

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Fernando Joaquim Floriano

**VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO PROCESSO DE
ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO E CINZA DE CASCA DE
ARROZ POR MEIO DA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Dachamir Hortza

Florianópolis

2014

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da Universidade Federal de Santa Catarina

Floriano, Fernando Joaquim
Valorização dos Resíduos do Processo de Anodização de Alumínio e Cinza de Casca de Arroz por Meio da Obtenção de Zeólitas / Fernando Joaquim Floriano ; orientador, João Batista Rodrigues Neto ; coorientador, Dachamir Hortza . - Florianópolis, SC, 2014.
119 p.

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

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Lodo de Anodização de Alumínio. 3. Cinza da Casca de Arroz . 4. Síntese Hidrotérmica. 5. Zeólitas. I. Batista Rodrigues Neto, João . II. Hortza , Dachamir . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Fernando Joaquim Floriano

**VALORIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DO PROCESSO DE
ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO E CINZA DE CASCA DE
ARROZ POR MEIO DA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis (SC), 30 de junho de 2014.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fabiano Raupp Pereira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Dachamir Hotza, Dr.
Co-Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

À minha família, dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. João Batista Rodrigues Neto, por toda sua paciência e dedicação para o desenvolvimento deste trabalho, por suas orientações e conselhos.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Dachamir Hortza, por acreditar e apoiar este trabalho.

Ao Professor e amigo Dr. Adriano Michael Bernardin, pela disponibilização do laboratório para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Msc. Fernando Marco Bertan, pelas disponibilizações das análises de DRX.

Ao Professor Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo pelo empenho e disposição para obtenção das imagens em MEV.

Aos amigos Msc. Leonardo Werncke Oenning e Msc. Fábio Elyseu pelo apoio, incentivo e ajuda nos desenvolvimento dos experimentos, também pelos momentos de descontração.

Ao colegas do GMC, pelos momentos de descontração.

A minha mãe Míria, minha irmã Bruna e afilhada Maitê por todo amor e incentivo nesta etapa da minha vida.

A minha tia Renata e ao meu primo Pedro, pelo carinho.

Ao Gilberto e Andrea pelo apoio.

A minha namorada Msc. Emilaine Biava Dalmolim, por todo apoio, carinho e paciência durante esta jornada.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

"O que move o mundo são as perguntas e não as respostas."

(Autor desconhecido)

RESUMO

O presente estudo apresenta o desenvolvimento de uma rota de síntese para valorização de resíduos sólidos, por meio da obtenção de zeólitas. Para tanto, foram utilizados dois resíduos sólidos gerados em grande escala pelas indústrias de transformação no Brasil, o Lodo gerado pelo processo de anodização do alumínio e a Cinza gerada pelo processo de combustão da casca do arroz. Os resíduos foram caracterizados segundo as normas ABNT NBR 10004, 10005, 10006 e 10007, onde ambos foram classificados como Classe IIA. Posteriormente foi realizada uma caracterização com fins tecnológicos dos resíduos, utilizando-se as técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier. Os resultados mostraram uma potencialidade do uso desses resíduos como material precursor para obtenção de Zeólitas. Para o estudo da síntese/cristalização das Zeólitas, foi realizada uma etapa anterior de moagem da composição em um moinho tipo rápido de laboratório por um tempo de 50 min. Após a moagem da composição a mesma foi adicionada a um reator para a síntese por meio hidrotermal, sob agitação em temperatura de $95\pm 2^\circ\text{C}$, durante tempos variando entre 0 e 16 horas (0, 1, 2, 4 e 16 horas). Para cada síntese sob agitação foram ainda avaliadas mais quatro condições posteriores de cristalização em meio estático (0, 3, 9 e 27 horas) também a $95\pm 2^\circ\text{C}$. Os produtos obtidos das diversas condições de síntese/cristalização foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier. Como resultado foram obtidos três diferentes tipos de Zeólitas onde as principais fases cristalizadas foram a Zeólita Hidroxisodalita e a Zeólita Na-P1. Observou-se também pequenas quantidades da Zeólita A para algumas condições investigadas. Os resultados obtidos mostram que é possível obter Zeólitas utilizando os resíduos como matérias-primas.

Palavras-chave: Lodo de Anodização de Alumínio, Cinza da Casca de Arroz, Síntese Hidrotérmica, Zeólitas.

ABSTRACT

This study presents the development of a synthesis route for recovery of solid wastes by obtaining zeolites. For this purpose, two solid waste generated by large-scale manufacturing industries in Brazil were used, the sludge generated by anodizing aluminum process and Ash generated by the process burning of the chaff. The residues were characterized according to ABNT NBR 10004, 10005, 10006 and 10007, both of which were classified as Class IIa. Subsequently a characterization technological purposes of the waste was performed, using the techniques of X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric and differential thermal analysis, particle size distribution, scanning electron microscopy and spectroscopy transform infrared fourier. The results showed a potentiality use of these wastes as starting material for obtaining zeolites. To study the synthesis / crystallization of zeolites was performed a previous step of milling the composition into a fast type laboratory mill for a time of 50 min. After grinding of the same composition was added to a reactor for the synthesis by hydrothermal medium under stirring at a temperature of 95 ± 2 ° C for times ranging between 0 and 16 hours (0, 1, 2, 4 and 16 hours). For each synthesis stirring was further assessed four subsequent crystallization condition static environment (0, 3, 9 and 27 hours) also at 95 ± 2 ° C. The products obtained from different synthesis conditions / crystallization were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy by fourier transform. As a result three different types of zeolites where the major crystallized phases were Hydroxysodalite zeolite and zeolite Na-P1 was obtained. We also observed small amounts of zeolite A for some conditions investigated. The results show that it is possible to obtain zeolites using the waste as raw material

Keywords: Anodizing Aluminum sludge, rice husk ash, Hydrothermal Synthesis, Zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos resíduos sólidos ABNT NBR 10.004:2004.....	32
Figura 2 - Etapas operacionais básicas de uma linha de anodização.	35
Figura 3 - Representação esquemática de uma estação de tratamento de efluentes gerados no processo de anodização.	37
Figura 4 - Etapas produtivas e aplicações da cinza da casca de arroz a partir de seu beneficiamento.	43
Figura 5 - Formas em que a sílica (SiO_2) pode ser encontrada a partir da Casca e da Cinza da casca de Arroz.	44
Figura 6 - Fluxograma do planejamento do estudo.....	53
Figura 7 - Etapas realizadas para a Síntese hidrotermal (S) e Cristalização (C) das Zeólitas.	58
Figura 8 - Diagrama esquemático dos ensaios realizados na etapa do estudo da cinética de formação/cristalização das zeólitas.	58
Figura 9 - Difratoograma de raios X do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento. Onde (B) Bayerita.	66
Figura 10 – Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	67
Figura 11 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	68
Figura 12 - Análise de distribuição de tamanho de partícula a laser do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	70
Figura 13 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	71
Figura 14 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) da Cinza da Casca de Arroz no estado de fornecimento.....	74
Figura 15 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.....	75
Figura 16 - Difratoograma da Cinza da Casca de Arroz no estado de fornecimento e Calcinada a 600°C por 1 h. Onde (C) Cristobalita e (Q) Quartzo.	76
Figura 17 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.....	77
Figura 18 - Análise de distribuição de tamanho de partícula a laser da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.....	78
Figura 19 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.	79
Figura 20 - Curva de moagem, tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem.....	80
Figura 21 - Análise de distribuição de tamanho de partícula a laser da composição moída com cinquenta minutos.	81
Figura 22 - Difratoograma da composição moída com 50 minutos. Onde (C) Cristobalita; (Q) Quartzo; (B) Bayerita e (Co) Coríndon.	82

Figura 23 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da composição moída com 50 minutos.	83
Figura 24 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Lodo da anodização do alumínio; CCA e da composição moída.	84
Figura 25 - Difrátogramas das amostras submetidas diretamente na etapa de cristalização (C) em meio estático, sem a etapa de síntese em agitação (S). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.	85
Figura 26 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras submetidas diretamente à etapa de cristalização (C) em meio estático, sem a etapa de síntese (S).	87
Figura 27 - Difrátogramas das amostras com uma hora de reação de síntese (S) com posteriores reação de cristalização (C). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.	89
Figura 28 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com uma hora de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).	90
Figura 29 - Difrátogramas das amostras com duas horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.	91
Figura 30 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com duas horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).	91
Figura 31 - Difrátogramas das amostras com quatro horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.	93
Figura 32 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com quatro horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).	93
Figura 33 - Difrátogramas das amostras com dezesseis horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C). Onde: (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.	95
Figura 34 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com dezesseis horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).	96
Figura 35 - Intensidades dos picos de raios X da fase Cristobalita em função do tempo de síntese (S) em agitação e em função do tempo de cristalização (C) em reação estática.	97
Figura 36 - Intensidades dos picos de raios X da fase Hidroxisodalita em função do tempo de síntese (S) em agitação e em função do tempo de cristalização (C) em reação estática.	98
Figura 37 - Intensidades dos picos de raios X da fase Na-P1 em função do tempo de síntese (S) em agitação e em função do tempo de cristalização (C) em reação estática.	99

Figura 38 - Intensidades dos picos de raios X das fases Hidroxisodalita, Na-P1 e Cristobalita, para o tempo de síntese (S) de duas horas, em função do tempo de cristalização (C).	100
Figura 39 - Intensidades dos picos de raios X das fases Hidroxisodalita, Na-P1 e Cristobalita, para o tempo de síntese (S) de dezesseis horas, em função do tempo de cristalização (C).	101
Figura 40 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 0 h de síntese e com 3h de cristalização (0S-3C). Os cristais são referentes à fase Zeólita Hidroxisodalita.	102
Figura 41 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 16 h de síntese e mais 27 h de cristalização (16S-27C). Os cristais são referente à fase Zeólita NA-P1.	102
Figura 42 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 16 h de síntese e mais 27 h de cristalização (16S-27C).	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Norma padronizadas para classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT.	32
Tabela 2 - Composição química dos lodos de anodização após secagem.	38
Tabela 3 - Produção brasileira de arroz (em casca).	41
Tabela 4 - Produção brasileira de casca de arroz.	42
Tabela 5 - Composição química de cinzas de casca de arroz após beneficiamentos.	45
Tabela 6 - Produção brasileira de cinza da casca de arroz.	46
Tabela 7 - Composição das formulações para os ensaios de síntese hidrotermal/cristalização das zeólitas.	56
Tabela 8 - Análise do Lodo de Anodização de Alumínio segundo parâmetros da norma ANBT NBR 10.005/2004 Lixiviado.	63
Tabela 9 - Análise do Lodo de Anodização de Alumínio segundo parâmetros da ANBT NBR 10.006/2004 Solubilizado.	64
Tabela 10 - Umidade do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	65
Tabela 11 - Análise química por fluorescência de raios X do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	65
Tabela 12 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	68
Tabela 13 - Distribuição de tamanho de partícula a laser do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.	69
Tabela 14 - Análise da Cinza da Casca de Arroz segundo parâmetros da ANBT NBR 10.005/2004 Lixiviado.	71
Tabela 15 - Análise da Cinza da Casca de Arroz segundo parâmetros da ANBT NBR 10.006/2004 Solubilizado.	72
Tabela 16 - Umidade da Cinza da Casca de Arroz no estado de fornecimento.	73
Tabela 17 - Análise química por fluorescência de raios X da Cinza da casca de arroz calcinada.	75
Tabela 18 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da cinza da casca de arroz calcinada.	77
Tabela 19 - Distribuição de tamanho de partícula a laser a Cinza da Casca de Arroz.	78
Tabela 20 - Distribuição de tamanho de partícula da composição moída com cinquenta minutos.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAL	Associação Brasileira de Alumínio
ATD	Análise Térmica Diferencial
C	Cristalização em meio estático
CCA	Cinza de casca de arroz
CerTec	Laboratório de Cerâmica Técnica
CTCmat	Centro de Tecnologia em Materiais
DRX	Difração de raios X
DTP	Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Análise Infravermelho por Transformada de Fourier
GMC	Grupo de Materiais Cerâmicos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ISO	International Organization for Standardization
MP	Matéria-Prima
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
S	Síntese em meio dinâmico
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TG	Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 OBJETIVOS	29
1.1.1 Objetivo Geral.....	29
1.1.2 Objetivos Específicos	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS	31
2.1.1 Definição dos resíduos sólidos	31
2.1.2 Classificação dos resíduos sólidos	31
2.2 ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO	33
2.2.1 Conceito básico.....	33
2.2.2 Processo de Anodização.....	34
2.2.3 Lama de anodização	36
2.2.3.1 Classificação da Lama de Anodização	37
2.2.3.2 Potencialidade das Características da Lama de Anodização	38
2.2.3.3 Quantidade gerada da Lama de Anodização.....	39
2.2.3.4 Aplicações para a Lama de Anodização.....	39
2.3 CINZA DA CASCA DE ARROZ	40
2.3.1 Casca de Arroz (CA).....	40
2.3.2 Cinza da Casca do Arroz (CCA)	42
2.3.2.1 Classificação da Cinza da Casca do Arroz (CCA)	43
2.3.2.2 Potencialidade das características da Cinza da Casca do Arroz (CCA).....	44
2.3.2.3 Quantidade gerada de Cinza da Casca do Arroz (CCA).....	45
2.3.2.4 Aplicações da Cinza da Casca do Arroz (CCA)	46
2.3.3 A Cinza da Casca do Arroz na Síntese de Zeólitas	47
2.4 ZEÓLITAS	48
2.4.1 Propriedades e Características das Zeólitas	48
2.4.2 Síntese das Zeólitas	50
2.4.3 Aplicações das Zeólitas	51
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3.1 PLANEJAMENTO DO ESTUDO	53
3.1.1 Seleção das Matérias-primas	53
3.1.1.1 Cinza da Casca de Arroz (CCA).....	54
3.1.1.2 Lodo de Anodização.....	54
3.1.2 Beneficiamento das Matérias-Primas.....	54
3.1.2.1 Beneficiamento da Cinza da Casca de Arroz (CCA)	55
3.1.2.2 Beneficiamento do Lodo de Anodização de Alumínio	55

3.1.3	Formulação da Composição dos Reagentes para Obtenção das Zeólitas	56
3.1.4	Moagem da Composição	57
3.1.5	Síntese Hidrotermal e Cristalização das Zeólitas.....	57
3.1.6	Lavagem e Filtragem.....	59
3.1.7	Secagem e Desagregação	59
3.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS	59
3.2.1	Periculosidade dos resíduos	59
3.2.2	Determinação de Umidade	60
3.2.3	Fluorescência de raios X (FRX).....	60
3.2.4	Difração de raios X (DRX).....	60
3.2.5	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	61
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
3.2.7	Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)..	62
3.2.8	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG).....	62
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	63
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS.....	63
4.1.1	Caracterização do Lodo de Anodização de Alumínio.....	63
4.1.2	Caracterização da Cinza da Casca de Arroz.....	71
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	79
4.2.1	Moagem das composições.....	79
4.2.2	Síntese Hidrotermal e Cristalização das Zeólitas.....	84
5	CONCLUSÃO.....	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial produz como consequência um aumento na quantidade dos resíduos e dos efluentes industriais gerados a partir de seus processos. As características dos efluentes industriais são inerentes à composição das matérias-primas, das águas de abastecimento e do próprio processo industrial. Assim, a contaminação das águas e dos solos se dá, principalmente, por negligência das indústrias no tratamento de seus efluentes antes de descartá-los (MELO, 2009).

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino correto a esses subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, esses produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais (ISO 14040).

O aumento da atividade industrial e aumento dos custos dos recursos minerais naturais, obrigaram a indústria transformadora em rever a logística de abastecimento de matérias-primas. A procura contínua de índices de produtividade mais elevados no mundo competitivo mundial levou a um decréscimo rápido dos recursos naturais e, ao mesmo tempo, a geração de um elevado volume de rejeitos ou subprodutos, a maioria deles não recicláveis diretamente (PEREIRA *et al.*, 2008).

O desenvolvimento de práticas de reciclagem tem se tornado expressivo em todo o mundo nos últimos anos. Em países como o Brasil existem muitos resíduos industriais com potencial de utilização e que merecem investigação e estudo (MORAES *et al.*, 2012). Um desses resíduos é o lodo gerado no processo de anodização do alumínio. Este efluente é composto basicamente por hidróxido de alumínio, sulfatos e hidróxido de sódio. A elevada quantidade de hidróxido de alumínio na forma coloidal abre a possibilidade de uma vasta gama de aplicações e estudo sobre este subproduto.

Outro exemplo de resíduo produzido em grande escala é a cinza da casca de arroz. A casca de arroz vem sendo utilizada na substituição da lenha empregada na geração de calor e de vapor, necessários para os processos de secagem e parboilização dos grãos. Isso se deve ao fato do seu alto poder calorífico (~16.720 kJ/kg) e custo praticamente nulo (DELLA *et al.*, 2001). Este processo de beneficiamento introduz o

resíduo do arroz novamente em uma etapa do processo produtivo do próprio produto, porém, quando este entra em combustão, é gerada uma cinza, denominada cinza da casca de arroz, que é um novo resíduo. Então, reintegrar a casca de arroz novamente no processo produtivo não resolve totalmente a problemática da geração de resíduo nesse setor. O resíduo da casca de arroz quando beneficiado de maneira adequada se torna uma excelente fonte de sílica amorfa. Isso sugere a busca de novas aplicações para esse resíduo.

As zeólitas, por sua vez, são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) unidos entre si através de átomos de oxigênio (GIANETTO *et al.*, 2000).

Neste sentido, este trabalho apresenta uma investigação com o intuito de determinar a possibilidade do uso de fontes alternativas de matérias-primas para a síntese de zeólitas, assim como a valorização e criação de novos produtos a partir de resíduos, ou seja, valorização de resíduos. Na verdade, estudou-se a utilização do resíduo de anodização de alumínio como fonte de óxido de alumínio e o resíduo da cinza da casca de arroz como fonte de óxido de silício, para produção de fases cristalinas da classe das zeólitas por meio de síntese hidrotérmica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar zeólitas por rota hidrotermal, utilizando matérias-primas provenientes de fontes alternativas como o lodo resultante do processo de anodização de alumínio e a cinza da casca de arroz.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar física e quimicamente os resíduos da anodização do alumínio, e a cinza da casca do arroz;
- ✓ Estudar a cinética de síntese/cristalização das zeólitas a partir dos resíduos em temperatura constante e em função do tempo;
- ✓ Caracterizar física e quimicamente as zeólitas obtidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

2.1.1 Definição dos resíduos sólidos

Segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004, resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Já os rejeitos, são classificados segundo o Plano nacional de resíduos sólidos (2012) como sendo o resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

2.1.2 Classificação dos resíduos sólidos

Segundo a ABNT NBR 10004:2004, classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Os resíduos sólidos industriais apresentam características diversificadas, dependendo do processo de manufatura que os originou, tornando seu gerenciamento complexo (SIMÃO, 2011).

Na tabela 1, são apresentadas as normas utilizadas para a classificação de um resíduo.

Tabela 1 - Norma padronizadas para classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT.

Norma	Descrição
NBR 10.004:2004	Resíduos Sólidos – classificação
NBR 10.005:2004	Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos
NBR 10.006:2004	Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos
NBR 10.007:2004	Amostragem de resíduos sólidos

FONTE: ABNT NBR 10004, 10005, 10006 e 10007:2004.

Os tipos de classificação dos resíduos sólidos segundo a norma NBR 10.004:2004 são apresentados na figura 1.

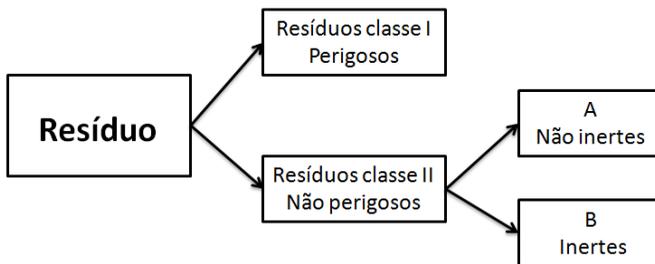


Figura 1 - Classificação dos resíduos sólidos ABNT NBR 10.004:2004.

Fonte: Adaptado ABNT NBR 10004.

- Resíduos Classe I:

De acordo com ABNT NBR 10004:2004, são aqueles que apresentam substancial periculosidade real ou potencial a saúde humana ou aos organismos vivos e que se caracterizam pela letalidade, não

degradabilidade e pelos efeitos cumulativos diversos, ou ainda por uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

- Resíduos classe II A:

Segundo a ABNT NBR 10004:2004, são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta Norma. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- Resíduos classe II B:

São quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT NBR 10004:2004).

2.2 ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

2.2.1 Conceito básico

A anodização é um processo eletroquímico que modifica fisicamente a superfície de alumínio, acelerando a formação do revestimento de óxido que ocorre naturalmente no alumínio. O processo de anodização forma uma camada particularmente densa de óxidos, que protege o metal subjacente, oferecendo propriedades tais como a resistência significativa à corrosão, resistência à abrasão e de isolamento elétrico (AYUSO *et al.*, 2009).

O alumínio é considerado um material de alta resistência à corrosão. Sua superfície é facilmente recoberta por uma fina camada de óxido (alumina amorfa), a qual confere uma proteção natural contra os agentes corrosivos do ar. A camada de óxido de alumínio formada naturalmente tem espessura e dureza variável, sendo necessário para

maioria das aplicações a formação de camadas mais espessas e protetoras, mediante processos químicos ou eletrolíticos, como por exemplo, a anodização (SARTOR, 2006).

