



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DE  
CINZA LEVE DE CALDEIRA E SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE  
ZEÓLITAS E APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO NA  
ADSORÇÃO DE  $\text{Cu}^{+2}$  E  $\text{Cd}^{+2}$**

**BELÉM**  
**2011**

**CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DE  
CINZA LEVE DE CALDEIRA E SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE  
ZEÓLITAS E APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO NA  
ADSORÇÃO DE  $\text{Cu}^{+2}$  E  $\text{Cd}^{+2}$**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química do Instituto  
de Tecnologia da Universidade  
Federal do Pará, como parte dos  
requisitos necessários para a  
obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química.**

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves**

**Co-orientador: Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza**

**BELÉM  
2011**

CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JUNIOR

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DE  
CINZA LEVE DE CALDEIRA E SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE  
ZEÓLITAS E APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO NA  
ADSORÇÃO DE  $\text{Cu}^{+2}$  E  $\text{Cd}^{+2}$

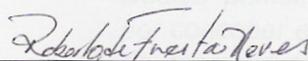
Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química do Instituto de  
Tecnologia da Universidade  
Federal do Pará, como parte dos  
requisitos necessários para a  
obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos

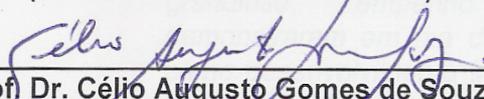
DATA DA AVALIAÇÃO: 17 / 02 / 2011

CONCEITO: EXCELENTE.

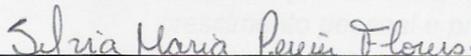
BANCA EXAMINADORA



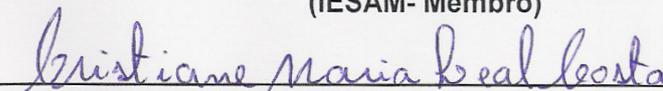
Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves  
(PPEQ/ITEC/UFPA-Orientador)



Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza  
(PPEQ/ITEC/UFPA- Co-orientador)



Prof. Dr<sup>a</sup>. Silvia Maria Pereira Flores  
(IESAM- Membro)



Prof. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Maria Leal Costa  
(FEQ/ITEC/UFPA- Membro)

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

---

Rocha Junior, Carlos Augusto Ferreira da

Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  / Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior; orientador, Roberto de Freitas Neves e co-orientador Célio Augusto Gomes de Souza.- Belém, 2011.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Adsorção 2. Zeólitos- síntese 3. Cinza de carvão I. Título

CDD 22.ed. 660.284235

---

*Dedico primeiramente este trabalho a Deus por conceber esta extraordinária oportunidade de desenvolver um trabalho científico, a meus grandiosos pais, Josenaide e Reginaldo pelo grandioso empenho que sempre demonstraram em me dar condições de um pleno desenvolvimento intelectual, e a minha namorada e futura esposa Joice R. Souza por estar sempre ao meu lado, ajudando-me no crescimento pessoal e profissional.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado me ajudando nos momentos difíceis da minha vida, principalmente na construção deste trabalho, o agradeço também pela oportunidade de está terminando um curso de pós-graduação em um país que é tão árdua a ascensão intelectual.

Aos meus pais pelo apoio durante todos estes anos, onde nunca mediram esforços para me dar um pleno desenvolvimento intelectual.

A minha namorada Joice pelo companheirismo e pela ajuda nos momentos de decisão da minha vida.

Ao meu Orientador Roberto de Freitas Neves pela grandiosa orientação ao longo destes dois anos, demonstrando um grande companheirismo, confiança e dedicação que foram imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu Co-orientador Célio Augusto de Souza Gomes, pelo incentivo e apoio durante a construção deste trabalho.

Aos professores Thomas Scheller e Rômulo Simões Angélica pela singular ajuda na discussão de alguns pontos deste trabalho e pela imensa disponibilidade que sempre demonstraram.

Aos técnicos dos Laboratórios de Difração de Raios-X e de Infravermelho do Instituto de Geociências da UFPA pelas análises de DRX, FRX, ATD e TG.

A professora Darilena Monteiro Porfirio da Divisão de Tecnologia de Ensaio da Eletronorte pelas análises de absorção atômicas.

As minhas amigas Cristiane Gomes, Emerson Cardoso Rodrigues e Suzianny Cristina pela ajuda durante a parte experimental deste trabalho.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

A Bibliotecária Maria Ivone Maia da Costa da Biblioteca Setorial do PPEQ, pela ajuda na normalização desta dissertação.

*"É melhor tentar e falhar,  
que preocupar-se e ver a vida passar;  
é melhor tentar, ainda que em vão,  
que sentar-se fazendo nada até o  
final.*

*Eu prefiro na chuva caminhar,  
que em dias tristes em casa me  
esconder.*

*Prefiro ser feliz, embora louco  
que em conformidade viver..."*

*Martin Luther King.*

## RESUMO

Ao longo dos anos o desenvolvimento industrial trouxe uma crescente geração de resíduos, que são potenciais problemas ambientais. O estudo das características destes materiais, bem como o desenvolvimento de técnicas para sua utilização se tornam imprescindíveis para a preservação do meio ambiente. Assim este trabalho objetiva a caracterização e utilização de cinza leve proveniente da queima de carvão mineral em caldeiras, assim como, o uso de microssílica (utilizada para alterar a relação Si/Al da mistura cinza/microssílica) na síntese de zeólitas, bem como a utilização deste material zeolítico na remoção de cobre e cádmio de soluções aquosas. Para a caracterização da cinza e dos produtos sintetizados foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica como: Difração de Raios-X (DRX), Método de Rietveld, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Granulométrica, Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica. Os ensaios de síntese foram realizados a temperaturas de 60, 100, 150 e 190 °C, com razões de Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 5 e Si/Al de 2,12 a 15, e tempo de reação de 24h. Os resultados da caracterização da cinza demonstram o potencial de utilização deste como matéria-prima para a síntese de zeólitas, pois apresenta aproximadamente 50% de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição, fases mineralógicas bem definidas, baixo teor de umidade e baixa granulometria (d<sub>90</sub><10µm). Análises de DRX dos produtos das sínteses mostraram a formação de alguns tipos de zeólitas como: analcima, phillipsita, sodalita, zeolita P e tobermorita. Deste modo, a mistura cinza e microssílica nestas condições reacionais mostram-se como matérias-primas promissoras para a síntese de zeólitas. O produto zeolítico contendo analcima e pectolita utilizado para remoção de cádmio e cobre em solução apresentou excelentes resultados, assim como um bom ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

Palavras-chave: Cinza Leve, Zeólita, Síntese, Adsorção, Meio ambiente.

## ABSTRACT

Along the years, worldwide industrial development has causing a growing generation of residues, bringing potentials environmental problems. A study of the characteristics of these wastes, as well as the development of techniques for their use in new processes becomes indispensable for the environment preservation. The main purpose of this work is to evaluate the possible use of two important industrial residues from the amazon region for zeolite synthesis, as well as the use of this material zeolitic in the copper removal and cadmium of aqueous solutions: (a) the fly ash (particle size  $<100\mu\text{m}$ ) that comes from burning of mineral coal in boiler; and (b) the microsilica, a by-product of the reaction between quartz and coal in the production of metallic silicon and alloys iron-silicon. The following chemical, physical and mineralogical characterization methods were carried out: X-Ray Diffractometry (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Rietveld Method, Scanning Electron Microscopy (SEM), Granulometric analysis, Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis (DTS-TG). The analyses were carried out at the following conditions: Temperatures of 60, 100, 150 and  $190^\circ\text{C}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of 5 and Si/Al ratio ranging from 2,12 to 15; and reaction time of 24h. The results of the fly characterization demonstrate its enormous potential as raw material for the zeolite synthesis.  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  represent more than 50% of its composition, mineralogical phases defined, low humidity content, low particle size ( $d_{90}<10\mu\text{m}$ ), among others. Mineralogical analyses of the synthesized products showed the formation of some zeolite types, as follow: analcime, phillipsite, sodalite, zeolite P and tobermorite. The results show that the mixture fly ash-microsilica in these reaction conditions point to a promising material for zeolite synthesis. The product zeolitic containing analcime and pectolite used for removal of cadmium and copper in solution presented excellent results, as well as a good adjustment of the models of Langmuir and Freundlich to the experimental data.

Key-words: fly ash, zeolite, synthesis, adsorption, environment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Planta da termoelétrica utilizada para a produção de vapor na indústria de alumina em estudo. ....	20
Figura 2: Processo de combustão do carvão em fornalhas de termoelétricas. ....	21
Figura 3: Unidade básica de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do alumínio, pela substituição do Si no tetraedro. ....	26
Figura 4: Estrutura da zeólitas A adsorvendo uma molécula linear (a), mas em (b) sendo impedida pela ramificação da molécula. ....	26
Figura 5: Unidades secundárias das zeólitas. ....	27
Figura 6: Mecanismo da reação para a conversão hidrotérmica de cinza em zeólita. ....	34
Figura 7: Representação esquemática da estrutura da analcima. ....	35
Figura 8: Trapezoédrica ....	36
Figura 9: Morfologia Trapezoédrica com muitos cubos. ....	36
Figura 10: Morfologia cúbica dominante. ....	37
Figura 11: Trapezoédrica entalhada. ....	37
Figura 12: Trapezoédrica Dominante com Trioctaedron. ....	37
Figura 13: Trapezoédrica com cubos e octahedrico. ....	38
Figura 14: Trapezoédrica com raros octaedros. ....	38
Figura 15: Trapezoédrica dodecaedro e cubos. ....	38
Figura 16: Trapezoédrica dominante com raros tetrahexahedros. ....	38
Figura 17: Trapezoédrica com minúsculos octaedros (Trioctahedron). ....	38
Figura 18: Trapezoédrica dodecaedro. ....	38
Figura 19: Cristais de pectolita. ....	42
Figura 20: Adsorção física: atração entre as moléculas de uma superfície sólida e de um fluido. ....	43
Figura 21: Isotermas de adsorção típicas de materiais microporosos. ....	44
Figura 22: Espectro Eletromagnético. ....	48
Figura 23: Tubo de raios-X. ....	49
Figura 24: Interferência entre raios a nível atômico ....	50
Figura 25: Experimento de Laue ....	50
Figura 26: Padrão de Laue impresso na chapa fotográfica. ....	51
Figura 27: Interferência entre raios a nível planar ....	51

Figura 28: Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker. ....	55
Figura 29: Difratoograma da cinza leve apresentando 5 fases mineralógicas com seus 3 principais picos. ....	64
Figura 30: Micrografias mostrando diferentes morfologias das fases mineralógicas encontradas na cinza leve: a) partículas de carbono residual; b) quartzo euédrico; c) cristais ortorrômbicos de anidrita; d) hematita e muscovita; e) romboedros de calcita e hematita; f) anidrita, calcita e quartzo.....	65
Figura 31: Gráfico da análise térmica da cinza leve.....	67
Figura 32: Cinza calcinada e cinza <i>in natura</i> respectivamente.....	68
Figura 33: Distribuição granulométrica da cinza leve. ....	69
Figura 34: Difratoograma da cinza leve calcinada.....	70
Figura 35: DRX do produto zeolítico com razão Si/Al igual a 3 a 60°C.....	71
Figura 36: DRX do produto zeolítico com relação Si/Al igual a 2,12 a 100°C. ....	72
Figura 37: DRX do produto zeolítico com relação Si/Al igual a 13 a 100°C. ....	72
Figura 38: DRX do produto zeolítico com relação Si/Al igual a 15 a 100°C. ....	73
Figura 39: Produto zeolítico da relação Si/Al igual a 7 a 190°C. ....	74
Figura 40: Fotomicrografias do produto zeolítico a 190°C com relação de Si/Al igual a 7, apresentando cristais de pectolita em forma de agulhas sobre cristais de analcima trapezoidais.....	74
Figura 41: Análise térmica do produto zeolítico obtido a 190°C com relação Si/Al igual a 7.....	75
Figura 42: Tela principal da interface. ....	76
Figura 43: Tela principal da interface apresentando o refinamento dos coeficientes C0 e C1. ....	77
Figura 44: Telas das fases da analcima (a) e pectolita (b) no 1º refinamento.....	77
Figura 45: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 1º refinamento. ....	78
Figura 46: Tela principal da interface referente ao 1º refinamento.....	78
Figura 47: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 2º refinamento. ....	79
Figura 48: Tela principal da interface referente ao 2º refinamento.....	79
Figura 49: Tela principal da interface referente ao 3º refinamento.....	80

Figura 50: Tela das fases da pectolita (a) e analcima (b) do 3º refinamento.....	80
Figura 51: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 3º refinamento. ....	81
Figura 52: Telas das fases da analcima (a) e pectolita (b) no 4º refinamento.....	82
Figura 53: Gráficos dos perfis dos picos da analcima e pectolita entre 31 e 43 ° (2 $\theta$ ) no 3º (a) e 4º (b) refinamento.....	83
Figura 54: Tela principal da interface referente ao 4º refinamento.....	83
Figura 55: Telas das fases da analcima (a) e pectolita (b) no 5º refinamento.....	84
Figura 56: Tela principal da interface referente ao 5º refinamento.....	85
Figura 57: Tela principal da interface referente ao 6º refinamento.....	85
Figura 58: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 6º refinamento. ....	86
Figura 59: Curvas de equilíbrio do Cu <sup>+2</sup> e Cd <sup>+2</sup> após o processo de adsorção. ....	87
Figura 60: Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o Cu <sup>+</sup> . ....	89
Figura 61: Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o Cd <sup>+</sup> . ....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação estrutural das zeólitas.....	27
Tabela 2: Zeólitas obtidas a partir de cinza leve. ....	32
Tabela 3: Condições reacionais de síntese de analcima. ....	40
Tabela 4: Indicadores estatísticos do Método de Rietveld .....	56
Tabela 5: Massa de microsilica utilizada para cada relação de Si/Al no processo de síntese.....	61
Tabela 6: Resultado da análise química por espectrometria de Fluorescência de Raios X da cinza leve.....	66
Tabela 7: Análise de Fluorescência de Raios-X da microsilica.....	70
Tabela 8: Produtos obtidos na Síntese de zeólitas. ....	71
Tabela 9: Quantificação das fases mineralógicas do produto zeolítico obtido a 190°C com relação Si/Al igual a 7 pelo método de Ritveld. ....	86
Tabela 10: Concentração das soluções de Cu e Cd antes e depois da adsorção. ....	87
Tabela 11: Parâmetros matemáticos dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	89

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. OBJETIVO</b> .....	19
2.1. OBJETIVO GERAL .....	19
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO .....	19
<b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....	19
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
4.1. CARVÃO MINERAL.....	20
4.1.1. <b>Processo de formação de cinzas a partir de carvão mineral</b> .....	20
4.1.2. <b>Composição química e mineralógica carvão mineral e suas cinzas</b>	23
4.1.3. <b>Aplicação da cinza leve em processos industriais</b> .....	23
4.2. ZEÓLITA.....	24
4.2.1. <b>Síntese de zeólita a partir de processos hidrotérmicos</b> .....	28
4.2.2. <b>Utilização das zeólitas</b> .....	29
4.2.3. <b>Síntese de zeólita a partir de cinza leve de carvão mineral</b> .....	31
4.2.4. <b>Aspectos gerais sobre zeólita analcima</b> .....	34
4.2.4.1. Síntese da Zeólita Analcima .....	39
4.3. PECTOLITA.....	41
4.4. PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	42
4.5. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL .....	46
4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD .....	47
4.6.1. Raios-X.....	47
4.6.2. <b>Fenômeno da difração de Raios-X</b> .....	49
4.6.3. <b>Método de Rietveld</b> .....	51
4.6.3.1. Principais parâmetros de refinamento .....	53
4.6.3.2. Metodologia de refinamento .....	54
4.6.3.3. Indicadores estatísticos .....	56
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	58
5.2. MÉTODO DE RIETVELD.....	58
5.3. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	59
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	59
5.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	59
5.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA (ATD E TG).....	60

5.7. PROCESSO DE SÍNTESE .....	60
5.8. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE $\text{Cu}^{+2}$ E $\text{Cd}^{+2}$ .....	61
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
6.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA LEVE .....	63
6.1.1. <b>Análise difratométrica</b> .....	63
6.1.2. <b>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	64
6.1.3. <b>Análise química</b> .....	65
6.1.4. <b>Análise Térmica Diferencial e Térmica Gravimétrica (ATD-TG)</b> .....	67
6.1.5. <b>Análise Granulométrica</b> .....	68
6.2. PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO DA CINZA LEVE .....	69
6.2.1. <b>Calcinação da Cinza Leve</b> .....	69
6.2.2. <b>Análise química da microssílica</b> .....	70
6.2.3. <b>Produtos zeolíticos</b> .....	71
<b>7. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE <math>\text{Cu}^{+2}</math> E <math>\text{Cd}^{+2}</math></b> .....	<b>75</b>
7.1. QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA .....	75
7.2. ISOTERMAS DA ADSORÇÃO DE $\text{Cu}^{+2}$ E $\text{Cd}^{+2}$ .....	86
7.3. AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH .....	88
<b>8. CONCLUSÕES</b> .....	<b>90</b>
<b>9. SUGESTÕES</b> .....	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A incessante busca do homem pela preservação ambiental vem ao longo dos anos desenvolvendo processos que possam transformar resíduos industriais em materiais úteis a sociedade, diminuindo assim seu impacto no meio ambiente. Um destes resíduos é a cinza de carvão mineral, gerada a partir da queima deste carvão em termoelétricas para a produção de vapor e/ou energia. Sua produção no âmbito mundial ultrapassa 550 milhões de ton/ano, sendo no Brasil produzido mais de 1,7 milhões de ton/ano, 80% de cinza leve ou volante e 20% de cinza pesada ou de fundo (REIJNDERS, 2005), deste total apenas 30% é comercializado, principalmente para a produção de clínquer utilizado na fabricação do cimento *Portland*, ficando o restante disposto em bacias de rejeito ou utilizado para recompor minas de carvão desativadas (BRUNO, 2008; PAPROCKI *et al.*, 2008 ). Como é previsto um aumento de mais de 100% no consumo de carvão para fins termoelétricos no Brasil, a geração de cinzas deverá chegar a 3,5 ou a 4 milhões de ton/ano, enquanto que o seu uso pela indústria cimenteira não terá certamente aumento significativo para compensar este crescimento (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2010; FERRET, 2004). Assim, processos que transformem esta cinza em material de alto valor agregado tornam-se necessários, a fim de diminuir a sua presença no meio ambiente.

A semelhança na composição química da cinza de carvão, com o material vulcânico precursor das zeólitas naturais foi a principal razão do desenvolvimento de experimentos envolvendo a síntese de zeólitas a partir desta matéria-prima. Embora o potencial de aplicação do produto sintetizado possa consumir somente uma pequena porção das cinzas geradas em termelétricas, os produtos finais obtidos alcançam um maior valor agregado do que aquele obtido na construção civil (FUNGARO *et al.*, 2009; QUEROL *et al.*, 2002), o que estimula ainda mais a sua utilização neste processo.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos com elementos do grupo I e II da tabela periódica. Sua estrutura está baseada em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  e  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  unidos pelos vértices por oxigênio. Estas redes formam uma grande quantidade de espaços vazios e abertos, sendo estas responsáveis pela definição de inúmeras propriedades

especiais das zeólitas. A substituição de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  nos tetraedros explica a carga negativa da estrutura, o que gera uma alta capacidade de troca iônica quando os poros e canais permitem o acesso dos cátions (BRECK, 1974; PEÑA e CARLOS, 2002).

Como consequência desta peculiar estrutura das zeólitas, estas podem ser usadas em uma ampla faixa de aplicações industriais, como material para troca iônica, catalisador e adsorvente, sendo esta última utilização bastante importante para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados, como por exemplo, o cobre e o cádmio que são altamente tóxicos e que devem ser retirados destes efluentes antes de serem lançados em corpos d'água, evitando assim a contaminação do homem e do ambiente.

O uso da cinza como material zeolítico vem sendo estudado há vários anos, sendo H. Höller e U. Wirsching os pioneiros, tendo obtido bons resultados em sua utilização para a produção de analcima (HÖLLER e WIRSCHING, 1985). Posteriormente, várias patentes e artigos científicos foram produzidos sugerindo diversos métodos de síntese a partir deste material, para obtenção de diversos tipos de zeólitas (NUGTEREN *et al.*, 2001). De acordo com Murayama *et al.* (2002), a síntese alcalina a partir de cinza ocorre em três etapas: dissolução, formação de gel e cristalização. A dissolução da cinza ocorre entre 25 e 120 °C, sendo muito importante a concentração de hidróxido nesta etapa. Posteriormente há uma reação com a formação de um gel a partir de íons de alumínio e silício na superfície das partículas da cinza, ficando as concentrações destes metais no meio reacional, limitadas pelo progresso desta reação. A cristalização da zeólita ocorre a partir do aluminossilicato formado, sendo a taxa de cristalização controlada pela concentração do hidróxido usado no processo.

Dessa forma, levando em consideração a quantidade de cinzas produzidas tanto no âmbito mundial quanto nacional, o potencial risco ambiental deste material, o seu uso na obtenção de zeólitas e a utilização deste material zeolítico na remoção de metais pesados de efluentes industriais, este trabalho tem como objetivo a utilização de cinzas leves provenientes de uma planta de alumina da região norte do Brasil, como matéria-prima (fonte de sílica e alumina) para síntese de zeólitas, bem como a utilização deste material zeolítico na remoção de cobre e cádmio de soluções aquosas.

Outro objetivo deste trabalho é a utilização de microssílica ( $\text{SiO}_2$ ) durante o processo de síntese de zeólita, para que haja uma variação na relação de Si/Al da cinza, buscando a maximização dos diferentes tipos de zeólitas.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Caracterização de cinza leve, gerada em fornalhas de caldeiras a partir da queima de carvão mineral visando sua utilização em processos industriais.

### **2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO**

Verificar a possibilidade de utilização de cinza leve como matéria-prima na síntese de zeólitas e uso deste material zeolítico na adsorção de Cu e Cd de soluções aquosas.

## **3. JUSTIFICATIVA**

- Redução do impacto ambiental.
- Alta disponibilidade de cinzas leves.
- Desenvolver processos que possibilitam agregar valor a cinza leve.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. CARVÃO MINERAL

O carvão é uma rocha sedimentar combustível formada pela decomposição parcial de material vegetal, soterrada originalmente em bacias pouco profundas, livre do contato do ar e, em muitos casos, sob a influência de aumento de pressão e temperatura. Este material carbonoso é convertido a carvão em dois estágios distintos: o primeiro envolve alterações bioquímicas e o segundo se relaciona a mudanças geoquímicas (SANTANA, 2002). Este material é constituído basicamente por uma fração orgânica carbonosa, as quais diferentes quantidades e composições de matéria mineral inorgânica estão associadas. Essa matéria mineral é predominantemente constituída de argilas, com menores quantidades de quartzo, pirita, siderita e calcita (STACH, 1975 apud PAPROCKI, 2009).

#### 4.1.1. Processo de formação de cinzas a partir de carvão mineral

O processo de queima do carvão na termoelétrica (Figura 1) da indústria de alumina em estudo é realizado em fornalhas de leito fluidizado circulante utilizando o carvão mineral como combustível. O vapor produzido a partir da queima deste material possui um custo reduzido em relação ao custo de produção através da queima de óleo. O equipamento tem capacidade para produzir nominalmente 240 t/h de vapor, a uma pressão de 85 bar, motivo pelo qual é classificada como caldeira de alta pressão. O vapor produzido é superaquecido apresentando temperatura de 485°C. Sendo este vapor destinado às turbinas para geração de energia.

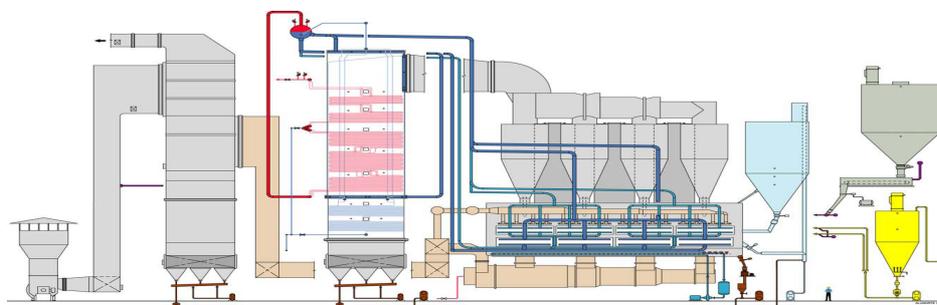


Figura 1: Planta da termoelétrica utilizada para a produção de vapor na indústria de alumina em estudo.

Fonte: SIQUEIRA, 2008.

A formação das cinzas nas fornalhas de termoeletricas está relacionada a uma cadeia de mecanismos desencadeados pela combustão do carvão (Figura 2). Segundo Gupta *et al.*(1998) e Baxter (apud CLASEN, 2007) o tipo de material inorgânico e as condições de combustão são os fatores que irão alterar a produção de cinzas, criando vapores, fumos e partículas maiores com diversas composições.

No primeiro regime de combustão, a fração da matéria mineral disseminada na matriz (carvão) não perde quantidades consideráveis de massa por vaporização. Entretanto, com o seu consumo e a conseqüente exposição das inclusões minerais à chama, importantes transformações se processam. Após o desprendimento dos voláteis e o consumo do carbono, a superfície da partícula recua e expõe as inclusões minerais, que devido às altas temperaturas (1300 – 1600°C), fundem formando pequenas gotículas, que podem se aglomerar e formar gotículas líquidas maiores. Sendo estas responsáveis pela formação das partículas de cinzas, apresentando geralmente características esféricas, que por sua vez podem aglomerar-se gerando partículas maiores ou sofrer expansão, devido à formação de gases no seu interior (PIRES, 2002). Outra parte das cinzas é formada a partir de componentes não combustíveis de carvão e, também, de partículas não queimadas devido à combustão incompleta do carvão pulverizado na câmara de combustão.

