



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Síntese de Zeólitas Potássicas a partir de Cinzas de Casca de Arroz utilizando água de abastecimento público e reagentes comerciais

Autora: Juliana Silveira Dornelles

Orientador: Pedro Juarez Melo

Co-orientadora: Camila Gomes Flores

Porto Alegre, dezembro de 18

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	1
1.1 Objetivo Geral e específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Produção de arroz no mundo	4
2.2 Produção de Arroz no RS	5
2.3 A cinza da casca do arroz	7
2.4 Zeólita	8
2.5 Síntese de zeólita a partir de cinzas de casca de arroz	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1 Materiais	13
3.2 Síntese de Zeólitas	14
3.3 Caracterização da Cinza e das Zeólitas	16
3.3.1 Composição Química	17
3.3.2 Composição Mineralógica	17
3.3.3 Morfologia	17
3.3.4 Área superficial específica e diâmetro dos poros	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 Composição química	19
4.2 Composição mineralógica	20
4.3 Morfologia	23
4.4 Área superficial específica	26
5 Conclusões	28
7 Trabalhos Futuros	29
Referências	30

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais Rogério Dornelles e Lúcia Silveira por todo o carinho e apoio dado durante todos estes anos. Vocês fazem dia após dia eu ser uma pessoa mais forte e não ter medo de ir à luta. Vocês me dão muita força para enfrentar todos os meus desafios e me incentivam diariamente a ir atrás dos meus objetivos e sonhos. Muito obrigada por este amor incondicional.

Gostaria de agradecer ao meu irmão Vicente Dornelles que sempre esteve ao meu lado me motivando a sempre ir em busca de novos desafios. Obrigada por estar ao meu lado em todas as situações das nossas vidas.

Gostaria de agradecer ao meu namorado Gustavo, que está na minha vida neste momento complicado, mas que teve muita compreensão e paciência nas horas de dificuldade. Obrigada pelo companheirismo e pelo amor que me demonstra todos os dias.

Um agradecimento especial ao querido professor Pedro Melo que confiou em mim e disponibilizou tudo que foi necessário para a realização deste trabalho. Muito obrigada por todo o aprendizado e por todas as experiências divididas comigo nestes anos de faculdade.

Meus sinceros agradecimentos a Doutoranda, e minha co-orientadora, Camila Gomes Flores. Acredito que sem o grande apoio dela este trabalho não teria se concretizado. Muito obrigada por todo o carinho e dedicação. Este TCC marca o início de uma amizade.

Aos colegas de laboratório Thais, Helena, Felipe, Renata pelo apoio nos momentos em que precisei.

Aos meus amigos e amigas que se mostraram presentes em todos os momentos que precisei de um abraço.

E por fim agradeço a todos aqueles, amigos, familiares que sempre mandaram pensamentos positivos para que este momento se concretizasse.

Resumo

O arroz é um dos principais alimentos da cesta básica mundial. Este produto é consumido em todos os países do mundo e tem como principal resíduo do seu beneficiamento a geração de casca do arroz. A casca de arroz corresponde a aproximadamente 20% do volume de arroz produzido, logo 1/5 desta produção é considerada resíduo industrial. Este subproduto da produção de arroz comumente é queimado para geração de energia para o funcionamento da própria indústria. Porém, após ser queimado, este resíduo originará um novo subproduto: a cinza de casca de arroz. Na maioria dos casos, esta cinza não é destinada corretamente, o que gera grandes impactos ambientais. Uma vez que o Brasil produz em média 11 milhões de toneladas de arroz por ano, pode-se inferir que são produzidas em torno de 2,5 milhões de toneladas de casca de arroz por ano, quantidade esta que após queimada originará o subproduto que será utilizado como matéria prima no presente estudo. Neste contexto, este trabalho visa a produção de zeólitas potássicas utilizando cinzas de casca de arroz, através do método hidrotérmico clássico. Com esta aplicação torna-se possível agregar valor a este subproduto da indústria arroseira. Neste estudo, a síntese de zeólitas foi efetuada em reatores de bancada utilizando-se KOH como álcali em três diferentes temperaturas (125, 150 e 175 °C) e em três diferentes tempos de reação (8, 16 e 24 horas). Para todos os ensaios utilizou-se a mesma concentração de KOH de 5M. A razão solução/cinzas utilizada foi de 2 mL g⁻¹. Considerando constantes as demais condições, as variáveis estudadas neste trabalho foram o tempo e a temperatura de reação. Os materiais sintetizados e a cinza precursora foram caracterizados por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difractometria de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Área Superficial Específica (BET) e Diâmetros de poros (BJH). Através dos ensaios verificou-se que é viável produzir zeólitas a partir de cinzas de casca de arroz, utilizando-se água potável de abastecimento público e KOH comercial. Neste estudo, foram identificadas as espécies zeolíticas Analcima, Chabazita-K, Merlinoita e Sodalita.