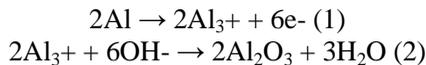
Quando uma superfície de alumínio recém-formada é exposta à atmosfera, forma-se, numa fração de segundos, uma película aderente de alumina amorfa, fina e contínua (LEITE, 2008).

A anodização de alumínio é um processo de revestimento de superfície, é uma técnica normalmente usada para proteger as massas metálicas contra a corrosão e para obter alguns efeitos estéticos, tais como corantes (RIBEIRO *et al.*, 2007).

2.2.2 Processo de Anodização

A anodização pode ser descrita simplesmente como uma operação em que, por meio de um processo eletrolítico, se substitui a camada de óxido que cobre naturalmente o metal por uma camada de espessura maior. A anodização é uma modificação real da superfície do próprio metal (LEITE, 2008).

O processo de anodização de alumínio é um processo eletroquímico pelo qual uma película de óxido é formada sobre a camada de alumínio que confere dureza e resistência à corrosão de produtos de alumínio (AYUSO *et al.*, 2005). As reações envolvidas são reações eletroquímicas de formação do óxido de alumínio (alumina).



Os passos típicos de processamento de anodização do alumínio são: limpeza, decapagem, anodização, pintura e vedação (Figura 2). Todos os pré-tratamentos são necessários para preparar a superfície de alumínio para ser anodizado, enquanto apenas a vedação é estritamente necessária como um pós-tratamento para o desempenho satisfatório do revestimento. Todo o processo é composto de vários etapas de pré e pós-tratamentos. (AYUSO *et al.*, 2009).

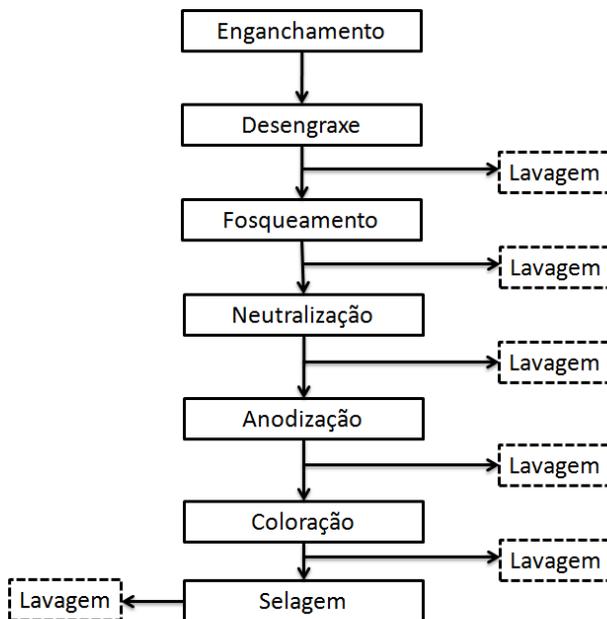


Figura 2 - Etapas operacionais básicas de uma linha de anodização.
Fonte: SARTOR (2006).

A seguir, são descritas de maneira simplificada as etapas apresentadas na Figura 2 (MARTINS, 2006).

- As peças metálicas brutas vão primeiramente para um tambor com cones de porcelana que fazem seu polimento. As peças polidas são presas em ganchos para serem imersas nos diversos banhos. As peças são encaminhadas para o desengraxe com adição de solução aquosa de hidróxido de sódio e aditivo;

- O fosqueamento do alumínio é feito com o objetivo de eliminar imperfeições tais como as linhas de extrusão da peça;

- As peças são encaminhadas ao banho de neutralização com adição de ácido sulfúrico. Depois são encaminhadas para o tanque de anodização. No tanque de anodização aplica-se um potencial oxidante

sobre as peças para formar uma camada de óxido de alumínio segundo a reação:



- A próxima etapa consiste na coloração das peças por processo eletrolítico. Neste processo a corrente alternada atrai o sal metálico (SnSO_4) para o fundo dos poros e as tonalidades variam pela quantidade de estanho depositada. As peças passam novamente por processos de lavagem;

- A selagem é responsável pela resistência à corrosão atmosférica, não permite que a mesma penetre pelos poros da peça. Um último banho finaliza o processo da selagem.

2.2.3 Lama de anodização

As indústrias de anodização produzem efluentes em grandes quantidades que não podem ser eliminados diretamente sem, tratamento físico-químico prévio, em uma ETE (estação de tratamento de efluentes), de acordo com as leis ambientais (LEITE, 2008).

Com o objetivo de seguir as legislações ambientais e minimizar custos na compra de matérias-primas tais como, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, as indústrias de anodização instalaram plantas para o tratamento físico-químico dos efluentes gerados no processo de anodização. O tratamento baseia-se em um rigoroso controle de pH, temperatura, concentração de íons de alumínio, agitação e teor de impurezas (SATOR, 2006).

Em termos de exigências ambientais o tratamento deste tipo de efluente é feito através da neutralização das águas de lavagem, alcalinas e ácidas (ajuste do pH), floculação da suspensão resultante da neutralização constituída principalmente por hidróxido de alumínio coloidal e separação da lama por decantação e filtro-prensagem, com vazamento dos líquidos purificados resultantes (PEREIRA, 2006).

A Figura 3 mostra a representação esquemática de uma estação de tratamento de efluentes gerados no processo de anodização.

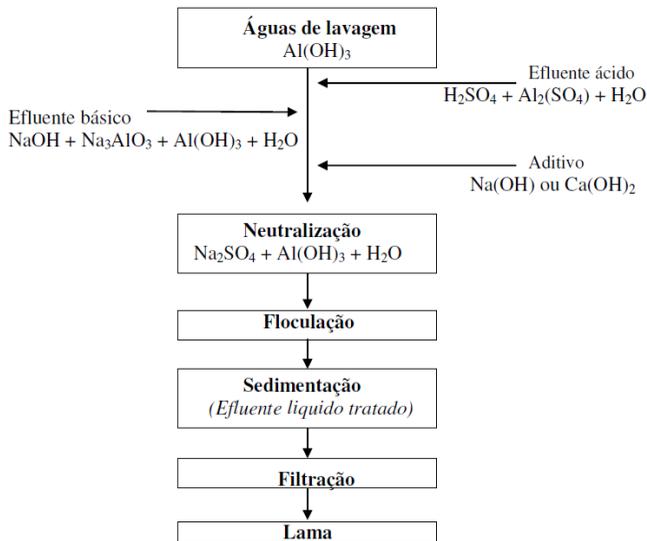


Figura 3 - Representação esquemática de uma estação de tratamento de efluentes gerados no processo de anodização.

Fonte: LEITE (2008).

2.2.3.1 Classificação da Lama de Anodização

Geralmente o resíduo produzido pelas indústrias de anodização são de características não perigosas, mas que exigem manipulação e tratamento adequados. Durante o processo de tratamento químico das superfícies das peças de alumínio, são utilizadas elevadas quantidades de água, tanto nos banhos químicos, quanto nas imprescindíveis lavagens entre os banhos (PEREIRA, 2006).

Estas lamas apresentam-se como um resíduo não tóxico, mas de elevado volume e uma vez que não existe qualquer utilização viável para a indústria, o seu destino mais comum é a disseminação incontrolada ou a deposição em aterros ou lixeiras municipais (LEITE, 2008).

O resíduo gerado no tratamento de efluentes da anodização, seguindo a norma NBR 10004 – Classificação de Resíduos, classifica-se como resíduo classe AII, pois não se enquadra na classe de

periculosidade da classe I, que são patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade e reatividade.

2.2.3.2 Potencialidade das Características da Lama de Anodização

O lodo é constituído, majoritariamente, de hidróxido de alumínio coloidal, hidróxido de sódio ou cálcio (gerados a partir das soluções de neutralização), sulfatos de alumínio (usados como agentes floculantes) e água (~85%) (MORAES *et al.*, 2012).

A indústria de anodização, invariavelmente, produz uma grande quantidade de fluxos de resíduos ácidos das etapas de lavagem após a operação de anodização. Tais fluxos contêm basicamente H_2SO_4 e Al, embora outros elementos, tais como Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Zn ou Ti podem também estar presentes em quantidades muito pequenas (relacionadas diretamente com a composição das ligas anodizadas). As concentrações de H_2SO_4 e Al podem variar dependendo do tipo de sistema de lavagem utilizado, embora a proporção molar SO_2^{4-} /Al permaneça constante em cerca de 3 (AYUSO *et al.*, 2005).

A Tabela 2 correlaciona a composição química do lodo de anodização segundo trabalhos realizados por alguns pesquisadores.

Tabela 2 - Composição química dos lodos de anodização após secagem.

Composição química em percentual em massa (%)											
Autor	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	ZnO	SO ₃	P.F.
Sartor (2006)	59,2	<0,0	0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1			24,3
	a	1	a	a	a	a	a	a	-	-	a
	72,5	2,0	0,4	0,5	6,1	0,1	0,1	0,1			38,8
Pereira <i>et al.</i> (2008)	35,3	1,2	1,4	3,0	0,4	0,1	0,1	0,1	<0,1	16,7	40,0
Leite (2008)	35,3	1,2	1,4	3,0	0,4	0,1	-	-	-	16,7	40,0
Moraes <i>et al.</i> (2012)	55,5	0,6	0,3	0,1	2,9	<0,1	0,1	-	<0,1	12,1	28,3

As lamas geradas por este tipo de tratamento de efluentes são, fundamentalmente, constituídas por hidróxidos de alumínio (mínimo de

solubilidade a pH 7,8 - valor inofensivo sob o ponto de vista ambiental) que manifestam um importante caráter coagulante (LEITE, 2008).

2.2.3.3 Quantidade gerada da Lama de Anodização

Os processos de anodização do alumínio consomem grandes quantidades de água e podem gerar grandes quantidades de lodo (cerca de 100 mil toneladas por ano nos países da União Europeia). (RIBEIRO *et al.*, 2007; MORAES *et al.*, 2011).

No Brasil estima-se que para cada tonelada de material anodizado, 1 tonelada de lodo é gerada (MORAES *et al.*, 2011).

Segundo a ABAL (Associação Brasileira de Alumínio), a produção brasileira de alumínio primário no ano de 2013 foi de 1.304.300 toneladas, atualmente a produção brasileira de alumínio primário em 2014 até o mês de abril é de 389.000 toneladas.

Segundo a Associação brasileira de Alumínio, não existem dados específicos sobre a quantidade de alumínio anodizado no Brasil.

2.2.3.4 Aplicações para a Lama de Anodização

Devido à grande quantidade de lodo produzido, o transporte e o destino apropriados geram custos adicionais às empresas. O lodo gerado apresenta interesse para o processo de reciclagem, pois contém elevado percentual de alumina em sua formulação após o processo de calcinação, o que evidencia seu uso para o desenvolvimento de materiais cerâmicos de maior valor agregado, evitando a contaminação do meio ambiente (SARTOR, 2006).

Neste sentido, alguns pesquisadores vêm estudando alternativas para a utilização do lodo de anodização como fonte de matéria-prima para diversas aplicações. Podem-se destacar algumas aplicações já estudadas como citadas a seguir:

- Pereira (2006) investigou a valorização de resíduos do processo de anodização como fonte alternativa de matéria-prima para utilização em composições cerâmicas e cimentícias;

- Sartor (2006) estudou a aplicação do lodo de anodização como fonte de matéria prima do setor cerâmico, em engobes, esmaltes, fritas, tijolos refratários;

- Leite (2008) estudou a utilização da lama de anodização do alumínio como fonte alternativa de alumínio para síntese de pigmentos inorgânicos azuis;

- Moraes *et al.* (2012) estudaram a aplicação do lodo de anodização como fonte de matéria prima para a confecção de espumas cerâmicas.

A principal desvantagem desses métodos de reciclagem de lama de anodização é o alto consumo de energia devido a altas temperaturas de pré-calcinação e/ou sinterização necessárias para a fabricação dos produtos (AYUSO *et al.*, 2009).

2.3 CINZA DA CASCA DE ARROZ

2.3.1 Casca de Arroz (CA)

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e altamente silicosa. Na sua composição encontram-se ~50% celulose, ~30% lignina e ~20% sílica, em base anidra. No processo de combustão da casca de arroz, a matéria orgânica (lignina e celulose) é perdida restando principalmente sílica e algumas impurezas como carbono, potássio, cálcio e sódio (TASHIMA, 2006; FERNANDES, 2006).

Durante o processo de beneficiamento do arroz, a sua casca surge como um rejeito agrícola caracterizado por sua alta dureza, fibrosidade, natureza abrasiva e grande resistência à degradação. Esses fatores colocam a casca de arroz como um subproduto agrícola de baixo valor nutritivo, não tendo utilidade como adubos orgânicos e tampouco como complementação alimentar animal (DELLA *et al.*, 2001; SCHETTINO, 2004).

Segundo dados do IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, somente no ano de 2011 a safra de arroz em casca foi de 13.444.425 toneladas, sendo que a região sul correspondeu a 75,20% da produção total deste grão. No ano de 2012 e 2013 ainda segundo dados

do IBGE, ocorreu uma pequena diminuição da safra nacional quando comparado com o ano de 2011, sendo produzidos 11.391.401 e 11.695.896 toneladas de arroz em casca nos anos de 2012 e 2013 respectivamente. Entretanto, a participação da região sul na produção nacional deste grão vem aumentando, nos últimos dois anos, a fração correspondente à produção do arroz em casca para a região Sul aumentou, sendo a região sul responsável pela produção de 78,71% de todo grão produzido no país no ano de 2012 e 79,48% para a safra do ano de 2013. Os dados de produção nacional e por região deste grão estão apresentados na Tabela 3 que mostra a quantidade de arroz em casca produzida na safra de 2011, 2012 e 2013 no Brasil por regiões.

Tabela 3 - Produção brasileira de arroz (em casca).

Produção brasileira de arroz (em casca) em toneladas			
Região	Produção Safra 2011	Produção Safra 2012	Produção Safra 2013
Norte	981.344	820.304	803.561
Nordeste	1.165.211	706.725	710.940
Sudeste	173.664	152.612	141.783
Sul	10.110.858	8.967.276	9.296.810
Centro-Oeste	1.013.348	744.484	742.802
Total	13.444.425	11.391.401	11.695.896

Fonte: Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – IBGE.

A casca corresponde a ~20% da massa do grão (LIMA, 2010). Considerando então que 20% do arroz colhido é referente à casca, pode-se estimar a produção desta casca segundo a produção nacional de arroz.

A tabela 4 apresenta a estimativa da geração da casca do arroz para as safras dos anos 2011, 2012 e 2013.

Tabela 4 - Produção brasileira de casca de arroz.

Produção brasileira de casca de arroz (toneladas)			
Região	Produção Safra 2011	Produção Safra 2012	Produção Safra 2013
Norte	196.269	164.061	160.712
Nordeste	233.042	141.345	142.188
Sudeste	34.733	30.522	28.357
Sul	2.022.172	1.793.455	1.859.362
Centro-Oeste	202.670	148.897	148.560
Total	2.688.885	2.278.280	2.339.179

O aproveitamento industrial da casca de arroz, além de agregar valor ao produto, contribui para diminuir um grave problema ambiental. Uma característica importante a ser considerada para o seu aproveitamento como matéria-prima é o seu baixo custo (SILVA, 2009).

Mediante a queima da casca de arroz em fornalhas a céu aberto ou em fornos especiais com temperatura controlada, é produzida a cinza de casca de arroz (CCA), denominada resíduo quando é obtida sem controle de temperatura e tempo de exposição (DELLA *et al.*, 2001).

2.3.2 Cinza da Casca do Arroz (CCA)

A cinza da casca de arroz é o material resultante da queima parcial da casca de arroz para a produção de energia calorífica empregada, por exemplo, no processo de secagem e parboilização dos grãos, junto às beneficiadoras do cereal. Pode ser resultante também do processo de geração de outras formas de energia, como energia elétrica, em usinas termelétricas, ou ainda, de processos de calcinação (LIMA, 2010).

A Figura 4 apresenta de maneira genérica um fluxograma da etapa produtiva que gera a formação da cinza da casca de arroz. Apresenta também possíveis utilizações da cinza da casca de arroz que podem ser confeccionadas a partir de seu beneficiamento.

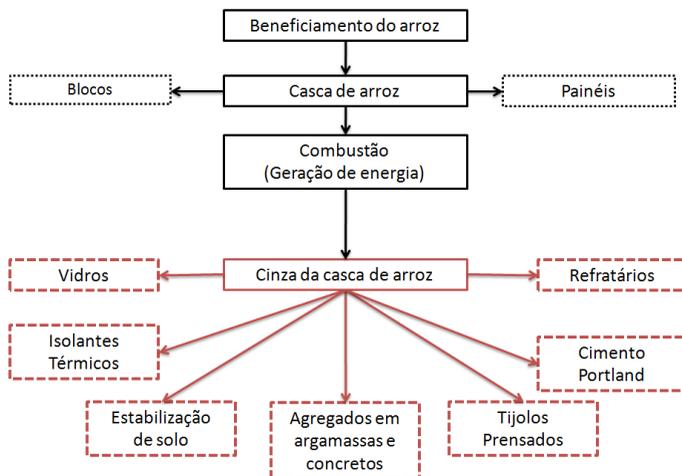


Figura 4 - Etapas produtivas e aplicações da cinza da casca de arroz a partir de seu beneficiamento.

Fonte: DELLA *et al.* (2001).

2.3.2.1 Classificação da Cinza da Casca do Arroz (CCA)

Há alguns anos, quase todo esse material tinha como destino as lavouras e o fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso. Por outro lado, se essa cinza for descartada no meio ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta certa quantidade de carbono residual, que é um grave poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental (LIMA, 2010).

O aproveitamento da CCA é importante para o meio ambiente uma vez que, quando descartada, provoca poluição por apresentar, em sua constituição, certa quantidade de carbono residual. A cinza é considerada altamente prejudicial para a saúde humana, devido ao elevado teor de sílica que pode ocasionar, quando em grande exposição, uma afecção pulmonar conhecida como “silicose” (BEZERRA *et al.*, 2010). A CCA, seguindo a norma NBR 10004 – Classificação de Resíduos, classifica-se como resíduo classe AII, pois não se enquadra na classe de periculosidade da classe I, que causa patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade e reatividade.

2.3.2.2 Potencialidade das características da Cinza da Casca do Arroz (CCA)

Essas cinzas, por serem compostas basicamente de sílica, podem ser utilizadas como matéria-prima na elaboração de diversos materiais, em diferentes ramos industriais, tais como o da construção civil, cerâmica e de vidros (FOLETTO *et al.*, 2005).

Independentemente do processo de queima da casca para a obtenção da cinza de arroz, a cinza resultante possui um teor de sílica da ordem de 74% a 97%. A influência do tipo de queima está mais relacionada à morfologia da sílica presente na cinza. A temperatura atingida durante a combustão é fator determinante para o aparecimento da sílica em estado amorfo (mais reativa) ou em estado cristalino (TASHIMA, 2006).

A cinza da casca de arroz (CCA) é um subproduto rico em sílica (teores superiores a 90%), que pode ser usada como componente principal de massas cerâmicas para a produção de refratários silicosos ácidos (DELLA *et al.*, 2001).

A sílica da casca de arroz é amorfa, e se transforma para sílica cristalina, quando aquecida em temperaturas elevadas (ALI *et al.*, 2011). A temperatura de transformação é afetada pela pureza química e pelo tamanho de partícula. É conhecido que o resíduo da cinza da casca de arroz pode produzir SiO_2 na forma amorfa ou cristalina (principalmente Cristobalita), que dependerá das características térmicas do processo (PANPA *et al.*, 2009).

A Figura 5 apresenta as possíveis formas em que a sílica pode ser encontrada a partir da casca de arroz e da cinza da casca de arroz.

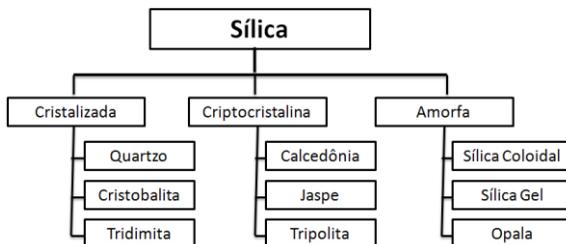


Figura 5 - Formas em que a sílica (SiO_2) pode ser encontrada a partir da Casca e da Cinza da casca de Arroz.

Fonte: SOUZA (2005).

A literatura apresenta vários estudos utilizando este resíduo como matéria-prima para a fabricação de produtos devido a suas características físicas e químicas. A Tabela 5 apresenta um comparativo entre composições químicas da cinza da casca de arroz após o beneficiamento estudadas por alguns pesquisadores.

Tabela 5 - Composição química de cinzas de casca de arroz após beneficiamentos.

Autores	Composição química em percentual em massa (%)										
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	P.F.
Della <i>et al.</i> (2006)	0,4	94,9	0,3	0,5	0,3	0,9	0,9	0,1	0,7	-	0,9
Tashima (2006)	1,4	83,5	0,8	1,8	0,9	0,8	0,4	-	-	0,5	-
Panpa <i>et al.</i> (2009)	0,1	99,6	<0,1	<0,1	0,0	0,1	-	-	-	0,0	-
Ramadhansah <i>et al.</i> (2012)	0,1 a 0,3	92,1 a 93,1	0,1 a 0,8	0,4 a 0,6	<0,1 a 0,2	1,2 a 1,7	0,4 a 0,9	- - -	- - -	0,1 a 0,5	3,5 a 4,9

Além da sílica, a cinza da casca de arroz pode apresentar como constituintes o K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, MnO e P₂O₅ em proporções que dependem da natureza do solo e variedades da planta. Esses são classificados como impurezas porque mudam as propriedades da sílica produzida pela casca (FERNANDES, 2006).