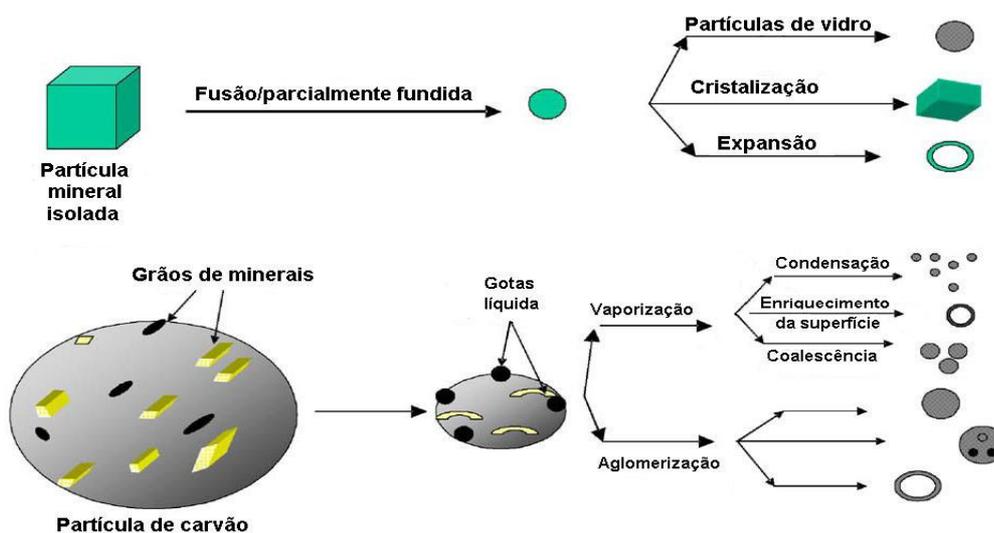


Figura 2: Processo de combustão do carvão em fornalhas de termoeletricas.  
Fonte: PAPROCKI, 2009.

Segundo Santana (2002) as transformações do carvão em função da temperatura durante o processo de combustão podem ser resumidas da seguinte forma:

- 100 °C: ocorre o desprendimento da água superficial do carvão.
- 550 °C: ocorre a liberação do enxofre (decomposição da pirita), carbono residual e da água da portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) eventualmente formada.
- 850 °C: descarbonatação da calcita ou dolomita, eventualmente presentes no carvão pela adição de calcário para a adsorção de  $\text{SO}_x$  durante o processo de combustão.
- 1050 °C: eliminação de incombustos e da água de constituição das argilas, principalmente as micas (ex. muscovita).
- 1200 °C: liberação de  $\text{SO}_x$  pela decomposição da anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), presente originalmente no carvão ou formado pela reação de calcários com  $\text{SO}_x$ .

A partir da combustão do carvão os resíduos produzidos neste processo podem ser classificados em (KREUZ, 2002):

- **Cinza leve** (cinza volante ou cinza seca): constituída por partículas extremamente finas (100% com dimensão inferior a 0,10 mm), transportada pelo fluxo dos gases da combustão, coletada nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, ou ainda lançada na atmosfera.

- **Cinza pesada** (cinza úmida ou de fundo): é mais pesada e de granulometria mais grossa que a cinza leve, caindo no fundo das fornalhas e gaseificadores, sendo freqüentemente retirada por um fluxo de água até a bacia de decantação.

- **Escória** (cinza grossa): é a cinza originada na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis. Retirada pelo fundo da fornalha após ser resfriada com água. Freqüentemente apresenta granulometria grosseira e blocos sinterizados, tendo teores de carbono não queimado entre 10 e 20%

#### **4.1.2. Composição química e mineralógica carvão mineral e suas cinzas**

A composição química do carvão varia, dependendo de como este se formou, entretanto, pode-se afirmar que os principais elementos químicos presentes são: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os diferentes processos metamórficos sofridos pelos materiais orgânicos provocaram um aumento do teor de carbono, o qual é acompanhado do decréscimo de hidrogênio e oxigênio (DEPOI, 2007). As cinzas deste material são classificadas como minerais aluminossilicatos constituídos por fases amorfas e cristalinas, com características de pó com grãos muito finos com propriedades pozolânicas, composto principalmente por partículas vítreas e esféricas (QUEROL *et al.*, 2002). Sendo essas formadas basicamente por compostos de silício e alumínio, baixos teores em ferro e menores quantidades por Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K, sendo o teor de cálcio elevado para cinzas provenientes de combustão com dessulfur ação interna, em decorrência da adição de calcário durante o processo de queima. O silício e o alumínio são oriundos dos argilominerais (caulinita, montmorilonita, muscovita), dos óxidos (quartzo, cristobalita, etc.) e dos silicatos (cloritas, etc.). O ferro é derivado principalmente dos sulfetos como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e de seus óxidos (hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )). O cálcio e o magnésio dos seus correspondentes carbonatos e sulfatos (gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{MgCO}_3$  e outros) (SILVA *et al.*, 1999).

#### **4.1.3. Aplicação da cinza leve em processos industriais**

Pozzobon (1999) afirma que dentre os resíduos industriais originados, a cinza do carvão mineral ocupa lugar de destaque, por estar presente na maioria dos processos de geração de energia. Segundo Depoi (2007), a necessidade de retirar o baixo custo das cinzas geradas em termoeletricas fez com que fossem adotadas práticas de disposição em áreas impróprias e sem as medidas de proteção necessárias. A lixiviação das cinzas gera a possibilidade de que elementos tóxicos possam ter acesso ao lençol freático, contaminando atuais e potenciais fontes de abastecimento de água. Além disso, os elementos também podem entrar na cadeia alimentar através das plantas.

Então um amplo estudo sobre a utilização de cinzas em processos industriais vem sendo desenvolvido ao longo dos anos, para minimizar o seu impacto no meio ambiente. Estudos em diversos campos vêm sendo desenvolvido como, por exemplo (IZIDORO, 2008):

- Adsorção de gases como  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , Hg, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos.
- Remoção de íons metálicos tóxicos como Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Cr, Hg, As, Cs e Sr .
- Remoção de fosfato de águas residuárias.
- Adsorção de fluoretos de águas residuárias.
- Adsorção de corantes em soluções aquosas.
- Remoção de fenol em água.
- Estabilização de solos.
- Síntese de materiais para remediação de solos.
- Extração de metais valiosos.
- Extração de carbono não queimado.
- Desenvolvimento de tijolos maciços.
- Desenvolvimento de blocos e tijolos.
- Preenchimento de minas de carvão exploradas.
- Aditivos em cimento e cerâmicos.
- Ladrilhos e refratário.
- Síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica.

#### 4.2. ZEÓLITA

O termo zeólita foi introduzido em 1876 pelo mineralogista sueco Alex Frederick Consted, para designar uma família particular de minerais naturais que apresentavam como propriedade particular o intercâmbio de íons e a adsorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas: *zeo* – que ferve, e *lithos* – pedra, ou seja, pedra que ferve (PAPROCKI, 2009).

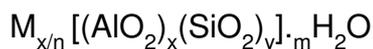
Historicamente, as zeólitas eram consideradas tectossilicatos, apresentando uma estrutura tridimensional onde os arranjos dos tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  e  $(\text{AlO}_4)^{-5}$  formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e

canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, trocáveis. Essa concepção implicava em que a fórmula estrutural obedecesse à razão molar  $Al_2O_3 : (Ca, Sr, Ba, Na_2, K_2)O = 1$ , e que  $O : (Si + Al) = 2$ . Posteriormente, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeólitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos, que não Si e Al, ocupando posições tetraédricas. Dyer (1995) já se referia à zeólita a partir de um conceito mais amplo, ou seja, a definição *sensu stricto* de zeólitas, compostos cuja organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica.

Uma definição mais atual para a caracterização de um material como zeólita é descrito pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (MONTE e RESENDE, 2005), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Porém, ainda podemos observar a utilização deste conceito, por órgãos internacionais com a IMA (*International Mineralogical Association*) (MONTE e RESENDE, 2005).

A Figura 3 mostra a unidade básica de um grande número de zeólitas onde tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontra no centro do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. O arranjo destes tetraedros formam canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares (Figura 4), nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (LUZ, 1994).

A fórmula química por cela unitária das zeólitas, tanto naturais quanto sintéticas podem ser representadas como (PEÑA e CARLOS, 2002):



Onde M é um cátion de valência n (Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr), m é o número de moléculas de água e a soma de x e y, indica o número de tetraedros de alumínio e silício por cela unitária.

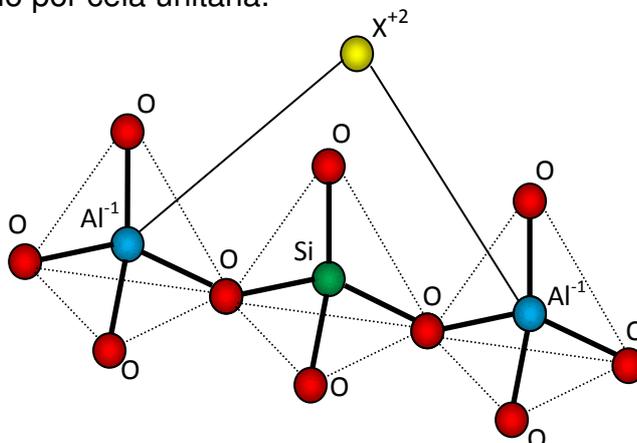


Figura 3: Unidade básica de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do alumínio, pela substituição do Si no tetraedro.

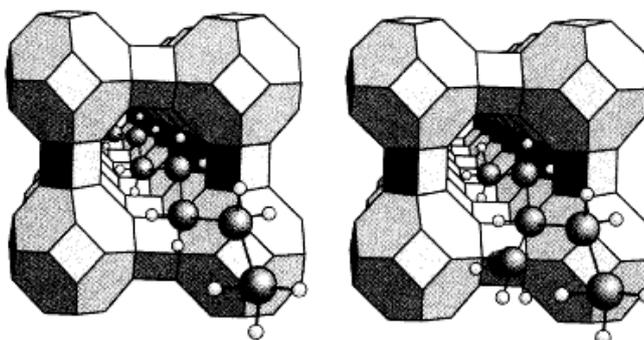


Figura 4: Estrutura da zeólitas A adsorvendo uma molécula linear (a), mas em (b) sendo impedida pela ramificação da molécula.

Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

De acordo com Paprocki (2009) as redes tridimensionais formadas pelas unidades primárias de construção das zeólitas (tetraedros) levam a formação de unidades mais complexas, conhecidas como unidades secundárias de construção das zeólitas, que contém até 16T(átomos), tendo-se a formação de anéis (R) simples (S) ou duplos(D) de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), como mostra a Figura 5. Meier (apud GUTIÉRREZ, 2008) baseando-se em estudos cristalográficos, propôs uma classificação estrutural das zeólitas levando em consideração as 8 unidades secundárias de construção das zeólitas, como mostra a Tabela 1.

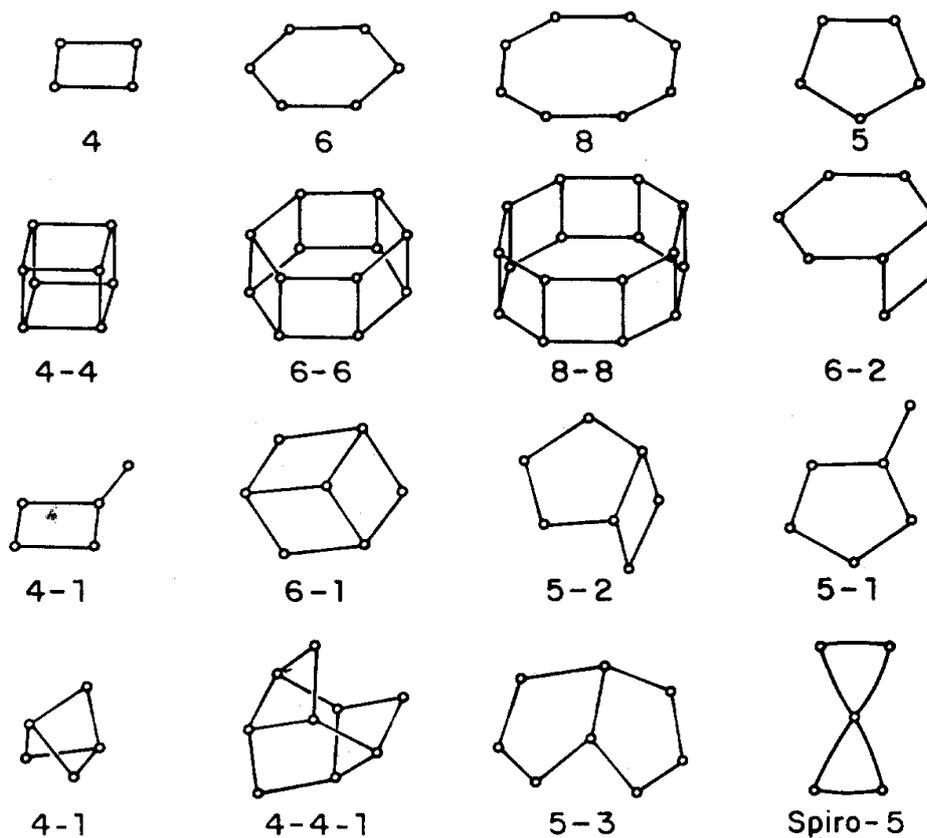


Figura 5: Unidades secundárias das zeólitas.  
Fonte: MEIER e OLSON, 1992.

Tabela 1: Classificação estrutural das zeólitas.

Grupo 4 (Grupo da Philipsita)			Grupo 8-8 (Grupo da Mordenita)			Grupo 6-6 (Grupo da Faujasita)		
ZEÓLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al	ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al	ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
philipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							

Tabela 1: Classificação estrutural das zeólitas (cont.).

Grupo 4-4 (Grupo da analcima)			Grupo 6 (Grupo da chabazita)			Grupo 4-4-1 (Grupo da heulandita)		
ZEÓLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al	ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al	ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al
Analcima	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2,5-5
Wairakita	48		Ofrerita	18		Stilbita	72	
Zeolita A	48		Losod	24	2,5-4,0	Stellerita	72	
Grupo 4-1 (Grupo da natrolita)	192		Gmelinita	24		Barretita	72	
Edingtonita	10		Liotita	36		Grupo 8 (Grupo da laumontita)		
Gonnardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40	1-2	Mazzita	36				
Scolecita	40		Erionita	36				
Natrolita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

TO<sub>4</sub>: Número de tetraedros por célula unitária.

Fonte: Gutiérrez, 2008.

#### 4.2.1. Síntese de zeólita a partir de processos hidrotérmicos

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

Na síntese de zeólitas, diversas variáveis termodinâmicas são importantes a serem controladas: Temperatura, pressão e composição dos reagentes. Contudo, nessas reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser determinada e controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente, só o controle das

variáveis não determina os produtos a serem obtidos. Quanto à possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita, a fase menos estável cristaliza primeiro, para então se transformar nas outras fases mais estáveis. (Regra de Ostwald das transformações sucessivas). Outros fatores não termodinâmicos tais como, tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza química e física dos reagentes, “mineralizadores”, aditivos e “templates” (Cátions que vão servir de suporte e ordenação na cristalização das zeólitas), influem decisivamente na síntese de zeólitas. A fase intermediária de pré-nucleação, onde os núcleos de várias espécies podem se formar ou desaparecer sem tornar viável o crescimento cristalino é de importância decisiva, pois essas flutuações podem determinar em alguns casos, o aparecimento de mais uma espécie de germe em seus pontos críticos de crescimento e conseqüentemente a cristalização de mais de uma espécie de zeólita (SALDANHA, 2006).

Os meios reacionais utilizados em síntese hidrotérmica de zeólitas puras são basicamente de dois tipos:

- a) Alcalinos - bases fortes - (pH de 10 a 14), na forma de hidróxidos inorgânicos (Na e K principalmente) ou orgânicos (hidróxido de tetrapropilamônio-PAOH);
- b) Salinos - fluoretos, cloretos - (pH de 3 a 7).

O aumento do pH do meio reacional, usando  $(OH)^-$ , influencia principalmente a cristalinidade de certas zeólitas positivamente, ou seja, o aumento do pH mostra um aumento na taxa de cristalização. O  $(OH)^-$  é um agente mineralizador poderoso, também promovendo a dissolução dos reagentes, colocando-os e os mantendo em solução (aumenta a concentração), portanto, propiciando a supersaturação do meio, sendo esta condição necessária para a formação das zeólitas (JANSEN, 1991).

#### **4.2.2. Utilização das zeólitas**

Segundo Monte e Resende (2005) o vasto campo de aplicação tecnológica das zeólitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais. Sua importância econômica tem estimulado a sintetização de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de

tipos diferentes já foram produzidas em laboratório. Dentre as características importantes das zeólitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, além de manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, isto é, podem, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos. Dentre as diversas aplicações das zeólitas destacam-se (MONTE e RESENDE, 2005):

- Área ambiental: a elevada CTC (capacidade de troca catiônica) e o alto poder de adsorção habilitam as zeólitas, dentre outros usos, para recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina; águas contaminadas por metais pesados como mercúrio, níquel, zinco, cádmio, prata, cromo, chumbo, cobalto, molibdênio e urânio; tratamento de drenagens ácidas de minas e solidificação e estabilização de rejeitos venenosos, além de águas poluídas por material orgânico. Reduz também a lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo.

- Condicionadores de solos: para isso contribuem a habilidade para retenção de água e a capacidade de armazenar nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo, liberando-os lentamente, além de facilitarem maior aeração do solo. Reduzem a perda por lixiviação de nutrientes, com significativa economia de fertilizantes, e conseqüente proteção ambiental.

- Fertilizantes: podem ser usadas como cargas de nutrientes, além de algumas espécies conterem naturalmente significativas quantidades de potássio e baixa proporção de sódio.

- Tratamento de águas poluídas: podem ser usadas como filtros para retirada de contaminantes sólidos, além da remoção de nitrogênio e metais pesados como ferro, arsênico, chumbo, etc.

- Controle de odores: uma das principais causas de odores incômodos em ambientes de criação de animais, por exemplo, cama de aviário é a geração de amônia, a partir da uréia e de esterco. As zeólitas podem capturar os compostos nitrogenados e prevenir a formação desses odores. Paralelamente, retêm umidade e evitam a contaminação do solo por lixiviação do nitrogênio. O produto resultante desse uso pode ser empregado como fertilizante. Como removedoras

de odores, as zeólitas têm múltiplos usos, como em camas de animais domésticos, em purificadores de ar, banheiros, geladeiras e clínicas veterinárias.

- Nutrição animal: a incorporação de zeólitas na alimentação animal tem proporcionado aumento nas taxas de crescimento e ganho de peso, melhorando a conversão alimentar e reduzindo problemas de doenças.

- Filtragem de ar: zeólitas têm sido usadas para separação de gases como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico.

- Aqüicultura: zeólitas são efetivas na remoção de amônia de aquários e tanques criatórios de peixes e camarões. A remoção do nitrogênio das águas inibe o crescimento de algas nos tanques.

- Construção civil: como pozolanas, na indústria do cimento, e na produção de agregados leves.

#### **4.2.3. Síntese de zeólita a partir de cinza leve de carvão mineral**

Como os principais componentes da cinza leve são o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esta apresenta uma grande similaridade com a classe de mineral conhecida como zeólita. Diversos estudos utilizaram este material como matéria-prima para a produção de diversos tipos de zeólitas, utilizando diferentes condições hidrotérmicas a fim de avaliar um melhor desempenho neste processo (LIN e HSI, 1995). Em geral o processo de zeolítização da cinza leve envolve o tratamento hidrotérmico deste material com uma solução caustica, sendo demonstrado em vários estudos que a solução de NaOH apresenta uma melhor eficiência na conversão deste material do que a solução de KOH na mesma temperatura (OJHA, 2004; QUEROL *et al.*, 2002).

A Tabela 2 mostra os tipos de zeólitas obtidas a partir da cinza leve em solução alcalina de NaOH (LANDMAN, 2006).

Tabela 2: Zeólitas obtidas a partir de cinza leve.

<b>Tipo de zeólita</b>	<b>Trabalhos</b>
Zeolite Na-P1	Foner <i>et al.</i> , 1999; Catalfamo <i>et al.</i> , 1993; Querol <i>et al.</i> , 2001.
Zeolite P1	Park <i>et al.</i> , 2000.
Zeolite K-G, ZK and Linde A	Catalfamo <i>et al.</i> , 1993.
Merlinoite and nosean	Querol <i>et al.</i> , 1995.
Hydroxy-cancrinite, perialite and Kalsilite	Querol <i>et al.</i> , 2001.
Na-Chabazite	Poole <i>et al.</i> , 2000; Höller e Wirsching, 1985.
Nepheline hydrate	Querol e Lopez-Soler, 1997; Höller e Wirsching, 1985.
Faujasite	Shih e Chang, 1996; Mollah <i>et al.</i> , 1999; Querol <i>et al.</i> , 2001; Chang e Shih, 1998.
Gmelinite	Querol e Lopez-Soler, 1997
Zeolite X	Poole <i>et al.</i> , 2000; Tanaka <i>et al.</i> , 2003; Shigemoto <i>et al.</i> , 1993; Hollman <i>et al.</i> , 1999.
Zeolite R	Poole <i>et al.</i> , 2000.
Zeolite P	Catalfamo <i>et al.</i> , 1993; Shih e Chang, 1996 Höller e Wirsching, 1985; Tanaka <i>et al.</i> , 2003.
Phillipsite	Foner <i>et al.</i> , 1999; Querol <i>et al.</i> , 1995; Querol <i>et al.</i> , 2001; Höller e Wirsching, 1985.
MCM41	Chang e Shih, 1999.
K-Chabazite	Querol <i>et al.</i> , 2001; Höller e Wirsching, 1985.
Zeolite F Linde	Querol <i>et al.</i> , 2001; Höller e Wirsching, 1985.
Herschelite and tobermorite	Querol <i>et al.</i> , 2001.
Zeolite A	Catalfamo <i>et al.</i> , 1993; Querol <i>et al.</i> , 2001; Chang e Shih, 1996; Poole <i>et al.</i> , 2000; Chang e Shih, 1998; Grutzeck e Siemer, 1997.

Fonte: LANDMAN, 2006. (modificado)

Tabela 2: Zeólitas obtidas a partir de cinza leve (cont.).

Tipo de zeólita	Trabalhos
Hydroxy-sodalite	Querol <i>et al.</i> , 2001; Shih e Chang, 1996; Woolard e Petrus, 2000; Poole <i>et al.</i> , 2000.
Analcime	Querol <i>et al.</i> , 2001; Querol e Lopez-Soler, 1997; Höller e Wirsching, 1985;
Sodalite and cancrinite	Lee e Deventer, 2002.
Zeolite Y	Rayalu <i>et al.</i> , 2000; Tanaka <i>et al.</i> , 2003.
Zeolite J and M	Höller e Wirsching, 1985.
Geopolymers	Xu e Deventer, 2002; Lee e Deventer, 2002; Jaarsveld <i>et al.</i> , 2003; Jaarsveld <i>et al.</i> , 2002.

Fonte: LANDMAN, 2006. (modificado)

Segundo Murayama *et al.* (2002) a síntese alcalina a partir de cinza leve de carvão ocorre em três etapas:

- No primeiro estágio do processo há a dissolução entre 25 e 120°C das fases que contém Al e Si, gerando uma mudança na forma da superfície das partículas da cinza, passando de esférica para um formato irregular. Sendo a taxa de dissolução bastante dependente da concentração de hidróxido no meio reacional.

- No segundo estágio há a reação de condensação ou gelatinização dos íons de alumínio e silício, a temperatura de aproximadamente 100°C.

- No último estágio o gel de aluminossilicato rapidamente começa a se depositar na superfície das fases não reagente, formando uma grande camada que ocasiona um súbito decréscimo de concentração de  $Al^{+3}$  e  $Si^{+4}$  na solução. Posteriormente a interação do  $Na^{+}$  com o gel de aluminossilicato, forma os cristais de zeólita, como podemos ver na Figura 6.

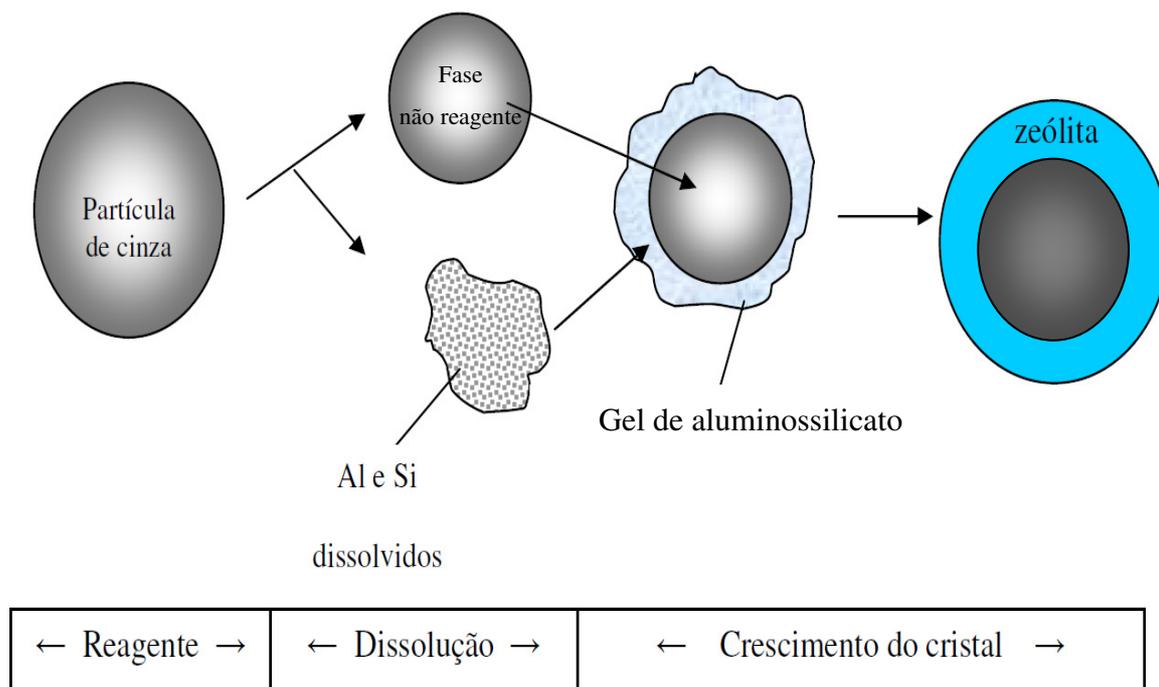


Figura 6: Mecanismo da reação para a conversão hidrotérmica de cinza em zeólita.

Fonte: IZIDORO, 2008. (Modificada)

O tipo e a quantidade de zeólita que é sintetizada dependem das condições experimentais utilizadas, sendo as mais importantes: a composição química da cinza, composição da solução reacional, a relação solução/massa de cinza, relação Si/Al na cinza, temperatura reacional e tempo de reação (PEÑA e CARLOS, 2002; NUGTEREN *et al.*, 2001).

