
Perda ao fogo	18,87	2,97	13,67	2,18

Fonte: Autor (2020).

Tabela 18 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas comerciais, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).

Componentes	SPC1	SPC2	SPC3	SPC4
SiO ₂	87,58	88,56	87,16	86,30
Al ₂ O ₃	0,25	0,17	-	0,29
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-
SO ₃	0,60	0,24	0,81	0,97
CaO	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	0,40
Outros	0,20	0,24	0,16	0,25
Perda ao fogo	11,37	10,80	11,87	11,79

Fonte: Autor (2020).

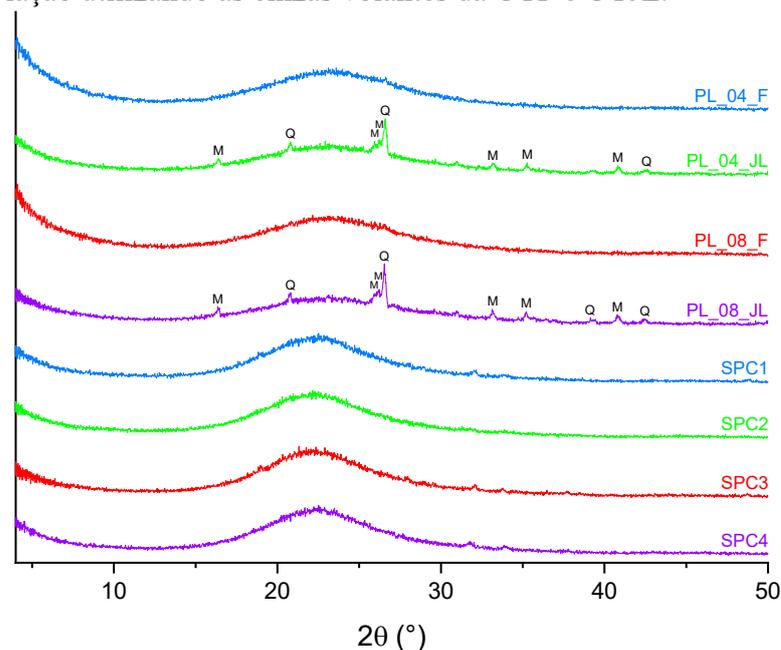
Pode-se constatar através da Tabela 17, que os ensaios realizados utilizando as cinzas da UTJL apresentaram diferença significativa quando comparada as obtidas com as cinzas da UTF. As PFs das sílicas precipitadas obtidas com as cinzas da UTJL ficaram abaixo de 3 %, já com as da UTF acima de 13 %, isso está relacionado à cinza precursora, cujo a de Jorge Lacerda possui uma PF inferior à de Figueira.

Considerando essa caracterização, podemos observar o potencial comercial e industrial utilizando as cinzas volantes da UTJL e UTF no processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida na síntese de sílica precipitada amorfa. As sílicas precipitadas obtidas utilizando as cinzas da UTJL apresentaram teor de SiO_2 superior comparadas as sintetizadas utilizando as de UTF. Em contrapartida, apresentaram teores maiores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O , que pode estar relacionado a lixiviação incompleta ou insuficiente para a remoção em maior percentagem destes compostos. Um tempo maior de lixiviação pode ser aplicado a fim de melhorar ainda mais o produto.

Os teores de SiO_2 , bem como a PF das sílicas precipitadas obtidas pelo autor apresentaram similaridade às sílicas comerciais ilustradas na Tabela 18, cujos processos já são bem difundidos em escala industrial. A PL_08_JL apresentou teor de SiO_2 maior que três das sílicas comerciais citadas e ainda, PF significativamente menor que as quatro sílicas comerciais expostas. A sílica obtida pelo PL_08_F também evidenciou potencialidade, mesmo apresentando elevado teor de perda ao fogo. A diferença das sílicas do processo estudado para as comerciais está relacionado principalmente a presença de teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O que estão relacionados a matéria-prima precursora (carvão mineral).

Na Figura 26 pode-se observar a composição mineralógica das sílicas comerciais e das melhores sílicas precipitadas obtidas pelo estudo utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL.

Figura 26 – Composição mineralógica das sílicas comerciais e das melhores sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação utilizando as cinzas volantes da UTF e UTJL.



Nota: Q = quartzo; M = mulita.
Fonte: Autor (2020).

Todos os difratogramas apresentados na Figura 26 apresentaram fases amorfas representadas por um espalhamento difuso, relativo a um halo largo no espectro ao longo de uma gama de ângulos 2θ (BHAGATH SINGH; SUBRAMANIAM, 2017). Destaque para os difratogramas da PL_04_F e PL_08_F, que utilizaram cinzas volantes da UTF e não apresentaram picos cristalinos, denotando semelhança aos difratogramas obtidos das sílicas comerciais.

Em contrapartida, têm-se os difratogramas das sílicas precipitadas obtidas que utilizaram as cinzas da UTJL que apresentaram fases cristalinas bem definidas, exibindo picos de quartzo e mulita que não foram desestruturados na etapa de fusão alcalina e como resultado, não foram lixiviados no processo de lixiviação ácida. Há de se considerar que o foco da utilização das cinzas volantes da UTJL foi com o intuito de demonstrar o potencial das mesmas no processo proposto por este estudo, ademais, para a utilização destas cinzas futuramente, se faz necessário um estudo aprofundado das etapas de fusão alcalina e lixiviação ácida para tal.

As sílicas precipitadas obtidas utilizando as cinzas da UTJL obtiveram boas perspectivas em relação àquelas obtidas com as cinzas da UTF, com exceção dos difratogramas. Um estudo prévio mais detalhado da etapa de fusão alcalina utilizando essas cinzas poderia verificar as melhores condições para a desestabilização das fases de mulita e quartzo. Entre os parâmetros que podem ser variados e auxiliarão na definição da desestabilização destes minerais, cita-se a utilização de uma relação cinzas/ Na_2CO_3 maior que a empregada (1:0,75 ou 1:1) e para a lixiviação sugere-se um tempo maior de lixiviação ácida. Com isso, pode-se obter uma sílica precipitada utilizando as cinzas da UTJL com teor mais elevado de SiO_2 e amorfa.