2.3.2.3 Quantidade gerada de Cinza da Casca do Arroz (CCA)

Do arroz colhido, 23% correspondem à casca, e 4% correspondem à cinza (DELLA *et al.*, 2001). Utilizando os dados do IBGE apresentados na Tabela 3, são obtidas as produções aproximadas de cinza de casca de arroz no Brasil nos anos de 2011, 2012 e 2013. Essas quantidades geradas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Produção brasileira de cinza da casca de arroz.

Produção brasileira de cinza da casca de arroz (toneladas)			
Região	Produção Safra 2011	Produção Safra 2012	Produção Safra 2013
Norte	39.254	32.812	32.142
Nordeste	46.608	28.269	28.438
Sudeste	6.947	6.104	5.671
Sul	404.434	358.691	371.872
Centro-Oeste	40.534	29.779	29.712
Total	537.777	455.656	467.836

A casca de arroz é o resíduo vegetal que mais produz cinzas quando queimada (FOLETTTO *et al.*, 2005).

2.3.2.4 Aplicações da Cinza da Casca do Arroz (CCA)

Na Malásia existem indústrias de descasque de arroz em que 25% da energia consumida é obtida pela utilização da casca como fonte de energia. Com esta tecnologia, a cinza obtida não é aplicável como substituto parcial do cimento, pois as temperaturas de queima não são controladas, mas o processo de fabricação pode ser adaptado de modo a obter cinza com propriedades pozolânicas. Na situação, atual a cinza é utilizada para fabricação de adubos (SOUZA, 2005).

A seguir, estão relacionadas aplicações da cinza da casca de arroz (FOLETTTO *et al.*, 2005):

- ✓ Produção de carbetto de silício (SiC);
- ✓ Produção de sílica pura;
- ✓ Utilização da cinza como carga em polímeros;
- ✓ Uso de cinzas como adsorventes;
- ✓ Produção de cimento e uso em concreto;
- ✓ Uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos;
- ✓ Produção de diferentes tipos de silicatos;
- ✓ Síntese de zeólitas.

Além dessas aplicações, Della *et al.* (2001) apresentaram outras propostas de aproveitamento da cinza da casca de arroz, tais como:

- ✓ Utilização na fabricação de vidros;
- ✓ Refratários silicosos;
- ✓ Tijolos prensados.

2.3.3 A Cinza da Casca do Arroz na Síntese de Zeólitas

A grande quantidade de sílica livre obtida a partir desta fonte fornece uma alternativa abundante e de baixo custo de sílica para muitas utilizações industriais, incluindo a síntese de zeólitas (HAMDAN *et al.*, 1997).

As zeólitas sintéticas podem ser obtidas por cristalização, sob condições hidrotérmicas, de meios reacionais que contenham os elementos necessários à edificação da estrutura desejada, que são fontes de SiO_2 , Al_2O_3 , cátions, OH^- e H_2O . Nesse caso, a cinza de casca de arroz, por possuir elevados teores de silício, pode ser utilizada como fonte deste elemento na preparação de zeólitas (FOLETTTO *et al.*, 2005).

Alguns pesquisadores conseguiram produzir zeólita sintética utilizando a cinza da casca de arroz como precursores de fonte de silício. Alguns estudos estão apresentados a seguir:

- Prasetyoko *et al.* (2006) estudaram a obtenção da zeólita beta utilizando cinza da casca de arroz como precursor de fonte de silício;
- Panpa *et al.* (2009) investigaram a síntese para obtenção de zeólita do tipo ZSM-5 utilizando como fonte de silício a cinza da casca de arroz, obtendo em seus estudos zeólitas com um rendimento máximo de até 84% em massa, para uma razão molar de 80 para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Ali *et al.* (2011) estudaram a utilização da sílica proveniente da cinza da casca do arroz, para a obtenção de zeólitas sintéticas do tipo ZSM-5, por rotas hidrotermais;

- Thuadaij *et al.* (2012) sintetizaram zeólita faujasita utilizando como fonte de matéria prima para a sílica, cinzas volantes proveniente da cinza da casca de arroz;
- Fernandes (2006) sintetizou zeólita utilizadas em detergentes como a zeólita do tipo A, ainda sintetizou a zeólita ZSM-5 utilizada na indústria petroquímica.

Existem ainda inúmeros outros autores que estudaram a síntese de zeólitas utilizando a CCA como agente precursor disponível na literatura.

2.4 ZEÓLITAS

2.4.1 Propriedades e Características das Zeólitas

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente em 1756 pelo mineralogista sueco Cronsted, para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água. Essa última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, que deriva das palavras gregas, *zeo* (“que ferve”) e *lithos* (“pedra”) (GIANETTO *et al.*, 2000).

Quimicamente, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos - predominantemente de sódio, potássio, magnésio e cálcio de estrutura aberta, constituída por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, é razoável defender que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (B, Ge, Fe, P, Co, entre outros) unidos pelos vértices pelo átomo de oxigênio. De qualquer modo, o grupo das zeólitas engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (LUZ, 1995).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos. A sua estrutura cristalina é baseado numa rede tridimensional composta por $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Os tetraedros são unidos por átomos de oxigênio comuns. A carga negativa líquida da rede

cristalina é equilibrada pela presença de cátions, que são normalmente Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , situados em cavidades dentro da estrutura. A presença de cavidades interligadas por canais da estrutura, a forma e tamanho da estrutura da zeólita, a diferencia dos outros aluminossilicatos e outros materiais cristalinos (ELAIPOULOS *et al.*, 2010).

Além da carga negativa que apresentam, as zeólitas são hidrofílicas e, portanto, têm pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos hidrofóbicos. As propriedades químicas superficiais da zeólita podem ser modificadas pelo processo de adsorção de surfactantes catiônicos (FUNGARO *et al.*, 2012).

A fórmula geral das zeólitas é dada por $\text{M}_x\text{D}_y (\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_{n-x-2y}\text{O}_{2n}).m\text{H}_2\text{O}$, onde a relação de Si para Al varia de 1:1 a 6:1. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados ou não de dimensões moleculares, 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 (ALKAN *et al.*, 2005).

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 (GIANETTO *et al.*, 2000; REUS, 2009).

A grande capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. A estrutura microporosa é responsável pela seletividade de forma (FERRET, 2004).

Atualmente existem cerca de 40 diferentes zeólitas naturais e cerca de 150 zeólitas sintéticas (FARAG *et al.*, 2012).

A forma e tamanho das cavidades e canais, bem como as suas inter-relações, são constantes e precisamente definidas como parâmetros estruturais de um determinado tipo de zeólita (ELAIPOULOS *et al.*, 2010).

As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina das zeólitas do tipo A, suas diferenças residem na relação Si/Al intrarreticular (GIANNETO, 1989).

2.4.2 Síntese das Zeólitas

A síntese tradicional de zeólitas utiliza hidrogéis como matéria-prima. Novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias-primas mais econômicas vêm sendo objeto de vários estudos (RIGO, 2009).

As zeólitas normalmente são sintetizadas em condições hidrotermais, consistindo na cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese ocorre em temperaturas na faixa de 25 a 300°C, e sua natureza é definida por fatores cinéticos. Fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas (MELO, 2009).

A química de síntese de zeólita está sujeita a perturbações causadas por impurezas presentes nas fontes de materiais. Tais contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar uma espécie não desejada. Eles podem ser solúveis e podem resultar na formação de silicato diferente ou uma espécie de metalossilicato em solução, ou então podem ocasionar uma espécie de silicato insolúvel que pode precipitar (MORAES *et al.*, 2003).

Algumas condições que interferem nas características resultantes das zeólitas sintetizadas são (MELO, 2009):

- Quanto maior for a razão Si/Al da zeólita a sintetizar, maior deve ser a temperatura de reação. As ricas em alumínio são sintetizadas entre 25°C e 125°C, as zeólitas com razão Si/Al intermediárias são obtidas entre 100°C e 150°C e as zeólitas silíceas cristalizam entre 125°C e 200°C;

- Quanto maior for a temperatura de cristalização, menor será o volume de cavidades da zeólita cristalizada. As zeólitas A, X e Y que apresentam volumes de cavidades elevados (0,4 cm³/g) são sintetizadas em temperaturas inferiores a 100°C, enquanto as zeólitas com volumes de cavidades médios e baixos (0,15-0,20 cm³/g) como a ZSM-5, a mordenita e a zeólita W são sintetizadas em temperaturas superiores a 120°C.

Os rendimentos das sínteses são mais baixos se comparados àqueles obtidos através da síntese tradicional, utilizando reagentes de

alta pureza. Além disso, nessas rotas empregando matérias-primas naturais frequentemente mais de uma fase está presente. Isso decorre principalmente porque o procedimento empregado na síntese de zeólitas a partir de argilas é o de fusão alcalina. Apesar desses inconvenientes, a síntese de zeólitas a partir de matérias-primas naturais continua sendo atraente devido ao baixo custo, além da possibilidade do uso de resíduos de outros processos como matéria-prima contribuindo, desta forma, para a preservação do meio ambiente (RIGO, 2009).

A razão Si/Al das zeólitas produzidas pode variar muito, mas a natureza do material de partida pode ter um efeito sobre os tipos de zeólita obtido. Assim, a tentativa de usar a resíduos industriais como silício e/ou alumínio exigirá uma compreensão básica de como esta mistura complexa e heterogênea afeta a cristalização da zeólita (ANUWATTANA *et al.*, 2009).

2.4.3 Aplicações das Zeólitas

Devido à sua estrutura porosa, as zeólitas podem absorver seletivamente ou rejeitar moléculas com base na diferença de tamanho e de outras propriedades. Estas características resultaram na variedade de utilizações das zeólitas, especialmente para a proteção dos ecossistemas. Esses incluem suavização da água por uso de detergentes (substituindo polifosfatos indesejáveis), absorventes para derrames de petróleo industrial, separação de gás, filtragem de água e remoção de metais pesados na purificação de água e tratamento de águas residuais. Catalisadores de zeólitas têm um papel importante na rentabilidade geral destas aplicações (FARAG *et al.*, 2012).

As principais aplicações das zeólitas são em adsorção e catálise. Durante muitos anos os adsorventes usados nas indústrias foram à base de géis de sílica ou alumina e carvão ativado. Devido a exigências de pureza internacionais, tornou-se indispensável a pesquisa de novos materiais com potencial para alcançar as especificações que o mercado exigia (SOUZA, 2001).

As principais áreas de uso de zeólitas são a agricultura, nutrição animal, aquicultura, catálise e refino de petróleo, gaseificação de carvão, dessecadores, separação gasosa, processos de troca iônica, aplicações médicas, purificação de gás natural, tratamento de resíduos nucleares, controle de odor, limpeza de derramamento de óleo, carga de papel, tratamento de esgoto (FERNANDES, 2006).

O segundo maior uso de zeólitas, cerca de 17% do volume total da produção em 2008, foi destinado à produção de catalisadores. Esses catalisadores são usados principalmente para o craqueamento catalítico de petróleo e em menor escala para hidrocraqueamento e síntese química. Por fim, o terceiro maior uso de zeólitas é para adsorventes e dessecantes, estimado em 10% do volume de 2008; com crescente demanda para desumidificação de correntes gasosas da indústria petroquímica e em sistemas de geração de oxigênio (RAYMUNDO, 2011).

Materiais zeolíticos têm o potencial de promover uma série de reações químicas sobre a sua superfície ácida. A maioria desses processos está inserida na área de petroquímica e outros na área de refino de petróleo (SOUZA, 2001).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PLANEJAMENTO DO ESTUDO

Na Figura 6 está apresentado o fluxograma com as etapas do estudo desenvolvido neste trabalho.

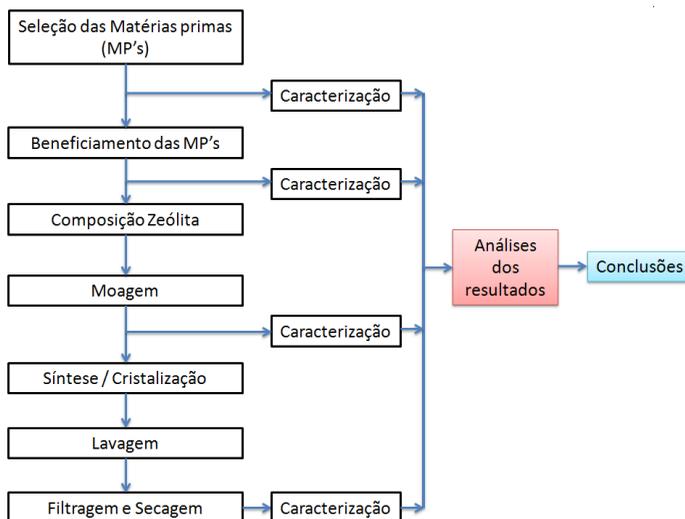


Figura 6 - Fluxograma do planejamento do estudo.

A seguir será realizada a descrição das atividades realizadas em cada uma das etapas apresentadas no fluxograma da Figura 6.

3.1.1 Seleção das Matérias-primas

Para a síntese de zeólitas utilizam-se matérias-primas como fonte Óxido de Silício e de Óxido de Alumínio, que são processadas principalmente por rotas hidrotermais e na presença de um agente mineralizante, este normalmente um metal alcalino ou alcalino-terroso (RIGO, 2009; MORAES *et al.*, 2003; MELO *et al.*, 2010; ANUWATTANA *et al.*, 2009).

Seguindo as informações fornecidas pela literatura, foi então utilizado como matérias-primas para a síntese/cristalização de zeólitas, o resíduo do processo de anodização de alumínio como fonte de $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Já como precursor de fonte de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, foi utilizado o resíduo da queima da casca de arroz (cinza da casca de arroz). Por fim como fonte de agente mineralizante, foi utilizado hidróxido de sódio padrão analítico com peso molecular de 40,00 g/mol (Cromoline Química Fina).

3.1.1.1 Cinza da Casca de Arroz (CCA)

A cinza da casca de Arroz (CCA) utilizada neste estudo foi coletada em cinco diferentes empresas da região sul do Brasil, sendo uma empresa localizada no Rio Grande do Sul e quatro no estado de Santa Catarina. Em cada empresa foi coletada 10,0 kg de CCA, sendo que a coleta ocorreu em pontos aleatórios no local na qual a CCA estava depositada. Todas as empresas solicitaram a não divulgação da origem do resíduo.

3.1.1.2 Lodo de Anodização

O lodo de anodização utilizado neste trabalho foi coletado em uma empresa da região sul de Santa Catarina. A amostragem foi realizada de maneira aleatória não viciada em três diferentes lotes de produção. As coletas foram realizadas diretamente nos Big-bags de armazenamento do resíduo para descarte. Para cada lote foi coletada 5,0kg do lodo. Obtendo assim 15,0 kg de amostra.

3.1.2 Beneficiamento das Matérias-Primas

Para a realização dos estudos posteriores foi necessária à realização de uma etapa de beneficiamento das amostras coletadas. O beneficiamento foi diferente para cada resíduo, pois a origem e processo ao qual cada um foi submetido são distintos.

Após os beneficiamentos específicos de cada resíduo, foi necessário reduzir a quantidade de massa a ser manuseada, ou seja,

reduzir a alíquota a ser caracterizada e utilizada para o desenvolvimento do estudo. Assim foi empregada a operação de quarteamento das amostras segundo a norma ABNT NBR 10007:2004. O método de quarteamento adotado neste trabalho foi o quarteamento em pilhas cônicas.

3.1.2.1 Beneficiamento da Cinza da Casca de Arroz (CCA)

No processo de parboilização do arroz, a cinza proveniente da combustão da casca do arroz, é separada em um filtro tipo cônico, onde a cinza (CCA) é separada do efluente do processo. Assim as amostras da cinza da casca do arroz foram coletadas com uma elevada umidade, sendo necessário secá-las para facilitar as demais etapas do estudo. Inicialmente toda a CCA foi seca em uma estufa estacionária de laboratório da marca Odontobrás, modelo 1.1 a uma temperatura de 110°C, por um período de 24 h. Após o material ser seco, o mesmo foi quarteado para a redução do tamanho da amostra e posteriormente esta fração foi calcinada em um forno do tipo mufla de laboratório marca Jung modelo LF0210, a uma temperatura de 600°C por período de uma hora, com o intuito de reduzir o excesso de matéria orgânica ainda presente.

Para as demais análises e procedimentos, a amostra da cinza da casca de arroz foi submetida a um novo processo de quarteamento para redução do tamanho da amostra.

3.1.2.2 Beneficiamento do Lodo de Anodização de Alumínio

Após a coleta do material, o lodo foi seco em uma estufa estacionária de laboratório a uma temperatura de 110°C, por um período de 24 h e desagregado em moinho de bolas do tipo Gira Jarro marca Servitech, modelo CT-248 (5000 mL) por 15 minutos. Foram utilizados corpos moedores de alta alumina com diâmetro entre 20 e 30 mm. O objetivo da secagem do material foi o de garantir uma maior homogeneização entre as tortas dos diferentes lotes coletados, transformando-os em uma única amostra. Para as demais análises e procedimentos, esta amostra do lodo de anodização de alumínio foi submetida ao processo de quarteamento.

3.1.3 Formulação da Composição dos Reagentes para Obtenção das Zeólitas

A composição molar adotada para estudo da síntese/cristalização das Zeólitas deste trabalho foi: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,75\text{SiO}_2\cdot 140\text{H}_2\text{O}$. Tal composição foi adaptada de acordo com alguns trabalhos publicados que utilizaram o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, ou seja, síntese na forma alcalina (SOUZA, 2001; MELO *et al.*, 2010; VUCINIC *et al.*, 2003; KAZEMIAN *et al.*, 2010; IZIDORO *et al.*, 2012). A seleção da síntese hidrotermal na forma sódica ocorreu pelo fato do elemento Na estar presente em quantidade significativa no lodo de anodização de alumínio.

A partir dos resultados das análises químicas dos resíduos de CCA e do Lodo de anodização, foi formulada a composição padrão para os estudos da cinética de síntese/cristalização das zeólitas. A Tabela 7 colocada a seguir apresenta as quantidades utilizadas de cada matéria-prima na composição selecionada para a realização destes testes. Como os resíduos não são fontes puras dos reagentes de síntese, foram calculadas as quantidades necessárias de cada matéria-prima (resíduo) para que a composição em termos de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ esteja de acordo com a estequiometria da composição teórica selecionada.

Tabela 7 - Composição das formulações para os ensaios de síntese hidrotermal/cristalização das zeólitas.

Reagente	Fonte da Matéria-Prima	Quantidade adicionada da MP(g)	Quantidade Teórica do reagente (g)
SiO_2	CCA	15,64	14,72
Al_2O_3	Lodo de anodização	21,10	14,32
Na_2O	NaOH	21,63	17,40
H_2O	H_2O	353,56	353,56
TOTAL		411,93	400,0

3.1.4 Moagem da Composição

A composição dos reagentes para síntese (Cinza da casca de arroz, lodo de anodização de alumínio, NaOH e água) foi moída em conjunto em um moinho excêntrico de alta velocidade da marca Servitech, modelo CT-242/1 (900 rpm), utilizando um jarro de porcelana de 500 mL de volume e esferas de 10 mm de alta alumina como agentes moedores. O tempo de moagem selecionada foi de 50 minutos. Após a moagem das composições, cada amostra moída foi adicionada diretamente no reator para a realização das sínteses hidrotermais seguidas de cristalização, conforme o planejamento experimental a seguir.

3.1.5 Síntese Hidrotermal e Cristalização das Zeólitas

A Figura 7 apresenta as etapas utilizadas nos ensaios para estudo da cinética de síntese hidrotermal e a cristalização das zeólitas. Para a obtenção das zeólitas, foram realizadas reações em meio aquoso onde, primeiramente, a composição moída foi adicionada em um erlenmeyer de 500 mL, sendo agitada utilizando-se um agitador magnético da marca Fizatom, modelo 752a. Esta primeira etapa foi denominada síntese em meio dinâmico (S) e foi realizada para tempos de 0, 1, 2, 4 e 16 horas a uma temperatura de 95°C.

Em uma segunda etapa, foi avaliado também o efeito do tempo de cristalização das Zeólitas em meio estático (C). Cada uma das composições submetidas à reação de síntese em meio dinâmico (S), foi posteriormente submetida a cristalização em meio estático (C) por diferentes tempos (0, 3, 9 e 27 horas) a uma temperatura de 95 °C. Para todas as reações hidrotermais (síntese e cristalização) a temperatura utilizada foi de 95±3°C. A seleção deste procedimento de estudo das sínteses hidrotermais em meio dinâmico seguidas de cristalização em meio estático foi baseada em uma série de publicações disponíveis na literatura (MELO *et al.*, 2010; VUCINIC *et al.*, 2003; MAINGANYER *et al.*, 2013; MAIA *et al.*, 2007; IZIDORO *et al.*, 2012).