#### 4.2.4. Aspectos gerais sobre zeólita analcima

O nome analcima foi usado pela primeira vez por Abbe Haüy em 1797, derivado da palavra grega *analkidos*, que significa “fraco” em alusão ao fato de apenas uma pequena propriedade elétrica ter sido gerada quando o mineral foi induzido por fricção (KING, 2001). A analcima também recebe outras denominações tais como Analcidite, analcina, analcite, analzin, cubicite, cubic zeolite, cuboite, dorianite, eudnophite, kubizite, pikranalcim, kuboite e zeólita dura (MORAES, 2010). Apresenta a formulação química  $\text{Na}_{16}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]16\text{H}_2\text{O}$  também expressada em termos de óxido  $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , podendo apresentar em sua estrutura de quatorze a dezoito moléculas de água. A relação Si/Al varia de 1,8 a 2,8 na analcima natural e o conteúdo de água varia

linearmente com a quantidade de SiO<sub>2</sub> em sua estrutura (NAVICKAS *et al.*, 2003; BRECK, 1974).

Usualmente a analcima é atribuída ao grupo das zeólitas, entretanto em condições naturais são freqüentemente encontradas junto com feldspatoides. Apresenta algumas propriedades similares a estes minerais, razão pela qual são também chamados de feldspatoide (NAVICKAS *et al.*, 2003).

A estrutura da analcima foi determinada por Taylor e refinada por Calleri e Ferraris, Knowles *et al.* e Ferraris *et al.* Sendo constituída por canais irregular formados por estruturas constituídas de 4 a 6 anéis que são associados para criar 8 e 12 anéis adicionais (YOKOMORI e IDAKA, 1998; BRECK, 1974; AZIZI e YOUSEFPOUR, 2009).

Segundo Breck (1974) a estrutura da analcima é bastante complexa e uma simples ilustração desta torna-se bastante difícil como podemos ver na Figura 7.

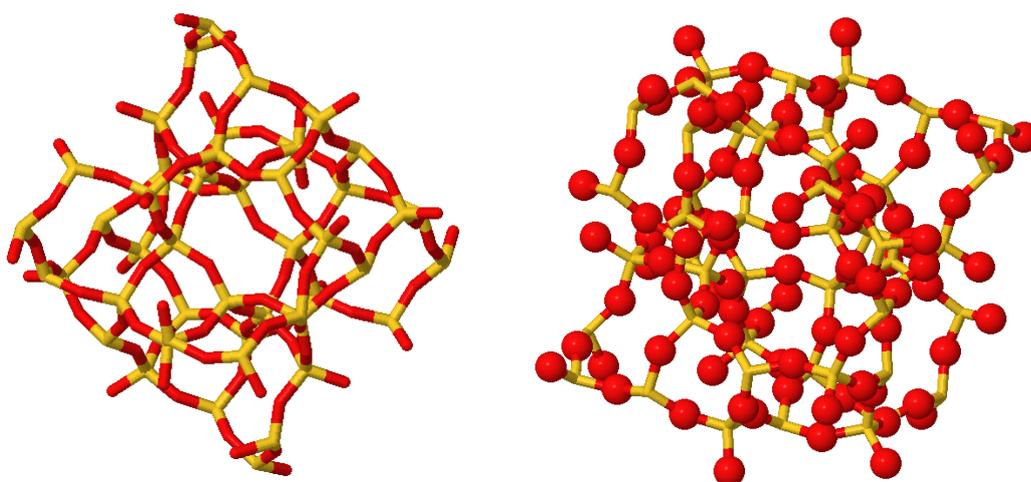


Figura 7: Representação esquemática da estrutura da analcima.  
Fonte: ANALCIMA, 2010.

No passado a analcima tinha sido classificada no sistema cristalino isométrico cúbico com grupo espacial Ia3d, entretanto, hoje se sabe que isso só ocorre quando ela possui em sua estrutura até 50% de sódio, entretanto variações da composição modificam o sistema cristalino (SALDANHA, 2006). A partir destas modificações a cela unitária da analcima apresenta-se como (FRAMEWORK Type ANA, 2010):

- monoclinico:  $a = 13.73 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.72 \text{ \AA}$   $c = 13.74 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.0 - 90.5^\circ$ , grupo espacial I2/a.

- tetragonal:  $a = 13.723 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.686 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $I4_1/acd$  ou  $I4_1/a$
- ortorrômbico:  $a = 13.733 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.729 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.712 \text{ \AA}$  ou  $a = 13.727 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.714 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.740 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $Ibca$ .
- triclinico:  $a = 13.6824 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.7044 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7063 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.158^\circ$ ,  $\beta = 89.569^\circ$ ,  $\gamma = 89.545^\circ$ , grupo espacial  $P1$ .

A analcima apresenta uma morfologia isométrica ou pseudo-isométrica, apresentando cristais trapezoédricos como mostra a Figura 8.

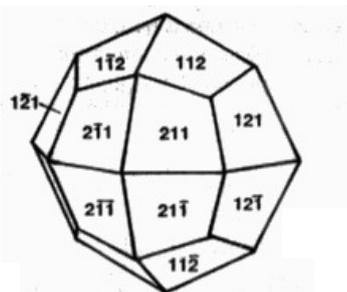


Figura 8: Trapezoédrica  
Fonte: TSCHERNICH, 1992.

Diversas outras formas dos cristais também são possíveis: como pequenos cubos de faces  $\{100\}$  são comumente encontrados e recebe a denominação de trapezoédrica com muitos cubos, ver Figura 9 (SALDANHA, 2008).

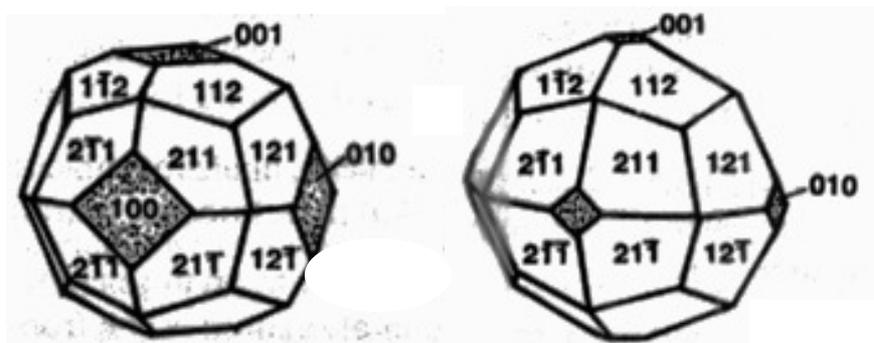


Figura 9: Morfologia Trapezoédrica com muitos cubos.  
Fonte: TSCHERNICH, 1992.

A analcima raramente apresenta morfologia com cubo dominante, jogos pequenos triangular  $\{211\}$  faces nos cantos Figura 10. A forma cúbica da analcima parece ser muito rara, embora velhas publicações mostrem um cubo primitivo hipotético (SALDANHA, 2008).



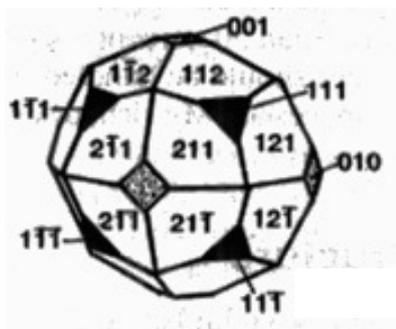


Figura 13: Trapezoédrica com cubos e octahedrico.

Fonte: TSCHERNICH, 1992.

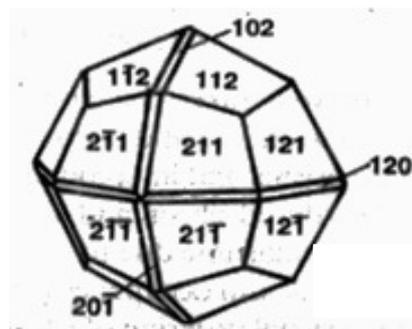


Figura 16: Trapezoédrica dominante com raros tetrahexahedros.

Fonte: TSCHERNICH, 1992.

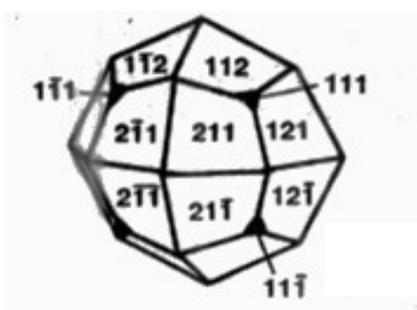


Figura 14: Trapezoédrica com raros octaedros.

Fonte: TSCHERNICH, 1992.

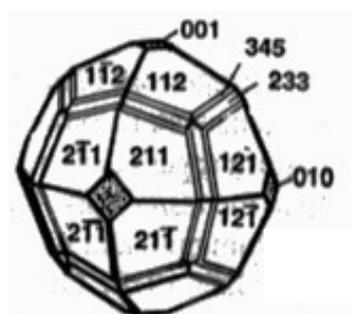


Figura 17: Trapezoédrica com minúsculos octaedros (Trioctahedron).

Fonte: TSCHERNICH, 1992.

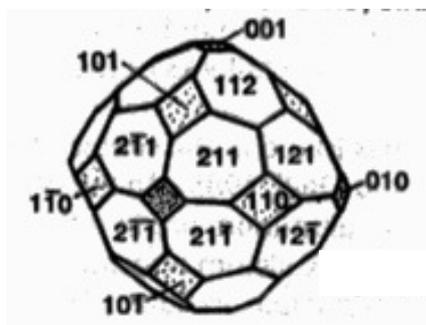


Figura 15: Trapezoédrica dodecaedro e cubos.

Fonte: TSCHERNICH, 1992.

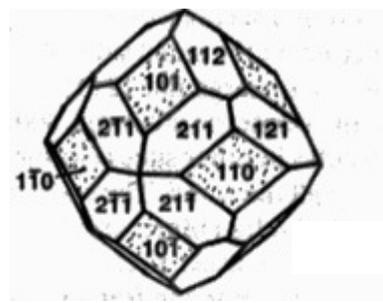


Figura 18: Trapezoédrica dodecaedro.

Fonte: TSCHERNICH, 1992.

#### 4.2.4.1. Síntese da Zeólita Analcima

Em 1911, Baur demonstrou uma série de resultados envolvendo experimentos com síntese hidrotérmica de silicatos, onde soluções de compostos solúveis preparados para produzir razões necessárias de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , foram colocados em um cilindro de aço hermeticamente fechado e aquecido em forno por um tempo determinado. A maioria dos experimentos de Baur foi conduzida a temperaturas próximas de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante períodos de 12 a 16 horas, obtendo produtos cristalinos que foram identificados através de suas características óticas e estruturas cristalinas por meio de análises microscópicas, sendo somente comprovada através de difração de Raios-X em 1958 por Barrer e White. De uma mistura de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Baur afirmou a produção de analcima na forma icositetraedrica. Através destes resultados conclui que longos períodos reacionais, não melhoravam o rendimento da reação, assim como variações na temperatura acima de  $350$  a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  não produziam uma diferença perceptível no processo, porém para meios reacionais com uma alcalinidade média observou um favorecimento na obtenção deste material zeolítico (BRECK, 1974).

Posteriormente diversos estudos foram realizados a fim de sintetizar analcima como mostra a Tabela 3 (NAVICKAS *et al.*, 2003).

Tabela 3: Condições reacionais de síntese de analcima.

Composição molar dos reagentes/ $\text{Al}_2\text{O}_3$			Reagentes	Condições de síntese	Composição molar da analcima/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Desconhecido	4	80	Solução de silicato de sódio, aluminato de sódio.	282 °C, 46h	-	-	-
>1	4	-	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , NaOH, ácido silícico.	180 °C	1	4	2
1	2-6	-	Vidro, $\text{Na}_2\text{O}$ . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . $\text{SiO}_2$ .	200 °C	1	2,6	1,2
1	2-10	-	Ácido silícico, $\text{NaAlO}_2$ .	300 °C, 24h	-	-	-
1	2,5-13	-	Gel de $\text{Na}_2\text{O}$ . $\text{Al}_2\text{O}_3$ . $\text{SiO}_2$	120-180 °C, 19-103 dias	-	-	-
-	9	-	Vidro vulcânico e solução de NaOH	120-150 °C, 4h-25 dias	1	4	2,5
3-18	20-100	300-1000	Vidro industrial e solução de NaOH	180 °C, 4-8h	-	-	-
1	2	-	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	250-650 °C, pressão de 1200-1900 MPa	-	-	-
-	-	-	Vidro $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_x \cdot (\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(1-x) \cdot 4,25 \text{SiO}_2$ $x=0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1$	200-450 °C, p=200 MPa	-	-	-

Fonte: NAVICKAS *et al.*, 2003.

Tabela 3: Condições reacionais de síntese de analcima (cont.).

Composição molar dos reagentes/ $\text{Al}_2\text{O}_3$			Reagentes	Condições de síntese	Composição molar da analcima/ $\text{Al}_2\text{O}_3$		
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
4,5	4,5	368	Sulfato de alumínio, metassilicato de sódio, trietanolamina	200 °C, 24h	1	4,3	2
pH>10	8-10	-	Solução de metassilicato de sódio, aluminato e NaOH	254 °C e 293 °C	-	3,7-6,3	-
1,4	4-6	-	Solução de metassilicato de sódio, aluminato e NaOH	180 °C	-	-	-

Fonte: NAVICKAS *et al.*, 2003.

#### 4.3. PECTOLITA

A palavra pectolita vem do grego *pektos* (coagulado) e *lithos* (pedra) é um mineral do grupo dos silicatos e subgrupo dos inossilicatos com composição química de piroxênio de cálcio e sódio ( $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9$ ). Pertence ao sistema cristalino triclinico da classe pedial. Os seus cristais se apresentam como agregados maciços e fibrosos (Figura 19) de cor branca a cinza. Sua formação se dá a partir de processos hidrotermais, com associação a formação de outros minerais como prehnita, apofilita, natrolita e zeólitas (PECTOLITA, 2010a).



Figura 19: Cristais de pectolita.  
Fonte: Pectolita (2010b).

#### 4.4. PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção pode ser definida em termos de uma operação unitária da engenharia química, operação que trata principalmente da utilização de forças de superfície e concentração de materiais nas superfícies de corpos sólidos chamados adsorventes onde em geral não ocorre reação química entre estes agentes. Entretanto o termo adsorção pode ser utilizado para descrever o fenômeno que acontece quando um gás ou vapor penetra na estrutura dos sólidos, produzindo uma solução sólida. O sólido adsorvente é geralmente muito poroso com grande área superficial interna e baixa área externa quando comparada com a total (MANTELL, 1951).

A separação por adsorção é ativada por um de três mecanismos: efeito histérico, efeito de cinética ou efeito de equilíbrio. O efeito histérico deriva da propriedade de peneiramento molecular das zeólitas e de outras peneiras moleculares. Neste caso, moléculas pequenas, de forma adequada podem difundir no adsorvente, ao contrário de outras moléculas que são totalmente excluídas. A separação por cinética ocorre por virtude das diferenças das taxas de difusão das diferentes moléculas. Porém, a grande maioria dos processos opera através da adsorção de equilíbrio de misturas e assim são chamados processo de separação no equilíbrio (YANG, 2003 apud MAIA, 2007).

A adsorção física é um fenômeno que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas

do fluido aderem a superfície do adsorvente sólido, e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST, 1982). A Figura 20 mostra que uma partícula situada em regiões internas de um sistema condensado (sólido) encontra-se em equilíbrio, pois a resultante das forças que atuam sobre ela é zero; já uma partícula da superfície está em desequilíbrio, pois existe uma resultante de forças (R) atuando sobre a mesma. Esta resultante é a responsável pela interação entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido, gerando uma força de atração que pode se propagar por múltiplas camadas, sendo tipicamente forças de van der Waals. A partir deste princípio é possível o desenvolvimento de materiais sólidos específicos para a separação de componentes de uma mistura, combinando o fenômeno da adsorção física com outros, como o de peneira molecular e a utilização de sítios iônicos, para obter um sólido altamente seletivo a determinadas espécies moleculares (NEVES, 1995).

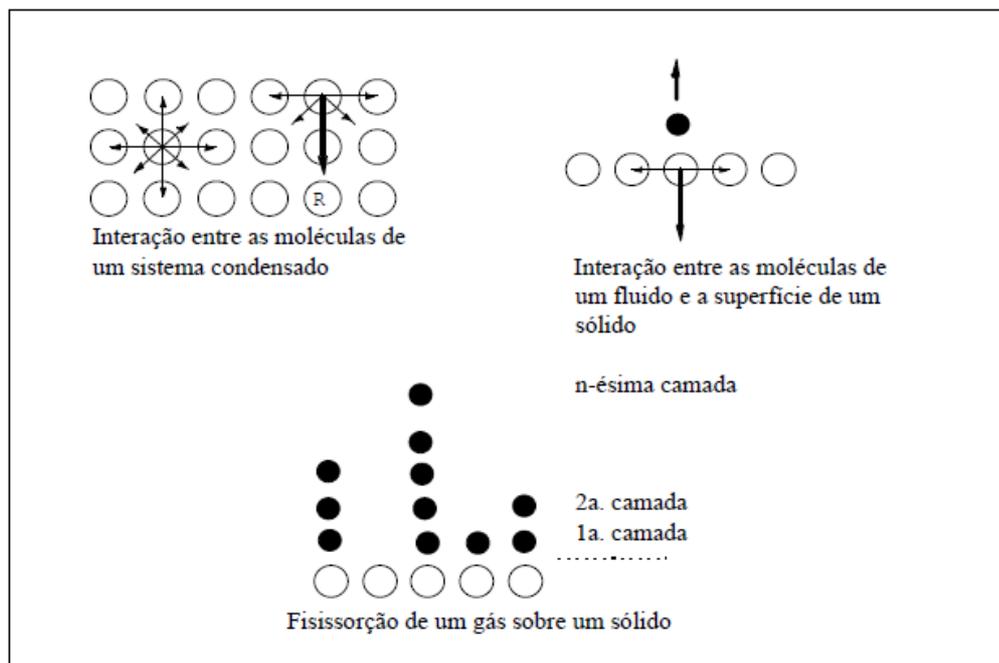


Figura 20: Adsorção física: atração entre as moléculas de uma superfície sólida e de um fluido.

Fonte: NEVES (1995).

A adsorção química, ou quimissorção, envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvato e o adsorvente. Por esta razão somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios (FOUST, 1982).

A adsorção pode ocorrer com formação de uma única camada molecular (adsorção unimolecular ou monomolecular); ou com a formação de duas ou mais camadas (adsorção multimolecular). Existem essencialmente quatro estágios em um processo de adsorção por adsorventes microporosos, sendo (PENA, 2000):

- transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente;
- movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios mais superficiais;
- migração de moléculas do adsorbato para os poros mais internos do adsorvente;
- interação de moléculas do adsorbato com sítios disponíveis no interior do adsorvente;

Os primeiros processos de adsorção utilizaram tanto o carvão ativado quanto a sílica gel como adsorventes, mas o potencial da adsorção como um processo de separação aumentou consideravelmente com o desenvolvimento de adsorventes nas formas de peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas (SCHVARTZMAN, 1997).

Segundo a IUPAC (1985) a forma mais comum de apresentação das isotermas de adsorção para sistemas gás-sólido (clássicos) é apresentado na Figura 21.

Isoterma tipo I é reversível e típica de adsorventes microporosos. Caracterizada por sua capacidade de adsorção limitada (monocamada), governada pela acessibilidade dos microporos. Segundo Kipling (1965) e Pena (2000) é a forma mais comumente encontrada em processos de adsorção de um sólido em solução.

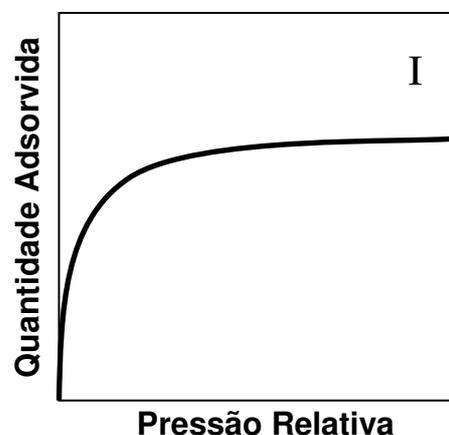


Figura 21: Isotermas de adsorção típicas de materiais microporosos.  
Fonte: IUPAC (1985)

Segundo McCabe *et al.* (1985) isotermas com curvaturas convexas para cima (tipo I) são ditas favoráveis, pois representam um processo com alta eficiência de adsorção em baixos níveis de concentração.

As isotermas de derivação teórica ou empíricas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. As mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET) (ARROYO, 2000).

A equação da isoterma de Langmuir (1) assume as seguintes premissas: as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, cada sítio podendo adsorver apenas uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando  $Kc \ll 1$ , e assume um valor limite  $q_m$  de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase fluida, quando  $Kc \gg 1$ .

Este valor limite  $q_m$  supostamente representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente e, logo, deveria ser uma constante independente da temperatura. Já a constante de equilíbrio  $K$  tem sua dependência com a temperatura descrita em termos da equação de van't Hoff (2), apresentada em sua forma integrada, onde admite-se que entalpia de adsorção ( $\Delta H_0$ ) é constante para uma dada faixa de temperaturas (NEVES, 1995).

$$q = \frac{q_m K' C_e}{(1 + K' C_e)} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K' C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

onde :  $q$  é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente);  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução);  $q_m$  massa do adsorbato para completar a monocamada (mg adsorbato/g adsorvente);  $K'$  constante de equilíbrio.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde:  $K$  é constante de equilíbrio,  $K_0$  o parâmetro da eq. de van't Hoff, l/gmol,  $\Delta H_0$  entalpia de adsorção,  $R$  constante dos gases e  $T$  a temperatura.

A isoterma de Freundlich (3) corresponde a uma distribuição exponencial de valores de adsorção de líquidos. As constantes dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de

adsorção do adsorvente. A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo somente mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação entre as moléculas de adsorbato (RAO, PARWATE e BHOLE, 2002).

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde : q é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente);  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução);  $K_F$  constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente; n constante que indica a extensão da adsorção ( $n > 1$ ).

#### 4.5. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

A degradação ambiental vem ao longo dos anos sendo acelerada por inúmeros processos industriais conduzidos de forma inadequada.

A poluição é definida como sendo qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora. A poluição aquática é uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físico-químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras. A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação. Embora alguns metais sejam biogénicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo. Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Este efeito ocorre em virtude

desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em conseqüência, sua concentração é extremamente ampliada (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Dentre os principais metais pesados presentes em efluentes contaminados encontram-se o cobre e o cádmio, responsáveis por diversas interações no homem, como por exemplo:

- cobre: deposita-se preferencialmente no cérebro e no fígado causando distúrbios emocionais, depressão, nervosismo, deficiência hepática, necrose hepática, irritabilidade, sintomas semelhantes aos do mal de Parkinson e esquizofrenia e a outros distúrbios psiquiátricos. Assim como fadiga, dores musculares e nas juntas, anemia hemolítica, queda de vitamina A, icterícia e lesão renal.

- Cádmio: Intoxicações leves por cádmio podem causar: salivação, fadiga, perda de peso, fraqueza muscular e disfunção sexual. Níveis moderadamente altos de cádmio, entre 4 a 8 ppm, podem causar hipertensão, assim como afetam o funcionamento dos rins, pulmões, testículos, paredes arteriais, ossos e interfere com muitos sistemas enzimáticos (Associação Brasileira de Medicina Biomolecular, Biblioteca de Intoxicação: Acessado em 15/11/2010).

#### 4.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD

##### 4.6.1. Raios-X

Os raios X ou radiações X foram descobertos acidentalmente pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, em 1895, e foram assim denominados porque a sua natureza era até então desconhecida. Diferente da luz visível, estes raios eram invisíveis, mas se propagavam em linhas retas e afetavam filmes fotográficos da mesma maneira que a luz. Por outro lado, eles tinham um poder de penetração muito maior e podiam atravessar facilmente o corpo humano, madeira, pedaços relativamente espessos de metal ou outros objetos “opacos”.

A radiografia foi assim iniciada sem um bom entendimento da radiação usada. Apenas em 1912 foram estabelecidos por Max von Laue, em colaboração com Friedrich e Knippin, os conceitos que tornaram possível a utilização dos raios-x para a determinação da estrutura cristalina da matéria, ou seja:

- a) as partículas atômicas (na época identificada como “resonans”) dentro dos cristais formam um arranjo Tridimensional, ordenado, em padrões que se repetem;
- b) este arranjo regular tem espaçamento com dimensões semelhantes aos comprimentos de onda dos raios-X;
- c) os raios-X são de natureza ondulatória.

Esses conceitos e a invenção do espectrômetro de raios-x pelo físico W. H. Bragg, pai de W.L. Bragg, em 1913, levaram à formulação da equação de Bragg:  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta)$ , que marca o início da Cristalografia de raios-X (JENKINS e SNYDER, 1996).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas, da mesma natureza que a luz visível, mas de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) bem mais curtos. Situam-se, no espectro eletromagnético, na região entre os raios ultravioleta e os raios gama (Figura 22), compreendendo desde comprimentos de onda longos até curtos:

$1000 \text{ \AA} \rightarrow \lambda \text{ longos} \rightarrow \text{macro-radiografia}$

$1 \text{ \AA} \rightarrow \lambda \text{ curtos} \rightarrow \text{difratometria}$

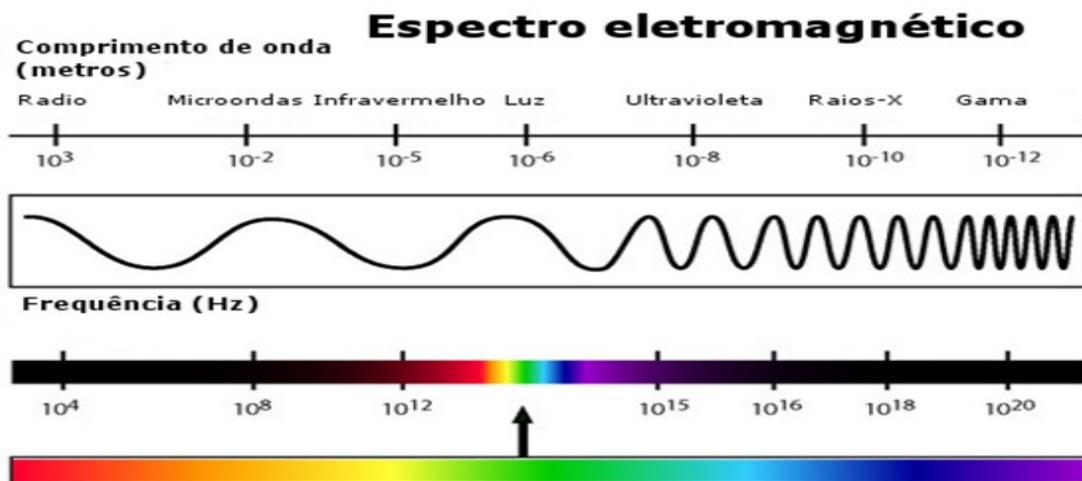


Figura 22: Espectro Eletromagnético.