Considerando a coloração, composição química e mineralógica das sílicas precipitadas obtidas, revela-se a potencialidade da síntese destas com características similares as sílicas comerciais e com feição favorável de aplicação do método de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida em grande escala. Quanto a aplicação destas, é essencial análises complementares como diâmetro de poros, densidade aparente, área superficial, umidade, peso específico, volume de poros e ainda estudos realizados paralelamente.

4.6 REÚSO DO ÁCIDO CONCENTRADO

Baseado nos ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental utilizando as cinzas volantes da UTF e com o amparo das caracterizações realizadas para as sílicas precipitadas obtidas, determinou-se que a melhor condição experimental para realizar o reciclo

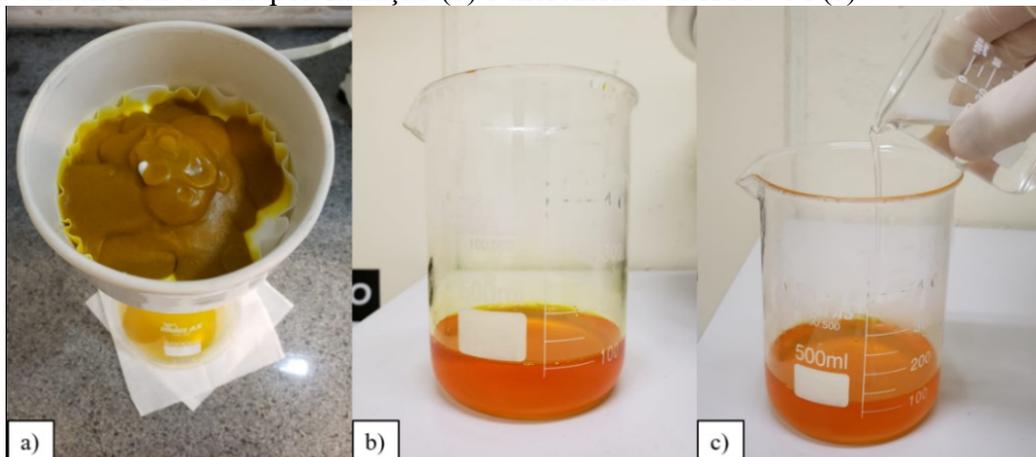
do HCl concentrado é a PL_04. Não obstante, levou-se em consideração o fato da relação S/L empregada neste ensaio ser o nível máximo estudado para tal variável, disponibilizando mais líquido para a lixiviação.

Em um primeiro momento, foi realizado a titulação do ácido clorídrico concentrado obtido pós-lixiviação durante a filtração, sendo as condições experimentais utilizadas as mesmas do ensaio PL_04. Utilizando a metodologia de Dias et al. (2016), a titulação do HCl obteve a concentração de 11,51 M pós-lixiviação. Isso se deve ao fato de a lixiviação ser realizada a quente, neste caso utilizou-se 50 °C o que propiciou a evaporação da água destilada utilizada na solução 9 M. Considerando este ponto, observa-se o potencial do reuso do ácido clorídrico neste processo em escala industrial, visto que conforme reutiliza-se o HCl no decorrer das lixiviações, este tende a ficar mais concentrado, o que é mais interessante para a lixiviação.

Com o intuito de verificar a aplicabilidade industrial do reuso do HCl concentrado, realizou-se três experimentos sequenciais onde o primeiro utilizou solução de HCl 9 M conforme planejamento experimental do PL_04. O segundo e terceiro utilizou-se o HCl concentrado advindo da lixiviação anterior acrescido com solução de HCl 9 M seguindo a relação S/L 1:10, conforme condição experimental.

Na Figura 27 podem ser observadas três etapas realizadas para o reuso do ácido clorídrico. A Figura 27 (a) é a etapa de filtração da mistura pós-lixiviação, onde foi filtrada com auxílio de bomba de vácuo até que se extraísse o máximo possível de HCl. A Figura 27 (b) está ilustrando a solução de HCl concentrado obtida pós-filtração, onde foi obtida uma média de 60 % de reaproveitamento do ácido inicial para a etapa subsequente. A Figura 27 (c) ilustra o incremento de HCl 9 M até que fosse atendido a relação S/L proposta para a próxima lixiviação.

Figura 27 – Etapas do reuso do ácido clorídrico: filtração da mistura pós-lixiviação (a), solução de HCl concentrado obtida pós-filtração (b) e incremento de HCl 9 M (c).



Fonte: Autor (2020).

As variáveis utilizadas e os rendimentos obtidos em porcentagem do produto final pós-lixiviação das três lixiviações realizadas sequencialmente podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 19 – Variáveis e rendimentos das sínteses das sílicas precipitadas realizadas sequencialmente obtidas pós-lixiviação.

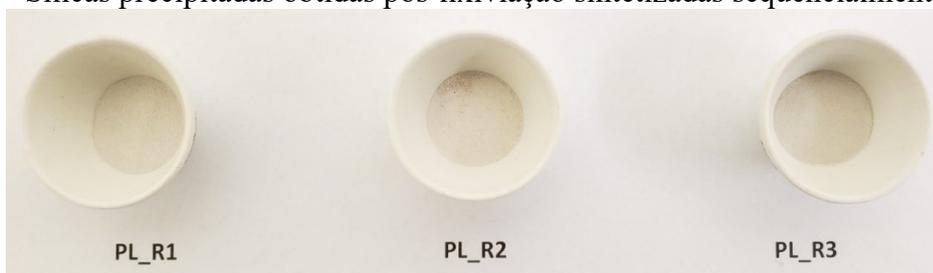
Ensaio	Cinzas volantes	Concentração ácido clorídrico (M)	Relação S/L (g/mL)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
PL_R1					47,23
PL_R2	UTF	9	1:10	50	46,25
PL_R3					45,53

Fonte: Autor (2020).