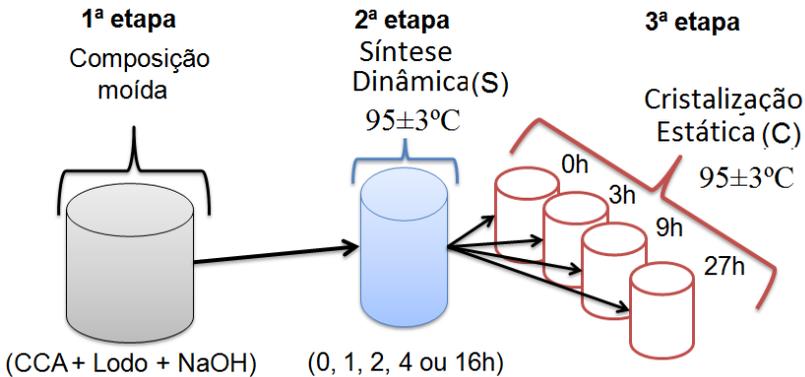


Figura 7 - Etapas realizadas para a Síntese hidrotermal (S) e Cristalização (C) das Zeólitas.

A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático dos ensaios realizados nesta etapa do estudo da cinética de formação/cristalização das zeólitas. A nomenclatura adotada na figura para os produtos das reações hidrotermais seguiu o seguinte protocolo: $xS - zC$, onde x é o tempo em horas da síntese em agitação; z é o tempo em horas de cristalização em meio estático; a letra "S" é referente a síntese em meio dinâmico; e "C" refere-se a cristalização em meio estático.

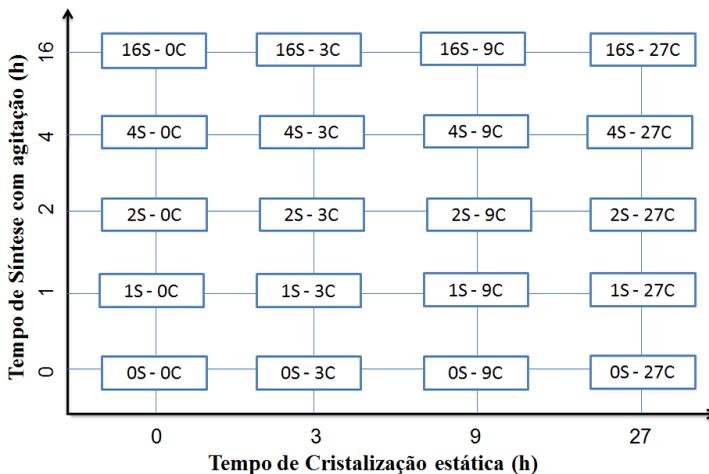


Figura 8 - Diagrama esquemático dos ensaios realizados na etapa do estudo da cinética de formação/cristalização das zeólitas.

3.1.6 Lavagem e Filtragem

Cada produto obtido a partir das sínteses hidrotermais (vinte) foi lavado com água destilada e posteriormente filtrado em um filtro do tipo Büchner acoplado a uma bomba de vácuo de laboratório da marca Prismatec, modelo 131. A lavagem ocorreu até o pH da solução passante no filtro alcança-se o valor de 7,0.

3.1.7 Secagem e Desagregação

Todos os produtos de reação previamente lavados e filtrados foram secos em uma estufa estacionária de laboratório a uma temperatura de 100°C, por um período de 24 h. Após a secagem os produtos foram desagregados em um almofariz de porcelana, para a posterior realização das análises de caracterização.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS

3.2.1 Periculosidade dos resíduos

Para avaliar a periculosidade dos resíduos foi utilizada a norma ABNT NBR 10004:2004, que trata da classificação dos resíduos sólidos. Segundo a norma os resíduos devem ser submetidos a ensaios de lixiviação respeitando a metodologia da norma ABNT NBR 10005:2004 e de solubilidade segundo norma ABNT NBR 10006:2004. Para a realização dos ensaios vigentes nas respectivas normativas, foram utilizados os requisitos estabelecidos pela norma de amostragem de resíduos sólidos ABNT NBR 10007:2004. As análises foram realizada no Laboratório GreenLab - Análises Químicas e Toxicológicas, localizado em Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

3.2.2 Determinação de Umidade

Para a análise da quantidade de umidade presente nas amostras da Cinza da Casca de Arroz e no Lodo de Anodização de Alumínio, foi realizado o seguinte procedimento: cada amostra coletada foi pesada em uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AUX Series, com leitura de 0,1 mg e posteriormente seco em estufa estacionária de laboratório a uma temperatura de 110°C, por um período de 24 h. Após esse período cada amostra foi novamente pesada. Os percentuais de umidade foram calculados de acordo com a equação 4:

$$U\% = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

Onde U é a umidade da amostra em percentual mássico, m_u é a massa úmida e m_s é a massa seca.

3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

As análises da composição química em termos de óxidos dos resíduos da Cinza da casca de Arroz e do Lodo de Anodização de Alumínio foram obtidas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro analisador de dispersão de comprimento de ondas, sendo que as amostras foram preparadas pelo método de fusão de pérolas utilizando tetraborato de lítio como fundente. O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado foi o modelo WDS Philips PW 2400 do Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat) do SENAI unidade de Criciúma Santa Catarina.

3.2.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada neste trabalho para a identificação e caracterização das espécies cristalinas, avaliação do grau de pureza do resíduo de Anodização de Alumínio e da Cinza da Casca de Arroz, assim como para avaliação das fases Cristalinas formadas na síntese/cristalização hidrotermal proposta no planejamento

de estudo. Ainda foi possível por esta técnica avaliar o grau de cristalinidade dos materiais.

O equipamento utilizado para as análises foi um difratômetro de raios X (Bruker, D2 phaser), utilizando radiação Cu-K α , com potência de 20 kV e corrente de 10 mA, com os seguintes parâmetros de varredura: ângulos 2 θ entre 3 e 80°, com um tempo de passo de 0,5 segundos, e incremento de 0,02324° para cada passo.

As amostras para serem analisadas por esta técnica foram moídas até ficarem totalmente passantes em uma malha 200 mesh (tamanho de partícula menor que 74 μ m).

A identificação das fases presentes nos resíduos e nos produtos obtidos na síntese/cristalização hidrotermal foram realizadas utilizando-se o banco de dados de padrões de difração do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e o programa Diffrac Plus EVA Bruker. Para o cálculo da cristalinidade, foi utilizado também o programa Diffrac Plus EVA da Bruker. As análises de difração foram realizadas na empresa Colorminas Colorifício e Mineração SA, no setor de Pesquisa e Inovação Tecnológica, localizada na cidade de Içara, Santa Catarina.

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras dos resíduos e dos produtos das sínteses/cristalização hidrotermais foram submetidas aos ensaios de FTIR, onde foram obtidos seus espectros entre 4000 e 400 cm^{-1} , em um espectrômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier. O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu modelo IR-Prestige 2001 do Instituto de Engenharia e Tecnologia da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, localizada em Criciúma Santa Catarina. As amostras foram preparadas misturando-se o material a ser analisado em KBr com concentração de 2%, e prensados com força de 70 kN. A interpretação dos espectros obtidos, foi realizada por comparação com dados da literatura (TSUCHIDA *et al.*, 1989; AYUSO *et al.*, 2005; DU *et al.*, 2009; CAUMON *et al.*, 2009; ADAM *et al.*, 2010; SARANGI *et al.*, 2011; PRASETYOKO *et al.*, 2006; MAINGANYE *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2007; LIPPINCOTT *et al.*, 1958).

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura tem grande aplicação no estudo de zeólitas e peneiras moleculares, por meio da caracterização morfológica das suas estruturas. Tamanho de partícula, morfologia dos cristais, intercrescimento de fases são algumas das informações retiradas das micrografias obtidas nessa técnica (GIANETTO *et al.*, 2000).

As imagens de microscopia eletrônica das zeólitas produzidas neste trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss, modelo EVOMA10, do Laboratório de Cerâmica Técnica, CerTec, da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, localizada em Criciúma Santa Catarina.

3.2.7 Determinação da Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

A distribuição de tamanho de partícula dos resíduos foram determinadas em um equipamento da marca CILAS modelo 990 com faixa de tamanho de 0,2 μm a 500 μm do Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da empresa Colorminas Colorifício e Mineração SA.

Além das análises dos resíduos, esta técnica foi utilizada também para a determinação da melhor condição de moagem da composição em função do tempo.

3.2.8 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétrica foram realizadas em um analisador simultâneo da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter do Grupo de Materiais Cerâmicos - GMC da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, localizada em Criciúma Santa Catarina. A atmosfera empregada foi a de ar sintético, de 20 °C até 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Esta técnica foi utilizada para a caracterização do histórico de decomposição térmica dos resíduos utilizados como matérias-primas. A técnica foi utilizada também para determinar a temperatura mais indicada para a calcinação da CCA.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

4.1.1 Caracterização do Lodo de Anodização de Alumínio

Os resultados das análises de lixiviação e de solubilidade do Lodo proveniente do processo de anodização do alumínio para a sua classificação segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004 estão apresentados nas Tabelas 8 e 9 respectivamente.

De acordo com a norma ABNT NBR 10005:2004 - Classificação de resíduos sólidos, item Lixiviado, anexo F, os resultados obtidos para os parâmetros apresentados na Tabela 8 satisfazem os limites permitidos, portanto o resíduo apresentou-se como não tóxico.

Tabela 8 - Análise do Lodo de Anodização de Alumínio segundo parâmetros da norma ABNT NBR 10.005/2004 Lixiviado.

Parâmetros	Resultados	Unidade	Valor referência
Arsênio	<0,006	mg/kg	1,0
Bário	0,97	mg/kg	70,0
Cádmio	<0,001	mg/kg	0,5,0
Chumbo	<0,007	mg/kg	1,0
Cromo	0,06	mg/kg	5,0
Fluoreto	<0,05	mg/kg	150,0
Merúrio	<0,0002	mg/kg	0,1
Prata	<0,005	mg/kg	5,0
Selênio	<0,013	mg/kg	1,0

Observando os dados obtidos na Tabela 9, para a avaliação dos parâmetros em acordo com a norma ABNT NBR 10006:2004 - Classificação de resíduos sólidos, item de Solubilizado, anexo G, pode-se concluir que as concentrações obtidas para o alumínio, ferro, manganês, sódio e sulfatos, ultrapassam os limites máximos permitidos pela norma.

Tabela 9 - Análise do Lodo de Anodização de Alumínio segundo parâmetros da ANBT NBR 10.006/2004 Solubilizado.

Parâmetros	Resultados	Unidade	Valor referência
Alumínio	204,0	mg/kg	0,2
Arsênio	<0,006	mg/kg	0,01
Bário	0,034	mg/kg	0,7
Cádmio	<0,001	mg/kg	0,005
Chumbo	0,009	mg/kg	0,01
Cianeto	<0,004	mg/kg	0,07
Cloreto	56,2	mg/kg	250,0
Cobre	0,035	mg/kg	2,0
Cromo	0,0044	mg/kg	0,05
Fenóis totais	<0,003	mg/kg	0,01
Ferro	0,481	mg/kg	0,3
Fluoreto	<0,05	mg/kg	1,5
Manganês	0,174	mg/kg	0,1
Mercúrio	<0,0002	mg/kg	0,001
Nitrato	<0,20	mg/kg	10,0
Prata	<0,006	mg/kg	0,05
Selênio	<0,013	mg/kg	0,01
Sódio	1483,0	mg/kg	200,0
Sulfato Total	4589,0	mg/kg	250,0
Sufactantes	<0,1	mg/kg	0,5
Zinco	0,171	mg/kg	5,0

O resíduo gerado no tratamento de efluentes da anodização, seguindo a norma NBR 10004, classifica-se como resíduo classe II A, pois o mesmo não se enquadra nas características de periculosidade da classe I, tais como patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade e reatividade.

Os resultados obtidos para a determinação de umidade presente no resíduo no estado de fornecimento são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Umidade do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Amostra/ Ponto	Umidade Teor (% massa)
01	68,9
02	67,4
03	68,2
04	68,6
05	67,7
Média	68,1
Desvio padrão	0,6

Pode-se observar uma elevada umidade presente neste resíduo (68,1%), que está relacionada com a origem do mesmo, pois foi coletado após a etapa de filtragem (filtro prensa) dos efluentes líquidos do processo de anodização.

A Tabela 11 apresenta a composição química do Lodo de Anodização em termos de óxidos presentes.

Tabela 11 - Análise química por fluorescência de raios X do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Análise química do Lodo de Anodização (% em massa)											
Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	K₂O	MgO	MnO	Na₂O	P₂O₅	SiO₂	TiO₂	PF	
67,88	0,15	0,35	0,13	<0,05	<0,05	3,9	<0,05	0,62	<0,05	26,81	

Os resultados apresentados a partir da análise química por fluorescência de raios X mostraram como principal constituinte do resíduo o Al₂O₃, com um teor de 67,88%. O elemento alumínio é originado principalmente na etapa de decapagem durante o processo de tratamento de superfície. O elemento sódio, apresentado pela análise na forma de óxido (3,9%), é proveniente dos banhos alcalinos, realizados no processo de anodização, onde se utiliza o hidróxido de sódio como agente de processo. Nota-se ainda a presença de elementos minoritários na forma de óxido de silício, óxido de ferro e óxido de cálcio.

A composição química deste lodo está próxima das composições investigadas na literatura (MARTINS, 2006; SARTOR, 2006; PEREIRA *et al.*, 2008; LEITE, 2008; MORAES *et al.*, 2012). A maior diferença encontrada em relação a estes trabalhos, está relacionada ao

teor de SO_3^{-2} . Com exceção dos resultados de Sartor (2006) os demais citam a presença de SO_3^{-2} , em suas amostras. Porém no caso do resíduo utilizado neste trabalho também não foram identificadas concentrações significantes de SO_3 na composição.

Os resultados mostrados pela análise química do lodo de anodização, demonstram o potencial para a sua utilização como matéria-prima para a obtenção de zeólitas, principalmente para zeólitas do tipo sódicas. Este resíduo apresenta como constituinte majoritário o composto Al_2O_3 , seguido pelo Na_2O , estes elementos são necessários para a síntese e cristalização de zeólitas do tipo sódicas.

A Figura 9 mostra os resultados de difração de raios X para o lodo de anodização no estado de fornecimento.

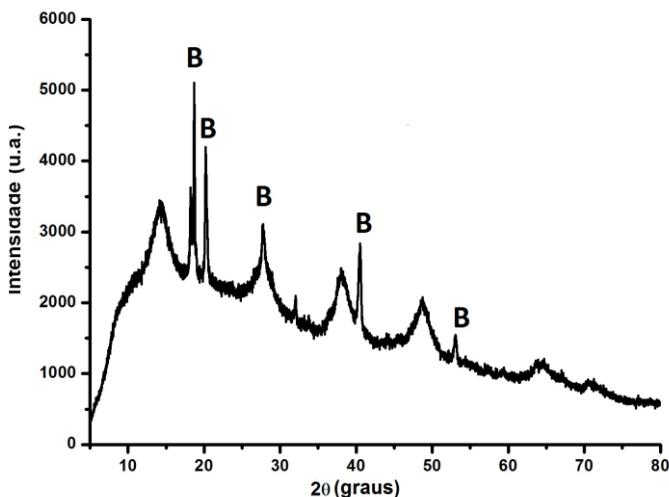


Figura 9 - Difratograma de raios X do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento. Onde (B) Bayerita.

O resultado do difratograma da Figura 9 mostra uma baixa cristalinidade para a amostra analisada (aproximadamente 21%). O mineral identificado foi a Bayerita (B), que é uma forma cristalina polimorfa do $\text{Al}(\text{OH})_3$, também chamada de $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$. A presença desta fase é coerente, pois a mesma é tipicamente formada no processo de corrosão do alumínio metálico em meio alcalino (LEFÈVRE *et al.*, 2002). A Bayerita é formada por fibras na sua maioria muito finas sendo composta por camadas de grupos de hidróxidos semelhantes aos da Gibbssita (KLOPPROGGE *et al.*, 2006).

A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho detalhados para as faixas 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} referente à amostra de lodo de anodização. Na Tabela 12 são mostradas as bandas de absorção identificadas para a amostra e suas atribuições.

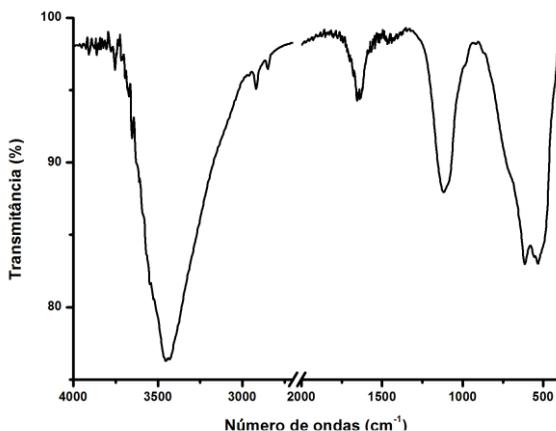


Figura 10 – Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Observa-se com a análise conjunta da Figura 10 e da Tabela 12 que o espectro da amostra do lodo apresentou as seis bandas de vibração de estiramento relativas ao grupo das hidroxilas (O-H) em 3651 cm^{-1} , 3548 cm^{-1} , 3539 cm^{-1} , 3456 cm^{-1} , 3433 cm^{-1} e 3418 cm^{-1} (TSUCHIDA *et al.*, 1989; AYUSO *et al.*, 2005; DU *et al.*, 2009; CAUMON *et al.*, 2009). Essas bandas são características da ligação OH da fase Bayerita e esses resultados estão muito próximos aos resultados obtido por Caumon *et al.* (2009). A absorção em 1647 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento da ligação O-H (H_2O) (AYUSO *et al.*, 2005; DU *et al.*, 2009). Outras bandas de estiramento (O-H) são apresentadas em 1118 cm^{-1} (TSUCHIDA *et al.*, 1989).

Ayuso *et al.* (2005) descreveu a absorção em 618 cm^{-1} como referente ao movimento de flexão da ligação Al-OH. Essa mesma banda foi observada na Figura 10, em 616 cm^{-1} . Em 530 cm^{-1} ocorre a absorção referente ao estiramento da ligação Al-O na unidade do octaedro AlO_6 , tal qual apresentado por Du *et al.* (2009).

Tabela 12 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Posição das bandas Medidas (cm ⁻¹)	Posição das bandas de referência (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
3651	3500	O-H	Tsuchida <i>et al.</i> (1989)
3548	a		Ayuso <i>et al.</i> (2005)
3539	3421		Du <i>et al.</i> (2009)
3456			Caumon <i>et al.</i> (2009)
3433			
3418			
1647	1666	O-H (H ₂ O)	Ayuso <i>et al.</i> (2005)
	1633		Du <i>et al.</i> (2009)
1118	1100	O-H	Tsuchida <i>et al.</i> (1989)
615	600	Al-O-H	Ayuso <i>et al.</i> (2005)
530	527	Al-O (Al ₆)	Du <i>et al.</i> (2009)

A Figura 11 mostra o resultado da análise térmica diferencial e termogravimétrica para a amostra do lodo de anodização no estado de fornecimento.

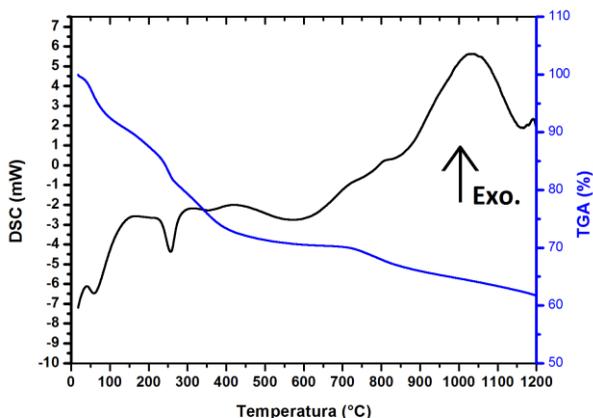


Figura 11 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Os resultados da Figura 11 mostram a evolução do comportamento térmico da amostra com um pico endotérmico na região de 100°C, que corresponde a uma perda de massa de 8% referente a água adsorvida pela amostra. Em 265°C, há um pico endotérmico referente a desidratação da fase Bayerita para $Al_2O_3-\theta$ (TSUCHIDA *et al.*, 1989). A reação de desidratação desta fase está apresentada na equação 5 (Du *et al.*, 2009).



Nesta temperatura ocorre uma perda de massa acumulada de 20%, onde 12% são referentes a perda de massa pela desidratação da fase Bayerita. Essa perda de massa está abaixo da perda de massa para a desidratação teórica da fase Bayerita que é de 34,6%, segundo a equação 6. Esta diferença está coerente com os resultados de difração de raios X da Figura 9, que apresentou uma baixa cristalinidade para a amostra do lodo de anodização.

Nota-se que a perda de massa para esta amostra chega a 38% em 1200°C. Ocorre ainda a presença de um pico alongado exotérmico entre 1000 a 1100°C que pode ser associado à transformação da fase $Al_2O_3-\theta$ para $Al_2O_3-\alpha$ (DU *et al.*, 2009).

A análise de distribuição de tamanho de partícula do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento é apresentada na Tabela 13 e na Figura 12.