Fonte: O espectro eletromagnético(2010).

Os raios-X usados na investigação dos cristais apresentam comprimentos de onda na ordem de  $1 \text{ \AA}$ . A luz visível apresenta  $\lambda$  entre  $7200$  e  $4000 \text{ \AA}$ , mais de  $1000$  vezes e, portanto bem menos energético e com menor poder de penetração do que os raios-X.

A produção de raios-x ocorre da seguinte forma: uma corrente elétrica passa por um filamento metálico, normalmente de tungstênio, situado na parte superior do

tubo de raios-x (Figura 23) onde este é aquecido. Uma diferença de potencial elevada (da ordem de 40kV), é aplicada entre o filamento e uma placa metálica (chamada anodo ou alvo) colocada no centro do tubo. Pelo aquecimento por uma pequena diferença de potencial, o filamento emite elétrons que são acelerados até o alvo, os elétrons atravessam o tubo e atingem o anodo (SANTOS,1989). Quando os elétrons atingem o alvo, um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro de uma camada mais externa passa para a camada K, liberando energia na forma de um fóton de raios-x (JENKINS e SNYDER, 1996). Estes raios-x que são produzidos no alvo escapam do tubo através de uma janela, a qual, geralmente, é construída com berílio metálico na parede lateral do tubo e podem então ser utilizados para estudos cristalográficos (SANTOS,1989).

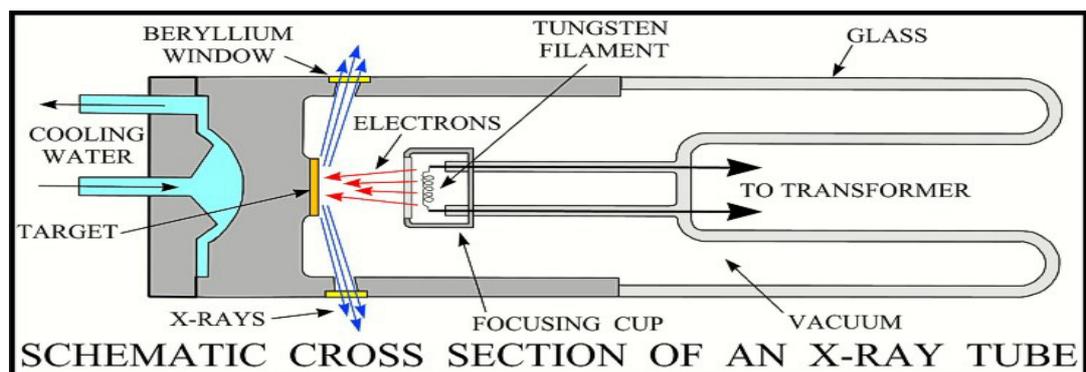


Figura 23: Tubo de raios-X  
Fonte: X-Ray (2010).

#### 4.6.2. Fenômeno da difração de Raios-X

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica (BLEICHER e SASAKI, 2000a).

No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (é o chamado Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda

espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo). Quando duas ondas em fase incidem no átomo, pode acontecer a conformação mostrada abaixo (Figura 24) (BLEICHER e SASAKI, 2000a):

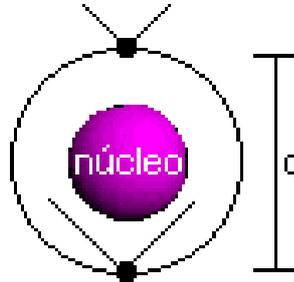


Figura 24: Interferência entre raios a nível atômico  
Fonte: BLEICHER e SASAKI (2000a).

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição abaixo (4) (onde  $\Theta$  é o ângulo de incidência):

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\Theta \quad (4)$$

Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg. É importante frisar que ela deve ser aplicada a nível atômico (como mostrado acima), pois só assim ela poderá ser novamente aplicada em nível de *planos cristalinos*, como será mostrado a seguir. É interessante também notar que, como é impossível saber que os elétrons do átomo estarão na conformação mostrada na figura, determinar como um átomo irá difratar um feixe de raios-X é um processo probabilístico.

Em 1914, Laue montou um experimento (Figura 25) em que um feixe de raios-X incidia em um cristal e por trás do cristal havia uma chapa fotográfica, como mostrado na figura abaixo:



Figura 25: Experimento de Laue  
Fonte: BLEICHER e SASAKI (2000a).

Verificando a chapa fotográfica (Figura 26), Laue observou que se formava um padrão de difração, como apresentado abaixo:

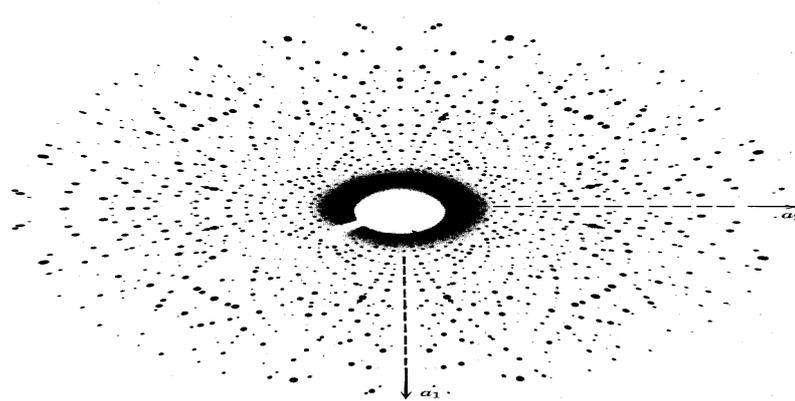


Figura 26: Padrão de Laue impresso na chapa fotográfica.  
Fonte: BLEICHER e SASAKI (2000b).

Havendo difração, estava provada a natureza ondulatória dos raios-X. A difração tornou-se útil para a determinação de estruturas cristalinas, como veremos adiante. A formação desses picos de difração se deve justamente à lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos. A Figura 27 a seguir ilustra o fenômeno:

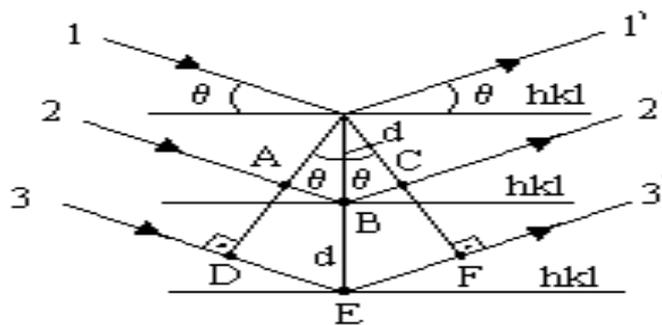


Figura 27: Interferência entre raios a nível planar  
Fonte: BLEICHER e SASAKI (2000b).

As linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios-x incidentes no cristal. Quando a condição  $n \lambda = 2d \sin \theta$  é obedecida, há um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue (BLEICHER e SASAKI, 2000b).

#### 4.6.3. Método de Rietveld

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados (5) é utilizado

para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis

$$y_{ci} = \Phi_{rsi} \cdot \Sigma_{\Phi} S_{\Phi} \cdot \Sigma_{h\Phi} J_{h\Phi} \cdot L_{p_{h\Phi}} \cdot |F_{h\Phi}|^2 \cdot G_{h\Phi i} \cdot a_{h\Phi i} \cdot P_{h\Phi} + y_{bi} \quad (5)$$

onde:

$\Phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial

$\Sigma_{\Phi}$  é a somatória sobre as fases cristalinas presentes

$S_{\Phi}$  é o fator de escala da fase  $\Phi$

$\Sigma_{h\Phi}$  é a somatória sobre os picos da fase  $\Phi$

$J_{h\Phi}$  é a multiplicidade do pico  $h$  da fase  $\Phi$

$L_{p_{h\Phi}}$  é o fator Lorentz-polarização do pico  $h$  da fase  $\Phi$

$|F_{h\Phi}|^2$  é a intensidade do pico  $h$  da fase  $\Phi$

$G_{h\Phi i}$  e  $a_{h\Phi i}$  são o fator do perfil e o fator de assimetria para o pico  $h$  da fase  $\Phi$  no ponto  $i$

$P_{h\Phi}$  é o fator de correção de textura

$Y_{bi}$  é a intensidade do fundo no ponto  $i$

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld, visando minimizar as diferenças entre os difratogramas calculados e observados. A quantidade minimizada no refinamento (6) é a função residual  $S_y$  dada por:

$$S_y = \Sigma w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (6)$$

em que:

- $w_i$ : é o peso de cada intensidade dado por  $w_i=1/y_i$ .
- $y_{ci}$ : é a intensidade calculada no  $i$ -ésima iteração.
- $y_i$ : é a intensidade observada na  $i$ -ésima iteração.

O melhor ajuste será conseguido para todos os  $y_i$  simultaneamente. Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável com a evolução das facilidades computacionais. O difratograma é tratado em forma digital, representado por uma coleção de milhares de pontos (em uma faixa limitada), sendo que cada ponto tem sua intensidade  $y_i$  (medida diretamente do detector) e uma posição angular  $2\Theta_i$ . A variação de um ponto para outro é feita em passos "i", determinados pelo operador.

Um espectro de difração de pó de um material cristalino pode ser construído através de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura,

uma posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_K$ , em que K representa os índices de Miller, h, k e l de um determinado plano cristalino de uma dada fase.  $I_K$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura,  $|FK|^2$ , da referida fase. Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade  $Y_i$ , que é observada em qualquer ponto arbitrário i no padrão. As intensidades calculadas  $Y_{ic}$  são determinadas pelos valores de  $|FK|^2$  calculados por um modelo estrutural e constitui a soma das contribuições calculadas das vizinhanças das reflexões de Bragg mais sua linha de base (DIFRAÇÃO de Raios X e Método de Rietveld, 2009; GOBBO, 2009).

#### 4.6.3.1. Principais parâmetros de refinamento

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis são calculados e refinados em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são apresentados abaixo (GOBBO, 2009).

- **Fator de escala:** corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.
- **Linha de base (*background*):** corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e que pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.
- **Perfil de pico:** conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.
- **Parâmetros de cela:** os parâmetros de cela podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ( $n \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$ ), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de cela (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais,

pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “d”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades.

- **Fator de estrutura:** os parâmetros variáveis deste fator incluem posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos B ou anisotrópicos e globais, bem como o número de ocupação.

- **Deslocamento:** parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

- **Orientação preferencial:** correção de problemas gerados na preparação de amostra. Trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

#### 4.6.3.2. Metodologia de refinamento

Post e Bish (1989) apresentam uma sugestão para etapas de um refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase identificada. Sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados.

Durante o refinamento, é essencial que sejam observadas as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. O controle gráfico de refinamento é importante para verificação da qualidade do refinamento. Os indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente. Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do

goniômetro pode ser refinado, dando-se início a refinamento de perfis de picos e assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros de cela para cada fase (GOBBO, 2009).

Um guia de refinamento pelo método de Rietveld (“Rietveld refinement guidelines”) foi elaborado por McCusker, no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. O trabalho apresenta graficamente características das diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado, permitindo através de análise visual identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Figura 28 apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra. A avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta. Através da ampliação de partes dos diagramas e do diagrama de diferença, podem-se obter informações mais detalhadas (GOBBO, 2009).

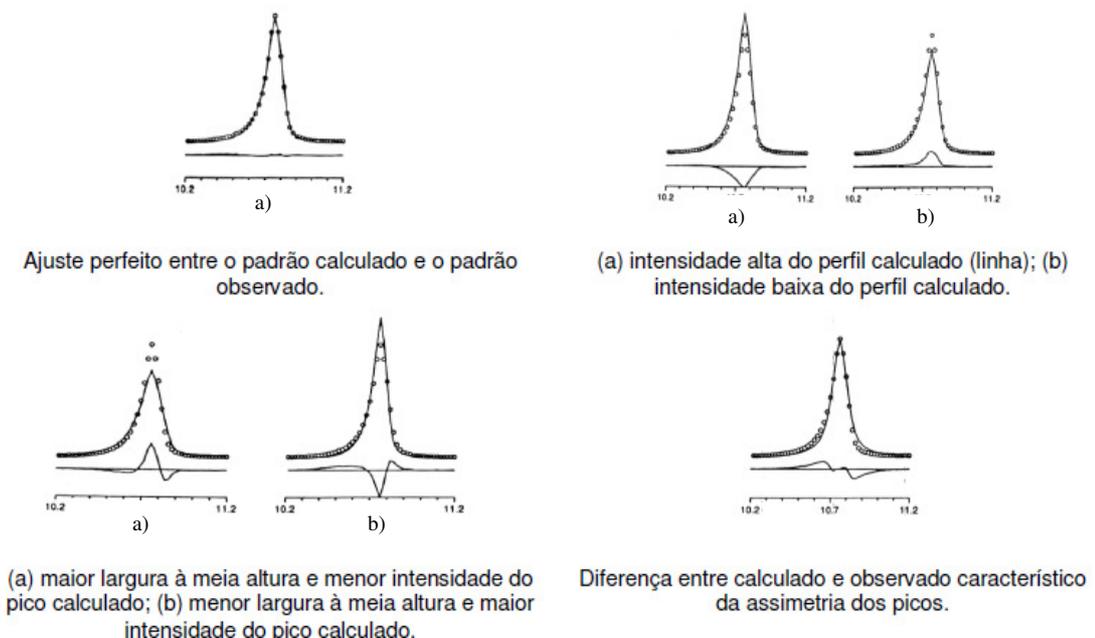


Figura 28: Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker. Fonte: GOBBO (2009).

#### 4.6.3.3. Indicadores estatísticos

A qualidade do refinamento é aferida através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório. A Tabela 4 apresenta os indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (GOBBO, 2009).

Tabela 4: Indicadores estatísticos do Método de Rietveld

Equações	Indicador
$R_F = \frac{\sum ( I_K(\text{"obs"}) ^{1/2} -  I_K(\text{calc}) ^{1/2}) }{\sum  I_K(\text{"obs"}) ^{1/2}}$	R-fator de estrutura
$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum  I_K(\text{"obs"}) - I_K(\text{calc}) }{\sum I_K(\text{"obs"})}$	R- Bragg
$R_P = \frac{\sum  y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) }{\sum y_i(\text{obs})}$	R- perfil
$R_{\text{wp}} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2}$	R- perfil ponderado
$S = [Sy / (N-P)]^{1/2} = R_{\text{wp}} / R_e$	Goodness Of Fi (GOF)
$R_e = [(N-P) / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$	R-esperado

(1)  $I_K$  é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões para  $R_f$  e  $R_b$ , o "obs" de observado é colocado entre aspas, pois a  $I_K$  é calculado conforme Rietveld (1969); (2) N = número de parâmetros sendo refinados; P = número de observações.  
Fonte: (GOBBO, 2009).

O  $R_{\text{wp}}$  é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se o fator deste parâmetro está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se  $R_{\text{wp}}$  está aumentando, então algum(s) parâmetro(s) está (ão) divergindo do valor real e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada dos parâmetros sendo refinados. O  $R_{\text{exp}}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{\text{wp}}$ .  $S$  é chamado de "goodnes of fit" e deve estar próximo de 1.0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o  $R_{\text{wp}}$  já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. Todos esses índices fornecem subsídios ao usuário para julgar a qualidade do refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o  $R_{\text{BRAGG}}$ , que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos. Como a intensidade

integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (PAIVA SANTOS, 2000).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de caracterização da cinza leve, bem como dos produtos da síntese de zeólitas a partir desta foram realizados nos Laboratórios de Raios-X, Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará e nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da UFPA.

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A amostra de cinza leve e dos produtos das sínteses foram pulverizados em gral de ágata, em seguida, foi transferido cerca de 0,5 g de cada amostra para portas-amostra de aço inox, utilizado como suporte na análise de Difractometria de Raios-X (DRX). As análises foram realizadas em Difrátômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de  $K\beta$  de Ni, potência de 2200W, ddp de 60kv e com detector do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) X'Celerator. Sendo a aquisição de dados feito com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

### 5.2. MÉTODO DE RIETVELD

Para a quantificação das fases mineralógicas do produto zeolítico obtido a 190°C com relação Si/Al igual a 7 pelo Método de Rietveld foi utilizado o programa Fullprof com a interface FULL1 desenvolvida pelo Prof. Dr. Thomas Scheller, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG-UFPA), que controla todos os recursos do Fullprof. Para esta análise, utilizou-se o arquivo com extensão XRDML gerado a partir da análise de DRX deste material, os parâmetros instrumentais da fenda automática do equipamento, bem como as fichas CIF (*crystallographic information file*) do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) que são: 28273 e 25786 referentes às fases da analcima e pectolita respectivamente.

### 5.3. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A composição química da cinza leve, microssílica e zeólita analcima foram obtidas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), em um espectrômetro seqüencial *Axios Minerals* da *PANalytical*. Sendo a aquisição dos dados feita com o *software SuperQ Manager*, e o tratamento destes com o *software IQ+ Semiquant*, também *PANalytical*. Na análise de FRX da cinza leve e zeólita analcima foram feitas duas pastilhas prensadas com cerca de 3 cm de diâmetro, sendo estas uma mistura de 3 g de cada amostra e 0,6 g de parafina, utilizada como aglomerante. Já para a análise da microssílica foi feito um disco de vidro com aproximadamente 1 g da amostra e 8 g do fundente tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

### 5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza leve e dos produtos das sínteses foram feitas utilizando-se um microscópio Zeiss modelo LEO 1430. Posteriormente as amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através da fita adesiva de carbono, sendo realizada a metalização das amostras com uma película de platina de espessura aproximada de 15 nm, feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30". As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

### 5.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Na análise granulométrica foi utilizado o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da *Fritsch GmbH*, bem como a auxílio do software *MaScontrol* também da *Fritsch GmbH* para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica da cinza.

## 5.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA (ATD E TG)

As análises Térmica Diferencial e Gravimétrica da cinza leve e da zeólita analcima foram realizadas em um equipamento modelo *PL Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh e cadinho de alumina com aproximadamente 10 mg de amostra. Sendo este submetido a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera estática.

## 5.7. PROCESSO DE SÍNTESE

O principal material de partida utilizado neste trabalho é a cinza leve, oriunda de uma planta de alumina da região norte do Brasil, sendo a principal fonte de Si e Al para a síntese de zeólitas. Adicionalmente, foi utilizada uma microssílica comercial (Ecopowder) fabricada a partir de finas partículas de SiO<sub>2</sub> geradas pelo processo de produção de silício metálico, como fonte de Si, além de hidróxido de sódio micropérolas PA da Vetec Química Fina como fonte de metal alcalino. Foi realizada uma calcinação prévia da cinza em uma mufla Quimis Q-318M24, a temperatura de 650°C por 2 h, para a eliminação de resíduos de carbono, em decorrência da queima incompleta do carvão mineral, a fim de diminuir o efeito negativo desta fase durante a síntese. Posteriormente, o produto da calcinação foi homogeneizado e alíquotas deste material foram retiradas e pesadas para as etapas seguintes.

Como as análises químicas preliminares da cinza revelaram uma razão Si/Al de 2,12, relativamente baixa para a síntese de vários tipos de zeólitas, optou-se pela utilização de uma fonte adicional de silício (microssílica), a fim de maximizar a variedade das zeólitas, bem como investigar a melhor relação de Si/Al para a síntese a partir da cinza leve, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Massa de microssílica utilizada para cada relação de Si/Al no processo de síntese.

<b>Relação de Si/Al</b>	<b>Massa de microssílica (g)</b>
2,12	0
3	0,1440
5	0,4751
7	0,8061
9	1,1371
11	1,4698
13	1,8025
15	2,1368

A metodologia de síntese consistiu na adição de 1g de cinza leve em 8 reatores com volume 50 ml, bem como a adição de 30 ml de água, 10,2 ml de NaOH a 5N e a quantidade de microssílica determinada para cada razão de Si/Al (Tabela 5). Posteriormente, os reatores foram fechados e colocados em uma estufa de laboratório marca Químis modelo 6317M-32 com controlador de temperatura analógico sem recirculação de ar. Sendo utilizadas neste trabalho as temperaturas de 60, 100, 150 e 190 °C, por um período de 24 h. Em seguida, os reatores foram retirados da estufa e resfriados com água até a temperatura ambiente, sendo filtrado e lavado com 700 ml de água deionizada todo o produto reacional dos reatores.

O material retido nos filtros foi seco em estufa a 110°C por 3 h, posteriormente transferido para um dessecador até o seu resfriamento, em seguida pesado e acondicionado em frascos de polietileno para posterior análise mineralógica.

#### 5.8. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE $\text{Cu}^{+2}$ E $\text{Cd}^{+2}$

Para os ensaios de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  foram utilizadas 6 soluções padrões de cada cátion como adsorbato, nas concentrações de 25, 50, 75, 100, 200 e 400 ppm a partir dos reagentes  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  da Vetec Química Fina. Nestes ensaios utilizou-se 50 ml de cada solução padrão para aproximadamente 0,5 g de material zeolítico como adsorvente, sendo este sistema solução/zeólita agitado por um período de 30 min, através de agitadores magnéticos

modelo Q.241-1 da Químis a 70 rpm. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para maximizar a confiabilidade dos ensaios de adsorção.

Passado o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, cada sistema foi transferido para um funil com um papel de filtro quantitativo lento, em seguida, acondicionadas todas as soluções filtradas em frascos de polietileno, para posterior análise química de Cu e Cd. As análises químicas tanto das soluções padrões quanto das filtradas foram realizadas através da espectrometria de absorção atômica. A partir dos resultados obtidos para cada solução e da quantidade de zeólita utilizada em cada ensaio, foi possível construir isotermas de adsorção para o Cu e Cd e avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos de Langmuir (1) e Freundlich (3) nas diferentes concentrações utilizadas. As constantes características de cada modelo foram determinadas por meio da técnica de regressão não linear, utilizando-se o aplicativo *Statistica 5* da *Statsoft*.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA LEVE

#### 6.1.1. Análise difratométrica

Analisando o difratograma da Figura 29 observa-se o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) como fase mineralógica principal da cinza leve, bem como identifica-se a presença de outras, como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e muscovita ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ). Sendo estas freqüentemente encontradas em cinzas de carvão mineral (VASSILEV e VASSILEVA, (2007); QUEROL *et al.* (1995)).

A presença de anidrita na cinza leve está intimamente ligada ao processo de dessulfuração interna utilizado durante a queima do carvão mineral, onde há a inserção de calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) ao longo desta queima, a fim de diminuir as emissões de gases  $\text{SO}_x$  para a atmosfera, conforme as reações apresentadas nas equações 7 e 8.



Segundo Vassilev *et al.* (2005) e Ferret (2004), algumas fases identificadas na cinza volante estão relacionadas a temperatura utilizada durante a combustão do carvão, sendo que para processos com baixa temperatura, aproximadamente 1000 °C, algumas fases originalmente do carvão se mantêm durante todo o processo, uma vez que esta faixa de energia não é suficiente para destruir essas estruturas, como por exemplo, o quartzo, hematita e muscovita. Tal fato justifica a presença destes minerais na análise de difração, em decorrência da cinza volante utilizada neste trabalho ser produzida à temperatura de aproximadamente 800° C.

Outro ponto a se observar na Figura 1 é a elevação do *background* do difratograma entre 20 a 32 ° ( $2\theta$ ). Esta justifica-se pela presença de fases amorfas, principalmente de carbono incombusto (residual) e fases vítreas de aluminossilicato.

Estas fases vítreas são responsáveis por grande parte do teor de alumínio determinado pela análise química, visto que a muscovita identificada na difratometria

não seria capaz de apresentar tal teor, uma vez que a intensidade de seus picos reflete uma baixa concentração desta fase mineralógica.

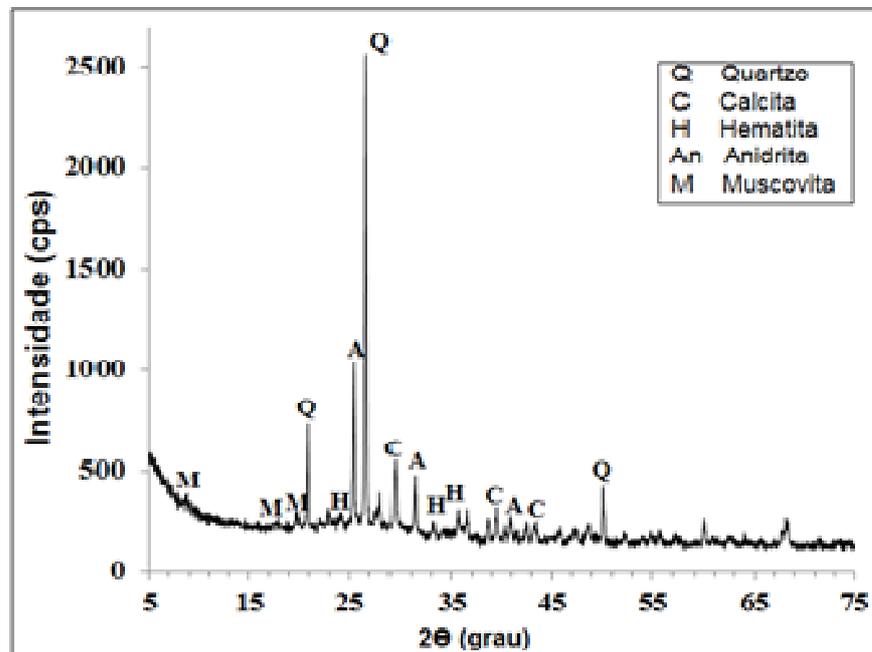


Figura 29: Difratograma da cinza leve apresentando 5 fases mineralógicas com seus 3 principais picos.