Na Tabela 19, pode-se observar que o rendimento ao longo das lixiviações decresceu, isso se deve ao fato do reúso do líquido precursor que ao longo das bateladas tendem a perder a qualidade de lixívia. Mesmo assim, há de se considerar que os valores dos rendimentos foram convincentes e denotaram potencial industrial do reciclo.

As amostras obtidas das três lixiviações realizadas sequencialmente foram colocadas em cadinhos com a finalidade de verificar as colorações das sílicas precipitadas obtidas e podem ser visualizadas na Figura 28.

Figura 28 – Sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente.



Fonte: Autor (2020).

As amostras demonstraram cor característica de sílica precipitada com baixo teor de carbono, cinza claro próximo à coloração branca, o qual evidencia seu potencial de reúso em aplicações industriais (DELLA et al., 2006; CORDEIRO, 2009).

Na Tabela 20 está disposta a composição química das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente.

Tabela 20 – Composição química dos elementos majoritários das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente, em base mássica e na forma de óxidos (% massa).

Componentes	PL R1	PL R2	PL R3
SiO ₂	83,74	83,12	82,34
Fe ₂ O ₃	1,40	1,47	1,91
Al ₂ O ₃	1,40	1,11	1,52
TiO ₂	1,22	1,17	1,22
K ₂ O	0,91	1,11	0,47
CaO	0,39	0,37	0,29
Outros	0,24	0,27	0,38
Perda ao fogo	11,87	12,28	11,89

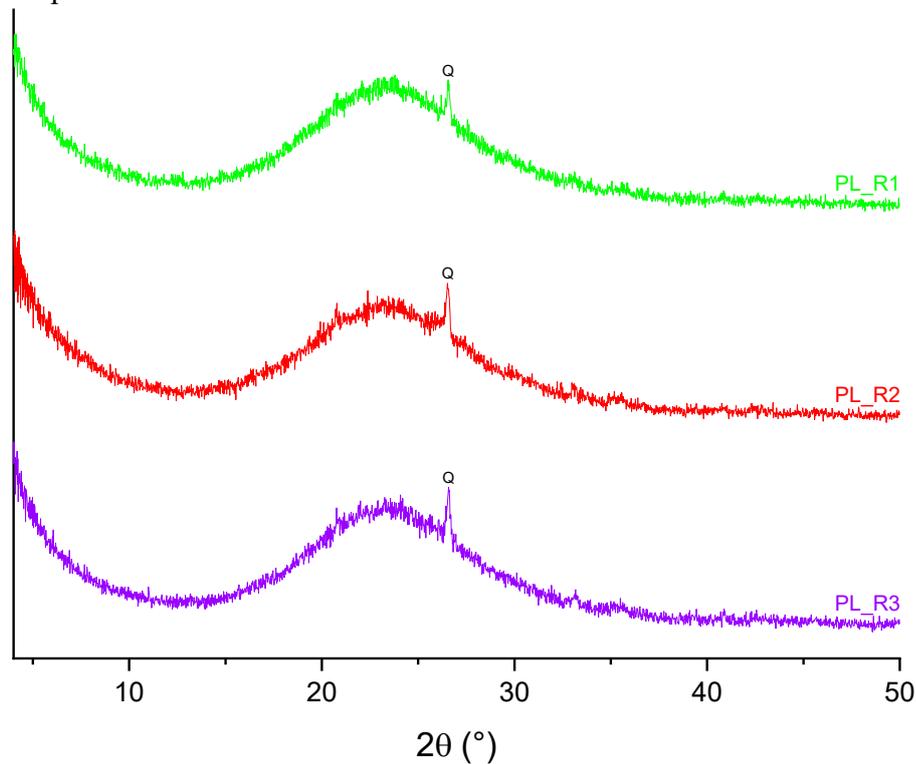
Fonte: Autor (2020).

Por meio da Tabela 20, nota-se que os ensaios realizados sequencialmente reaproveitando o HCl concentrado, demonstraram ser vantajosos no que diz respeito a composição química das sílicas precipitadas obtidas. A PF permaneceu dentro do que se esperava utilizando as cinzas volantes da UTF, inclusive apresentaram PF inferior àquela encontrada para o mesmo ensaio durante o planejamento experimental.

As três sílicas precipitadas obtidas apresentaram teor mais elevado de SiO₂ em comparação ao PL_04, que utiliza as mesmas condições experimentais e foi realizado ao longo do planejamento experimental. Ainda sobre o teor de SiO₂, este foi decrescendo conforme realizou-se as lixiviações sequenciais, assim como aconteceu com o rendimento ao longo das lixiviações. Isso acontece devido ao reúso do líquido precursor, que no decorrer das bateladas propendem a diminuir a qualidade da lixívia. Ainda assim, no que tange a esta caracterização, a reutilização do HCl concentrado demonstrou potencial para a sua aplicação operacional em indústrias, visto que o teor de SiO₂ decresceu menos de 1 % a cada lixiviação.

A composição mineralógica das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente está ilustrada na Figura 29.

Figura 29 – Composição mineralógica das sílicas precipitadas obtidas pós-lixiviação sintetizadas sequencialmente.



Nota: Q = quartzo.
Fonte: Autor (2020).

Os difratogramas ilustrados na Figura 29 demonstram que as sílicas precipitadas amorfas apresentaram o espalhamento difuso característico de fase amorfa, representado por um halo largo no espectro ao longo de uma gama de ângulos 2θ (BHAGATH SINGH; SUBRAMANIAM, 2017). Diferente do que ocorreu com o ensaio PL_04 realizado durante o planejamento fatorial, as três sílicas precipitadas obtidas apresentaram um pico cristalino de quartzo com baixa intensidade e que não comprometem a qualidade dos produtos.

O processo de reúso do ácido clorídrico concentrado demonstrou ser eficiente na obtenção de sílica precipitada com teor elevado de SiO_2 . A única adversidade diz respeito ao difratograma que apresentou um pico de quartzo, da mesma forma que ocorreu durante o planejamento experimental em que se presenciou a ocorrência de picos cristalinos. Para uma posterior aplicação em escala industrial se faz necessário um estudo prévio mais aprofundado para a etapa de fusão alcalina, onde seria possível determinar a relação cinzas/ Na_2CO_3 , temperatura e tempo de fusão ideal para a desestabilização das fases cristalinas e consequentemente a obtenção de resultados consistentes.