Palavras-chave: cinza de casca de arroz, água de abastecimento público, reagentes comerciais, zeólitas potássicas.

Abstract

Rice is one of the main foods in the world's basic food basket. This product is consumed in all the countries of the world and has as main residue of its beneficiation the generation of rice husk. The rice husk corresponds to approximately 25% of the volume of rice produced, so 1/5 of this production is considered as industrial waste. This byproduct of rice generation is commonly burned for power generation for the operation of the industry itself. However, after being burned, this residue will give rise to a new by-product: rice husk ash. In most cases, this ash is not intended correctly, which generates large environmental impacts. Since Brazil produces an average of 11 millions tons of rice per year, it can be inferred that about 2,5 millions tons of rice hull are produced per year, which after burning will produce the by-product that will be used as raw material in the present study. In this context, this work aims to produce zeolites use of the rice hull ash through the classic hydrothermal method, using. With this application it becomes possible to add value to this by-product of the rice industry. In this study, the synthesis of zeolites was carried out in bench reactors using KOH as alkali at three different temperatures (125, 150 and 175° C) and in three different reaction times (8, 16 and 24 hours). For all assays the same concentration of 5M KOH was used. The solution / ash ratio used was 2 mLg⁻¹. Considering constant the other conditions, the variables studied in this study were the time and the reaction temperature. The X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Surface Area Specific (BET) and Volume and Pore diameter (BJH). Through the tests it has been found that it is feasible to produce zeolites using drinking water and commercial KOH. In this study, the zeolite species Analcima, Chabazita-K, Merlinoite and Sodalite were identified.

Key words: rice hull ash, public water supply, commercial reagents, potassium zeolites.

Lista de Figuras

Figura 1 – Divisão mundial de produção de arroz.....	5
Figura 2 - Regiões produtoras de arroz no RS e suas capacidades de produção em toneladas.	6
Figura 3 - Estrutura química das zeólitas.	8
Figura 4 – Fluxograma das diferentes etapas do presente trabalho.....	13
Figura 5 – Cinza da casca de arroz proveniente da empresa Coradini Alimentos localizada em Bagé utilizada no presente trabalho.....	14
Figura 6 - Reator de aço inox e copo de teflon utilizado nos experimentos.	15
Figura 7 – Difratoograma de raios-X da cinza de casca de arroz.....	20
Figura 8 – Micrografia da Cinza de casca de arroz utilizada como matéria prima para a síntese de zeólitas potássicas com ampliação de 5000x.	23
Figura 9 – Micrografias das zeólitas sintetizadas nos ensaios (a) ensaio 1 (b) ensaio 2 (c) ensaio 3 (d) ensaio 4 (e) ensaio 5 (f) ensaio 6 (g) ensaio 7 (h) ensaio 8 (i) ensaio 9, todos com aproximação de 5000 vezes.	24
Figura 10 - Difratoograma referente à amostra 1 (T=125°C; t=8h).	35
Figura 11 - Difratoograma referente à amostra 2 (T=125°C; t=16h).	35
Figura 12 - Difratoograma referente à amostra 3 (T=125°C; t=24h).	36
Figura 13 - Difratoograma referente à amostra 4 (T=150°C; t=8h).	36
Figura 14 - Difratoograma referente à amostra 5 (T=150°C; t=16h).	37
Figura 15 - Difratoograma referente à amostra 6 (T=150°C; t=24h).	37
Figura 16 - Difratoograma referente à amostra 7 (T=150°C; t=8h).	38
Figura 17 - Difratoograma referente à amostra 8 (T=150°C; t=16h).	38
Figura 18 - Difratoograma referente à amostra 9 (T=150°C; t=24h).	39