### 6.1.2. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da cinza leve apresentadas na Figura 30 revelam partículas de tamanhos e formas bastante variadas, relacionados aos minerais já descritos por DRX. A Figura 30a apresenta partículas de carbono residual (Ca) do processo de combustão do carvão mineral, já na Figura 30b observam-se grãos de quartzo (Q) bem euédricos. Nas Figuras 30c e 30f podem ser observados cristais prismáticos ortorrômbicos de anidrita (An), evidenciando um caráter de neoformação a partir do processo de dessulfuração como já apresentado. Cristais fibro radiais de mica (M) podem ser observados na Figura 30d assim como os de hematita (H) também na Figura 30d e em 30e, enquanto que nas Figuras 20e e 30f são nítidos os cristais romboédricos de calcita (C).

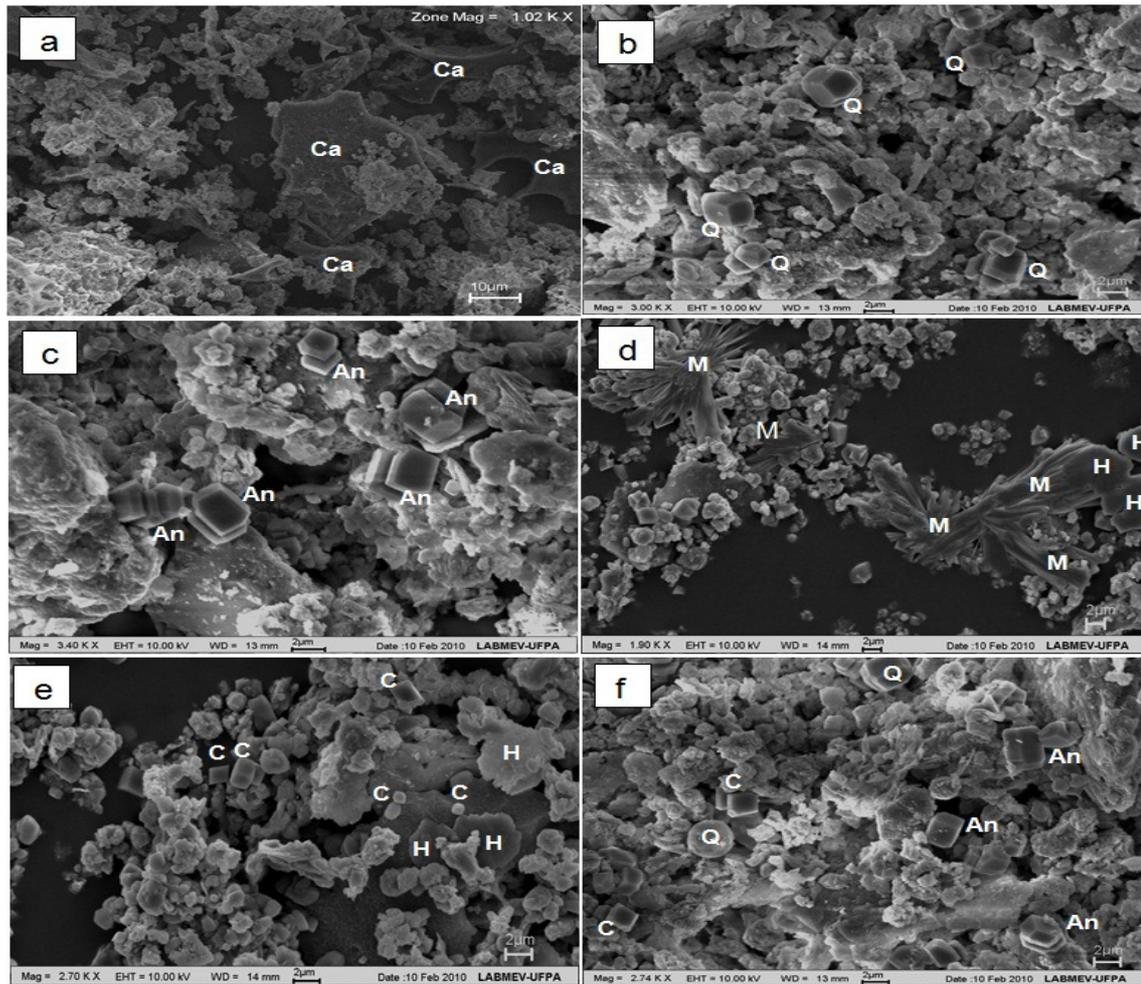


Figura 30: Micrografias mostrando diferentes morfologias das fases mineralógicas encontradas na cinza leve: a) partículas de carbono residual; b) quartzo euédrico; c) cristais ortorrômnicos de anidrita; d) hematita e muscovita; e) romboedros de calcita e hematita; f) anidrita, calcita e quartzo.

### 6.1.3. Análise química

A caracterização química da cinza leve é bastante importante tanto com relação aos elementos majoritários quanto aos elementos traços presentes em sua composição, pois estes influenciam fortemente no seu potencial de aplicação, bem como determinam seu impacto no meio ambiente.

Os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-x da cinza volante estão apresentados na Tabela 6. Nesta, observa-se que quase 50% da composição deste material apresenta o  $\text{SiO}_2$  (33,72%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,32%) como óxidos principais, sendo esta característica esperada uma vez que os trabalhos de Lin e Hsi (1995), Querol *et al.* (1995), Vassilev e Vassileva (2007) e Shigemoto (1993) mostram que estes são os principais constituintes das cinzas de

carvão mineral. Segundo WOOLARD (2000), Vassilev e Menendez (2005) e Paprocki *et al.* (2008) Estes altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrado na cinza conferem a esta uma grande aplicação como matéria-prima na síntese de zeólitas, uma vez que estes óxidos são um dos componentes básicos das estruturas zeolíticas.

Outra importante característica a se avaliar a partir da análise química da cinza volante para fins zeolíticos é a presença de algumas impurezas, como por exemplo, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  que atuam de forma negativa durante a formação deste material. Paprocki *et al.* (2008) e Umaña (2002) afirmam que o óxido de ferro é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional, uma vez que este ocupa preferencialmente a superfície das partículas da cinza, dificultando processo difusivo entre estas e o meio. O  $\text{CaO}$  assim como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diminui o rendimento do processo de síntese de zeólitas, porém o seu efeito é bem mais expressivo para zeólitas do tipo A onde teores acima de 4,5% inibem a sua formação. Observando-se estes dois teores a partir da Tabela 6, podemos verificar valores bastante significativos, 5,75% para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 14,44% para o  $\text{CaO}$  que podem dificultar a formação das zeólitas a partir da cinza leve em estudo.

O valor de Perda ao Fogo (PF) para este material mostra-se muito expressivos (22,20%) sendo a maior parte relacionada à perda da matéria orgânica, como será descrito a seguir nos resultados das análises térmicas, bem como a perda de  $\text{CO}_2$  da estrutura da calcita e de  $\text{SO}_4$ , da estrutura da anidrita.

Tabela 6: Resultado da análise química por espectrometria de Fluorescência de Raios X da cinza leve.

<b>Composto</b>	<b>Concentração (%)</b>
$\text{SiO}_2$	33,72
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,32
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,75
$\text{TiO}_2$	0,73
$\text{CaO}$	14,44
$\text{MgO}$	1,49
$\text{Na}_2\text{O}$	0,76
$\text{K}_2\text{O}$	1,31
$\text{SO}_3$	6,48
PF*	22,20
Total	100,20

\* perda ao fogo

#### 6.1.4. Análise Térmica Diferencial e Térmica Gravimétrica (ATD-TG)

Analisando as curvas térmica diferencial e termogravimétrica apresentadas na Figura 31 podemos observar que não existe variação significativa na massa da cinza até aproximadamente 400 °C. Este fato demonstra que não há umidade superficial apreciável nesta amostra, bem como a presença de material que se decompõem até esta temperatura. A partir de 400°C nota-se um expressivo pico exotérmico na curva térmica diferencial, em virtude da combustão (9) de carbono incombusto presente na cinza até a temperatura de 674 °C, sendo observada uma mudança na coloração desta amostra, passando de cinza escuro para marrom claro (Figura 32).



Na análise térmica verificou-se também a presença de um pico endotérmico aproximadamente entre 674°C até 774°C em decorrência da reação (10) de decomposição da calcita.



Estas reações químicas são responsáveis por uma perda de massa de aproximadamente 20% (15% pela queima do carbono e 5% em decorrência da decomposição da calcita), como podemos observar na curva termogravimétrica, que corrobora o resultado de perda ao fogo (PF) mostrado na Tabela 9.

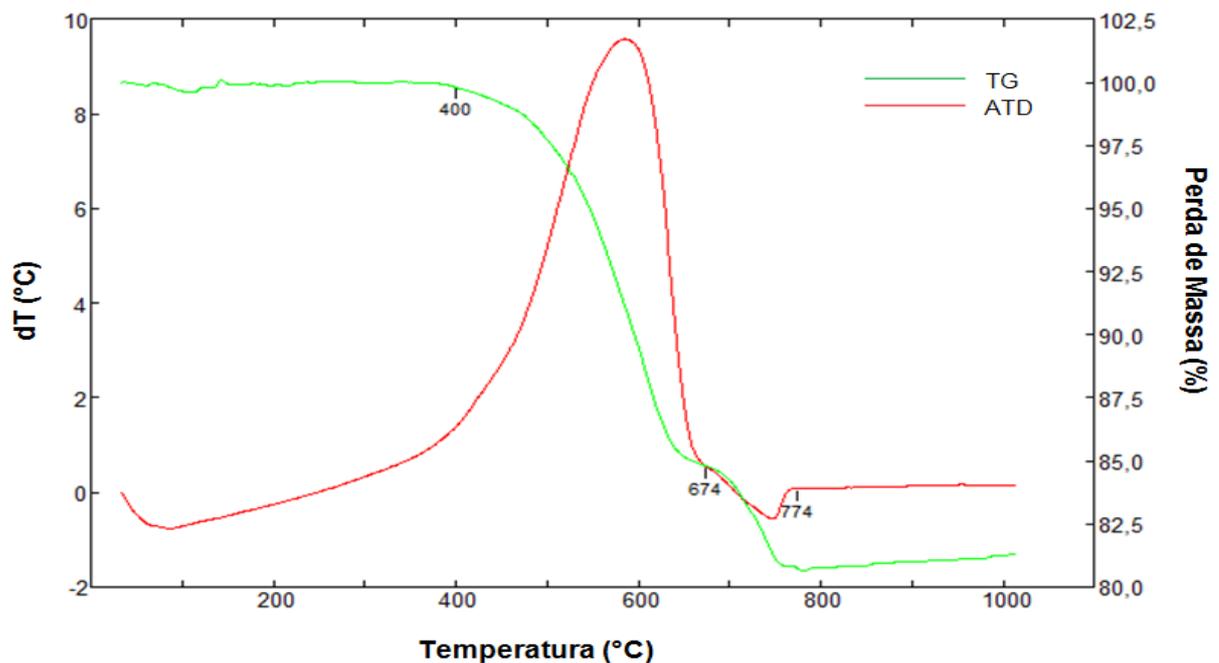


Figura 31: Gráfico da análise térmica da cinza leve.



Figura 32: Cinza calcinada e cinza *in natura* respectivamente.

#### 6.1.5. Análise Granulométrica

A Figura 33 demonstra que mais de 90% das partículas ( $d_{90}$ ) da cinza leve apresentam granulometria abaixo de 10  $\mu\text{m}$ , o que está de acordo tanto com a definição geral de cinza leve (granulometria entre 0,5  $\mu\text{m}$  a 100 $\mu\text{m}$ ) (FUNGARO e BRUNO, 2009), e com as principais normas de caracterização deste tipo de cinza. Essas normas estabelecem um limite mínimo de quantidade de partículas retidas na peneira de 325 Tyler (44  $\mu\text{m}$  de abertura de malha) como, por exemplo, a norma européia (NP EN 450) que diz que a percentagem de material retido não deve exceder 40%, a americana (ASTM C 618) e a Canadense que indicam o valor limite de 34%, a australiana onde o limite é de 50% e a japonesa de 25% (QUEROL *et al.*, 2002). Esta baixa granulometria da cinza volante é de grande importância durante o processo de síntese de zeólitas, pois alguns estudos mostram que tal característica aumenta a reatividade destas partículas e conseqüentemente aceleram o seu processo de zeolítização (PAPROCKI *et al.*, 2008).

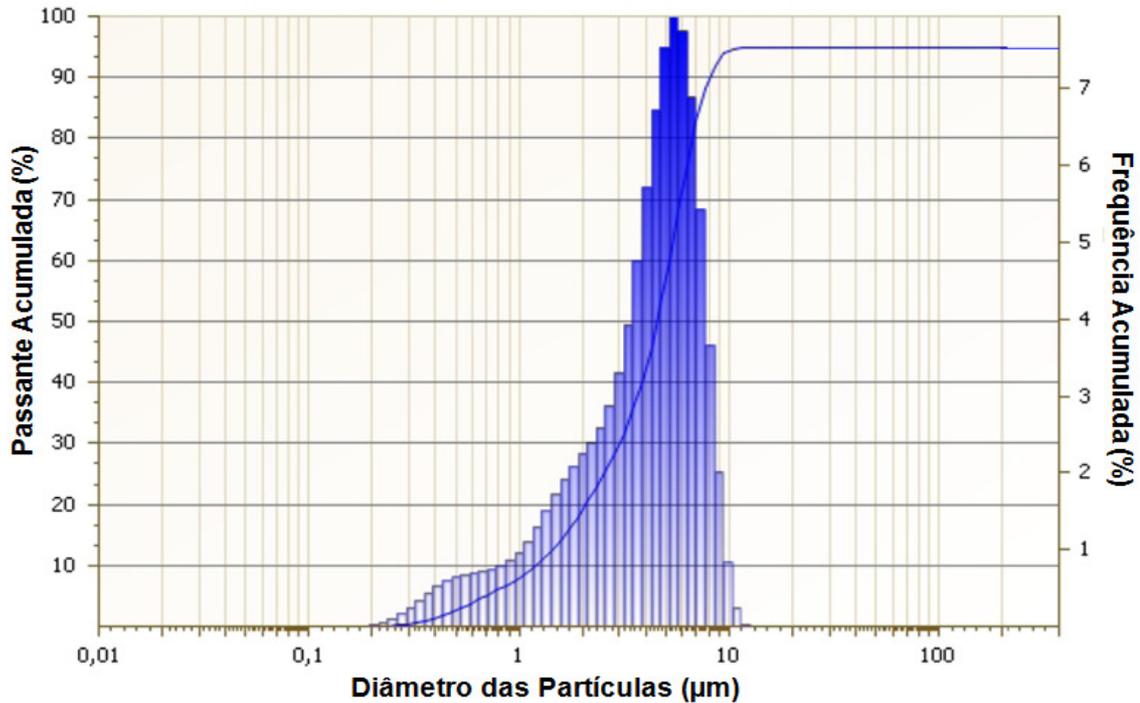


Figura 33: Distribuição granulométrica da cinza leve.

## 6.2. PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO DA CINZA LEVE

### 6.2.1. Calcinação da Cinza Leve

Estudos mostram que os altos teores de fases não reativas durante o processo de síntese dificultam a zeolitização da matéria-prima (PAPROCKI *et al.*, 2008), diminuindo assim o seu rendimento. Isso justifica a calcinação da cinza em questão, em função da grande quantidade de carbono incombusto na amostra como descrito anteriormente nos resultados das análises térmicas. A temperatura de calcinação utilizada foi de 650 °C, pois de acordo com a curva térmica diferencial (Figura 31) há uma completa combustão deste carbono até esta temperatura, bem como evitará a decomposição da calcita em óxido de cálcio, pois tal reação ocorre aproximadamente em 674 °C.

A análise de DRX da cinza depois da calcinação (Figura 34) não demonstra aparecimento de novas fases mineralógicas, bem como a destruição das fases originais, porém houve uma sensível diminuição do *background*, entre aproximadamente 20 e 32° (2 $\theta$ ), relacionado a eliminação de material amorfo, principalmente o carbono incombusto presente na cinza.

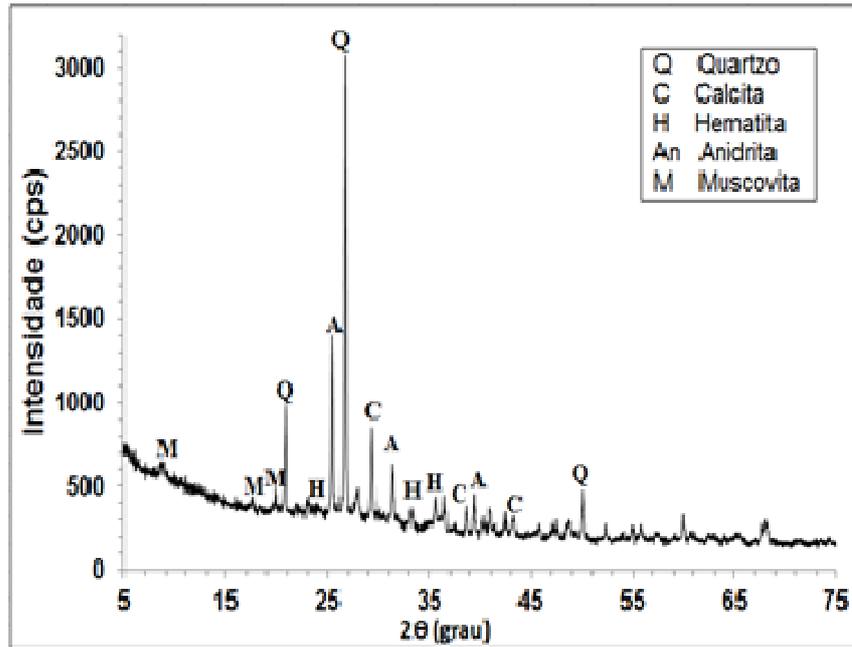


Figura 34: Difratograma da cinza leve calcinada.

### 6.2.2. Análise química da microssílica

A análise química da microssílica comercial utilizada na síntese (Tabela 7), demonstra que este material apresenta um alto teor de  $\text{SiO}_2$ , bem como baixo teor de impurezas, o que torna sua utilização bastante eficiente neste processo, pois segundo PAPROCKI *et al.* (2008) a síntese de zeólitas é fortemente afetada por alguns parâmetros como: teor de Fe, metais alcalinos, umidade e outros.

Tabela 7: Análise de Fluorescência de Raios-X da microssílica.

Composto	Concentração (%)
$\text{SiO}_2$	96,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05
CaO	0,28
MgO	0,3
$\text{Na}_2\text{O}$	0,19
$\text{K}_2\text{O}$	0,65
PF	1,69
Total	99,32

### 6.2.3. Produtos zeolíticos

A Tabela 8 mostra os diferentes tipos de zeólitas obtidos a partir da mistura cinza/microsílica em função dos diferentes parâmetros reacionais adotados. Observa-se que não houve formação de nenhum material zeolítico para as relações de Si/Al a temperatura de 60°C. Análises de DRX destes produtos (Figura 35) mostraram ainda uma grande intensidade dos picos de quartzo, o que demonstra a baixa solubilidade desta fase a estas condições reacionais, ocasionando assim um baixo teor de Si disponível no meio para a formação das zeólitas.

Tabela 8: Produtos obtidos na Síntese de zeólitas.

Produtos da síntese																					
	60°C					100°C					150°C			190°C							
Si/Al	A	P	S	T	Zp	A	P	S	T	Zp	A	P	S	T	Zp	A	P	S	T	Zp	
2,12*	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	X	X	-	-	-	X	X	-	-
3	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	X	-	-	X	-	X	X	-	-
5	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	-	X	-	-
7	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	-	X	-	-
9	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	-	-	-	X
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	-	-	X	X	-	X	-	-	-

Obs.: analcima (A), philipsta (P), sodalita (S), tobermorita (T) e zeólita P (Zp).  
(X) Zeólita sintetizada, (-) Zeólita não formada.

\* não houve adição de microsílica neste produto.

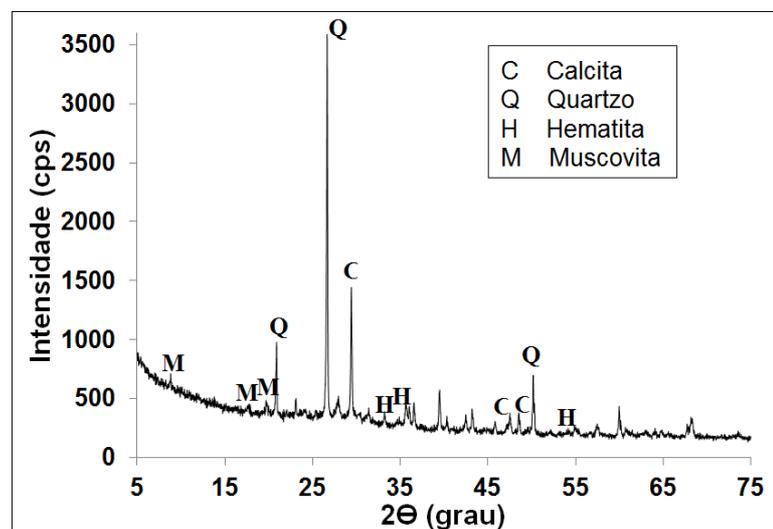


Figura 35: DRX do produto zeolítico com razão Si/Al igual a 3 a 60°C.

A partir de 100 °C (Tabela 8) observou-se a formação das zeólitas analcima (A), philipsta (P), sodalita (S), tobermorita (T) e zeólita P (Zp), sendo a maior parte destas zeólitas formadas em conjunto. Porém observa-se a presença de uma única fase zeolítica em apenas três relações Si/Al: 2,12; 13 e 15 à temperatura de 100 °C, como podemos ver nas análises de DRX destes produtos, onde são mostrados os principais picos destas fases (Figuras 36, 37 e 38).

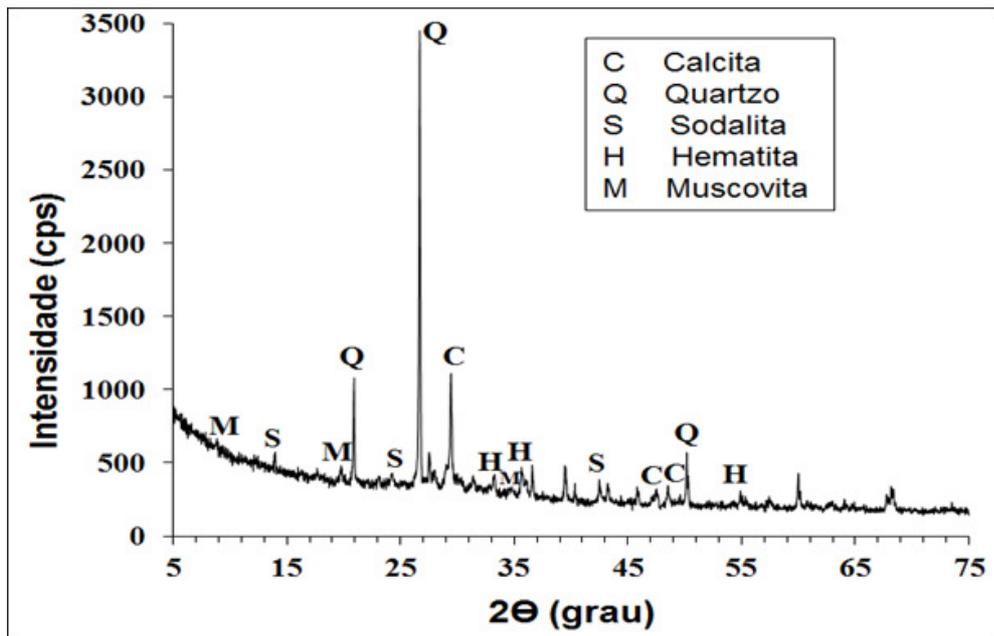


Figura 36: DRX do produto zeolítico com relação Si/Al igual a 2,12 a 100 °C.

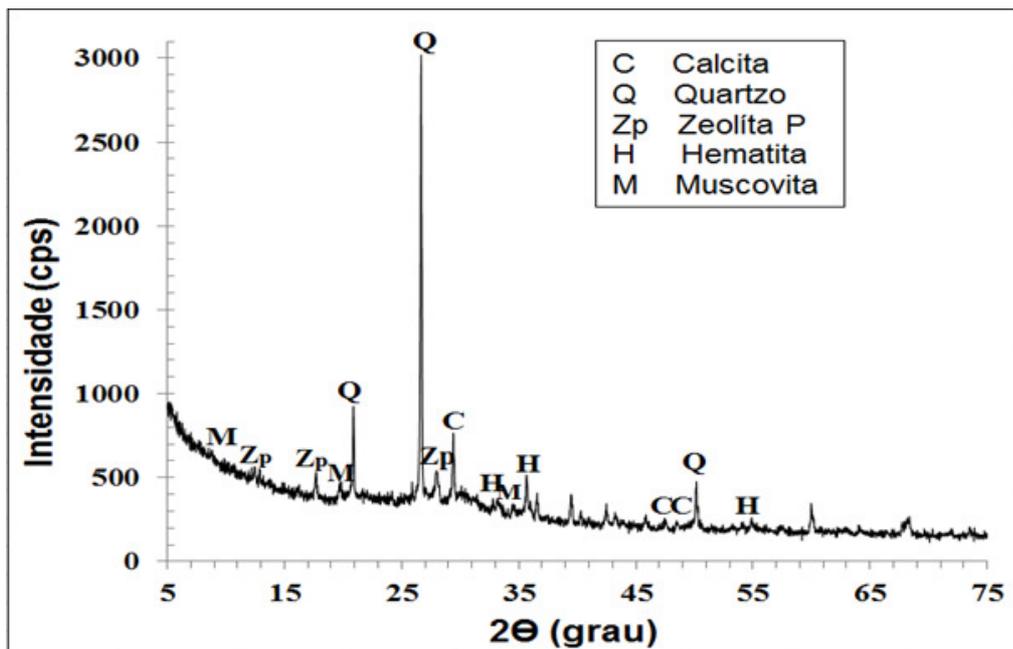


Figura 37: DRX do produto zeolítico com relação Si/Al igual a 13 a 100 °C.