5 CONCLUSÃO

A partir da apresentação e discussão dos resultados obtidos no presente trabalho, podem-se concluir que:

1 – As cinzas volantes da UTF apresentaram composição diferenciada das cinzas da UTJL, principalmente no que diz respeito a teores menores de SiO_2 e Al_2O_3 . Em compensação, apresentou teor de Fe_2O_3 mais elevado e ainda óxidos de zinco, manganês e níquel, não identificados nas cinzas da UTJL. Outra característica que as diferenciam, é a PF em que nas cinzas da UTF é de 16,74 % e na UTJL 1,59 %, o que demonstra a diferença das cinzas utilizadas, bem como a eficiência de combustão das UTEs em questão.

2 – Os testes iniciais para estabelecer os parâmetros fixos da fusão alcalina determinaram a relação cinzas/ Na_2CO_3 , temperatura e tempo de fusão em 1:0,5, 850 °C e 1 h, respectivamente. Foram utilizadas análises de termogravimetria e difração de raios x, nos quais observou-se esses índices como suficientes para a desestabilização do quartzo, mulita e hematita, o aparecimento de fases de aluminossilicatos de sódio, decomposição térmica do agente alcalino Na_2CO_3 e a perda de massa da amostra ao longo do aquecimento.

3 – A concentração HCl, relação S/L e a sua interação revelaram ser, sem dúvidas, os maiores influenciadores do processo. Um modelo quadrático foi definido para a predição do teor de SiO_2 de resposta com um R^2 de 0,9742.

4 – As amostras obtidas dos ensaios PL_04, PL_08 e PL_13 foram as que apresentaram melhores resultados como um todo, no que diz respeito a coloração da amostra ficaram próximos a coloração branca e cinza claro. As difrações de raios x dos ensaios mencionados exibiram um padrão amorfo sem picos cristalinos, apresentando melhores resultados que os da literatura. No que tange a análise química, apresentaram teores elevados de SiO_2 (79,32, 83,81 e 79,51 %, respectivamente) e ainda menores teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO, K_2O e ZnO que individualmente não chegam a 1 % da composição da amostra.

5 – As sílicas precipitadas obtidas apresentaram coloração cinza claro devido ao teor de carbono, sendo as obtidas com as cinzas da UTJL exibiram tonalidade próxima a cor branca demonstrando similaridade as sílicas comerciais. Em relação a composição química, as amostras obtidas a partir das cinzas da UTF apresentaram PF maior que 13 % e aquelas obtidas utilizando as cinzas da UTJL apresentaram PF abaixo de 3 %, neste caso, inferior a PF obtida das sílicas comerciais ($\geq 10,80$ %). O teor de SiO_2 foi significativamente maior utilizando as cinzas da UTJL (87,40 e 87,87 %), sendo o teor denotado pela PL_08_JL maior que três das

quatro sílicas comerciais utilizadas para comparação. Ambas as sílicas precipitadas obtidas pelas cinzas apresentam teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e K_2O , que diferem da caracterização química das sílicas comerciais, devido a matéria-prima precursora (carvão mineral). Os difratogramas das sílicas comerciais e das sílicas precipitadas obtidas pelo estudo apresentaram fase amorfa, sendo aqueles obtidos das sílicas que utilizaram cinzas volantes da UTF não apresentaram nenhum pico cristalino denotando semelhança aos difratogramas das sílicas comerciais.

6 – O reuso do ácido clorídrico concentrado em ensaios realizados sequencialmente obtiveram resultados promissores. O processo de reuso do HCl concentrado demonstrou ser eficiente na síntese de sílica precipitada com teor elevado de SiO_2 , visto que este decresceu menos de 1 % a cada lixiviação (83,74; 83,12 e 82,34 %), com esses resultados consistentes demonstra ter aplicabilidade operacional em indústrias.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos estudos realizados no presente trabalho, algumas atividades podem ser sugeridas para a continuidade dos estudos:

1 – Executar um estudo detalhado do processo de fusão alcalina seguida de lixiviação ácida utilizando as cinzas volantes da UTJL, objetivando sílicas precipitadas amorfas com elevado teor de SiO_2 .

2 – Efetuar análises suplementares como densidade aparente, peso específico, umidade, área superficial, diâmetro de poros e volume de poros para as melhores sílicas precipitadas amorfas obtidas neste estudo, a fim de verificar o enquadramento destas em padrões comerciais.

3 – Estudar possíveis aplicações utilizando as sílicas precipitadas amorfas obtidas nesta pesquisa. Uma das vertentes de aplicação é a utilização da sílica precipitada obtida na síntese de zeólitas.

4 – Realizar um estudo econômico-financeiro da melhor rota de síntese de sílica precipitada amorfa, levando em consideração a sua aplicação em larga escala em processos industriais.

5 – Realizar o processo de fusão alcalina substituindo o carbonato de sódio pelo hidróxido de sódio, com o intuito de verificar o potencial da utilização deste agente alcalino, bem como os benefícios na utilização deste.