Tabela 13 - Distribuição de tamanho de partícula a laser do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Diâmetro (μm)			
10% abaixo de	50% abaixo de	90% abaixo de	Médio
2,16	17,17	55,80	26,05

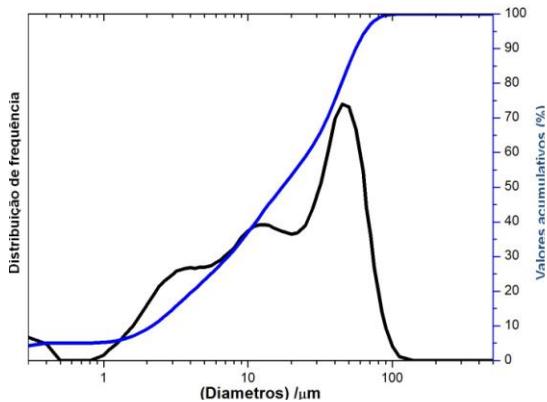


Figura 12 - Análise de distribuição de tamanho de partícula a laser do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

Os resultados apresentaram uma distribuição de tamanho de partículas em uma ampla faixa de tamanho, sendo que 90% da amostra possui um diâmetro menor que 55,8 μm . O diâmetro médio para a amostra foi de 26,0 μm . Os resultados para a distribuição de tamanho de partícula mostraram que o lodo utilizado possui uma distribuição mais grosseira quando comparado com outros lodos de anodização de alumínio estudados por outros autores (SARTOR, 2006; MORAES *et al.*, 2011; COSTA, 2009). Nestes estudos as amostras do lodo de anodização apresentaram tamanhos médios de partículas entre 7,07 a 14,52 μm . A divergência entre as distribuições de tamanhos de partículas, pode estar relacionada com a presença de floclantes utilizados no processo de tratamento de efluente da empresa na qual foi coletado o resíduo. Esses aditivos dificultam a dispersão das partículas durante a realização das medidas. Essa situação não é problemática do ponto de vista do trabalho, visto que uma etapa de moagem auxiliará na dispersão destes aglomerados.

Os aglomerados de partículas presentes no lodo de anodização estão evidenciados na Figura 13, que mostra uma imagem deste resíduo obtida por microscopia eletrônica de varredura.

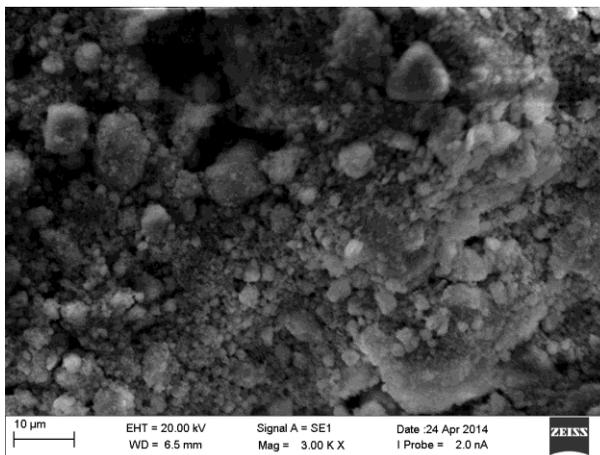


Figura 13 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do Lodo de Anodização de Alumínio no estado de fornecimento.

4.1.2 Caracterização da Cinza da Casca de Arroz

Os resultados das análises de lixiviação da cinza da casca de arroz, para a sua classificação segundo a Norma ANBT NBR 10004:2004 estão apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Tabela 14 - Análise da Cinza da Casca de Arroz segundo parâmetros da ANBT NBR 10.005/2004 Lixiviado.

Parâmetro	Resultado	Unidade	Valor referência
Arsênio	<0,001	mg/kg	1,0
Bário	0,692	mg/kg	70,0
Cádmio	<0,05	mg/kg	0,5
Chumbo	<0,005	mg/kg	1,0
Cromo Total	<0,003	mg/kg	5,0
Mercúrio	<0,00015	mg/kg	0,1
Prata	<0,005	mg/kg	5,0
Fluoreto	0,04	mg/kg	150,0
Selênio	<0,008	mg/kg	1,0

De acordo com a norma ABNT NBR 10005:2004 - Classificação de resíduos sólidos, item Lixiviado, anexo F, os resultados obtidos para os parâmetros apresentados na Tabela 14 satisfazem os limites permitidos e, portanto o resíduo pode ser classificado como não tóxico.

Tabela 15 - Análise da Cinza da Casca de Arroz segundo parâmetros da ANBT NBR 10.006/2004 Solubilizado.

Parâmetro	Resultado	Unidade	Valor referência
Alumínio	0,103	mg/kg	0,2
Arsênio	<0,0015	mg/kg	0,01
Bário	0,071	mg/kg	0,7
Cádmio	<0,005	mg/kg	0,005
Sódio	45,0	mg/kg	200,0
Cobre	<0,001	mg/kg	2,0
Zinco	0,668	mg/kg	5,0
Chumbo	<0,005	mg/kg	0,01
Cromo Total	<0,003	mg/kg	0,05
Ferro	0,001	mg/kg	0,3
Manganês	1,2	mg/kg	0,1
Mercúrio	<0,0001	mg/kg	0,001
Fenol	0,0012	mg/kg	0,01
Dureza	122,8	mg/kg CaCO ₃	500,0
Nitratos	2,512	mg/kg	10
Cianetos	<0,001	mg/kg	0,07
Sulfatos	159,1	mg/kg	400,0
Surfactantes	0,066	mg/kg	0,5
Cloretos	29,7	mg/kg	250,0
Fluoretos	0,05	mg/kg	1,5

Analisando os dados obtidos na Tabela 15, para a avaliação dos parâmetros de acordo com a norma ABNT NBR 10006:2004 -

Classificação de resíduos sólidos, item de Solubilizado, anexo G, constata-se que o elemento Manganês, foi o único que ultrapassou os limites máximos permitidos pela norma.

Por fim, de acordo com as análises apresentadas, o resíduo da cinza da casca de arroz, seguindo a norma NBR 10004 – Classificação de Resíduos, classifica-se como resíduo classe II A, pois o mesmo não se enquadra na classe de periculosidade da classe I, quanto a patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade e reatividade.

Os resultados obtidos para a caracterização física de umidade presente no resíduo no estado de fornecimento estão apresentados na Tabela 16:

Tabela 16 - Umidade da Cinza da Casca de Arroz no estado de fornecimento.

Amostra Ponto	Umidade Teor (% massa)
01	61,8
02	63,11
03	62,7
04	62,2
05	61,9
Média	62,3
Desvio padrão	0,6

A cinza da casca de arroz no estado de fornecimento apresentou um teor de umidade médio de 62,3%. Essa elevada umidade para este resíduo é devida ao processo no qual este é produzido e separado. A cinza da casca de arroz é separada do efluente líquido do processo de parboilização do arroz.

Na sequência, foi realizada ainda a análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) da cinza da casca de arroz para avaliação da perda ao fogo dessa cinza, pois a combustão da casca do arroz normalmente é incompleta e fazendo sobrar na cinza matéria-orgânica residual (carbono). O resultado da análise térmica diferencial e termogravimétrica da CCA no estado de fornecimento é apresentado na Figura 14. Observa-se na figura, que entre 27°C e 600°C, a amostra apresentou uma perda de massa de 13,5%, como evidenciado na análise termogravimétrica. Essa perda de massa é proveniente da água adsorvida superficialmente pelas partículas, liberação de compostos voláteis e combustão de carbono (DELLA *et al.*, 2001). Os resultados mostram que a perda por adsorção de água na superfície das partículas

ocorre entre 50°C e 200°C, atingindo um valor de 2,0%. Entre 400°C e 600°C ocorre a maior perda de massa, por volta de 9,8%. Essa perda de massa está associada à eliminação de compostos voláteis e eliminação do carbono residual da cinza (NASCIMENTO, 2011; DELLA *et al.*, 2001). Para essa mesma faixa de temperatura, observa-se um pico exotérmico em 570°C na curva da análise térmica diferencial, o qual está relacionado com a combustão do carbono residual da CCA. O resultado não mostrou nenhum evento térmico associado à transformação de fases durante o aquecimento da cinza. A análise do termograma da Figura 14 mostrou uma elevada perda de massa (14,3%), e essa elevada quantidade de material residual na CCA poderia vir a prejudicar a síntese hidrotermal da zeólita como relatado por Moraes *et al.* (2003) e Melo (2009). Com o intuito de retirar o máximo possível de contaminantes neste resíduo, sem adicionar ao mesmo custos elevados de beneficiamento, a CCA foi então submetida a uma calcinação em forno mufla a 600°C por um período de uma hora. Os resultados da análise térmica para a CCA calcinada são mostrados no termograma da Figura 15. Os resultados da figura 15 evidenciaram uma redução significativa da quantidade de perda ao fogo da CCA (contaminantes), porém o produto calcinado ainda apresenta 3,1% de material residual.

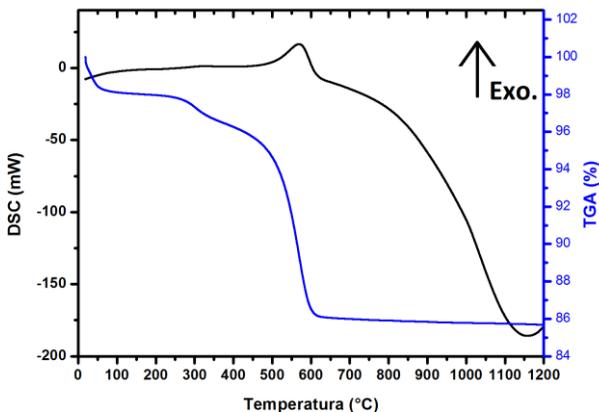


Figura 14 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) da Cinza da Casca de Arroz no estado de fornecimento.

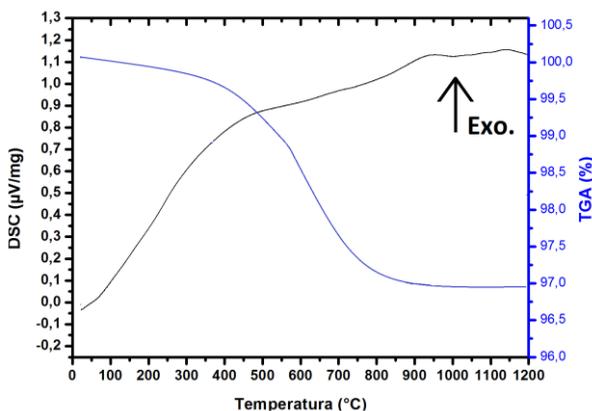


Figura 15 - Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.

A composição química da CCA calcinada está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17 - Análise química por fluorescência de raios X da Cinza da casca de arroz calcinada.

Análise química da Cinza da casca de arroz (% em massa)										
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	PF
0,20	0,73	0,21	0,37	0,31	0,14	0,13	0,49	94,11	<0,05	3,23

Pode-se observar na Tabela 17 um valor de 3,23% de perda ao fogo, que está relacionado ao percentual de contaminantes ainda presentes na CCA. Esse valor é muito próximo daquele obtido nos ensaios de ATD/TG apresentados na Figura 15. O teor de Sílica após a calcinação foi de 94,11% os resultados da análise química mostram pequenos percentuais de outros compostos, sendo os principais o CaO, K₂O e P₂O₅. A soma de todos os demais compostos presentes na cinza calcinada foi de 2,24%, mostrando que a CCA é uma fonte rica em SiO₂ que possui pequenas quantidades de outros elementos minoritários.

A Figura 16 a seguir mostra a análise de difração de raios X para amostras da CCA no estado de fornecimento e calcinada a 600°C por 1 hora.

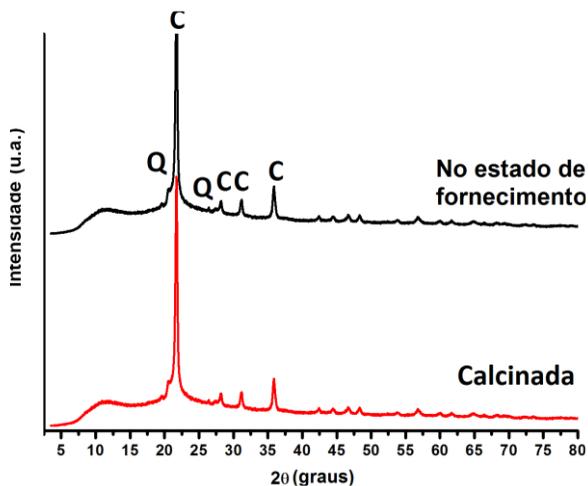


Figura 16 - Difratograma da Cinza da Casca de Arroz no estado de fornecimento e Calcinada a 600°C por 1 h. Onde (C) Cristobalita e (Q) Quartzo.

A partir dos difratogramas da Figura 16 pôde-se determinar que as amostras apresentam uma baixa cristalinidade, onde a amostra no estado de fornecimento apresentou uma cristalinidade de 31% e a amostra da CCA calcinada de 36%. Portanto, pode-se concluir que mesmo com a calcinação da CCA a 600°C por uma hora, não ocorreu cristalização de fases significativa durante o processo de calcinação. Tal afirmação pode ser confirmada também pelo fato do termograma da Figura 14, não apresentar nenhum evento térmico referente à formação de fase para essa condição térmica.

O mineral majoritário identificado para ambas as amostras foi a Cristobalita, com pequenas quantidades da fase Quartzo. A fase cristalina Cristobalita presente na CCA como fase majoritária, foi também identificada nos trabalhos de Hamdan *et al.* (1997) e Nascimento (2011).

A presença dessas formas alotrópicas do SiO₂ reafirma a elevada quantidade de sílica presente na amostra, conforme foi apresentado pela análise química da CCA calcinada (Tabela 17).

A Figura 17 mostra o espectro de infravermelho detalhado para as faixas 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, referente à amostra da cinza da casca de arroz calcinada a 600°C por uma hora. Como apresentado na seção anterior, a Tabela 18 apresenta as bandas de absorções identificadas para a amostras assim como as suas atribuições.

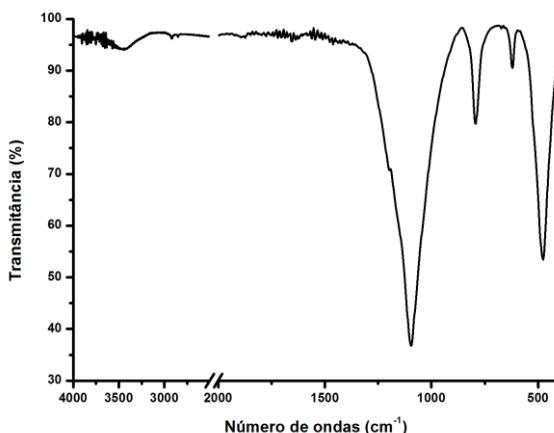


Figura 17 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.

Tabela 18 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da cinza da casca de arroz calcinada.

Posição das bandas Medidas (cm ⁻¹)	Posição das bandas de referência (cm ⁻¹)	Tipo de Banda	Referências
3475	3100-3600	O-H	Adam <i>et al.</i> (2010) Sarangi <i>et al.</i> (2011)
1096	1099 1084 1093	Si-O	Adam <i>et al.</i> (2010) Sarangi <i>et al.</i> (2011) Prasetyokoet <i>et al.</i> (2006)
792	791 795 796	Si-O	Adam <i>et al.</i> (2010) Sarangi <i>et al.</i> (2011) Prasetyoko <i>et al.</i> (2006)
621	622	Si-O	Prasetyoko <i>et al.</i> (2006)
476	479 475 460	Si-O	Adam <i>et al.</i> (2010) Sarangi <i>et al.</i> (2011) Prasetyoko <i>et al.</i> (2006)

A Figura 17 mostra uma banda de vibração de estiramento assimétrico do tetraedro SiO₄ em 1096 cm⁻¹. Esta mesma banda foi observada por Prasetyoko *et al.* (2006), Adam *et al.* (2010) e Sarangi *et al.* (2011). A banda em 792 cm⁻¹ é referente a vibrações de estiramento simétrico da ligações Si-O. A banda em 476 cm⁻¹ é atribuída ao modo

de flexão de Si-O (PRASETYOKO *et al.*, 2006; ADAM *et al.*, 2010; SARANGI *et al.*, 2011). Em 621 cm^{-1} há uma banda que pode ser associada à fase Cristobalita. Essa banda foi identificada (622 cm^{-1}) por Prasetyoko *et al.* (2006) quando estudaram a conversão da cinza da casca de arroz em zeólita do tipo beta. A banda pouco intensa e ampla em torno de 3475 cm^{-1} deve-se à vibração de alongamento do O-H referente a moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra (ADAM *et al.* 2010).

Os resultados da análise de distribuição de tamanho de partícula da cinza da casca de arroz calcinada está mostrada na Figura 18. Na Tabela 19 é apresentado o diâmetro médio, assim como o diâmetro a 10, 50 e 90% acumulados.

Tabela 19 - Distribuição de tamanho de partícula a laser a Cinza da Casca de Arroz.

Diâmetro (μm)			
10% abaixo de	50% abaixo de	90% abaixo de	Médio
40,55	136,47	322,72	167,86

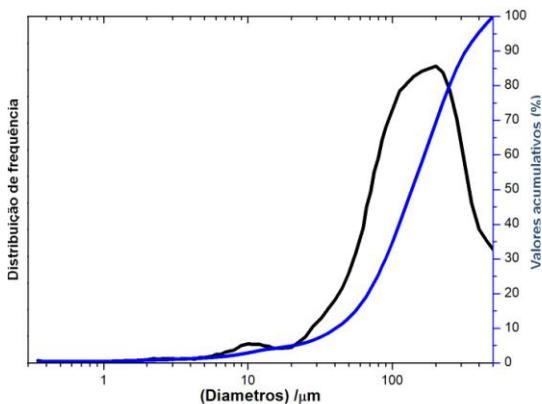


Figura 18 - Análise de distribuição de tamanho de partícula a laser da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.

Os resultados da Figura 18 mostram uma distribuição de partícula monomodal, onde o diâmetro médio é de 167,9 μm . Uma quantidade de 6,0% da CCA apresentou tamanho superior a 500,0 μm .

A seguir, na Figura 19, é apresentada uma imagem obtida em MEV para uma amostra da CCA.

Para análise da morfologia da CCA, a amostra calcinada foi desagregada, até atingir tamanho inferior a 250 μm (malha 60 mesh), para facilitar a obtenção das imagens. Observa-se na Figura 19, que as partículas apresentam uma distribuição bastante variada de tamanho, sendo que essas partículas possuem morfologia angular.

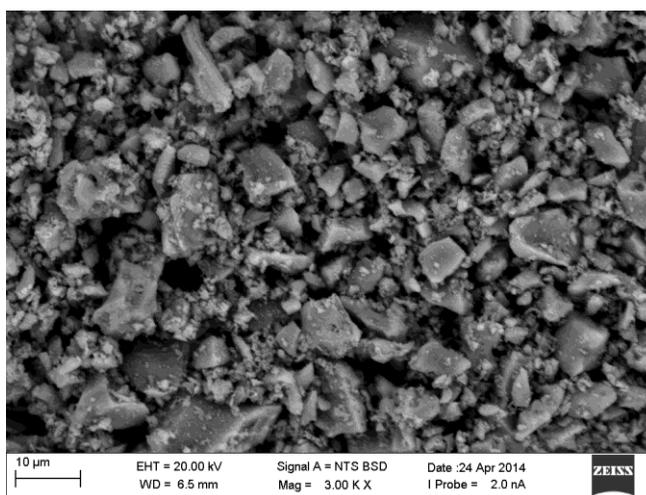


Figura 19 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Cinza da Casca de Arroz calcinada a 600°C por 1 h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

4.2.1 Moagem das composições

Após a caracterização dos resíduos (Lodo de anodização e CCA), foi realizada a formulação da composição para a síntese/cristalização das zeólitas. Com o intuito de facilitar o processo de obtenção das zeólitas, a composição foi adicionada diretamente em um moinho para a

realização da moagem do material. Um dos fatores que influenciam de maneira marcante a reatividade dos reagentes de uma reação química é sua área superficial específica. Quanto menor for o tamanho médio das partículas maior será sua área superficial, facilitando assim a dissolução e reatividade das matérias-primas na síntese hidrotermal para a obtenção da Zeólita.

Na Figura 20, é mostrada a curva de moagem realizada para a avaliação da variação do tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem dos reagentes (Lodo de anodização e CCA) utilizados para síntese.

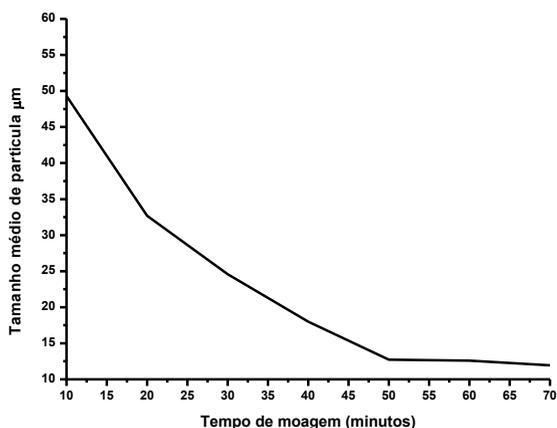


Figura 20 - Curva de moagem, tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem.

Observa-se a partir dos resultados da Figura 20, que a eficiência da moagem é reduzida após os 50 minutos de moagem. Fica claro que para tempos superiores a 50 minutos há uma estabilização do tamanho médio de partículas. Assim a melhor condição da moagem anterior às sínteses foi estabelecida em 50 minutos, visto que após esse tempo de moagem não há ganhos significativos para a redução do tamanho de partículas das matérias-primas.

A Figura 21 mostra a curva de distribuição de tamanho de partículas da composição moída na condição de 50 min de moagem. Na tabela 20 estão apresentados o diâmetro médio das partículas para a composição moída e, também os diâmetros das partículas para 10, 50 e 90% acumulado.

Tabela 20 - Distribuição de tamanho de partícula da composição moída com cinquenta minutos.