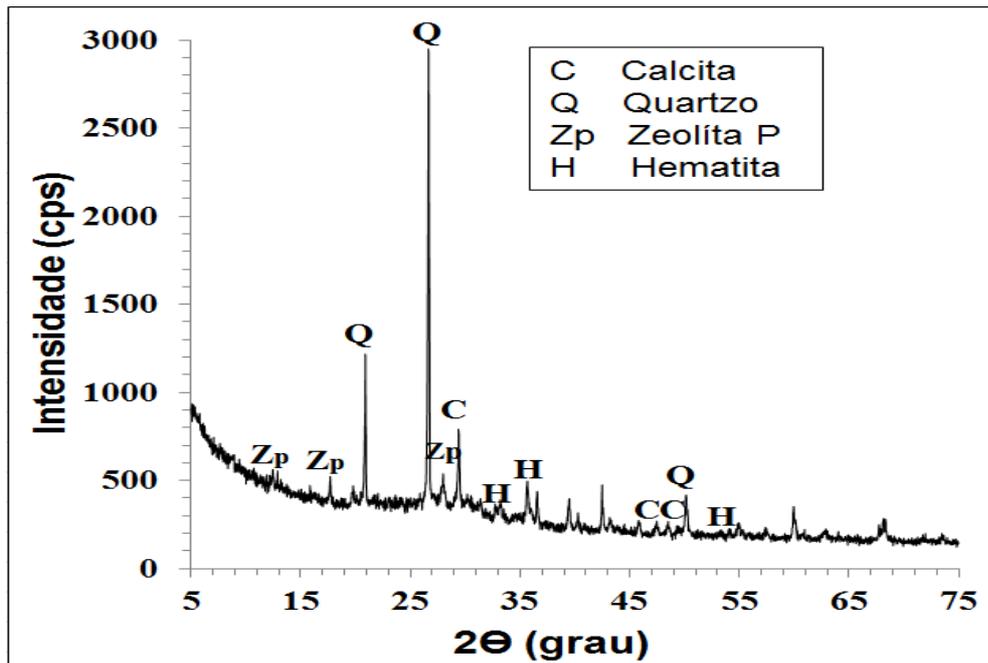


Figura 38: DRX do produto zeolítico com relação Si/Al igual a 15 a 100°C.

Apesar de haver uma única fase zeolítica nestes produtos, os picos desta fase não apresentam uma grande intensidade, revelando menor concentração em comparação aos minerais presentes inicialmente na cinza (quartzo, hematita, anidrita, calcita e muscovita). O domínio das fases zeolíticas sobre os minerais originais da cinza são observados somente para temperaturas de 150°C e 190°C, para todas as relações de Si/Al, a exemplo a relação igual a 7 sintetizada a 190°C, como mostra a Figura 39. Nesta, podemos observar a total dissolução do quartzo, que de acordo com Singer e Berggaut (1995) está relacionada à zeolítização da cinza volante. Outro aspecto a se considerar com relação a esta amostra é que apesar da análise de DRX deste material ter identificado tobermorita neste produto zeolítico, as intensidades de seus picos revelam uma baixa concentração desta fase. Análises de microscopia eletrônica deste produto mostram cristais com morfologia trapezoédrica com raros octaedros de analcima, bem como cristais aciculares de pectolita (Figura 40).

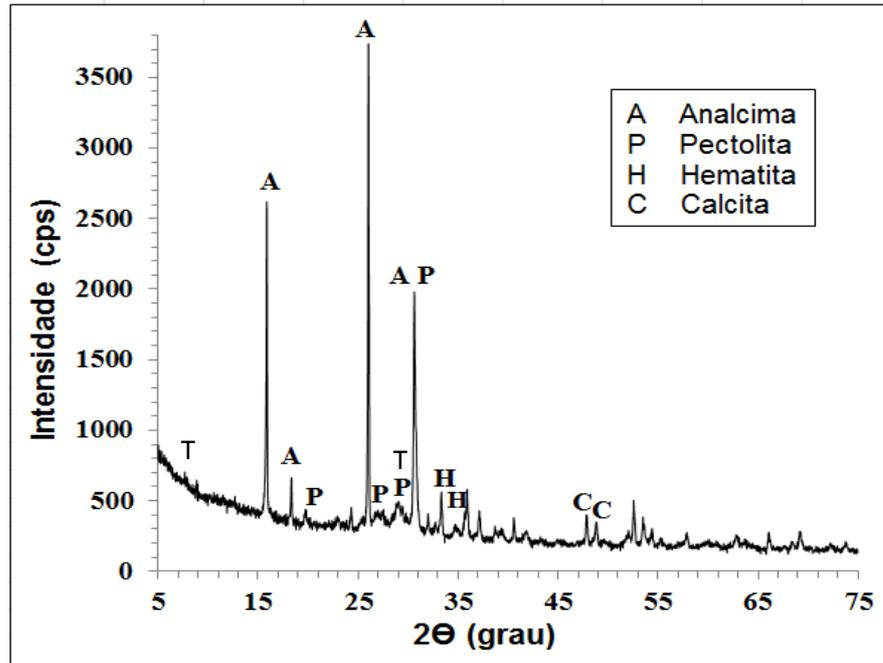


Figura 39: Produto zeolítico da relação Si/Al igual a 7 a 190°C.

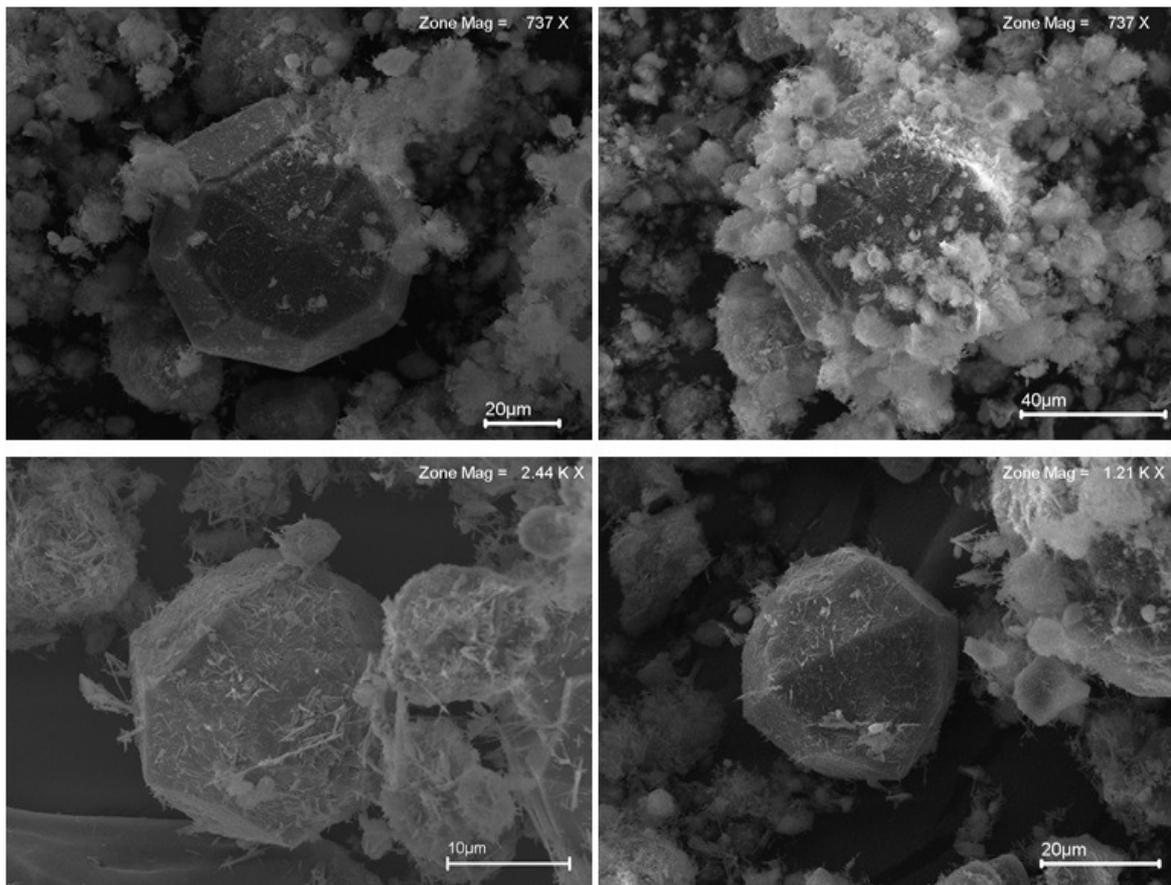


Figura 40: Fotomicrografias do produto zeolítico a 190°C com relação de Si/Al igual a 7, apresentando cristais de pectolita em forma de agulhas sobre cristais de analcima trapezoidais.

A análise termogravimétrica e termodiferencial (Figura 41) deste produto, demonstra a presença de três picos endotérmicos característicos em 51°C, 333°C e 682°C, referentes a três tipos de água zeolítica. A primeira está relacionada à água adsorvida superficialmente a este material, sendo facilmente removida a baixa temperatura, a segunda está ligada a água adsorvida nos poros, o que gera a necessidade de uma temperatura maior para a sua retirada, devido ao processo difusivo para a superfície das partículas. A terceira refere-se a estrutura química, ou seja a água ligada aos tetraedros de Si e Al, que necessita de altas temperaturas para sua remoção, em decorrência dos rompimentos das ligações químicas e posterior difusão para a superfície da amostra.

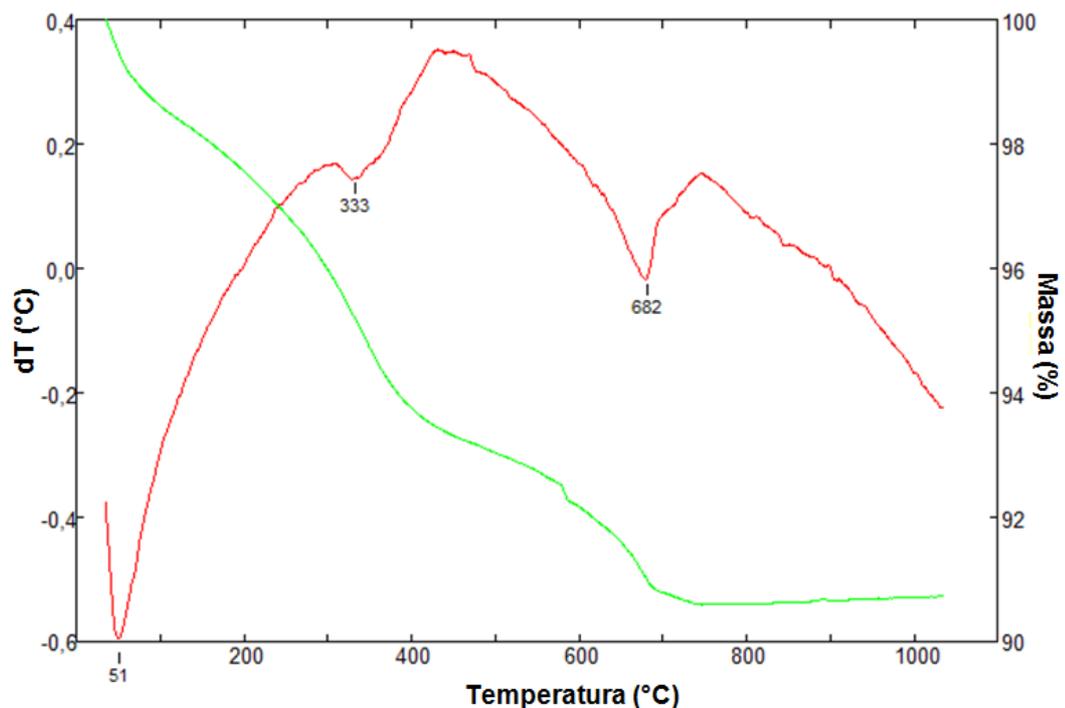


Figura 41: Análise térmica do produto zeolítico obtido a 190°C com relação Si/Al igual a 7

## 7. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE $\text{Cu}^{+2}$ E $\text{Cd}^{+2}$

### 7.1. QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Para a utilização do produto zeolítico obtido a 190°C com relação Si/Al igual a 7, na adsorção de Cu e Cd em soluções aquosas foi feita uma prévia quantificação da fase zeolítica presente neste material através do método de Rietveld.

A partir da análise de difração de raios-x (Figura 39) deste produto foi possível determinar a mineralogia deste material, assim como as fichas CIF referentes a cada uma das fases identificadas. De acordo com o DRX desta amostra as fases presentes são: analcima e pectolita, apresentando as fichas 28273 e 25786 no banco de dados do ICSD respectivamente.

Para o início do refinamento foram inseridas cada uma das fichas, bem como o arquivo *Analcima\_mistura\_amostras.xrdml* gerado pelo programa *X`PertHighScore* e os arquivos dos parâmetros instrumentais para a fenda automática (*Xpartpro.ADS10.inf*) como mostra a Figura 42.

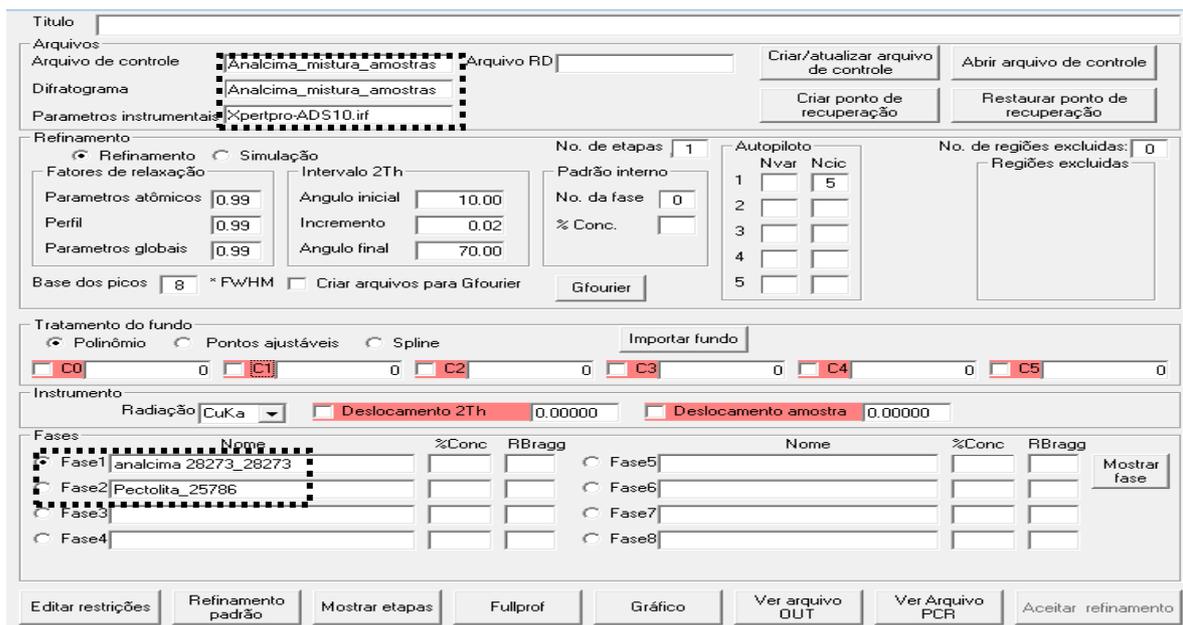


Figura 42: Tela principal da interface.

O primeiro refinamento foi feito nos coeficientes C0 e C1 do polinômio (Figura 43) referente ao difratograma teórico, para o tratamento do fundo, bem como no fator de escala da fase da analcima e pectolita, para ajustar a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico (teórico) às do difratograma observado, como mostra a Figura 44.

Após o refinamento destes parâmetros podemos observar que já houve um bom ajuste entre estes difratogramas, como podemos ver na Figura 45. Porém, ainda há elevados valores de  $R_{\text{Bragg}}$  (83,1 e 39,8),  $R_{\text{wp}}$  (70,9),  $R_{\text{exp}}$  (12,2) e GoF (5,8) como apresentado na Figura 46.

Título

Arquivos  
 Arquivo de controle  Arquivo RD   
 Difractograma   
 Parametros instrumentais

Criar/atualizar arquivo de controle  
 Abrir arquivo de controle  
 Criar ponto de recuperação  
 Restaurar ponto de recuperação

Refinamento  
 Refinamento  Simulação  
 Intervalo 2Th  
 Parametros atômicos  Angulo inicial   
 Perfil  Incremento   
 Parametros globais  Angulo final   
 Base dos picos  \* FWHM  Criar arquivos para Gfourier

No. de etapas   
 Padrão interno  
 No. da fase   
 % Conc.

Autopiloto  
 Nvar  Ncic   
 1  2  3  4  5

No. de regiões excluídas:   
 Regiões excluídas

Tratamento do fundo  
 Polinômio  Pontos ajustáveis  Spline

C0  C1  C2  C3  C4  C5

Instrumento  
 Radiação   Deslocamento 2Th   Deslocamento amostra

Fases	Nome	%Conc	RBragg	Nome	%Conc	RBragg
<input checked="" type="radio"/> Fase1	analcima_28273_28273			<input type="radio"/> Fase5		
<input type="radio"/> Fase2	Pectolita_25786			<input type="radio"/> Fase6		
<input type="radio"/> Fase3				<input type="radio"/> Fase7		
<input type="radio"/> Fase4				<input type="radio"/> Fase8		

Editar restrições Refinamento padrão Mostrar etapas Fullprof Gráfico Ver arquivo OUT Ver Arquivo FCR Aceitar refinamento

Figura 43: Tela principal da interface apresentando o refinamento dos coeficientes C0 e C1.

Fase **1**  Grupo espacial  Perfil

Fator de escala   Fator de temperatura global  Cálculo

Cela unitária  
 A   B   C   Alfa   Beta   Gamma

Perfil  
 Eta   Asym1   Asym2   Asym3   
 U   V   W   X   Y

Textura  
 No. de direções

Atomos	O-2	X	Y	Z	B	M
O1	<input checked="" type="checkbox"/>					
Al1	<input checked="" type="checkbox"/>					
Si1	<input checked="" type="checkbox"/>					
Na1	<input checked="" type="checkbox"/>					
O2	<input checked="" type="checkbox"/>					

Atomos

Fase **2**  Grupo espacial  Perfil

Fator de escala   Fator de temperatura global  Cálculo

Cela unitária  
 A   B   C   Alfa   Beta   Gamma

Perfil  
 Eta   Asym1   Asym2   Asym3   
 U   V   W   X   Y

Textura  
 No. de direções

Atomos	CA+2	X	Y	Z	B	M
Ca1	<input checked="" type="checkbox"/>					
Ca2	<input checked="" type="checkbox"/>					
Na1	<input checked="" type="checkbox"/>					
Si1	<input checked="" type="checkbox"/>					
Si2	<input checked="" type="checkbox"/>					
Si3	<input checked="" type="checkbox"/>					
O1	<input checked="" type="checkbox"/>					
O2	<input checked="" type="checkbox"/>					
O3	<input checked="" type="checkbox"/>					
O4	<input checked="" type="checkbox"/>					

Atomos

Figura 44: Telas das fases da analcima (a) e pectolita (b) no 1º refinamento.

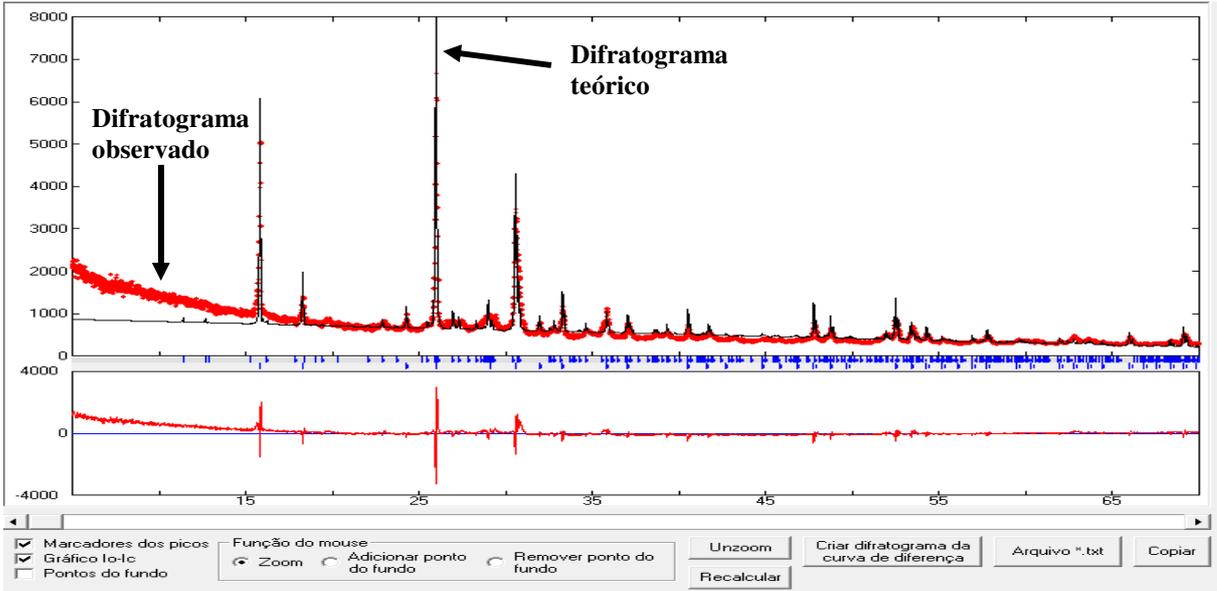


Figura 45: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 1º refinamento.

Titulo

Arquivos

Arquivo de controle:  Arquivo RD:  Criar/atualizar arquivo de controle:  Abrir arquivo de controle:

Difratograma:  Criar ponto de recuperação:  Restaurar ponto de recuperação:

Parâmetros instrumentais:

Refinamento

Refinamento  Simulação

Fatores de relaxação

Parâmetros atômicos:  Intervalo 2Th:

Perfil:  Incremento:

Parâmetros globais:  Angulo final:

Base dos picos:  \* FWHM  Criar arquivos para Gfourier

No. de etapas:  Autopiloto: 

1	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

 No. de regiões excluídas:  Regiões excluídas:

Padrão interno:  % Conc.:

Tratamento do fundo

Polinômio  Pontos ajustáveis  Spline

C0:   C1:   C2:   C3:   C4:   C5:

Instrumento

Radiação:   Deslocamento 2Th:   Deslocamento amostra:

Fases	Nome	%Conc	RBragg	Nome	%Conc	RBragg
<input type="radio"/>	Fase1 Pectolita_25786	28.85	83.1	<input type="radio"/>	Fase5	
<input checked="" type="radio"/>	Fase2 analcima_28273_28273	71.15	39.8	<input type="radio"/>	Fase6	
<input type="radio"/>	Fase3			<input type="radio"/>	Fase7	
<input type="radio"/>	Fase4			<input type="radio"/>	Fase8	

Figura 46: Tela principal da interface referente ao 1º refinamento.

Como a região de  $5^\circ$  a  $15^\circ$  ( $2\theta$ ) não apresenta planos de difração de interesse, houve a exclusão desta região para a diminuição do campo de refinamento. Posteriormente foram refinados os coeficientes C2, C3, C4 e C5 para melhorar ainda mais o tratamento do fundo, bem como o deslocamento  $2\theta$  usado para controlar o refinamento de um deslocamento vertical da amostra. Após o refinamento destes parâmetros foi possível observar um melhor ajuste do difratograma teórico ao da

amostra (Figura 47), bem como uma diminuição nos valores de ajuste  $R_{\text{Bragg}}$  (48,4 e 29,6),  $R_{\text{wp}}$  (48,7),  $R_{\text{exp}}$  (13,1), GoF (3,7) como podemos ver na Figura 48.

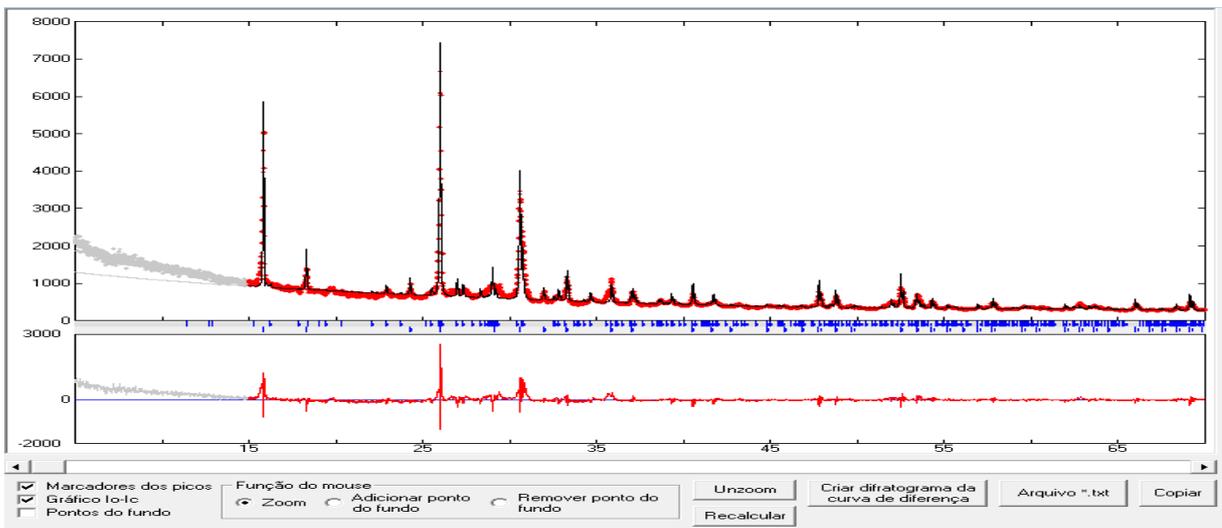


Figura 47: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcime e pectolita no 2º refinamento.

Titulo

Arquivos

Arquivo de controle:  Arquivo RD:  Criar/atualizar arquivo de controle:

Difratograma:  Criar ponto de recuperação:

Parâmetros instrumentais:

Refinamento

Refinamento  Simulação

Fatores de relaxação: Parametros atômicos: 0.99, Perfil: 0.99, Parametros globais: 0.99

Intervalo 2Th: Angulo inicial: 5.0084, Incremento: 0.016716, Angulo final: 69.9985

Base dos picos: 8 \* FWHM  Criar arquivos para Gfourier  Gfourier

No. de etapas: 1, Padrão interno:  No. da fase:  % Conc.:

Autopiloto: 1 Nvar: 9 Ncic: 5, 2, 3, 4, 5

No. de regiões excluídas: 1, regiões excluídas: 5.0, 15.0

Tratamento do fundo:  Polinômio  Pontos ajustáveis  Splin

C0 426.51  C1 -515.66  C2 558.97  C3 265.39  C4 -238.86  C5 -598.22

Instrumento: Radiação:   Deslocamento 2Th: 0.02009  Deslocamento amostra: 0.00000

Fases	Nome	%Conc	RBragg	Fase5	Nome	%Conc	RBragg	
<input type="radio"/>	Fase1 Pectolita_25786	32.94	48.4	<input type="radio"/>	Fase5			Mostrar fase
<input checked="" type="radio"/>	Fase2 analcima_28273_28273	67.06	29.6	<input type="radio"/>	Fase6			Brindley
<input type="radio"/>	Fase3			<input type="radio"/>	Fase7			Comp. química
<input type="radio"/>	Fase4			<input type="radio"/>	Fase8			

**Rwp: 48.7 Rexp: 13.1 GoF: 3.7**

Editar restrições Refinamento padrão Mostrar etapas Fullprof Gráfico Ver arquivo OUT Ver Arquivo PCR Aceitar refinamento

Figura 48: Tela principal da interface referente ao 2º refinamento.