6 – Empregar um planejamento experimental que utilize menores concentrações de HCl e maiores relações S/L, para avaliar a eficiência na síntese de sílica precipitada amorfa, assim como analisar economicamente esta mudança no processo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília, DF: ANEEL, 2008. 236 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Sistema de Informações de Geração da ANEEL - SIGA**. ANEEL, 2020. Disponível em: <<https://bit.ly/2IGf4Q0>>. Acesso em: 13 abril de 2020. 2020a.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Sistema de Informações Geográficas do setor elétrico – SIGEL**. ANEEL, 2020. Disponível em: <<https://sigel.aneel.gov.br/portal/home/webmap/viewer.html?webmap=45374c61bd3e40e3a484878003fae937>>. Acesso em: 13 abril de 2020. 2020b.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário mineral estadual Santa Catarina - Anos base 2017 e 2018**. Brasília, DF: ANM, 2019a. 68 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário mineral estadual Rio Grande do Sul 2018 - Ano base 2017**. Brasília, DF: ANM, 2019b. 64 p.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 327-363, 2010.
- ALMEIDA, A. F. de. **Análise Exergética de Ciclos de Rankine e Combinado com Gaseificação Integrada Operados a Carvão Mineral**. 2011. 117 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- ALMEIDA, H. S. **Produção de biocombustíveis via craqueamento térmico-catalítico de resíduos sólidos de caixas de gordura com carbonato de sódio e lama vermelha ativada termicamente**. 2015. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.
- AMORIM, J. A. de. **Estudo teórico e experimental do calor específico e da cinética de sorção em reator fixo**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- ANGARITA, K. Y. G.; JUNIOR, A. T. T. Produção e caracterização de sílica (SiO₂) a partir de cascas de arroz. **Rev. Bras. de Iniciação Científica**, v. 7, p. 184-194, 2020.
- AQUINO, T. F. de. **Síntese de zeólitas do tipo x a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de CO₂**. 2018. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2018.
- AQUINO, T. F. de. et al. CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. **Fuel**, v. 276, p. 1-9, 2020.

ARRUDA, D. P. de. **Avaliação de extratores químicos na determinação de silício disponível em solos cultivados com cana-de-açúcar**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu - SP, 2009.

ASL, S. M. H. et al. Porous adsorbents derived from coal fly ash as cost-effective and environmentally-friendly sources of aluminosilicate for sequestration of aqueous and gaseous pollutants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 1131-1147, 2019.

ASLAN, N.; CEBECI, Y. Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. **Fuel**, v. 86, p. 90–97, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO CARVÃO MINERAL (ABCM). **Carvão, Reservas, Mercado e Produção**. Curso Carvão Mineral. Curso promovido pela SATC - Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina. Criciúma, Santa Catarina. 2014.

ASTM D7348-13. **Standard test methods for loss on ignition (LOI) of solid combustion residues**. ASTM International: West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2013.

ASTM D3174-91. **Standard test method for ash in the analysis of coal and coke from coal**. ASTM International: Philadelphia, Pennsylvania, USA, 1991.

AZEVEDO, A. G. S. et al. Produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de Na_2O e Na_2SiO_3 . **Cerâmica**, v. 63, p. 143-151, 2017.

BAKAR, R. A.; YAHYA, R.; GAN, S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189-195, 2016.

BARAZANI, B. **Investigações sobre a sinterização de sílica vítrea por plasma pulsado**. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BELVISO, C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 65, p. 109-135, 2018.

BERGMA, H. E.; ROBERTS, W. O. (Ed.) **Colloidal silica fundamentals and applications**. 1. ed. Boca Raton, Flórida, USA: CRC Press, 2006. 884 p.

BERTOLINI, T. C. R. **Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente**. 2019. 171 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BHAGATH SINGH, G. V. P.; SUBRAMANIAM, K. V. L. Direct decomposition X-ray diffraction method for amorphous phase quantification and glassy phase determination in

binary blends of siliceous fly ash and hydrated cement. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 6, n. 2, p. 111-125, 2017.

BIZZI, L. A. et al. (Ed.). **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: texto, mapas & SIG**. Brasília: CPRM, 2003. 692 p.

BORBA, R. F. Carvão mineral. In: BRASIL. MME - Ministério de Minas e Energia. **Balço mineral brasileiro 2001**. Brasília, DF: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2001.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for study of quantitative variables. **Technometrics**, v. 2, p. 455-475, 1960.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653 p.

BRASIL. Ministério da Economia. Resolução CAMEX nº 32, de 23 de abril de 2014. **Aplica direito antidumping definitivo, por um prazo de até 5 (cinco) anos, às importações brasileiras de dióxido de silício precipitado, originárias da República Popular da China**. Brasília, DF: Diário Oficial da União (DOU). 24 de abril de 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Energia no Mundo: Matrizes Energéticas - Matrizes Elétricas - Indicadores**. Brasília, DF: MME, 2017. 42 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Energia 2030: Carvão Mineral**. Rio de Janeiro, RJ: Empresa de Pesquisa Energética, 2007. 46 p.

BRITISH PETROLEUM (BP). **BP Statistical Review of World Energy June 2018**. 67. ed. London, UK: BP p.l.c, 2018.

BRITO, J. B. **Pontos quânticos em matriz de sílica produzidos em alta pressão**. 2017. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

BRITTO, P. F. de. **Adsorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptopirimidina e com 2-mercaptopirimidina**. 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP, 2005.

BUCHER, C. A. et al. Fósforo. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R. de.; SANTOS, L. A. (Ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. 2. ed. Viçosa: SBCS, 2018, p. 401-427.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 952 p.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materiais science and engineering: an introduction**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, 2010. 992 p.

CAMARGO, G. S. **Análise do desenvolvimento termoelétrico do carvão mineral no Rio Grande Do Sul na década de 1980**. 2018. 28 f. TCC (Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2018.

CAMPANER, V. P. **O carvão no município de Figueira/PR: Da mineração à utilização**. 2005. 81 f. TCC (Graduação em Geografia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2005.

CAMPELLO, F. A. **Estudo da lixiviação e da estabilização de elementos tóxicos presentes em cinzas leve de carvão**. 2018. 146 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

CARMONA, V. B. et al. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 291-296, 2013.

CHANADEE, T.; CHAIYARAT, S. Preparation and characterization of low cost silica powder from sweet corn cobs (*zea mays saccharata l.*). **J. Mater. Environ. Sci.**, v. 7, p. 2369-2374, 2016.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; PRAVEEN, L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 6535-6544, 2005.

CHANDRASEKHAR, R. et al. Xerogel package. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 96, p. 70-74, 2009.

CHAVES, A. P. Os problemas do carvão em geral e do carvão brasileiro em particular. In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C. dos.; POSSA, M. V. (Ed.). **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008b. p. 13-24.

CHAVES, M. R. M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. 2008a. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008a.