Diâmetro (μm)			
10% abaixo de	50% abaixo de	90% abaixo de	Médio
1,31	8,38	30,48	12,73

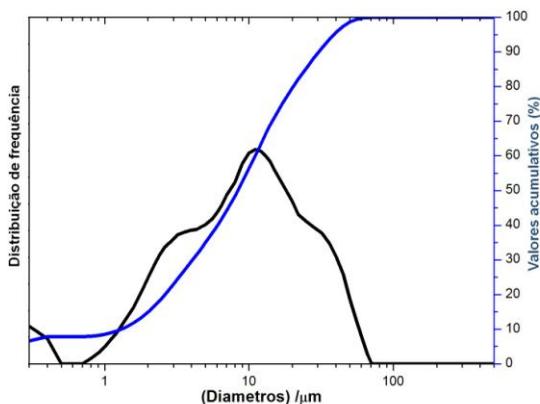


Figura 21 - Análise de distribuição de tamanho de partícula a laser da composição moída com cinquenta minutos.

Observando a Figura 21 e a Tabela 20, verifica-se que para esta condição de moagem, o diâmetro médio das partículas é de $12,7 \mu\text{m}$, e que 90% das partículas possuem um diâmetro inferior a $30,5 \mu\text{m}$. A curva da Figura 21, mostrou uma distribuição tendendo a uma condição monomodal, vale salientar também que a distribuição apresenta uma quantidade significativa de partículas bastante finas, pois o diâmetro para 10% acumulado foi de $1,3 \mu\text{m}$. Por fim, pode-se afirmar que o processo de moagem das matérias-primas atuou na redução de tamanho das partículas tanto do lodo de anodização quanto da cinza da casca de arroz. Comparando os resultados da Tabela 20 com aqueles obtidos quando dos ensaios de análise de tamanho de partículas dos resíduos (Tabelas 13 e 19, respectivamente), pode-se perceber que a moagem reduziu de forma importante o tamanho das partículas, principalmente no caso do resíduo CCA.

Após o processo de moagem, a composição moída foi submetida à análise de difratometria de raios X. A Figura 22 abaixo mostra o difratograma da composição moída em 50 min.

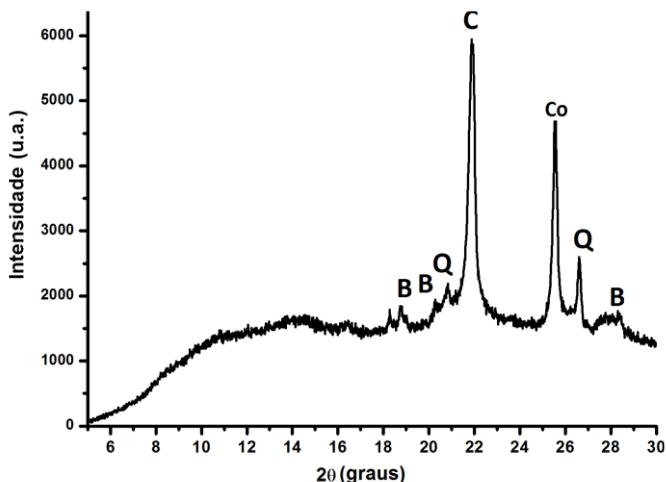


Figura 22 - Difratograma da composição moída com 50 minutos. Onde (C) Cristobalita; (Q) Quartzo; (B) Bayerita e (Co) Coríndon.

O difratograma da Figura 22 apresenta uma elevada quantidade de fase amorfa, evidenciada pelo significativo background obtido nos resultados das análises. O grau de cristalinidade calculado após a moagem foi em 15%. Os picos das fases cristalinas presentes no difratograma confirmam fases presentes das matérias-primas (resíduos). O pico da fase Cristobalita é proveniente da CCA, sendo essa fase aquela predominante na CCA, como mostrado na Figura 16. Já a fase Bayerita, é a principal fase cristalina presente no lodo de anodização do alumínio.

O pico da fase coríndon presente no difratograma, foi associado ao processo de desgaste das bolas do moinho durante a moagem. Essas bolas são confeccionadas em alta alumina.

O resultado da análise de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para a composição moída é mostrada na Figura 23.

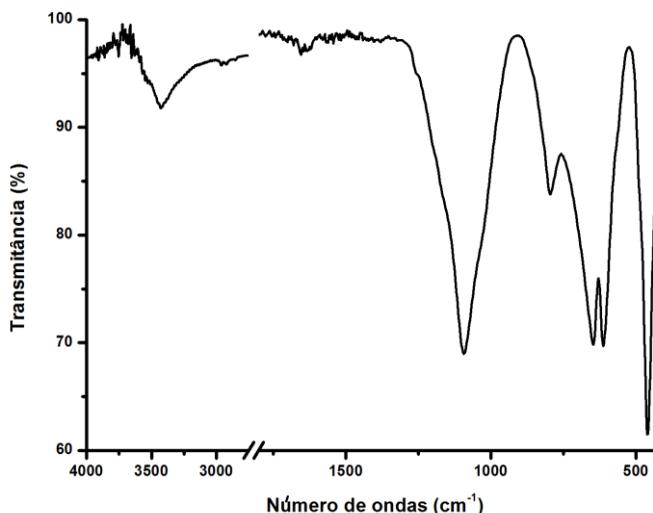


Figura 23 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da composição moída com 50 minutos.

Nota-se no espectro da Figura 23, uma banda ampla na região de 3429 cm^{-1} referente à sobreposição das bandas de vibração de alongamento do O-H nas moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra (ADAM *et al.*, 2010) e bandas de vibração de estiramento relativas ao grupo das hidroxilas (O-H) indicativas da Bayerita do lodo de anodização (CAUMON *et al.*, 2009). Mesmo que a composição moída tenha apresentado um baixo grau de cristalinidade, as fases Cristobalita e Bayerita estão presentes no material.

Em 1093 cm^{-1} há uma banda de vibração de estiramento assimétrico do tetraedro SiO_4 (PRASETYOKO *et al.*, 2006; ADAM *et al.*, 2010; SARANGI *et al.*, 2011). Em 792 cm^{-1} a banda pode ser associada a vibrações de estiramento simétrico das ligações Si-O. Observa-se ainda a permanência da banda em 621 cm^{-1} indicativa da fase Cristobalita. À presença dessa banda está de acordo com o resultado apresentado pelo difratograma da Figura 16. A banda em 476 cm^{-1} é atribuída para o modo de flexão de Si-O (PRASETYOKO *et al.*, 2006; ADAM *et al.*, 2010; SARANGI *et al.*, 2011).

A Figura 24 apresenta um comparativo entre as análises de FTIR, para as matérias primas Lodo e CCA, e o produto obtido após a moagem da composição. A análise dos espectros da Figura 24 mostra que aquele da composição moída, basicamente, é o resultado de uma sobreposição

dos espectros apresentados para CCA e do espectro do lodo de anodização. Entretanto, para o espectro da composição moída, pode-se observar o surgimento da banda em 652 cm^{-1} (Figura 23), que se trata da única banda que não está presente em nenhuma das matérias primas. A absorção em 650 cm^{-1} é correspondente ao estiramento simétrico do T-O onde T= Si ou Al em zeólita (KAZEMIAN *et al.*, 2010). Ou seja, pode-se propor que durante o processo de moagem da composição a reação de formação de espécies do tipo zeólitas já foi iniciada. De fato, na durante a moagem da formulação da composição todos os reagentes para formação de zeólitas já estão presentes.

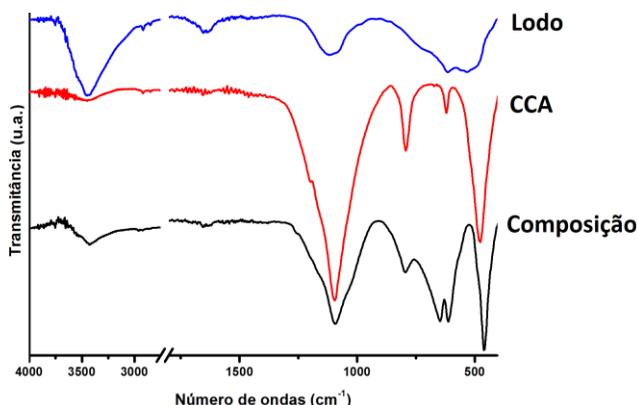


Figura 24 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do Lodo da anodização do alumínio; CCA e da composição moída.

4.2.2 Síntese Hidrotermal e Cristalização das Zeólitas

Após a etapa de ajuste da composição e de sua moagem, a composição foi submetida à síntese hidrotermal e cristalização como o mostrado no fluxograma do trabalho e no planejamento experimental. Aqui cabe, para esclarecimento, definir que o processo de obtenção das zeólitas foi dividido em duas etapas. Inicialmente a composição foi mantida em agitação por diferentes tempos, etapa que foi chamada de síntese. Na etapa seguinte a composição foi mantida sem agitação, sendo considerados diferentes tempos de cristalização das zeólitas.

A técnica de difração de raios X foi àquela utilizada para avaliação das fases cristalinas formadas e/ou decompostas para cada condição de reação (síntese e cristalização). Para identificação de compostos presentes nas zeólitas a DRX é uma ferramenta indispensável pelo fato de que esse tipo de material possui diversas composições molares e estruturas cristalinas (IZIDORO, 2013). Outra técnica utilizada para a caracterização dos sólidos cristalinos foi à Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Com o auxílio desta técnica foram avaliadas as principais frequências vibracionais características de diversos tipos de ligações químicas (na região do infravermelho) e relacionadas com suas respectivas atribuições.

A seguir são apresentados os resultados das análises de difração de raios X e de Infravermelho por Transformada de Fourier para os produtos das sínteses hidrotermais seguidas de cristalização. Os resultados dos ensaios de difração de raios X para a primeira condição sem a etapa de síntese em agitação (S), ou seja, unicamente de cristalização (C) em meio estático, estão apresentados na Figura 25.

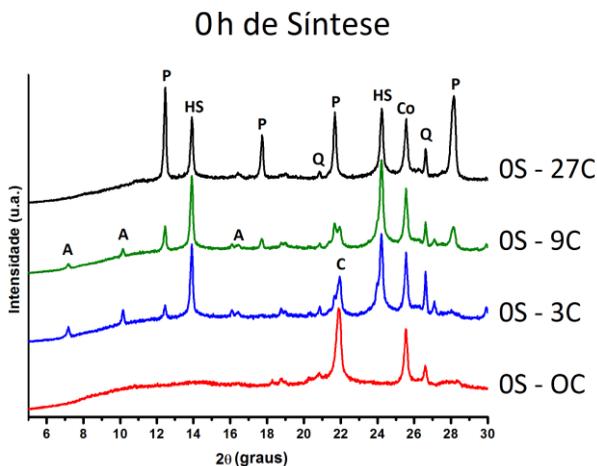


Figura 25 - Difratogramas das amostras submetidas diretamente na etapa de cristalização (C) em meio estático, sem a etapa de síntese em agitação (S). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.

Inicialmente, vale ressaltar que para todas as amostras é possível visualizar a fase Coríndon presente. Como comentado anteriormente, a

presença desta fase está relacionada à contaminação da composição produzida pelo desgaste dos elementos moedores do moinho utilizado na moagem da composição. Entretanto, essa fase permaneceu em todas as condições de síntese/cristalização, o que justifica afirmar que a mesma se manteve inerte no decorrer de todas as rotas estudadas, não prejudicando assim os resultados do presente estudo.

O produto com zero hora de síntese e de cristalização (0S - 0C) representa a condição da amostra analisada da composição obtida após processo de moagem (Figura 25). Nesta situação não houve tempo nem temperatura suficientes para a formação de fases relativas às zeólitas. Nesta condição, as fases Cristobalita e Quartzo são provenientes da CCA, e a Bayerita está presente no Lodo de anodização.

A amostra 0S-3C, já apresentou a formação de fases cristalinas referentes às Zeólitas (Zeólita A e Hidroxisodalita). Nesta condição (3 horas de cristalização a 95 °C), ocorre a formação discreta da Zeólita tipo A, com picos em 7,2°, 10,2°, 12,5°, 16,11°, 17,7° e 24,0°. Esses picos estão de acordo com apresentados por Treacy *et al.* (2001). A Zeólita tipo A é sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação molar Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico quando está completamente hidratada e na forma sódica. A fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (GIANETTO *et al.*, 2000). Já a formação da fase Hidroxisodalita é justificada pelos picos em 14,0°, e 24,5°, onde estes valores estão de acordo com os obtidos no trabalho de Nabavi *et al.* (2014), que sintetizaram a Hidroxisodalita por rota hidrotermal para uso como membranas. Esse processo de reação para a formação de Zeólita, ocasionou uma redução da quantidade de Cristobalita do sistema. Esse fenômeno é evidenciado pelo decréscimo da intensidade dos picos deste composto, principalmente em 21,9°. A redução da quantidade de Cristobalita correlacionada com a formação da fase Zeólita foi constatada de maneira semelhante por Prasetyoko *et al.* (2006) nos seus estudos de conversão da CCA em Beta Zeólita.

Para a condição 0S-9C, observa-se além das zeólitas tipo A e Hidroxisodalita formadas na condição 0S-3C, o surgimento da fase Zeólita Na-P1. Esta fase Zeólita possui picos característicos em 12,4°, 17,6°, 21,7° e 28,1° e a composição química da sua estrutura cristalina é dada por $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}[\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}]$, com composição refinada igual a $\text{Na}_{5,92}(\text{H}_2\text{O})_{11,28}[\text{Si}_{9,92}\text{Al}_{6,08}\text{O}_{32}]$. Esses picos e composição química estão de acordo com a 4ª edição do *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* publicado por Treacy *et al.* (2001). A formação da Zeólita Na-P1 é melhor evidenciada nos ângulos de 17,6° e 28,1°, visto

que os picos em $12,4^\circ$ e $21,7^\circ$ se sobrepõem ou são muito próximos aos picos da fase Zeólita A ($12,5^\circ$) e Cristobalita ($21,9^\circ$) respectivamente. Ocorre ainda para a amostra 0S-9C, um decréscimo da fase Quartzo no pico em $26,6^\circ$. A redução da fase Quartzo em função do tempo foi também encontrada na literatura. Observa-se que a redução da fase Quartzo começa a acontecer junto com a formação da Zeólita Na-P1. Esse fenômeno foi observado similarmente pelo trabalho de Machado *et al.* (2007).

Com 27 horas de cristalização (0S-27C), evidencia-se a formação da fase Zeólita Na-P1 como fase majoritária, seguida pela fase Hidroxisodalita. Para esta condição não são mais observadas às fases Cristobalita e Zeólita A. Tal comportamento já foi observado por outros autores que justificam que com a elevada alcalinidade do meio de reação, gera-se uma supersaturação de espécies Si e Al dissolvidas, favorecendo inicialmente a nucleação de fases metaestáveis como a Zeólita A, que em seguida se redissolvem e recristalizam na forma de fases mais estáveis como a Zeólita Na-P1 e Hidroxisodalita (MACHADO *et al.*, 2007).

Os resultados de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para a condição sem a etapa de síntese (S), ou seja, reações unicamente de cristalização (C) em meio estático, são mostrados na Figura 26. Nela são mostrados os espectros de infravermelho detalhados para as faixas de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

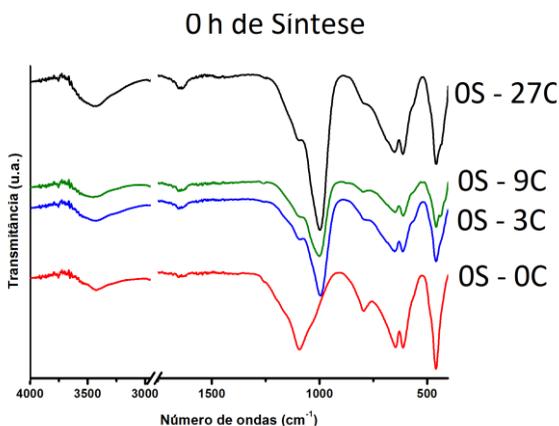


Figura 26 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras submetidas diretamente à etapa de cristalização (C) em meio estático, sem a etapa de síntese (S).

Como esperado, o produto com zero hora de síntese e de cristalização (0S-0C), apresentou o mesmo espectro apresentado no caso do material obtido após o processo de moagem. Para a amostra com três horas de cristalização (0S-3C) o espectro de infravermelho das Zeólitas formadas (Zeólita A e Hidroxisodalita), ocorre em sobreposição ao espectro das matérias-primas. Observa-se no espectro do produto 0S-3C bandas na região de 3460 cm^{-1} referentes ao grupo das hidroxilas (O-H) características da ligação OH da fase Bayerita, assim como a absorção em 1647 cm^{-1} que é característica das vibrações de estiramento da ligação O-H (H_2O) (CAUMON *et al.*, 2009; AYUSO *et al.*, 2005; DU *et al.*, 2009). A fase Bayerita continua presente nesta condição de síntese e a comprovação de sua existência é evidenciada no difratograma da Figura 25. Entretanto, para essas mesmas regiões das bandas referentes a Bayerita, ocorre a presença da banda de formação de água zeolítica (MAIA *et al.*, 2007). O deslocamento da banda em 1093 cm^{-1} para 995 cm^{-1} confirma a presença da coordenação tetraédrica de alumínio da estrutura das Zeólita (VUNCINIC *et al.*, 2002). A presença da banda em 995 cm^{-1} é referente à existência de Zeólitas, pois a mesma é uma banda característica da ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 (MAIA *et al.*, 2007). A absorção em 800 cm^{-1} é correspondente à fase Quartzo (MAINGANYE *et al.*, 2013). A formação da Hidroxisodalita é evidenciada pela absorção em 610 cm^{-1} e 665 cm^{-1} (MAIA *et al.*, 2007). Em 460 cm^{-1} há uma absorção referente ao modo de flexão da ligação Si-O (PRASETYOKO *et al.*, 2006; ADAM *et al.*, 2010; SARANGI *et al.*, 2011) que está de acordo com a flexão dos tetraedros interno das fases zeolíticas (NOVEMBRE *et al.*, 2004).

Para os demais casos, com 9 e 27 horas de cristalização (C), são observadas absorções nas mesmas regiões que para o produto 0S-3C. Porém, as bandas relacionada à formação da Hidroxisodalita em 460 cm^{-1} e 430 cm^{-1} (NOVEMBRE *et al.*, 2004) se tornam mais evidentes a partir de 9 horas de reação de cristalização. Para a reação com 27 h, nota-se a presença de um ombro em 1100 cm^{-1} que pode ser associado às vibrações de alongamento assimétricas das ligações externas das unidades estruturais primárias da Zeólitas. Para Zeólitas a banda de absorção em 460 cm^{-1} é atribuída a um modo de flexão T-O. Esse valor de absorção é referente à formação da Zeólita Na-P1 segundo resultados similares do trabalho de Vuncinic *et al.* (2002).

Os resultados das análises de difração de raios X e da análise por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras que foram submetidas a uma hora de síntese (S) em agitação seguida de

cristalização (C) estão apresentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

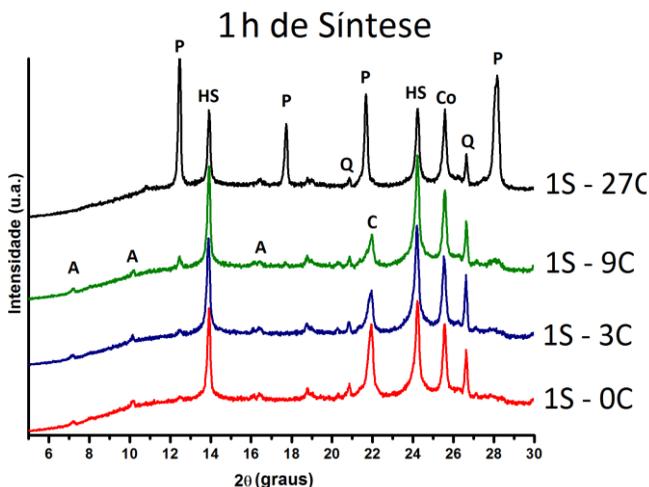


Figura 27 - Difratomogramas das amostras com uma hora de reação de síntese (S) com posteriores reação de cristalização (C). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.

A Figura 27, mostra que após a reação de síntese sob agitação por uma hora (1S), para qualquer tempo de cristalização (C) em meio estático posterior, uma das fases formadas é a Zeólita Hidroxisodalita. Assim como para a reação unicamente de cristalização em meio estático (Figura 25), ocorre também a formação discreta da Zeólita A para as amostras 1S-0C, 1S-3C e 1S-9C. A Zeólita Na-P1 começa a ser evidenciada na condição de 9 h de cristalização (1S-9C). É possível notar o surgimento da fase Na-P1 pelo pico em $17,6^\circ$, pois nessa região não ocorrem sobreposições de picos referentes a outras fases cristalinas.

Para a condição de 27 h de cristalização (1S-27C), o pico da fase Quartzo é relativamente menor quando comparado com os demais tempos de cristalização. Para essa condição evidencia-se como principal fase formada a Zeólita Na-P1, e não há mais a presença da Zeólita A, nem da fase Cristobalita.