Posteriormente um novo refinamento foi feito no número de ciclos, passando de 5 para 15, bem como nos fatores de relaxação de 0,99 para 0,20 (Figura 49), para controlar o número de iterações seqüenciais utilizadas no método e estabilizar o refinamento em caso de divergência, respectivamente. Também foi feito o refinamento na cela unitária das duas fases, assim como nos parâmetros X e Y que controlam o perfil dos picos (Figura 50), sendo X ligado a deformação e Y ao

tamanho do cristalito. Após o refinamento podemos observar que houve uma diminuição nos valores de ajuste  $R_{\text{Bragg}}$  (16,0 e 11,3),  $R_{\text{wp}}$  (26,1),  $R_{\text{exp}}$  (11,8) e GoF (2,2) (Figura 49), bem como um novo incremento no ajuste do difratograma teórico ao observado, como podemos ver na Figura 51.

The screenshot shows the main interface of the refinement software. Key sections include:

- Arquivos:** Arquivo de controle (Analcima\_mistura\_amstras), Arquivo RD, Criar/atualizar arquivo de controle, Abrir arquivo de controle.
- Parâmetros instrumentais:** Xpertpro-ADS10.if, Criar ponto de recuperação, Restaurar ponto de recuperação.
- Refinamento:**
  - Refinamento (selecionado) / Simulação
  - Fatores de relaxação: Intervalo 2Th, Padrão interno, % Conc.
  - Parâmetros atômicos: 0,20
  - Perfil: 0,20
  - Parâmetros globais: 0,20
  - Base dos picos: g, \* FWHM, Criar arquivos para Gfourier, Gfourier
- Tratamento do fundo:** Polinômio, Pontos ajustáveis, Spline, Importar fundo.
- Instrumento:** Radiação CuK $\alpha$ , Deslocamento 2Th 0,01020, Deslocamento amostra 0,00000.
- Fases:**

Fase	Nome	%Conc	R <sub>Bragg</sub>
Fase1	Pectolita_25786	44,69	16,0
Fase2	analcima 28273_28273	55,31	11,3

Rwp: 26.1 Rexp: 11.8 GoF: 2.2

Figura 49: Tela principal da interface referente ao 3º refinamento.

The screenshots show the detailed phase refinement interface for two phases:

**(a) Fase 1 | Pectolita\_25786**

- Grupo espacial: P-1, Perfil: TCH
- Fator de escala: 0,35813E-03, Fator de temperatura global: 0,00000
- Cálculo: Rietveld
- Cela unitária: A 7,969933, B 7,041360, C 7,026136, Alfa 90,57959, Beta 95,14363, Gamma 102,64
- Perfil: Eta 0, Asym1 0,15000, Asym2 0,07200, Asym3 -0,12000
- Textura: No. de direções 1, Direção 1 H 0,0, K 0,0, L 1,0, MD1 1,00000, MD2 0,50000
- Átomos: Ca1, Ca2, Na1, Si1, Si2, Si3, O1, O2, O3, O4 with their respective positions and occupancies.

**(b) Fase 2 | analcima 28273\_28273**

- Grupo espacial: IA-3D, Perfil: TCH
- Fator de escala: 0,12493E-04, Fator de temperatura global: 0,00000
- Cálculo: Rietveld
- Cela unitária: A 13,71242, B 13,71242, C 13,71242, Alfa 90,00000, Beta 90,00000, Gamma 90,00000
- Perfil: Eta 0, Asym1 0,15000, Asym2 0,07200, Asym3 -0,12000
- Textura: No. de direções 1, Direção 1 H 0,0, K 0,0, L 1,0, MD1 1,00000, MD2 0,50000
- Átomos: O1, Al1, Si1, Na1, O2 with their respective positions and occupancies.

Figura 50: Tela das fases da pectolita (a) e analcima (b) do 3º refinamento.

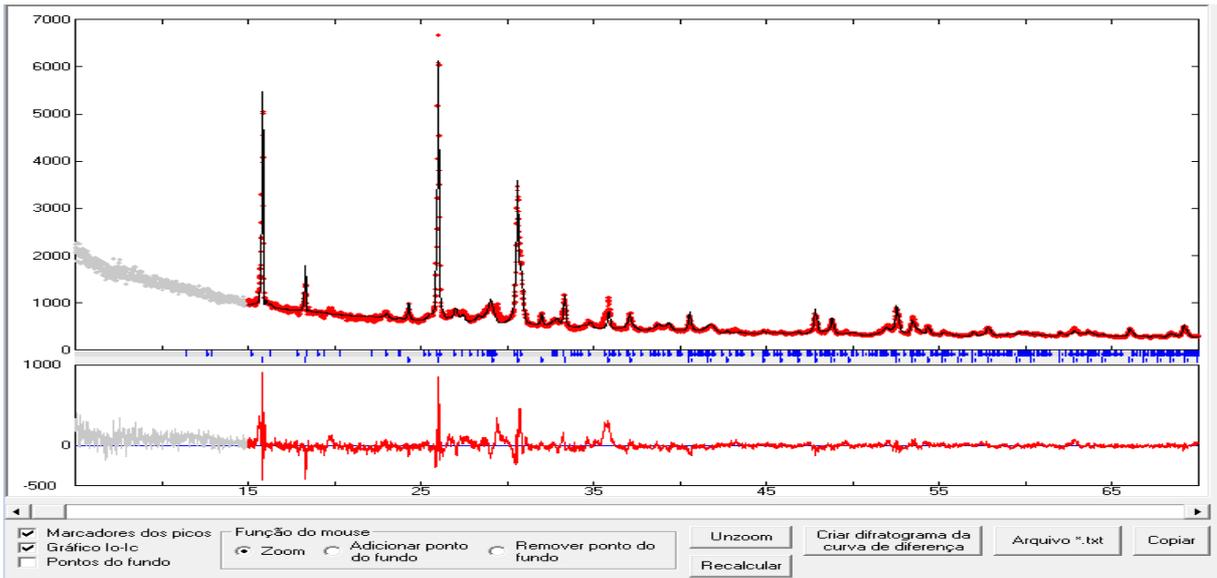


Figura 51: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 3º refinamento.

O 4º refinamento foi feito nas assimetrias  $Asym1$ ,  $Asym2$ ,  $Asym3$  de cada fase (Figura 52), para ajustar ainda mais os perfis dos picos. Após o refinamento não se observou mudanças significativas nas assimetrias, como podemos constatar através da Figura 53, bem como nos valores de ajustes  $R_{wp}$  (25,3),  $R_{exp}$  (11,6) e  $GoF$  (2,2), sendo somente observado nos valores de  $R_{Bragg}$ , passando de 16 (pectolita) e 11,3 (analcima) no 3º refinamento para 13,8 (pectolita) e 10,8 (analcima) no 4º refinamento (Figura 54).

**a**

Fase **2** | analcima 28273\_28273 | Grupo espacial | I A -3 D | Perfil | TCH |

Fator de escala 0.12791E-04 |  Fator de temperatura global 0.00000 | Cálculo | Rietveld

Cela unitária  
 A 13.70776 |  B 13.70776 |  C 13.70776 |  Alfa 90.00000 |  Beta 90.00000 |  Gamma 90.00000

Perfil  
 Eta 0 |  Asym1 -0.00126 |  Asym2 0.03372 |  Asym3 -0.05667  
 U 0.000000 |  V 0 |  W 0 |  X 0.151073 |  Y 0.016202

Textura  
 No. de direções 1 | Direção 1 H 0.0 | K 0.0 | L 1.0 |  MD1 1.0000 |  MD2 0.5000

Microestrutura  
 Str1 0.00000  
 Str2 0.00000  
 Str3 0.00000  
 Gausiz 0.000000  
 Lorsiz 0.000000  
 Ver resultados

Átomos

O1	O-2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.10506	<input type="checkbox"/> Y	0.13490	<input type="checkbox"/> Z	0.71976	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
Al1	Al+3	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.66239	<input checked="" type="checkbox"/> Y	0.58761	<input type="checkbox"/> Z	0.12500	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	0.16500
Si1	Si+4	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.66239	<input checked="" type="checkbox"/> Y	0.58761	<input type="checkbox"/> Z	0.12500	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	0.33500
Na1	Na+1	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.12500	<input type="checkbox"/> Y	0.00000	<input type="checkbox"/> Z	0.25000	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	0.16750
O2	O-2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.12500	<input type="checkbox"/> Y	0.12500	<input type="checkbox"/> Z	0.12500	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	0.16668

Átomos 1 - 5

Fases

---

**b**

Fase **1** | Pectolita\_25786 | Grupo espacial | P -1 | Perfil | TCH |

Fator de escala 0.37436E-03 |  Fator de temperatura global 0.00000 | Cálculo | Rietveld

Cela unitária  
 A 7.965140 |  B 7.039042 |  C 7.025242 |  Alfa 90.56082 |  Beta 95.14809 |  Gamma 102.70326

Perfil  
 Eta 0 |  Asym1 -0.74103 |  Asym2 -0.00937 |  Asym3 1.59149  
 U 0.000000 |  V 0 |  W 0 |  X 0.16071 |  Y 0.225186

Textura  
 No. de direções 1 | Direção 1 H 0.0 | K 0.0 | L 1.0 |  MD1 1.0000 |  MD2 0.5000

Microestrutura  
 Str1 0.00000  
 Str2 0.00000  
 Str3 0.00000  
 Gausiz 0.000000  
 Lorsiz 0.000000  
 Ver resultados

Átomos

Ca1	CA+2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.14400	<input type="checkbox"/> Y	0.40500	<input type="checkbox"/> Z	0.85500	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
Ca2	CA+2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.15400	<input checked="" type="checkbox"/> Y	0.91600	<input type="checkbox"/> Z	0.86100	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
Na1	NA+1	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.44800	<input type="checkbox"/> Y	0.73500	<input type="checkbox"/> Z	0.65700	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
Si1	SI+4	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.22200	<input type="checkbox"/> Y	0.40300	<input type="checkbox"/> Z	0.33600	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
Si2	SI+4	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.20900	<input checked="" type="checkbox"/> Y	0.95300	<input type="checkbox"/> Z	0.34500	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
Si3	SI+4	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.45400	<input type="checkbox"/> Y	0.73600	<input type="checkbox"/> Z	0.14500	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
O1	O-2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.34900	<input type="checkbox"/> Y	0.20700	<input type="checkbox"/> Z	0.87700	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
O2	O-2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.32700	<input type="checkbox"/> Y	0.70600	<input type="checkbox"/> Z	0.94800	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
O3	O-2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.18200	<input type="checkbox"/> Y	0.49200	<input type="checkbox"/> Z	0.54100	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000
O4	O-2	<input checked="" type="checkbox"/> X	0.16700	<input type="checkbox"/> Y	0.84400	<input type="checkbox"/> Z	0.53400	<input type="checkbox"/> B	1.00000	<input type="checkbox"/> M	1.00000

Átomos 1 - 10

Fases

Figura 52: Telas das fases da analcima (a) e pectolita (b) no 4° refinamento.

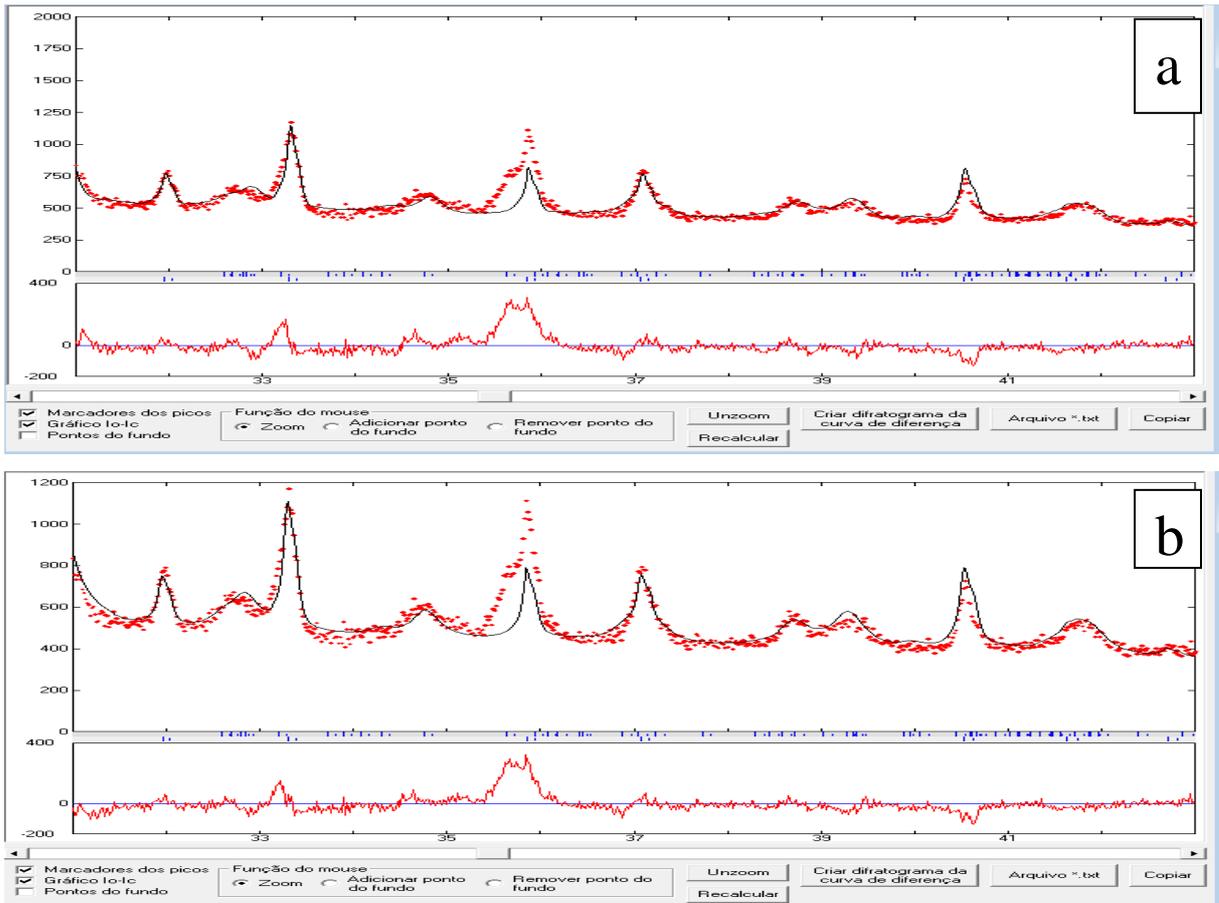


Figura 53: Gráficos dos perfis dos picos da analcima e pectolita entre 31 e 43 ° ( $2\theta$ ) no 3° (a) e 4° (b) refinamento.

Titulo:   
 Arquivos: Arquivo de controle:  Arquivo RD:    
 Criar/atualizar arquivo de controle    
 Difratoograma:    
 Criar ponto de recuperação    
 Parâmetros instrumentais:

**Refinamento**   
 Refinamento  Simulação   
 Fatores de relaxação: Intervalo 2Th:    
 Parâmetros atômicos:    
 Perfil:    
 Parâmetros globais:    
 Base dos picos:  \* FWHM  Criar arquivos para Gfourier

No. de etapas:    
 Padrão interno:    
 No. da fase:    
 % Conc.:

Autopiloto:   

Nvar	Ncic
1	26
2	
3	
4	
5	

No. de regiões excluídas:    
 Regiões excluídas:

**Tratamento do fundo**   
 Polinômio  Pontos ajustáveis  Spline    
 C0  C1  C2  C3  C4  C5   
 C0: 385.83 C1: -440.9 C2: 369.42 C3: 208.57 C4: 584.28 C5: -1319

**Instrumento**   
 Radiação:    
 Deslocamento 2Th:   Deslocamento amostra:

Fases	Nome	%Conc	RBragg	Nome	%Conc	RBragg	
<input checked="" type="radio"/>	Fase1 Pectolita_25786	45.20	13.8	<input type="radio"/>	Fase5		Mostrar fase
<input type="radio"/>	Fase2 analcima_28273_28273	54.80	10.8	<input type="radio"/>	Fase6		Brindley
<input type="radio"/>	Fase3			<input type="radio"/>	Fase7		Comp. química
<input type="radio"/>	Fase4			<input type="radio"/>	Fase8		

Figura 54: Tela principal da interface referente ao 4° refinamento.

Para controlar o fator de temperatura isotrópico (B) da analcima e global da pectolita, esses parâmetros foram refinados a fim de obter-se um melhor ajuste

destas fases ao padrão difratométrico. Os valores de B após o refinamento (Figura 55a) mostraram se dentro da normalidade, estando entre 1 e 3, saindo apenas para o oxigênio, evidenciando algum problema estrutural na analcima. O fator global de temperatura da pectolita (Figura 55b) também demonstra um valor dentro da normalidade, pois se apresenta muito próximo da unidade.

O refinamento feito tanto no fator de temperatura isotrópico quanto global, apesar de se apresentarem dentro dos valores esperados, não trouxeram variações significativas ao  $R_{\text{Bragg}}$  (12,5 e 8,10),  $R_{\text{wp}}$  (24,1),  $R_{\text{exp}}$  (11,7) e GoF (2,1) do 4º refinamento, como podemos observar na Figura 56, mas minimizaram o efeito do deslocamento  $2\theta$  da amostra, passando de -0,01445 (4º refinamento) para -0,00110 (5º refinamento), assim este efeito poder ser considerado como desprezível, podendo-se então fixar um valor nulo para este deslocamento.

**a**

Fase 2 | analcima\_28273\_28273 | Grupo espacial | I A -3 D | Perfil | TCH

Fator de escala 1.39420E-05  Fator de temperatura global 0.00000 | Cálculo Rietveld

Cela unitária  
 A 13.71085(  B 13.71085(  C 13.71085(  Alfa 90.00000(  Beta 90.00000(  Gamma 90.00000(

Perfil  
 Eta 0  Asym1 -0.06785  Asym2 0.04041  Asym3 0.20381  
 U 0.000000  V 0  W 0  X 0.123246  Y 0.020052

Textura  
 No. de direções 1 | Direção 1 H 0,0 K 0,0 L 1,0  MD1 1.0000i  MD2 0.5000i

Microestrutura  
 Str1 0.00000  
 Str2 0.00000  
 Str3 0.00000  
 Gausiz 0.000000  
 Lorziz 0.000000  
 Ver resultados

Átomos	Oxidação	X	Y	Z	B	M
O1	O-2	0.10506	0.13490	0.71976	3.87617	1.00000
Al1	Al+3	0.66239	0.58761	0.12500	0.55486	0.16500
Si1	Si+4	0.66239	0.58761	0.12500	0.55486	0.33500
Na1	NA+1	0.12500	0.00000	0.25000	2.68200	0.16750
O2	O-2	0.12500	0.12500	0.12500	8.71481	0.16668

**b**

Fase 1 | Pectolita\_25786 | Grupo espacial | P -1 | Perfil | TCH

Fator de escala 0.43238E-03  Fator de temperatura global 1.29561 | Cálculo Rietveld

Cela unitária  
 A 7.973707  B 7.041497  C 7.023961  Alfa 90.52191(  Beta 95.23480(  Gamma 102.71522(

Perfil  
 Eta 0  Asym1 -0.47408  Asym2 -0.00200  Asym3 1.00267  
 U 0.000000  V 0  W 0  X 0.000100  Y 0.355174

Textura  
 No. de direções 1 | Direção 1 H 0,0 K 0,0 L 1,0  MD1 1.0000i  MD2 0.5000i

Microestrutura  
 Str1 0.00000  
 Str2 0.00000  
 Str3 0.00000  
 Gausiz 0.000000  
 Lorziz 0.000000  
 Ver resultados

Átomos	Oxidação	X	Y	Z	B	M
Ca1	CA+2	0.14400	0.40500	0.85500	1.00000	1.00000
Ca2	CA+2	0.15400	0.91600	0.86100	1.00000	1.00000
Na1	NA+1	0.44800	0.73500	0.65700	1.00000	1.00000
Si1	SI+4	0.22200	0.40300	0.33600	1.00000	1.00000
Si2	SI+4	0.20900	0.95300	0.34500	1.00000	1.00000
Si3	SI+4	0.45400	0.73600	0.14500	1.00000	1.00000
O1	O-2	0.34900	0.20700	0.87700	1.00000	1.00000
O2	O-2	0.32700	0.70600	0.94800	1.00000	1.00000
O3	O-2	0.18200	0.49200	0.54100	1.00000	1.00000
O4	O-2	0.16700	0.84400	0.53400	1.00000	1.00000

Figura 55: Telas das fases da analcima (a) e pectolita (b) no 5º refinamento.

Titulo

Arquivos

Arquivo de controle: Analcima\_mistura\_amstras Arquivo RD: Criar/atualizar arquivo de controle Abrir arquivo de controle

Difratograma: Analcima\_mistura\_amstras Criar ponto de recuperação Restaurar ponto de recuperação

Parametros instrumentais: Xpertpro-ADS10.irf

Refinamento

Refinamento Simulação

Fatores de relaxação Intervalo 2Th

Parametros atômicos: 0.20 Angulo inicial: 5.0084

Perfil: 0.20 Incremento: 0.016716

Parametros globais: 0.20 Angulo final: 69.9985

Base dos picos: 8 \* FWHM Criar arquivos para Gfourier Gfourier

No. de etapas: 1 Autopiloto

Padrão interno No. da fase % Conc.

No. de regiões excluídas: 1 Regiões excluídas: 5.0 15.0

Tratamento do fundo

Polinômio Pontos ajustáveis Spline Importar fundo

C0 383.93 C1 -390.37 C2 395.66 C3 -78.076 C4 495.45 C5 -852.83

Instrumento

Radiação: CuKa Deslocamento 2Th: -0.00110 Deslocamento amostra: 0.00000

Fases	Nome	%Conc	RBragg	Nome	%Conc	RBragg
Fase1	Pectolita_25786	46.65	12.5	Fase5		
Fase2	analcima_28273_28273	53.35	8.10	Fase6		
Fase3				Fase7		
Fase4				Fase8		

Rwp: 24.1 Rexp: 11.7 GoF: 2.1

Editar restrições Refinamento padrão Mostrar etapas Fullprof Gráfico Ver arquivo OUT Ver Arquivo PCR Aceitar refinamento

Figura 56: Tela principal da interface referente ao 5º refinamento.

O 6º refinamento foi feito na base dos picos do difratograma teórico, para controlar o intervalo de  $2\theta$  que contribui para a intensidade de um determinado pico passando o valor de 8 para 18, como mostra a Figura 57.

O refinamento na base dos picos trouxe apenas uma pequena mudança nos valores de  $R_{\text{Bragg}}$  (11,3 e 7,55),  $R_{\text{wp}}$  (23,0),  $R_{\text{exp}}$  (11,6) e GoF (2,0) (Figura 57), assim como no ajuste do difratograma teórico ao observado, como mostra a Figura 58. Este pequeno efeito pode estar relacionado a baixa relação deste parâmetro como a amostra, ou uma limitação do método de Rietveld em maximizar ainda mais o ajuste do difratogramas teórico ao observado.

Titulo

Arquivos

Arquivo de controle: Analcima\_mistura\_amstras Arquivo RD: Criar/atualizar arquivo de controle Abrir arquivo de controle

Difratograma: Analcima\_mistura\_amstras Criar ponto de recuperação Restaurar ponto de recuperação

Parametros instrumentais: Xpertpro-ADS10.irf

Refinamento

Refinamento Simulação

Fatores de relaxação Intervalo 2Th

Parametros atômicos: 0.20 Angulo inicial: 5.0084

Perfil: 0.20 Incremento: 0.016716

Parametros globais: 0.20 Angulo final: 69.9985

Base dos picos: 18 \* FWHM Criar arquivos para Gfourier Gfourier

No. de etapas: 1 Autopiloto

Padrão interno No. da fase % Conc.

No. de regiões excluídas: 1 Regiões excluídas: 5.0 15.0

Tratamento do fundo

Polinômio Pontos ajustáveis Spline Importar fundo

C0 382.22 C1 -392.11 C2 385.62 C3 -72.488 C4 513.91 C5 -861.73

Instrumento

Radiação: CuKa Deslocamento 2Th: 0.00000 Deslocamento amostra: 0.00000

Fases	Nome	%Conc	RBragg	Nome	%Conc	RBragg
Fase1	Pectolita_25786	45.20	11.3	Fase5		
Fase2	analcima_28273_28273	54.80	7.55	Fase6		
Fase3				Fase7		
Fase4				Fase8		

Rwp: 23.0 Rexp: 11.6 GoF: 2.0

Editar restrições Refinamento padrão Mostrar etapas Fullprof Gráfico Ver arquivo OUT Ver Arquivo PCR Aceitar refinamento

Figura 57: Tela principal da interface referente ao 6º refinamento.