CHESNER, W. H.; COLLINS, R. J; MACKAY, M. H. **User guidelines for waste and by-product material in pavement construction**. Report FHWA-RD-97-148. USDOT, FHWA, TFHRC: McLean, Virginia, USA, 1998. 683 p.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CUI, R. et al. Heterogeneous Fenton catalysts prepared from modified-fly ash for NOx removal with H2O2. **Catalysis Communications**, v. 119, p. 180-184, 2019.

DALPONT, G. **Avaliação tecnológica da viabilidade de gaseificação de carvões brasileiros**. 2017. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

DAMASCENO, T. S. **Estudo do processo de extração e avaliação alelopática dos extratos obtidos das cascas do caule de *Croton palanostigma klotzsch***. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém - PA, 2012.

DELLA, V. P. et al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 6, p. 1175-1179, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário mineral brasileiro 2010**. Brasília, DF: DNPM, 2010. 871 p.

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **Int. J.Coal Geol**, v. 76, p. 227-236, 2008.

DIAS, S. L. P. et al. **Química analítica: teoria e prática essenciais**. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 392 p.

DINDI, A. et al. Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 29, p. 82-102, 2019.

DOGAN, O.; KOBYA, M. Elemental analysis of trace elements in fly ash sample of Yatağan thermal power plants using EDXRF. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 101, p. 146-150, 2006.

EITEL, W. **The Physical Chemistry of the Silicates**. 1. ed. Chicago: Univ. of Chicago Press, 1954. 1592 p.

ENGIE - Engie Brasil Energia. **Monitoramento das Emissões Atmosféricas**. Capivari de baixo, Santa Catarina: Central de Utilidades (CEUT), 2017. 36 p.

EPSTEIN, E. Silicon: its manifold roles in plants. **Annals of Applied Biology**, v. 155, p. 155-160, 2009.

ESTEVAM, S. T. **Síntese de zeólita potássica do tipo Merlinoíta a partir de cinzas leves de carvão para aplicação como fertilizante**. 2020. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

EVONIK – Evonik Industries AG. **Aerosil® – Fumed Silica**: Technical Overview. 8. ed. Essen, Alemanha: EVONIK, 2015. 104 p.

EVONIK – Evonik Industries AG. **Sipernat® – Specialty Silica**: product overview 101. 1. ed. Essen, Alemanha: EVONIK, 2018. 36 p.

FAUSTINI, M. et al. History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications. **Adv. Funct. Mater.**, v. 28, p. 1-30, 2018.

FENG, Q. et al. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**. v. 34, p. 521-526. 2004.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza da casca do arroz**. 2006. 108 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear-Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FERNANDES, F. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS's)**. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FERNANDES, I. J. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi**. 2015. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. **Materials Research**, v. 20, p. 512-518, 2017.

FERRARINI, S. F. et al. Evaluation of the sustainability of integrated hydrothermal synthesis of zeolites obtained from waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 1464-1479, 2018.

FERREIRA, C. S. **A desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2005.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179-186, 2007.

FLORES, C. G. et al. **Síntese de zeólita merlinoíta a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. In: V CBCM - Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Criciúma, Santa Catarina, 2017. p. 1-9.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. da.; INFORÇATI, P. F. Diatomita. In: LUZ, A. B. da.; LINS, F. A. F. (Org.). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005, v. 1, p. 399-411.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2002.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A sílica e suas particularidades. **Rev. Virtual Quim.**, v. 10, p. 1018-1038, 2018.

GOMES, S. V. F. **Aplicação do planejamento *Box-Behnken* na otimização de método de extração de flavonoides usando extração acelerada com solventes (ase) e quantificação de marcadores químicos por CLAE-DAD-UV em espécies do gênero *passiflora***. 2013. 161 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal da Bahia, Salvador - BA, 2013.

GONÇALVES, C. S. **Simulação computacional e avaliação da influência da temperatura e composição nas propriedades físicas de vidro obtido a partir de cinza pesada de carvão mineral**. 2018. 133 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

GRZEBIELUCKA, E. C. **Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, com $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$** . 2014. 243 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

GUERRA, C. P. **Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. 2013. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

HARRIS, D.; HEIDRICH, C.; FEUERBORN, H-J. Global aspects on Coal Combustion Products. **VGB PowerTech**, v. 10, p. 25-33, 2020.

HARTWIG, A. Silica Amorphous. In: HARTWIG, A. (Ed.) **The MAK-Collection for Occupational Health and Safety**. Weinheim: Wiley-VCH, 1991, v. 2. p. 157-179.

HAUS, R.; PRINZ, S.; PRIESS, C. Assessment of high purity quartz resources. In: GÖTZE, J.; MÖCKEL, R. (Ed.). **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**. Berlin: Springer Geology, 2012. p. 29-52.

IONASHIRO, M. **GIOLITO**: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. Araraquara: Giz editorial, 2004. 98 p.

ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e de engenharia de materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2017. v. 2. 1794 p.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

JUNIOR, C. A. F. R. et al. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, p. 43-52, 2012.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SCHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 257-262, 2000.

KIHARA, Y. **O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade**. 1983. 249 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 1983.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012, 724 p.

- KORF, E. M. **Avaliação das propriedades de um material geopolimérico espumígeno desenvolvido com diferentes tipos de metacaulim**. 2019. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade Meridional, Passo Fundo, 2019.
- KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 99-104, 2001.
- KRUGER, R. A. Introduction to the utilization of coal combustion products. In: ROBL, T.; OBERLINK, A.; JONES, R. (Ed.). **Coal Combustion Products (CCP's): Characteristics, Utilization and Beneficiation**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2017. p. 99-119.
- LACERDA, L. V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeleétrica de Candiota-RS**. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- LARBI, K. K.; BARATI, M.; MCLEAN, A. Reduction behaviour of rice husk ash for preparation of high purity silicone. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 50, p. 341-349, 2011.
- LAZZERINI, F. R.; BONOTTO, D. M. O silício em águas subterrâneas do Brasil. **Ciência e Natura**. v. 36, p. 159-168, 2014.
- LEAL, G. C. S. G; FARIAS, M. S. S. de.; ARAUJO, A. F. O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2008.
- LIMA, C. N.; FILHO, J. S. S. B. Escolha de Tratamentos Otimizados na Construção de Fatoriais Fracionários. **Revista Brasileira Biometria**, v. 38, n.3, p. 1-14, 2010.
- LIMA, S. O. B. de. **Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel proveniente das cinzas da casca de arroz**. 2009. 219 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009.
- LIVI, C. N; REPETTE, W. L. Ligante geopolimérico produzido com cinza volante e hidróxido de sódio. **Ambiente construído**, v. 15, n. 3, p. 7-18, 2015.
- LOPES, L. S. E. **Análise do comportamento mecânico e ambiental de misturas solo-cinzas de carvão mineral para camadas de bases de pavimentos**. 2011. 206 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- LUZ, A. B. da.; LINS, F. A. F. (Ed.) **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 974 p.
- MACIE, A. E. A. **Mineração de Carvão na Bacia Carbonífera de Moatize, Província de Tete - Noroeste de Moçambique: uma análise socioambiental**. 2015. 138 f. Dissertação