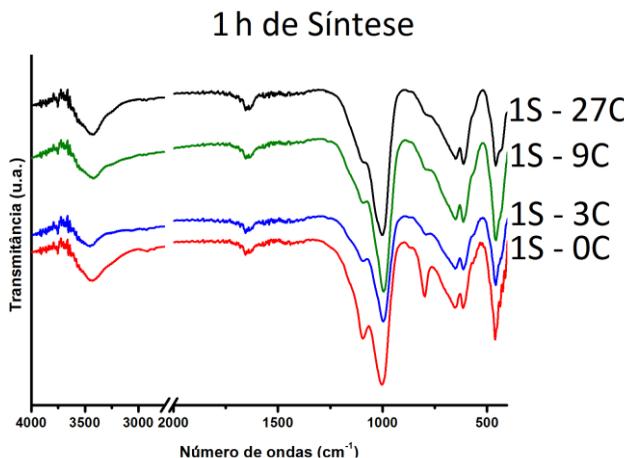


Figura 28 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com uma hora de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).

A análise de FTIR, da Figura 28, mostra, para todas as condições, o deslocamento da banda em 1093 cm^{-1} para 995 cm^{-1} , fato que confirma a presença da coordenação tetraédrica de alumínio da estrutura das Zeólitas (VUNCINIC *et al.*, 2002). Esse deslocamento é melhor evidenciado para a condição de 27 h de cristalização (1S-27C), pois para essa condição há a formação de maior quantidade de fases zeolíticas, como evidenciado nos difratogramas da Figura 27.

Nas condições de 9 h e 27 h de cristalização (C), nota-se a formação de um ombro em 1100 cm^{-1} que é o resultado de vibrações de alongamento assimétricas das ligações externas das unidades estruturais primárias da Zeólita NA-P1. Em todas as condições aparecem as bandas de absorção 460 cm^{-1} e 430 cm^{-1} referentes à fase Hidroxisodalita (NOVEMBRE *et al.*, 2004). Assim como apresentado no difratograma para todas essas condições, ocorre a cristalização desta Zeólita.

As Figuras 29 e 30 mostram os resultados das análises de difração de raios X e de Espectroscopia por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras com duas horas de reação de síntese (S) com posterior cristalização (C).

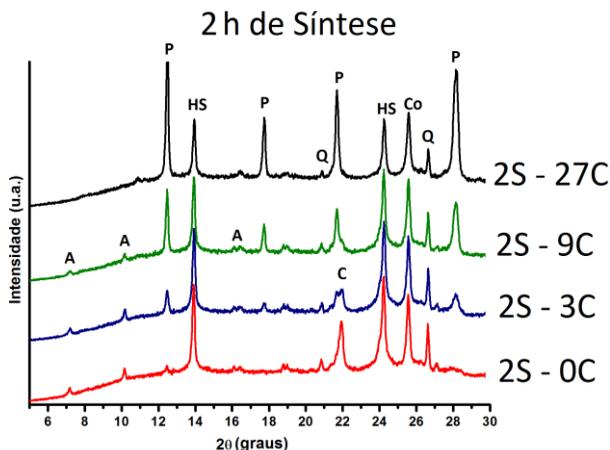


Figura 29 - Difratogramas das amostras com duas horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.

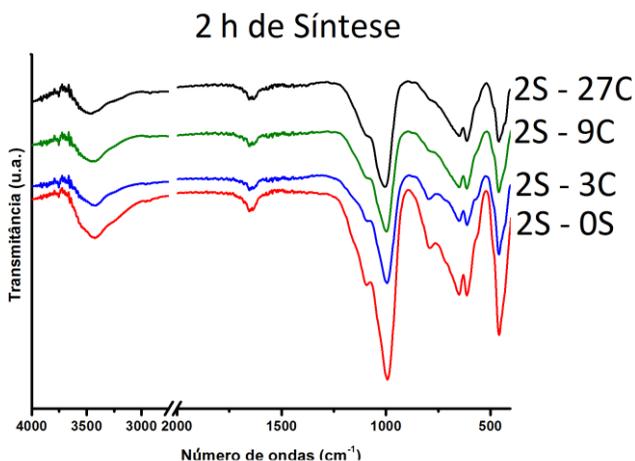


Figura 30 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com duas horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).

O difratograma para 2 h de síntese (S) mostra a formação e a presença da Zeólita Na-P1 já para a condição de 3 h de reação de cristalização. Consequentemente na análise de FTIR, pode-se observar o surgimento de um ombro em 1100 cm^{-1} (Figura 30) referentes a vibrações de alongamento assimétricas das ligações externas das unidades estruturais primárias da Zeólita NA-P1.

Os resultados da Figura 29 mostram ainda que a Zeólita A é mais evidente nas condições de 2S-0C, 2S-3C e 2S-9C, e não está presente na condição de 2S-27C. O mesmo pode ser observado para o caso da fase Cristobalita. Nota-se na Figura 30 que as absorções em 1096 cm^{-1} e 476 cm^{-1} típicas da fase Cristobalita (LIPPINCOTT *et al.*, 1958) foram deslocadas para a amostra 2S-27C.

O pico da fase Quartzo nos difratogramas sofreu redução de intensidade conforme foi aumentado o tempo de cristalização. Nos resultados de FTIR, é possível perceber a redução significativa da absorção de 792 cm^{-1} referente à fase Quartzo.

O deslocamento das bandas de absorção em 460 e 430 cm^{-1} na Figura 30, referentes à formação da fase Hidroxisodalita é visível para todas as condições, inclusive para a condição sem tempo de cristalização (2S-0C). Porém como ainda existe a presença da fase Cristobalita até a condição de 27 h de cristalização, há uma sobreposição das absorções características da Hidroxisodalita com a absorção da fase Cristobalita em 476 cm^{-1} .

As Figuras 31 e 32 mostram os resultados das análises de difração de raios X e da análise por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras com quatro hora de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).

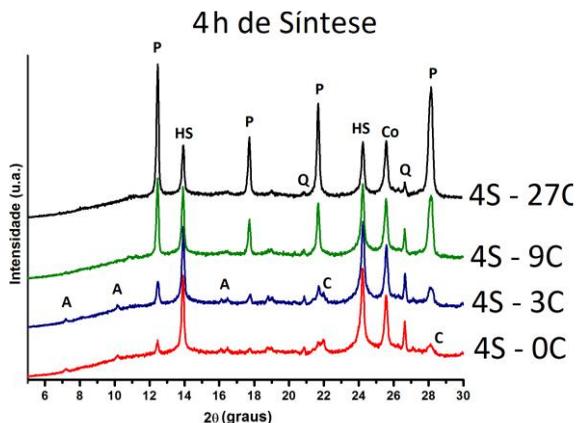


Figura 31 - Difratomogramas das amostras com quatro horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C). Onde: (A) Zeólita A; (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxisodalita; (C) Cristobalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.

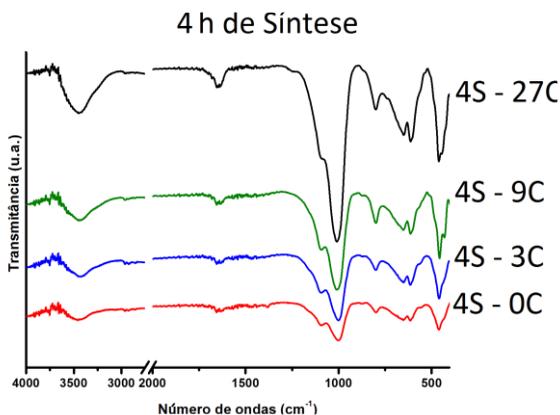


Figura 32 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com quatro horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).

A análise dos resultados de DRX da Figura 31 mostra que para as condições de 4S-9C e 4S-27C não é evidenciada a presença das fases Cristobalita e Zeólita A. Com o aumento do tempo em agitação aumenta-se a dissolução da fase Cristobalita no meio de reação e,

consequentemente ocorre uma supersaturação da espécie Si, que favorece a formação de outras fases cristalinas, neste caso as Zeólita Na-P1 e Hidroxisodalita (MAINGANYE *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2007). Na Figura 31, para a condição de 4S-0C pode-se notar o início da formação da fase Na-P1, fato que não foi observado para tempos de síntese anteriores.

Na análise do FTIR, nota-se o surgimento do ombro em 1100 cm^{-1} . (Figura 32) referente a vibrações de alongamento assimétricas das ligações externas das unidades estruturais primárias da Zeólita NA-P1 para todas as condições. Como a fase Quartzo é mais estável e de mais difícil dissolução nas reações hidrotermais (MAINGANYE *et al.*, 2013), ela continua presente, em todas as condições, mesmo que com picos menos intensos (vide Figura 31) para as reações com 4 h de síntese (S), a presença do Quartzo pode ser observada nas análises de DRX e FTIR pelo pico em $26,6^\circ$ e na absorção em 792 cm^{-1} , respectivamente.

O deslocamento para as bandas de absorção em 460 e 430 cm^{-1} , referente à formação da fase Hidroxisodalita é presente em todas as condições de cristalização. Como ocorre a dissolução da fase Cristobalita a partir da condição de 4S-9C, essas bandas ficam mais evidenciadas com 9 e 27 h de cristalização. Isso ocorre pelo fato de não haver mais agora a sobreposição com absorção em 476 cm^{-1} da Cristobalita.

As Figuras 33 e 34 mostram os resultados das análises de difração de raios X e da análise por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras com dezesseis horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).

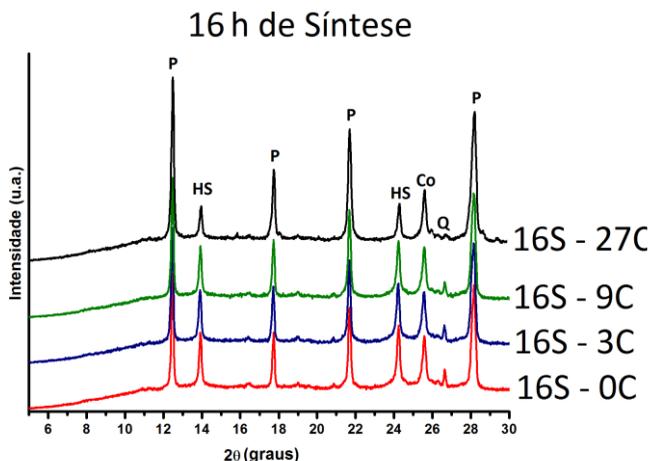


Figura 33 - Difratogramas das amostras com dezesseis horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C). Onde: (P) Zeólita Na-P1; (HS) Hidroxissodalita; (Q) Quartzo e (Co) Coríndon.

Nos difratogramas da Figura 33, nota-se a formação das Zeólitas Na-P1 e Hidroxissodalita para todas as rotas de sínteses estudadas, não ocorrendo para nenhuma delas a formação da Zeólita A. Os resultados demonstram que a fase Cristobalita foi dissolvida por completo para qualquer situação de síntese após 16 h de agitação. Como a fase Quartzo é mais estável em termos de dissolução a mesma ainda está presente em todas as composições. Nota-se uma redução na quantidade desta fase à medida que se aumenta o tempo de cristalização, principalmente para a condição de 27 h de cristalização. Assim como apresentado nos resultados de DRX, os resultados dos espectros de infravermelho mostrados confirmam, para todas as amostras, a formação de Zeólitas Na-P1 e Hidroxissodalita.

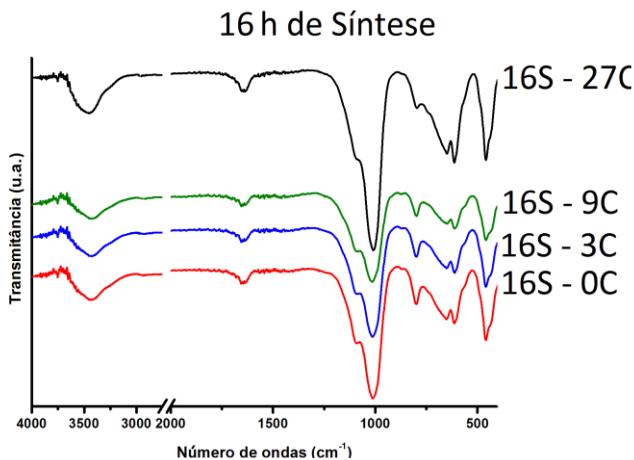


Figura 34 - Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras com dezesseis horas de reação de síntese (S) com posterior reação de cristalização (C).

Conforme a discussão anterior dos resultados obtidos nas análises de DRX e FTIR, pode-se evidenciar que o processo de formação das fases Zeólitas Na-P1 e Hidroxisodalita estão relacionados diretamente com a redução da quantidade de Cristobalita presente no sistema. A Figura 35 apresenta um gráfico comparativo da evolução da intensidade dos picos da fase Cristobalita ao longo do tempo de cristalização (C), para os diversos tempos de síntese (S). Os valores de intensidade apresentados na figura são relativos à média ponderada dos três picos mais intensos da fase Cristobalita ($21,9^\circ$, $31,2^\circ$ e $35,9^\circ$) calculados a partir dos difratogramas de cada uma das amostras. A média foi ponderada a partir dos valores dos percentuais de intensidade de cada um dos três picos.

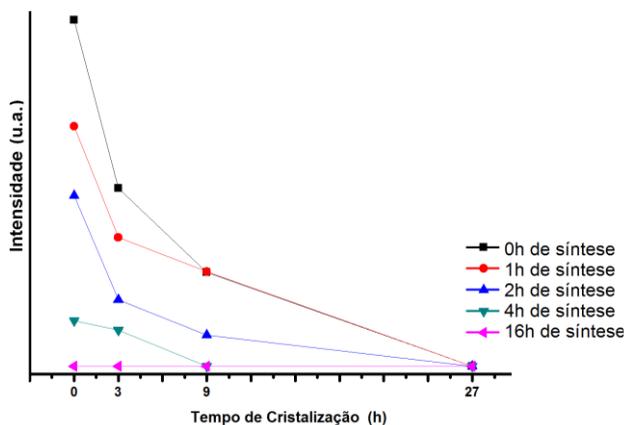


Figura 35 - Intensidades dos picos de raios X da fase Cristobalita em função do tempo de síntese (S) em agitação e em função do tempo de cristalização (C) em reação estática.

Os resultados do gráfico da Figura 35, mostram claramente que com o aumento do tempo de síntese (S) e do tempo de cristalização, aumenta gradativamente o consumo da fase Cristobalita, ou seja, aumenta a conversão da reação de formação das Zeólitas. Para o caso da condição em 16 horas de síntese em agitação (S), percebe-se que a Cristobalita foi consumida completamente nesta própria etapa. O consumo total da fase Cristobalita pelo sistema, para a condição com 4 h de síntese (S), só foi possível para as condições a partir de 9 h de cristalização (4S-9C). Para as demais situações são necessárias 27 horas de cristalização (C) em meio estático para que ocorra o completo consumo desta fase. Vale ressaltar que o consumo desta fase depende diretamente e pode ser correlacionado com sua dissolução no meio de reação. Neste caso, o meio é altamente alcalino, pois um dos reagentes presentes é o NaOH, fato que possibilita a dissolução da Cristobalita (SiO_2). Outro fator a ser lembrado é que a temperatura de síntese foi de 95°C , justamente para promover a dissolução dos resíduos sólidos no meio de reação. A dissolução da fase Cristobalita é importante para que se produza a supersaturação da espécie Si no meio de reação, o que favorece a formação das fases zeolíticas (MAINGANYE *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2007).

Os resultados da Figura 35 confirmam o que foi exposto. Ou seja, pode-se observar que o processo de consumo/dissolução da Cristobalita

é favorecido nas condições de síntese sob agitação. Como esperado, a agitação mecânica favorece o processo de dissolução do reagente. O tempo de cristalização estática necessário para o completo consumo/dissolução da fase é sempre muito mais elevado (27 h).

As Figuras 36 e 37 fazem a apresentação de um comparativo entre as intensidades das fases zeolíticas Hidroxisodalita e Na-P1 obtidas a partir dos resultados de DRX de cada um dos ensaios deste trabalho. Por outro lado, as Figuras 38 e 39, apresentam uma correlação das intensidades dos picos de raios X das fases Hidroxisodalita, Na-P1 e Cristobalita, para tempos de síntese (S) de 4 e 16 h, respectivamente, em função do tempo de cristalização (C). Assim como no caso da Figura 35 as intensidades mostradas nas figuras são uma média ponderada dos três picos mais intensos de cada fase.

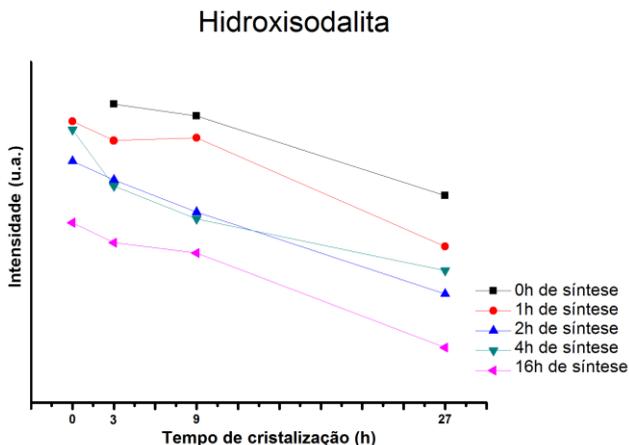


Figura 36 - Intensidades dos picos de raios X da fase Hidroxisodalita em função do tempo de síntese (S) em agitação e em função do tempo de cristalização (C) em reação estática.

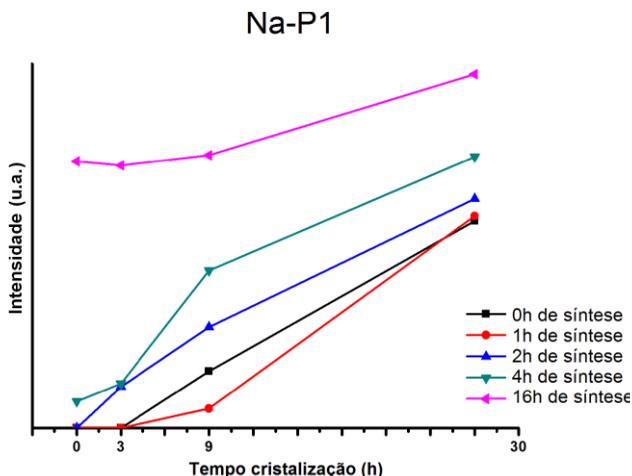


Figura 37 - Intensidades dos picos de raios X da fase Na-P1 em função do tempo de síntese (S) em agitação e em função do tempo de cristalização (C) em reação estática.

Comparando os resultados dos gráficos das Figuras 36 e 37, fica evidenciado que a Hidroxisodalita é a primeira fase zeólita formada a partir dos resíduos utilizados como matérias-primas neste trabalho. À medida que os tempos de síntese e de cristalização vão aumentando os valores de intensidade dos picos relativos a esta fase vão diminuindo, fato que pode ser associado à diminuição da quantidade relativa da fase na composição dos produtos de reação. Um comportamento oposto é observado para o caso da fase Na-P1, que vai se desenvolvendo em função de ambos os tempos envolvidos no processo de síntese/cristalização. A partir disso, pode-se propor que o mecanismo de reação para formação de fases no presente estudo envolve a formação da fase zeólita Na-P1 a partir da reação da fase Hidroxisodalita inicialmente formada com os outros reagentes presentes na composição (NaOH e SiO₂).

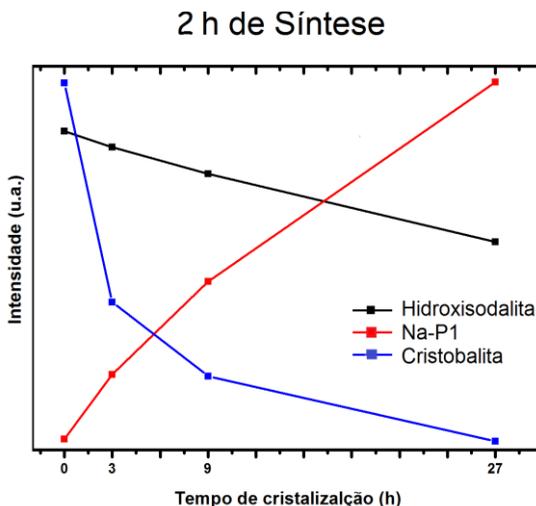


Figura 38 - Intensidades dos picos de raios X das fases Hidroxissodalita, Na-P1 e Cristobalita, para o tempo de síntese (S) de duas horas, em função do tempo de cristalização (C).

A partir dos resultados das Figuras 38 e 39, pode-se esclarecer ainda mais o mecanismo de formação/consumo de fases durante a reação para obtenção das zeólitas, objetivo deste trabalho. A Figura 38 confirma claramente a hipótese de que ao longo do tempo de cristalização ocorre a formação preferencial da Zeólita Na-P1 em detrimento da fase Hidroxissodalita. Porém agora fica claro também que esta formação preferencial depende da dissolução/consumo da fase Cristobalita (SiO_2). Observa-se que a Zeólita Na-P1, começa a ser cristalizada quando a fase Cristobalita começa a ser consumida pelo meio reacional (3 h de cristalização). Com o aumento da quantidade de sílica disponível no meio reacional, fica privilegiada a formação da fase Na-P1, pois esta apresenta uma composição química estrutural mais rica em Si ($\text{Na}_6 [\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}]12\text{H}_2\text{O}$) que aquela da fase Hidroxissodalita ($\text{Na}_6[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_4]6,8\text{H}_2\text{O}$). Ou seja, cada vez mais fica claro que o processo de dissolução da Cristobalita é aquele que controla os tipos de fases formadas durante a reação de síntese hidrotermal para a obtenção das zeólitas.