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de Zeólitas sintéticas quanto ao teor de silício.	10
Tabela 2 – Quantidades e especificações dos reagentes utilizados na síntese de zeólitas potássicas.	14
Tabela 3 – Condições experimentais de reação.	16
Tabela 4 – Composição química da cinza de casca de arroz, utilizada como matéria prima, e das nove sínteses realizadas.	19
Tabela 5 – Fases cristalinas identificadas nas amostras, identificadas por difração de raios-X.	21
Tabela 6 – Resultados obtidos pelas análises de BET da área superficial específica e BJH e diâmetro dos poros presentes nas amostras.	26

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz destaca-se pela produção e área de cultivo, desempenhando um papel estratégico tanto no aspecto econômico quanto no âmbito social. O arroz é um dos alimentos com melhor balanceamento nutricional, fornecendo 20% da energia e 15% da proteína per capita necessária ao homem. Além disto, a orizocultura é uma cultura extremamente versátil, que se adapta a diferentes condições climáticas e a diferentes solos, por isto pode ser considerada a espécie que apresenta maior potencial para o combate a fome no mundo (SILVA, 2014).

Atualmente, aproximadamente 90% da produção mundial de arroz concentra-se no continente Asiático. O Brasil está entre os dez principais países produtores mundiais de arroz. Em ordem decrescente, o Brasil encontra-se na sequência do continente Asiático como o país com maior produção do mundo. O Brasil produz anualmente em média 11 milhões de toneladas de arroz por ano. Dentro do Brasil, o Rio Grande do Sul apresenta bastante destaque na produção de arroz, sendo o principal produtor desta cultura no país. A cultura do arroz, no estado, possui grande importância econômica, perdendo, em valor bruto, apenas para as culturas de soja, milho, café e cana-de-açúcar (EMBRAPA,2006).

No entanto, mesmo com esta significativa importância do arroz para praticamente todas as comunidades mundiais, sabe-se que, atualmente, a produção mundial deste produto não vem acompanhando o crescimento do consumo. Nos últimos anos, a produção mundial aumentou cerca de 1,09% ao ano, enquanto a população cresceu 1,32% e o consumo 1,27%, logo há um déficit de produção em relação ao elevado consumo mundial, o que gera grande preocupação em relação a estabilização da produção mundial (FAO,2013).

Conhecendo-se a importância da cultura do arroz e observando-se a necessidade de elevar ainda mais esta produção deve-se pensar nos subprodutos gerados a partir desta cultura e procurar um fim sustentável para os mesmos. Dos subprodutos gerados, o de maior quantidade é a casca de arroz, a qual é separada dos grãos de arroz durante o processo de moagem porque é pobre em nutrientes. A casca de arroz corresponde a em torno de 20% da massa total do

grão. Logo, aproximadamente 1/5 da produção de arroz é considerada subproduto (PIRES et al., 2006).

Uma das principais finalidades dadas para esta casca é a queima para geração de energia para o próprio processo de beneficiamento do arroz, porém, desta queima surge outro subproduto: a cinza da casca de arroz. Esta cinza pode ser utilizada em diversos ramos industriais como eletrônica, construção civil, fabricação de células voltaicas, como fertilizante além de outras aplicações. No entanto, a cinza proveniente da queima da casca de arroz, não é totalmente reaproveitada e torna-se um problema ambiental ao ser descartada em aterros sanitários, ou mesmo em locais impróprios (SILVA, 2009).

Existem dois tipos de cinzas originadas da indústria de beneficiamento de arroz. A partir das cinzas mais pesadas, que ficam depositadas sobre as grelhas dos queimadores, geradas no processo de queima em fornalhas, podem ser gerados produtos de maior valor agregado, conferindo uma aplicação mais sustentável ao material gerado. Um exemplo de aplicação destas cinzas são as produções de zeólitas, que são aluminossilicatos que podem ser obtidos através de processos hidrotérmicos e possuem uma gama de aplicações, tais como: adsorventes para tratamento de águas, fertilizantes naturais para agricultura (SOUZA, 2000).