(Mestrado em Geociências - Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MAIA, J. C. et al. Residual TLC silica gel: recuperation process, characterization and application. **Revista Geintec**, v. 7, p. 3833-3843, 2017.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 912 p.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise Térmica – Termogravimetria. In: JUNIOR, S. V. C. (Org.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 209-228.

MENON, B. C. **Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H₂O₂ aplicados no tratamento de efluente têxtil**. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MOHAMMADINIA, A. et al. Effect of fly ash on properties of crushed brick and reclaimed asphalt in pavement base/subbase applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 547-556, 2017.

MOLDES, C. A. et al. Occurrence of powdery mildew disease in wheat fertilized with increasing silicon doses: a chemometric analysis of antioxidant response. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 38, p. 1-9, 2016.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G.C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 521 p.

MORAES, N. R. D. C. de. **Influência da têmpera e revenido nas propriedades mecânicas de aço API 5L X65**. 2012. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro - RJ, 2016.

MORI, V.; SANTOS, R. L. C. dos.; SOBRAL, L. G. S. **Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 42 p.

NAKAMURA, A. P. R. **“Síntese e caracterização de sílica gel funcionalizada com 2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para aplicações adsorptivas e voltamétricas.”**. 2018. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira - SP, 2018.

NOBILE, F. O. **Geologia e Mineralogia**. Apostila - Notas de Aula. Barretos: UNIFEB, 2008. 200 p.

NOGUEIRA, J. R. **Reciclando cinzas: estudo de viabilidade para produção de blocos para a construção civil a partir da cinza volante residual de um reator de leito fluidizado..** 2011. 169 f, Dissertação (Mestrado em Arquitetura, Urbanismo e Tecnologia) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

O'KEEFE, J. M. K. et al. On the fundamental difference between coal rank and coal type. **Int. J.Coal Geol**, v. 118, p. 58-87, 2013.

OLIVEIRA, V. V. de. “**Novos adsorventes derivados de sílica gel modificada com aminas e glutaraldeído**”. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PAN, J. et al. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure. **Fuel**, v. 237, p. 555-565, 2019.

PAPIRER, E. (Ed.) **Adsorption on silica surfaces**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2000. v. 1. 774 p.

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 (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PEDROLO, D. R. S. **Obtenção de zeólitas a partir de cinzas de carvão mineral visando à aplicação em adsorção de SO₂**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento Químico – Silício. **Química Nova na Escola**, v. 14, p. 1, 2001.

PEÑA, J. C. U. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termeléctricas de carbon**. 2002. 254 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona – Espanha, 2002.

PEREIRA, C. A. F. et al. **Avaliação da capacidade adsortiva da sílica derivada da casca de arroz utilizando o corante azul de metileno**. In: IX Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, São Bernardo do Campo, São Paulo, 2018. p. 1-6.

PEREIRA, T. M. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2013.

PERRY, C. C.; KEELING-TUCKER, T. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. **Colloid Polym Sci.**, v. 281, p. 652-664, 2003.

PINHEIRO, S. C. **influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**. 2015. 292 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2015.

PINTO, V. H. A. **Síntese, caracterização e aplicação adsortiva de um novo agente sililante imobilizado na sílica gel por rotas distintas**. 2009. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

PIRES, F. R. M. **Urânio no Brasil: Geologia, Jazidas e Ocorrências**. 1. ed. Rio de Janeiro: Vitrina Comunicação, 2013. 299 p.

PISSATO, E. **Gestão da mineração de areia no município de Guarulhos: aproveitamento de resíduos finos em cerâmica vermelha**. 2009. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Quím. Nova**, v. 28, p. 544-547, 2005.

PRADO, P. F. et al. Use of coal ash in zeolite production and applications in manganese adsorption. **American Journal of Engineering Research**. v. 6, p. 394-403, 2017.

REBELO, M. M.; NASCIMENTO, L. D.; CORRÊA, J. A. M. Sílica gel obtida de escória de alto forno: Marabá, Pará. **Cerâmica**, v. 61, p. 359-366, 2015.

REN, X.; SANCAKTAR, E. Use of fly ash as eco-friendly filler in synthetic rubber for tire applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 374-382, 2019.

RHODIA. Solvay Sílica. **Tixosil® 38A**: ficha de especificação do produto. 13. ed. São Paulo: Rhodia, 2016. 2 p.

RHODIA. Solvay Sílica. **Tixosil® 43B**: ficha de especificação do produto. 12. ed. São Paulo: Rhodia, 2015. 3 p.

RHODIA. Solvay Sílica. **Tixosil® 73B**: ficha de especificação do produto. 9. ed. São Paulo: Rhodia, 2018. 2 p.

RHODIA. Solvay Sílica. **Zeosil® 185**: ficha de especificação do produto. 5. ed. São Paulo: Rhodia, 2017. 2 p.

ROCHA, J. G. da. **Efeitos do silício na energética e respostas a estresses em abacaxizeiro (*Ananas Comosus L., Merrill*) via modulação das bombas de prótons**. 2017. 81 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2017.