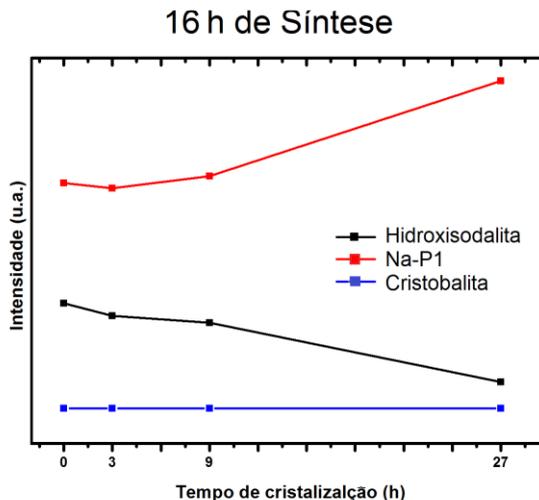


Figura 39 - Intensidades dos picos de raios X das fases Hidroxisodalita, Na-P1 e Cristobalita, para o tempo de síntese (S) de dezesseis horas, em função do tempo de cristalização (C).

Para a condição de 16 h de síntese (Figura 39), pode-se observar mais uma vez que com o aumento de tempo de cristalização a Zeólita Hidroxisodalita vai sendo consumida para se transformar em Zeólita Na-P1. Um último fato importante que pode ser observado a partir desta figura está relacionado ao aumento da intensidade/quantidade de fase Na-P1 durante as 27 h de cristalização. Nota-se que esse aumento está associado à diminuição da quantidade da fase Hidroxisodalita, porém como não existe mais Cristobalita no meio reacional alguma fonte de SiO_2 deve estar disponível para que a transformação ocorra. De fato como comentado e observado na discussão anterior dos resultados da Figura 33, a formação da fase Na-P1 se dá a partir do consumo do Quartzo dissolvido no meio reacional ao longo do tempo de cristalização. Esta observação confirma que a utilização de CCA como reagente para produção de zeólitas apresenta vantagens, pois o resíduo é rico em Cristobalita, que é uma fase de mais fácil dissolução em meios alcalinos. Ou seja, a cinética de formação de zeólitas é beneficiada quando o Quartzo é substituído por Cristobalita como reagente para obtenção de zeólitas via síntese hidrotermal.

As Figuras 40, 41 e 42 mostram as imagens da obtidas por microscopia eletrônica de varredura para algumas amostras utilizadas

como exemplo dos tipos de morfologia dos pós de zeólitas produzidas no trabalho (0S-3C e 16S-27C).

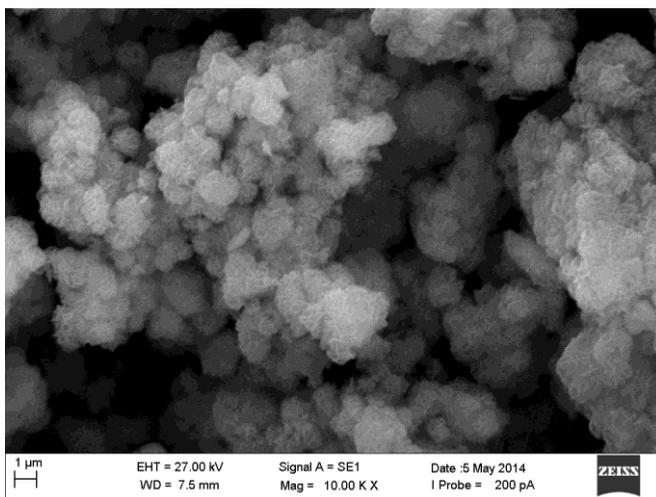


Figura 40 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 0 h de síntese e com 3h de cristalização (0S-3C). Os cristais são referentes à fase Zeólita Hidroxisodalita.

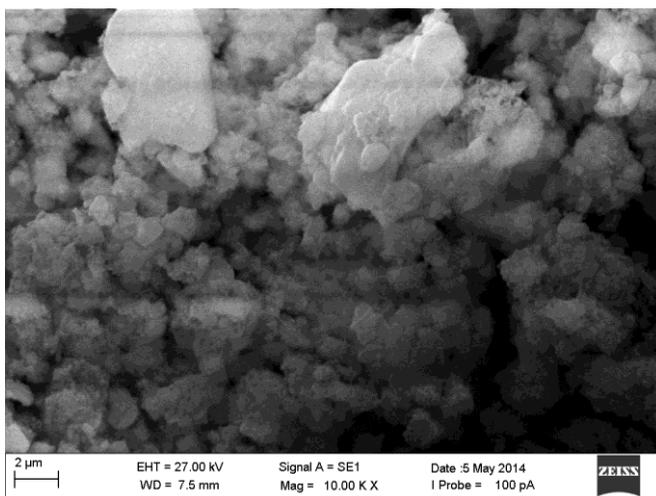


Figura 41 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 16 h de síntese e mais 27 h de cristalização (16S-27C). Os cristais são referente à fase Zeólita NA-P1.

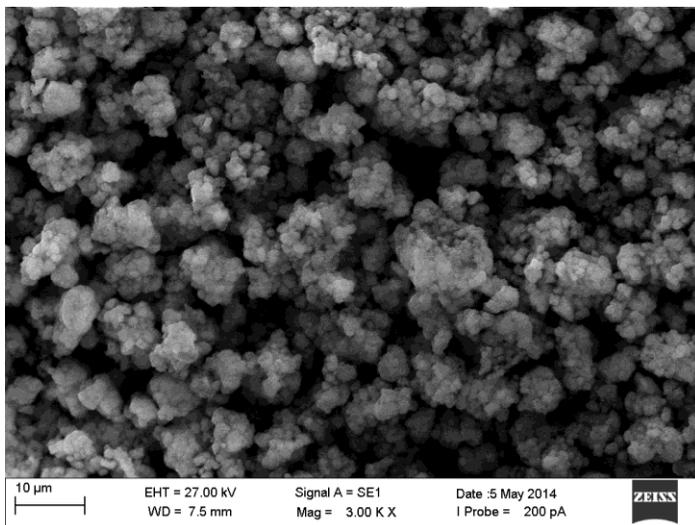


Figura 42 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 16 h de síntese e mais 27 h de cristalização (16S-27C).

Observando a imagem da Figura 42, que mostra a distribuição dos cristais das zeólitas Hidroxisodalita e Na-P1, nota-se uma mudança clara da morfologia destes produtos da síntese/cristalização quando comparadas com as morfologias das matérias-primas precursoras (Figura 13 e 19). As imagens das Figuras 40 e 41 mostraram partículas com características similares, com divergência no tamanho dos cristais. Na Figura 40, as imagens apresentaram uma formação de cristais menores, com lamelas finas empilhadas, enquanto a Figura 41 apresentou um empilhamento de camadas lamelares com tamanhos maiores. As morfologias observadas referentes à Zeólita Hidroxisodalita (Figura 40) e Na-P1 (Figura 41) são semelhantes às morfologias apresentadas pela literatura (IZIDORO *et al.*, 2013; KHAJAVI *et al.*, 2007; NABAVI *et al.*, 2014; KEZIMIAN *et al.*, 2010).

5 CONCLUSÃO

O lodo analisado neste trabalho pode ser classificado como resíduo classe II segundo referência da NBR 10004:2004, A análise química mostrou que este lodo possui uma quantidade de Al_2O_3 de 67,88%, e 3,9% de Na_2O , compostos essenciais para a síntese de Zeólitas sódicas, a análise de DRX apresentou uma baixa cristalinidade para este resíduo, onde a principal fase cristalina identificada foi a Bayerita, a existência desta fase foi confirmada pelo FTIR, que apresentou absorções características (em 3651cm^{-1} , 3548cm^{-1} , 3539cm^{-1} , 3456cm^{-1} , 3433cm^{-1} e 3418cm^{-1}). À análise de ATD/TG apresentou em $280\text{ }^\circ\text{C}$, um pico endotérmico referente à desidratação da fase Bayerita para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$, a perda de massa pela termogravimétrica mostrou um valor abaixo da perda de massa teórica para a desidratação da fase Bayerita, isso ocorreu pelo fato de que nem todo o resíduo está na forma de Bayerita, como avaliado na DRX. O resultado da análise de distribuição de tamanho de partícula e a imagem do MEV, mostraram que o lodo de anodização, possui partículas pequenas e bem aglomeradas, Essa aglomeração ocorreu devido à utilização de aditivos flocculantes na estação de tratamento de efluente da empresa onde o mesmo foi coletado.

A Cinza da casca de arroz estudada pode ser classificada como resíduo classe II segundo referência da NBR 10004:2004 e apresenta uma umidade elevada quando in natura (~62%), após a secagem a CCA no estado de fornecimento apresentou uma perda de massa de 14,3%, devido ao elevado teor de cinza residual gerado pelo processo não controlado de sua combustão nas empresas. Após a calcinação em $600\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora é possível reduzir a perda de massa para 3,2% e conseqüentemente elevar a concentração de SiO_2 (94,11%). A fase cristalina majoritária constituinte neste resíduo foram identificadas pelo DRX que apresentou picos característicos da fase Cristobalita, foram ainda identificados pequenos picos referentes à fase Quartzo, presente em menor quantidade. A fase Cristobalita foi bem evidenciada pelo FTIR, que apresentou banda de absorção bem característica da Cristobalita (1096 e 621 cm^{-1}). A análise de MEV das partículas apresentam uma distribuição bastante variada de tamanho, sendo essas partículas formadas por morfologias bastantes irregulares com diâmetro médio de partícula de $167,85\text{ }\mu\text{m}$.

Para a realização de síntese hidrotermal de zeólitas são necessárias fontes de silício e alumínio, utilizadas como nutrientes.

Sendo assim, o resíduo da cinza da casca de arroz apresentou-se como uma excelente alternativa de fonte de silício, e o resíduo da anodização do alumínio estudado mostrou-se ser uma alternativa de fonte de alumínio para o sistema.

O processo de moagem resultou na amorfização da composição, resultando em uma composição com apenas 15% de cristalinidade (mais reativa). As fases cristalinas identificadas foram as mesmas constituintes das matérias primas de origem (Cristobalita, Quartzo e Bayerita). Entretanto no período de moagem da composição, foi observada a formação do estiramento simétrico do T-O onde T= Si ou Al de zeólita na região de 650cm^{-1} .

Os tipos de zeólitas formados pelo tratamento hidrotermal variaram conforme o tempo de síntese e de cristalização. A Zeólita Hidroxisodalita só não foi formada para a condição de 0S-0C, que se resume ao material apenas moído. Para as demais rotas essa Zeólita sempre esteve presente nos produtos obtidos. A zeólita tipo A foi cristalizada em condições de baixo tempo de reação, com o aumento do tempo de reação essa Zeólita foi transformada nas Zeólitas Hidroxisodalita e NA-P1. Quanto maior o tempo de reação disponível, maior foi a formação da Zeólita Na-P1, essa fase é formada em todas as condições de 4 e 16 h de síntese (S), essa fase é formada para 2 h síntese somente a partir de 3 h de cristalização (0S - 3C), já para a situação de 0 e 1h de síntese, ela só é formada a partir de 9h de cristalização. A Hidroxisodalita foi formada com menos tempo que a Na-P1, e foi sendo dissolvida e transformada com o aumento do tempo de reação para a fase Na-P1.

A etapa de síntese é mais efetiva na dissolução da fase Cristobalita do que a etapa de cristalização (estática). A formação da fase Na-P1 ocorreu com a dissolução da fase Cristobalita devido o aumento da supersaturação da espécie Si. A utilização de CCA como reagente para produção de zeólitas apresenta vantagens, pois o resíduo é rico em Cristobalita, que é uma fase de mais fácil dissolução em meios alcalinos.

As morfologias das zeólitas obtidas foram comparadas com a literatura, e apresentaram grande semelhança com os resultados publicados, tanto para a estrutura formada da Hidroxisodalita como para Na-P1.

Os resultados apresentados mostraram que é possível obter Zeólitas utilizando como fonte de silício a Cinza da casca de arroz e como fonte de alumina o Lodo do processo de anodização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para continuidade dos estudos iniciados neste trabalho:

1. Estudar a síntese/cristalização das zeólitas desta composição em temperaturas diferentes;
2. Estudar outras composições para a síntese/cristalização de zeólitas utilizando o lodo de anodização e a CCA como matéria-prima.

REFERÊNCIAS

ABAL - Associação Brasileira de Alumínio. www.abal.org.br, acessado em maio de 2014.

ABNT - Associação Brasileira de Norma Técnica. NBR 10004: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Norma Técnica. NBR 10005: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Norma Técnica. NBR 10006: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.

ABNT - Associação Brasileira de Norma Técnica. NBR 10007: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.

ADAM, F.; APPATURI, J. N.; THANKAPPAN, R.; NAWI, M. A. M. Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v 257, p. 811-816, 2010.

ANUWATTANA, R.; KHUMMONGKOL, P. Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 227–232, 2009.

ALI, I. O.; HASSAN, A. M.; SHAABAN, A. M.; SOLIMAN, K. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 38-44, 2011.

ALKAN, M.; HOPA, C.; YILMAZ, Z.; GÜLER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 176-184, 2005.

AYUSO, E. A.; NUGTEREN, H. W. Synthesis of dawsonite: A method to treat the etching waste streams of the aluminium anodising industry. **Water Research**, v. 39, p. 2096-2104, 2005.

AYUSO, E. A. Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodising industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 409–414, 2009.

BAERLOCHER, CH.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 5 ed. Elsevier, 2001. p. 308.

BAYATI, B.; BABALUO, A.A.; KARIMI, R. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2653–2657, 2008.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca de arroz em argamassas se assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n.6, p.639-645, 2011.

CAUMON, M. C. J.; HUMBERT, B.; PHAMBU, N.; GABORIAUD, F. A vibrational study of the nature of hydroxyl groups chemical bonding in two aluminium hydroxides. **Spectrochimica Acta Parte A**, v 72, p. 959-964, 2009.

COOK, D. J. Calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R. N. (ed). Cement Replacement Materials. **Concrete Technology and Design**; v. 3, London, Surrey University Press, 1986.

DELLA, V. P.; HOTZA, D. Estudo Comparativo entre Sílica obtida por Lixiviação ácida da casca de arroz e Sílica Obtida por tratamento Térmico da Cinza de Casca de Arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

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

DU, X.; WANG, Y.; SU, W.; LI, J. Influences of pH value on the microstructure and phase transformation of aluminum hydroxide. **Powder Technology**, v 192, p. 40-46, 2009.

ELAIPOULOS, K.; PERRAKI, T.; GRIGOROPOULOU, E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, p. 29-43, 2010.

FARAG, I. H.; ZHANG, J. Simulation of Synthetic Zeolites-4A and 5A Manufacturing for Green Processing. **Engineering Science and Technology: An International Journal**, v. 2, p. 188-195, 2012.

FERNANDES, A. A. **Síntese de Zeólitas e Wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. 2006. 108 f.. Tese. (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FERRET, L. S. **Zeólitas de Cinza de Carvão: Síntese e Uso**. 2004. 154 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

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

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, v. 58, p. 77-83, 2012.

GIANNETO, G. P. **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales, **Editorial Innovación Tecnológica**, Caracas, 1989.

GIANETTO G. P.; MONTES, A.; RODRIGUES, G. zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. **Editorial Innovación Tecnológica**, Caracas, 2000.

HAMDAN, H.; MUHID, M. N. M.; ENDUD, S.; LISTIORINI, E.; RAMLI, Z. Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 211, p. 126-131, 1997.

IBGE. **Instituto brasileiro de geografia e estatística**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201310.pdf>. Acesso em: 02 abril 2014.

ISO - International Standard. ISO 14040 – Environmental management: Life cycle assessment – Princípios and framework, 1997.

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

IZIDORO, J. C. **Síntese e Caracterização de Zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148f.. Tese (Doutora em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEM, São Paulo, 2013.

KAZEMIAN, H.; NAGHDALI, Z.; KASHANI, T. G.; FARHADI, F. Conversion of high silicon fly ash to Na-P1 zeolite: Alkaline fusion followed by hydrothermal crystallization. **Advanced Powder technology**, v 21, p. 279-283, 2010.

KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. V.; WOOD, B. J.; FROST, R. L. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite. **Colloid and Interface Science**, v 296, p.572-576, 2006.

LAPIDES, I.; KALLAI, L. H. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica — Comparison of different samples (part 2). **Applied Clay Science**, v. 35, p. 94-98, 2007.

LEFÈVRE, G.; FÈDOROFF, M. Synthesis of bayerite (β -Al(OH)₃) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. **Materials Letters**, v 56, p. 978-983, 2002.

LEITE, A. L. S. P. **Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base em lama de anodização de alumínio**. 2008. 109 f.. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

LI, X.; WANG, D.; ZHOU, Q.; LIU, G.; PENG, Z. Concentration variation of aluminate ions during the seeded precipitation process of gibbsite from sodium aluminate solution. **Hydrometallurgy**, v 106, p. 93-98, 2011.

LIMA, R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz.** 2010. 111 f.. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais.** Rio de Janeiro: Cetem/Cnpq, 1995.

MACHADO, N. R. C. R.; BIGADÃO, D. M. M. M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de Xisto retortado na remoção de arsênio em água contaminadas. **Química Nova**, v 30, n.5, p. 1108-1114, 2007.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVEZ, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, V. 53, P. 319-324, 2007.

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

MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná.** 2006. 158 f.. Dissertação. (Mestrado em Química) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** 2009. 78 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

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

MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. C. Síntese da Zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**. v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.

MORAES, G. G.; NETO, J. B. R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, P. N. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 143-148, 2012.

MOZGAWA, W.; JASTRZEBSKI, W.; HANDKE M. Vibrational spectra of D4R and D6R structural units. **Molecular Structure**, v744-747, p. 663-670, 2005.

NABAVI, M. S.; MOHAMMADI, T.; KAZEMIMOGHADAM, M. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation of H₂/CH₄. **Ceramics International**, v 40, p.5889-5896, 2014.

NASCIMENTO, G. C. **Estudo da adição da cinza de casca de arroz como carga mineral em polipropileno**. 2011. 143f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

NASKAR, M. K.; KUNDU, D.; CHATTERJEE, M. Coral-like hydroxy sodalite particles from rice husk ash as silica source. **Materials letters**, v 65, p.3408-3410, 2011.

NOVEMBRE, D.; SABATINO, B. D.; GIMENO, D.; VALLES, M. G.; MENET, S. M.; Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy). **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 75, P. 1-11, 2004.

OLIVEIRA, M. L. M.; AQUINO, J. A. Amostragem. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, p. 1-35. 2007.

PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas.** 2006. 267 f.. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.

PANPA, W.; JINAWATH, S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 389–394, 2009.

PEREIRA, F. R.; BALL, R. J.; ROCHA, J.; LABRINCHA, J.A.; GEOFFREY, C. A. New waste based clinkers: Belite and lime formulations. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 511-521, 2008.

PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE 2012 (Ministério do Meio Ambiente - Governo Federal). Disponível em: www.mma.gov.br. Acesso em: 12 de dezembro de 2013.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; HAMDAM, H.; SULIKOWSKI, B. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste Management**, v. 26, p. 1173–1179, 2006.

RAMADHANSAH, P. J.; MAHYUM, A. W.; SALWA, M. Z. M.; ABU, B. B. H.; MEGAT, J. M. A.; WAN, I. M. H. Thermal Analysis and Pozzolanic Index of Rice Husk Ash at Different Grinding Time. **Procedia Engineering**, v. 50, p. 101–109, 2012.

RAYMUNDO, F. C. **Obtenção de zeólita β Mesoporosa por síntese direta.** 2011. 90 f.. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2011.

RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge. **Ceramics International**, v. 34, p. 593-597, 2007.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C. Um novo procedimento de síntese da Zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

SAAD, M.; ANDRADE, W. P.; PAULON, V. A. Properties of mass concrete containing an active pozzolan made for clay. **Concrete International**, v. 4, n. 7; p. 59-65, 1982.

SARANGI, M.; NAYAK, P.; TIWARI, T. N. Effect of temperature on nano-crystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash. **Composites: Part B**, v 42, p. 1994-1998, 2011.

SARTOR, M. N. **Caracterização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**, 2006. 61 f.. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHETTINO, M. A. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH.** 2004. 79 f.. Dissertação. (Mestrado em Física) Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SIMÃO, J. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais em uma Empresa de Usinagem sobre o enfoque da produção mais Limpa. 2011. 170 f.. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento e Áreas de Concentração em Saneamento, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Carlos, 2011.

SILVA, E. J. Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil. 2009. 117 f.. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

SOUZA, M. J. B. Beneficiamento da fração C5+ do pólo de guararé a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas. 2001. 164 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Reatores e Catálise e Refino de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

SOUZA, S. P. B. Betões Eco-Eficientes com cinzas de casca de arroz. 2005. 190 f.. Dissertação. (Mestrado em Estruturas de Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Porto, 2005.

THUADAIJ, P.; NUNTIYA, A. Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash. *Procedia Engineering*, v. 32, p. 1026-1032, 2012.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. 2006. 81 f.. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil) – Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B.; **Collection of Simulated XRD power patterns for zeolite**. 4th Ed, revised, p 215-214, Elsevier. Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001.

TSUCHIDA, T.; ICHIKAWA, N. Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding. **Reactivity of solid**, v 7, p.207-217, 1989.

YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D. KOMARNENI, S. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 527-534, 2008.

VUCINIC, D.; MILJANOVIC, I.; ROSIC, A.; LAZIC, P. Effect of Na₂O/SiO₂ mole ratio on the crystal type of zeolite synthesized from coal fly ash. **Serbian Chemical Society**, V. 68, n. 6, p. 471-478. 2003.