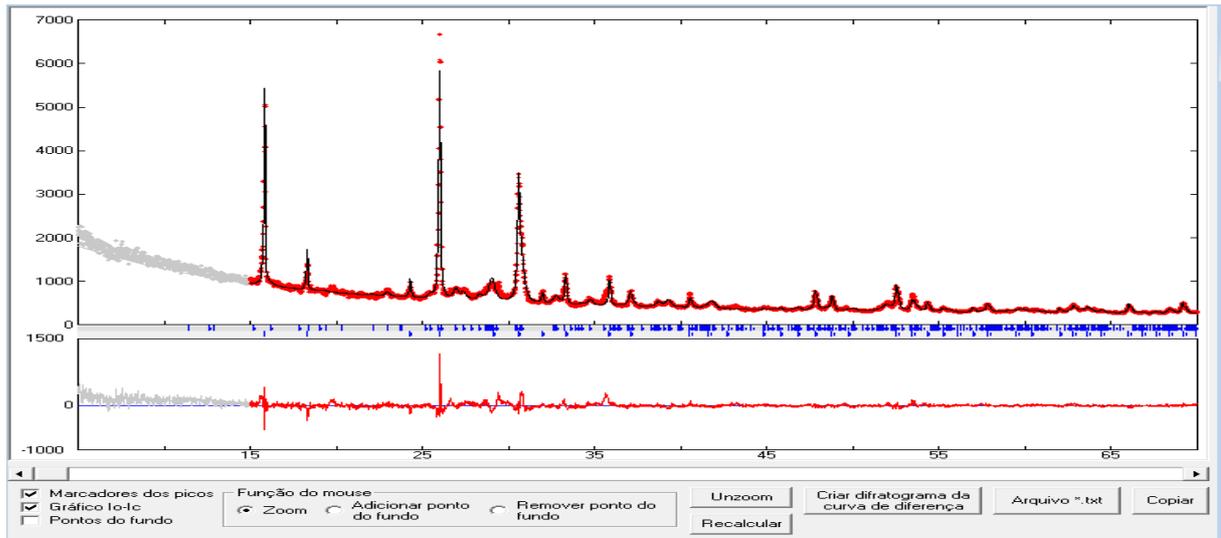


Figura 58: Tela dos gráficos do difratograma teórico e observado da mistura analcima e pectolita no 6° refinamento.

O tratamento pelo Método de Rietveld do produto zeolítico obtido a 190 °C com relação Si/Al igual a 7 foi realizado até o 6° refinamento, pois a tentativa de melhorar ainda mais os valores de ajuste  $R_{\text{Bragg}}$  (11,3 e 7,55),  $R_{\text{wp}}$  (23,0),  $R_{\text{exp}}$  (11,6) e GoF (2,0), com o refinamento de outros parâmetros não ajustados, não demonstraram melhorias significativas nos seus valores. Segundo Martelli (2006), um refinamento aceitável apresenta fatores de  $R_{\text{Bragg}}$  em torno de 9, assim como um valor próximo da unidade para o índice de ajuste ou qualidade do refinamento (GOF) denotando um refinamento perfeito. Assim o refinamento até este ponto demonstra estar dentro dos valores aceitáveis, gerando uma quantificação para cada fase de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9: Quantificação das fases mineralógicas do produto zeolítico obtido a 190 °C com relação Si/Al igual a 7 pelo método de Ritveld.

	<b>Concentração (%)</b>		$R_{\text{Bragg}}$
Analcima	54,80		7,55
Pectolita	45,20		11,3

## 7.2. ISOTERMAS DA ADSORÇÃO DE $\text{Cu}^{+2}$ E $\text{Cd}^{+2}$

A partir dos resultados das concentrações finais (Tabela 10) do Cu e Cd após o processo de adsorção das soluções de 25, 75, 100, 200 e 400 ppm pelo produto

zeolítico com 54,80% de analcima e 45,20% de pectolita foi possível construir as curvas de equilíbrio para cada um dos metais como mostra a Figura 59.

Tabela 10: Concentração das soluções de Cu e Cd antes e depois da adsorção.

Concentração de Cu (ppm)			Concentração de Cd (ppm)		
Teórica	Real Inicial	Final	Teórica	Real Inicial	Final
25	22,418	0	25	24,978	0,324
50	45,281	0	50	50,388	0,234
75	70,718	0,133	75	75,407	0,357
100	92,709	5,886	100	101,065	0,803
200	192,769	7,937	200	207,309	35,86
400	393,269	106,038	400	408,727	220,54

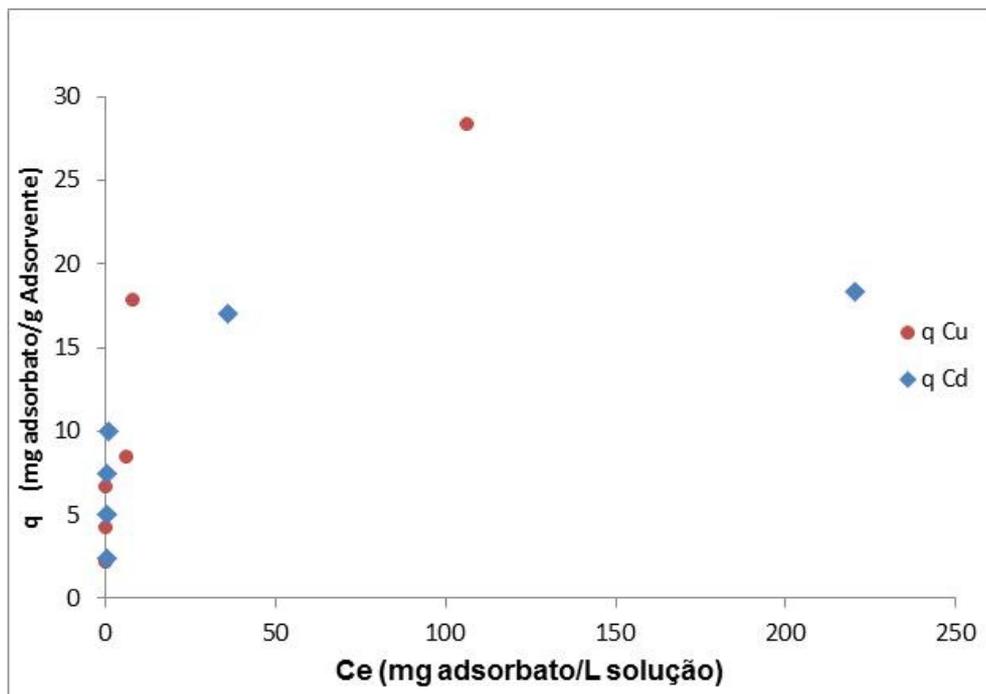


Figura 59: Curvas de equilíbrio do  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  após o processo de adsorção.

Através da Tabela 10 e da Figura 59 podemos observar uma alta capacidade de adsorção do composto zeolítico para as soluções com concentrações de até 200 ppm em ambos os metais, visto que as concentrações finais após o processo de adsorção demonstram valores extremamente baixos quando comparados ao valor inicial. Para a concentração de 400 ppm de ambos os cátions houve uma redução de praticamente 50% (106,04 ppm para o Cu e 220,54 ppm para o Cd) no valor

inicial, demonstrando uma capacidade média de adsorção deste material para altas concentrações. Observa-se também uma maior seletividade deste material zeolítico para o Cu do que para o Cd quando comparamos as duas isotermas de adsorção, o que corrobora os dados da literatura para a zeólita analcima.

De acordo com a resolução Conama nº 357 (BRASIL, 2005) os efluentes industriais contendo Cu e Cd, só poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos de água, quando os mesmos apresentarem valores de concentração abaixo de 1 ppm para o Cu e 0,2 ppm para o Cd. Tal fato torna a aplicação do material zeolítico sintetizado neste trabalho bastante promissor, uma vez que os dados de adsorção demonstram que em dois ciclos (adsorção) de utilização deste material é possível a remoção total destes cátions, considerando uma faixa de concentração até 400 ppm para ambos os metais no efluente industrial.

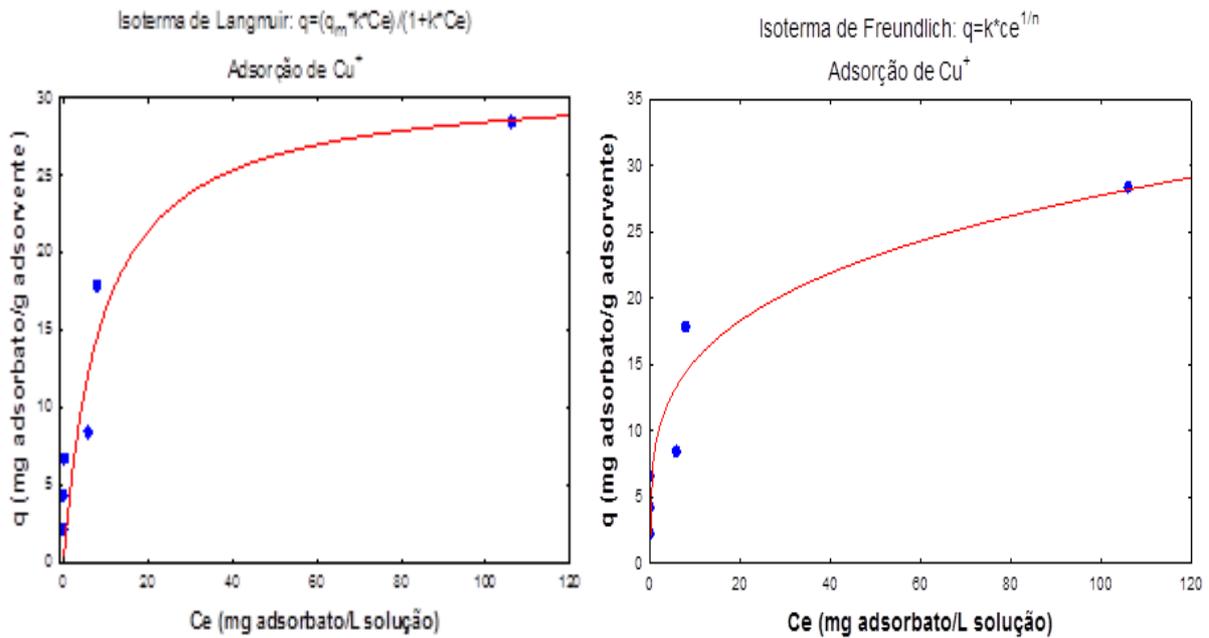
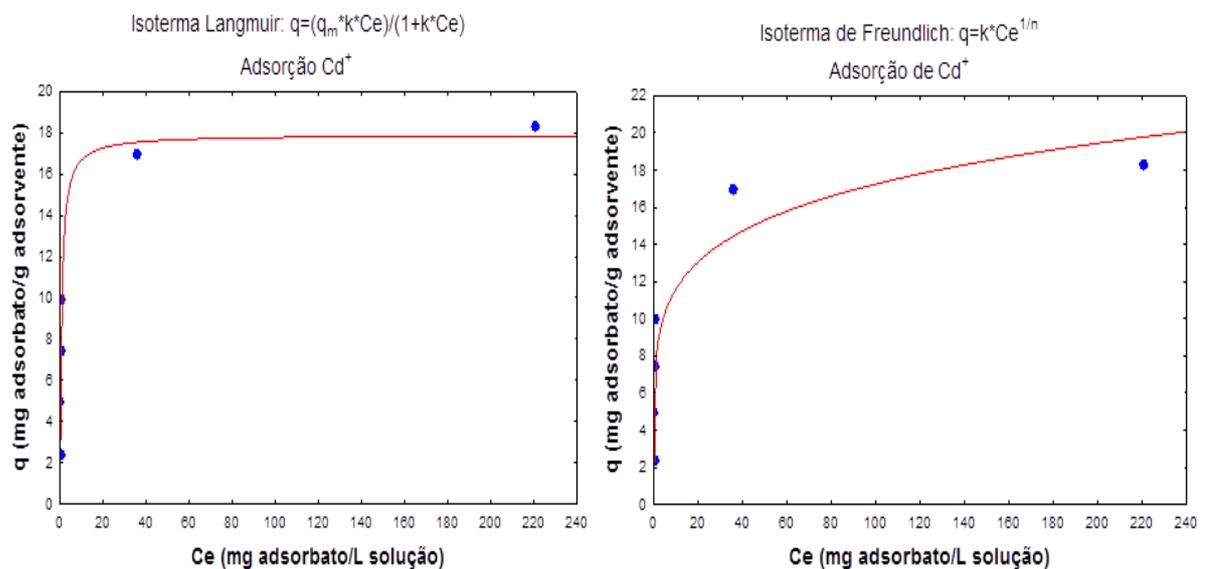
### 7.3. AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Os valores obtidos para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, assim como os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de cada modelo associado a adsorção do Cu e Cd são apresentados na Tabela 11. A partir dos valores de  $R^2$  podemos observar um melhor ajuste do modelo de Freundlich para o processo de adsorção do Cu e de Langmuir para o de Cd. Nota-se também um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais apresentando valores de  $R^2$  maiores que 0,90, valor considerado dentro dos limites de confiabilidade de um ajuste de dados experimentais.

Os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich são mostrados nas Figuras 60 e 61, onde denotam características semelhantes ao da isoterma do tipo I, típica de adsorventes microporosos, com curvaturas convexas para cima com alta eficiência de adsorção em baixos níveis de concentração, o que confirma mais ainda o ajuste dos dados experimentais aos dos modelos já que este comportamento é observado.

Tabela 11: Parâmetros matemáticos dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Adsorbato	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ (mg/g)	K (L/g)	$R^2$	K (mg/g)	n (g/L)	$R^2$
$\text{Cu}^{+2}$	30,9963	0,1113	0,9076	8,4067	3,8532	0,9357
$\text{Cd}^{+2}$	17,9087	1,3467	0,9670	7,7742	5,7796	0,9175

Figura 60: Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o  $\text{Cu}^+$ .Figura 61: Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o  $\text{Cd}^+$ .

## 8. CONCLUSÕES

Podemos observar que a cinza leve apresenta-se como boa fonte de silício e alumínio, apresentando quase 50% de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sua constituição, o que é bastante satisfatório, pois como já apresentado estes se configuram como elementos básicos na estrutura das zeólitas. A alta concentração de  $\text{CaO}$  presente na cinza pode ter inibido a formação da zeólita A, pois de acordo com pesquisas já realizadas, teores acima de 4,5% deste composto no meio reacional dificultam a formação desta zeólita, porém não interferindo na formação de outros tipos.

Observa-se através da análise térmica da cinza leve, a necessidade de uma calcinação prévia deste material antes de sua zeolitização, a fim de diminuir os impactos negativos do alto teor de carbono durante este processo. Entretanto a temperatura desta calcinação deve ser bem avaliada, pois a partir de  $674^\circ\text{C}$  começa a reação de decomposição da calcita, o que irá gerar a formação de  $\text{CaO}$  elevando ainda mais o teor deste composto indesejado na cinza. Outra importante característica a ser avaliada é a baixa granulometria encontrada na cinza leve, tendo aproximadamente 90% de suas partículas com diâmetro abaixo de  $10\mu\text{m}$ , o que favorece o processo zeolítico decorrente de sua maior área de contato durante a reação de síntese.

Os produtos obtidos a partir da mistura cinza/microssílica à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , não mostraram variações em suas fases mineralógicas quando comparadas com o material de partida (cinza). Foi observado somente um aumento da intensidade dos picos do quartzo em decorrência da adição de microssílica, demonstrando assim que para estas condições reacionais, esta mistura não apresenta potencial zeolítico. Porém para temperaturas de  $150$  e  $190^\circ\text{C}$  produziram zeólitas com intensidades de picos mais expressivos, indicando uma maior formação das zeólitas ou maior grau de ordem cristalina destes produtos, favorecidas pela total dissolução do quartzo, gerando assim um alto teor de Si disponíveis para sua formação.

A adição de microssílica à cinza foi essencial para a síntese de um maior número de fases zeolíticas, pois a utilização da cinza leve *in natura* possibilitou somente a formação de dois tipos de zeólitas (sodalita e tobermorita) sendo maximizado para mais três (analcima, philipsita e zeólita P) a partir desta adição.

A utilização do produto zeolítico obtido a 190 °C com relação Si/Al igual a 7 na adsorção de Cu e Cd mostrou-se bem satisfatória, visto que este produto removeu quase que totalmente estes íons das soluções com concentrações até 200 ppm, assim como demonstrou uma capacidade média de adsorção para soluções mais concentradas. Portanto demonstra uma boa utilização para o tratamento de efluentes com contaminação por Cu e Cd nas faixas de concentração estudadas neste trabalho.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich demonstraram um bom ajuste aos dados experimentais, onde valores a cima de 0,90 foram determinados para  $R^2$ , para ambos os modelos o que caracteriza um bom ajuste matemático.

## 9. SUGESTÕES

- Modificar os parâmetros reacionais utilizados neste trabalho como, por exemplo, tempo de reação, concentração de NaOH, temperatura de reação e volume de água, no processo de síntese a fim de maximizar a produção dos diferentes tipos de zeólitas produzidas a partir da cinza leve de caldeira em estudo.
- Verificar a influência da utilização de “sementes” de analcima durante o processo de síntese deste material, a partir da cinza leve.
- Estudar a possibilidade de utilização da analcima sintetizada neste trabalho em outros processos industriais com: Condicionador de solos, adsorvente de gases, catalisador, fertilizante, nutrição animal e outros.
- Estudar a viabilidade de remoção do CaO da cinza leve a fim de favorecer a síntese de zeólita A, bem como maximizar a produção de analcima uma vez que a pectolita formada em conjunto com esta zeólita e constituída por Ca.
- Comparar os resultados da adsorção do Cu e Cd no adsorvente sintetizado com outros materiais adsorventes.
- Realizar o estudo da cinética e equilíbrio da adsorção dos metais sobre o adsorvente obtido.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6B, 1145-1154, 2002.
- ANALCIMA. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION-IZA. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Analcime/analcime.htm>> Acesso em: 19 nov. 2010.
- ARROYO, P. A. BARROS, M.A.S.D., QUERINO, M.V., FERREIRA Jr., I.A., SOUSA-AGUIAR, E.F., Troca Multicomponente Dinâmica em Sistema Zeolíticos, **Revista Tecnológica**, Ed. Especial, 31-38, 2000.
- AZIZI, S. N.; YOUSEFPOUR, M. Synthesis of Aluminum-Rich Analcime Using an Ethylene Diamine Derivative as Template. **Z. Anorg. Allg. Chem.** v. 635, n. 11, p. 1654-1658, 2009.
- BIBLIOTECA de Intoxicações. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MEDICINA BIOMOLECULAR. Disponível em: <[http://www.medicinacomplementar.com.br/Biblioteca\\_de\\_Intoxicacoes.asp#cobre](http://www.medicinacomplementar.com.br/Biblioteca_de_Intoxicacoes.asp#cobre)> Acesso em: 15 nov. 2010.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. 2000a, 20 p. UFC-CE.
- BLEICHER, L. E SASAKI, J. M. **Apostila de introdução à difração de raios-x em cristais**. 2000b, 20p. Universidade Federal do Ceará. UFC, Fortaleza.
- BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (Conama). Resolução Conama Nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial Nº 53**. Brasília, DF. 18 de março de 2005, **Seção 1, p. 58-63**.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. New York: Wiley, 1974.
- BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008, 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo.
- CLASEN, L. F. **Metodologia para caracterização de depósitos de cinzas em caldeiras a carvão pulverizado**. 2007, 54p. . Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, UFSC-SC, Florianópolis.
- DEPOI, F. S. **Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a Caracterização dos Carvões Brasileiros e suas Cinzas**. 2007, 71p. Dissertação (Mestrado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UFRGS-RGS, Porto Alegre.

DIFRAÇÃO de Raios X e Método de Rietveld. In: BIBLIOTECA DIGITAL DA PUC. Disponível em: <<http://biblio.pucsp.br/>> acesso em: 12 de jun. 2010.

DYER, A. Zeolite surface and reactivity. In: D.J.VANGHAN & R.A.D. PATTRICK (eds.) Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series, nº5. London, Chapman & Hall. p.333-354, 1995.

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

FRAMEWORK Type ANA. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION-IZA. Disponível em: <[http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&lay=fw&-max=25&STC=ANA&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&lay=fw&-max=25&STC=ANA&-find)> Acesso em: 20 ago. 2010.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. John Wiley & Sons: New York, 1982.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; **Quím. Nova**, v. 32, n. 4, p. 955, 2009.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento portland**. 2009, 251p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, USP-SP, São Paulo.

GUTIÉRREZ, M. T. O. **Zeolitas Características y Propiedades**. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, A. P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C. P. 11801, México, D. F., México, 2008.

HÖLLER, H.; WIRSCHING, U. Zeolites formation from fly ash. **Fortschr. Miner**, v. 63, p. 21, 1985

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008, 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996.

KING, R. J. Minerals explained 34, Analcime. **Geology Today**., v. 17, n. 6, p.236-239, 2001.

KIPLING, J.J. **Adsorption from solutions of non-electrolytes**, New York: Academic Press, 1965. p.90-133.

KREUZ, A. L. **Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos.** 2002, 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, UFSC-SC, Florianópolis.

LANDMAN, A. A. **Aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments.** 2006. 130p. Tese (philosophiae Doctor Chemistry) – University of Pretoria. EUA, 2006.

LIN, C.F.; HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. **Environ.Sci. Technol.**, v. 29, p. 1109-1117, 1995.

LUNA, F. J. e SCHUCHARDT, U.; **Quím. Nova**, v.24, n. 6, 2001, 885.

LUZ, A.B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1994. (Série: Tecnologia Mineral, v. 68, 37p., )

MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente.** 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

MANTELL, C, L. **Chemical Engineering Series Adsoption.** New York: McGraw Hill, 1951.

MARTELLI, M. C. **Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil.** Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia apresentado ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, 4.ed., New York: McGraw-Hill, 1985. p.686-707.

MEIER, W.M., OLSON, D.H. **Atlas of Zeolites Structure Types;** 3. ed. rev. London, Butterworth; Heinemann, 1992.

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

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio.** 2010. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J.; **Int. J. Miner. Process**, v.64 , p. 1, 2002.

NAVICKAS, A. A.; SPOKAUSKAS A. A.; STUOPYS, A. Factors that influence analcime formation. **Geologija. Vilnius.**; n. 42, p.19-25, 2003.

NEVES, S. B. M. **Adsorção líquido-sólido. Estudo experimental e modelagem de uma coluna de leito fixo.** 1995. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programas de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade da Bahia. Salvador, 1995.

NUGTEREN, H.; MORENO, N.; SEBASTIA, E.; QUEROL, X. In: INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 2002, University of Kentucky Center for Applied Energy Research, Kentucky. **Anais eletrônicos.** Kentucky, 2001. Disponível em: <<http://whocares.caer.uky.edu/wasp/AshSymposium/AshLibraryAgenda.asp>>. Acesso em: 20 ago. 2010.

O ESPECTRO eletromagnético. In: Käj. Disponível em: <<http://kajkrause.blogspot.com/2009/06/o-espectro-eletromagnetico.html>> Acesso em: 04 set. 2010.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bulletin Materials Science**, v. 27, n.6, p. 555-564, 2004.

PAIVA SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld.** UNESP-SP, 2000. 50p.

PAPROCKI, A. M.; CARDOSO, R. A.; LIGABUE, C. M. N.; AZEVEDO, J. A.; VILLWOCK, M. PIRES. Caracterização de Cinzas Leves Oriundas da Combustão de Carvão Pulverizado Visando sua Aplicação na Síntese de Zeólitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Recife. Disponível em: <[http://www.cbecimat.com.br/Trab\\_Completos/102-071.doc](http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/102-071.doc)>. Acesso em: 30 out. 2009.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina.** 2009, 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Porto Alegre.

PECTOLITA. In: MUSEU HEINZ EBERT. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/inossilicatos/piroxenios/pectolita.html>> Acesso em: 12 nov. 2010a.

PECTOLITA. In: FABRE MINERALS. Disponível em: <[http://www.fabreminerals.com/search\\_show.php?SECTION=RSUS&CODE=HF61K9&LANG=ES](http://www.fabreminerals.com/search_show.php?SECTION=RSUS&CODE=HF61K9&LANG=ES)> Acesso em: 15 nov. 2010b.

PENA, R. S. **Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada.** 2000. 159p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.

PEÑA, U.; CARLOS, J. **Síntesis de zeólitas a partir de cinzas volantes de centrales termoeléctricas de carbón.** 2002, 252p. Tese (Doutorado em Engenharia Minera I Recursos Naturals) – Universitat Politècnica de Catalunya-UPC, Barcelona-Espanha.

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

POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data. *Modern Powder Diffraction*, **Mineralogical Society of America**, v.20, p.277-308,1989.

POZZOBON C. E. Aplicações Tecnológicas para a Cinza do Carvão Mineral Produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 1999. 122p.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L.; LÓPEZ-SOLER, A. *Fuel*, **1995**, 74, 1226.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C. ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; SOLER, A. L. ; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413, 2002.

RAO, M.; PARWATE, A. V.; BHOLE, A. G. Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using begasse and fly ash. *Waste Management*, 2002,v. 22, p.821-830.

REIJNDERS, L. Disposal uses and treatments of combustion ashes: a review. **Resources Conservation and Recycling**, v.43, n.3, p.313-336, 2005.

ROCHA JUNIOR, C.A.F.; SANTOS, S.C.A.; SOUZA, C.A.G.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Caracterização de cinza leve de caldeira e possibilidade de uso industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56.; 2010, Paraná. **Resumo...**Foz do Iguaçu, PR. Disponível em <[http://www.metallum.com.br/54cbc/resumos\\_submetidos2.asp?Id=177](http://www.metallum.com.br/54cbc/resumos_submetidos2.asp?Id=177)>. Acesso em: 2 abr. 2010.

SALDANHA, E. **Síntese e caracterização da zeólita Analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente**. 2006. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

SANTANA, E. R. R. **Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas á temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira**. 2002, 200p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - PPGEM / RGS, Rio Grande do Sul.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

SCHVARTZMAN, M. M. Caracterização de zeólitas e de Leitos Adsorvedores. In: 1º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 1997, Fortaleza-CE.

SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYAURA, K.; *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 4781.

SILVA, N. I. WARPECHOWSKI da *et al* . Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 296, Dec. 1999. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69131999000600004&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131999000600004&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 14 Nov. 2010. doi: 10.1590/S0366-69131999000600004.

SINGER, A.; BERKGAUT, V.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1748

SIQUEIRA, J. S. **Influência da granulometria do carvão mineral em caldeiras de leito fluidizado circulante**. 2008. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Instituto Tecnológico. Universidade Federal do Pará. Belém-PA.

TSCHERNICH, R. W. *Zeolites of the World*, 1992, P.48

UMAÑA, J. C.; *Tese de Doutorado*, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha, 2002.

VASSILEV, S. V.; MENENDEZ, R.; *Fuel* **2005**, 84, 973.

VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C.G. *Fuel* **2007**, 86, 1490.

X-RAY Tube. In: U. S. GEOLOGICAL SURVEY-USGS. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>> Acesso em: 06 ago. 2010.

YOKOMORI, Y.; IDAKA, S. The crystal structure of analcime. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 21, p. 365-370, 1998.

WOOLARD, C. D.; PETRUS, K.; VAN DER HORST, M.; *Water SA*, **2000**, 26, 531.