ROHDE, G. M. **Cinzas, a outra metade do carvão mineral - nova estratégia para a termelétricidade**. In: IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Gramado, Rio Grande do Sul, 2013. p. 40-54.

ROHDE, G. M. et al. (Ed.). **Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais**. 1. ed. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. v. 1. 204 p.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Boletim Técnico nº 36. Porto Alegre: CIENTEC, 2016. 44 p.

RONCONI, J. V. V. **Estudo da calcinação de rejeito de mineração de Carvão para aplicação como pozolana**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

SALDANHA, R. B. **Misturas cinza volante e cal de carbureto: comportamento da resistência à compressão simples para cura acelerada**. 2014. 170 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SANKAR, S. et al. Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. **Ceramics International**, v. 42, p. 4875-4885, 2016.

SANTA, R. A. A. B. et al. **Avaliação das propriedades das cinzas leves e pesadas para produção de geopolímeros: estudo comparativo**. In: V CBCM - Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Criciúma, Santa Catarina, 2017. p. 1-6.

SANTIN, V. O. **Estudos qualitativos das transformações termodinâmicas ocorridas durante o processo pirometalúrgico de recuperação de Pb a partir de PbSO₄**. 2006. 130 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

SANTOS, J. dos. **Caracterização de resíduos de rochas ornamentais: aplicação de conceitos mecanoquímicos**. 2016. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2016.

SANTOS, V. E. S. **Gás natural e carvão na geração termelétrica: reflexões sobre a competição/complementação das fontes na Região Sul do Brasil**. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2017.

SCHLEIER, R.; GALITESI, C. R. L.; FERREIRA, E. C. M. Silício e cálcio – uma abordagem antroposófica. **Arte Médica Ampliada**, v. 34, p. 102-113, 2014.

SCHMELZER, J. W. P. (Ed.). **Glass: selected properties and crystallization**. Berlin: De Gruyter, 2014. 610 p.

SCHREIBER, A. et al. Radiation resistance of quartz glass for VUV discharge lamps. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 38, p. 3242-3250, 2005.

SEDRES, G. **Recovery of SiO₂ and Al₂O₃ from coal fly ash**. 2016. 171 f. Thesis (Master of Chemistry) - University of Western Cape, Cape Town, África do Sul, 2016.

SHAHEEN, S. M. et al. Opportunities and challenges in the use of coal fly ash for soil improvements – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 249-267, 2014.

SILVA, E. S. **Efeito da incorporação de sílica tratada com aminosilano nos nanocompósitos PMMA/SAN/SÍLICA**. 2017. 134 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SILVA, F. V. P. da. **A educação ambiental na formação da cidadania**. 2008. 20 f. TCC (Graduação em Ciências Biológicas) – Centro Universitário Metodista Izabela, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, I. M. P. **Sílica gel quimicamente modificada com epicloridrina na presença ou ausência de solvente – estudo termodinâmico da interação envolvendo o cobre.** 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SILVA, M. G. da. **Estudo experimental de um sistema de condicionamento de ar com rotores dessecantes.** 2010. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

SILVA, M. J. A. da. **Indústria Carvoeira e Degradação: Decrescimento como Perspectiva de Superação da Problemática Socioambiental no Sul Catarinense.** 2019. 298 f. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

SILVA, R. F. da. **Otimização da síntese de misturas de biodiesel mamona e amendoim com o uso do ultrassom.** 2016. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande - PB, 2016.

SJOBERG, S. Silica in aqueous environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, p. 51-57, 1996.

SOLDAL, J. **Silicate weathering in soils: A solution for soil pH management?** 2015. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Terra) – Universidade de Bergen, Bergen, Hordaland, NOR, 2015.

SOUZA, G. P. et al. Caracterização de material composto diatomáceo natural. **Cerâmica**, v. 49, p. 40-43, 2003.

SOUZA, M. R. W. de. **Estudo experimental da gênese de magmas alcalinos subsaturados em sílica através do sistema kalsilita-nefelina-diopsídio-sílica a 4.0 GPA e condições anidras.** 2017. 56 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SRIPANYAKORN, S. et al. Dietary silicon and bone health. **Nutrition Bulletin**, v. 30, p. 222-230, 2005.

STOCH, A. **Fly ash from coal combustion – characterization.** 2015. 78 f. Thesis (Master of Science Degree in Energy Engineering and Management) – IST Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, 2015.

TANG, M. et al. Study on extraction of rare earth elements from coal fly ash through alkali fusion – Acid leaching. **Minerals Engineering**, v. 136, p. 36-42, 2019.

TERGOLINA, H. M. **Síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa a partir de cinzas volantes de carvão.** 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

- TÖLGYESSY, J. The chemistry of water. In: TÖLGYESSY, J. (Ed.). **Chemistry and Biology of Water, Air and Soil: Environmental Aspects**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1993, p. 14-325.
- TOLMASQUIM, M. T. (Coord.) **Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear**. 1. ed. Rio de Janeiro: EPE, 2016. v. 1. 417 p.
- VASCONCELOS, S. D. **Avaliação das cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica para construção de camadas de pavimentos**. 2018. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2018.
- VAYGHAN, A. G.; KHALOO, A. R.; RAJABIPOUR, F. The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**. v. 39, p. 131-140. 2013.
- VICENTE, A. F. F. **Aplicação de cinzas volantes na dessulfurização de efluentes gasosos**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Universidade de Aveiro, Aveiro – Portugal, 2015.
- VIEIRA, F. G. et al. **Extraction of amorphous silica from residue of mineral coal combustion**. In: III IWA Resource Recovery Conference, Veneza, Itália, 2019.
- VLACH, S. R. F. **A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício**. Geologia USP. Série Didática, São Paulo, v. 1, p. 1-49, 2002.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologias e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2005. 350 p.
- WILCOX, J. **Cabon Capture**. New York: Springer, 2012. 324 p.
- YUNOS, N. H. M., **Loading capacity and release property of piperine loaded silica aerogel and silica xero-gel**. 2010. 149 f. Thesis (Master of Chemistry) - Faculty of Science Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, Malásia, 2010.
- ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, p. 1-38, 2000.