Neste contexto o presente trabalho, visa sintetizar zeólitas potássicas a partir das cinzas de casca de arroz, utilizando o método hidrotérmico clássico. Com o objetivo de diminuir os impactos ambientais e agregar valor ao resíduo, se têm como objetivo provocar mudanças estruturais no mesmo tornando-o um fertilizante rico em potássio para aplicação na agricultura.

1.1 Objetivo Geral e específicos

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar zeólitas potássicas a partir de cinzas de casca de arroz utilizando o método hidrotérmico alcalino

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar zeólitas a partir do método hidrotérmico utilizando KOH como álcali;
- Realizar a síntese zeolítica com água do abastecimento da cidade de Porto Alegre e hidróxido de potássio comercial;
- Comparar as diferentes condições de reação para encontrar a melhor e mais viável condição de síntese;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os principais tópicos que motivaram o desenvolvimento desta pesquisa. Dentre os tópicos abordados, será evidenciado principalmente o processo de síntese e caracterização de zeólitas potássicas obtidas a partir de cinzas de casca de arroz.

2.1 Produção de arroz no mundo

O arroz (*Oryza sativa*) originou-se na Ásia e difundiu-se para os demais continentes e, até os dias de hoje, desempenha um importante papel econômico e social no mundo (MCLEAN et al., 2002). Atualmente ainda é considerado um dos principais alimentos da cesta básica para cerca de um terço da população mundial e, segundo estimativas, até 2050 haverá uma demanda ainda maior deste produto para atender aproximadamente o dobro desta população (ALONÇO et al., 2006). Deve-se evidenciar que a maioria dos países produtores não dispõe de maiores áreas agriculturáveis necessárias para expansão da produção, portanto esta maior demanda deverá ser atendida pelo aumento da produtividade nos atuais países produtores (FREITAS, 2007).

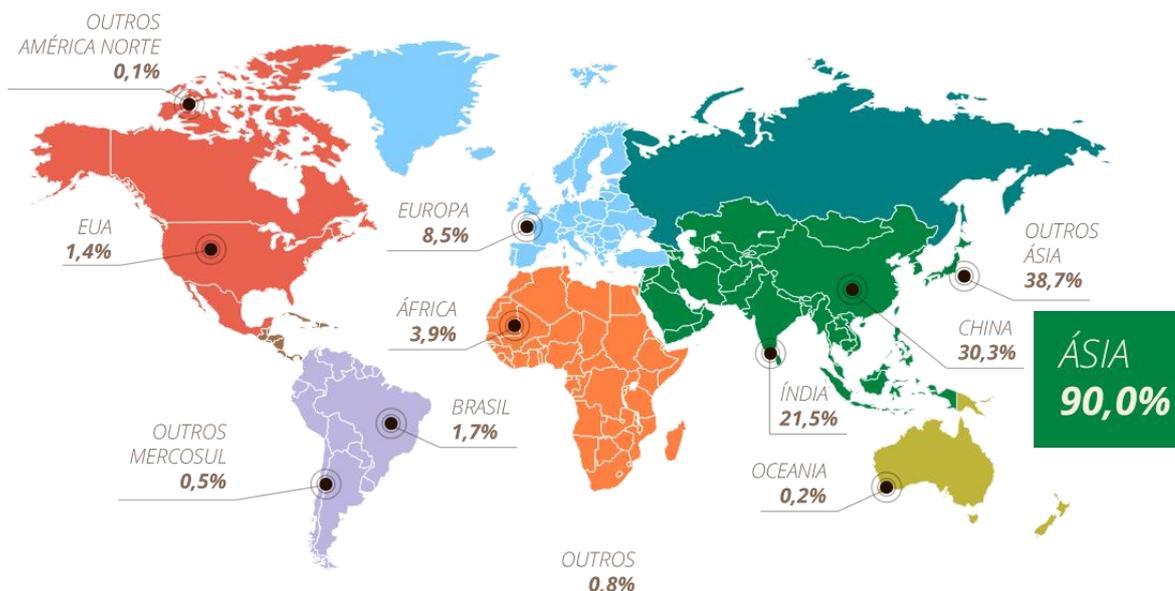
Comparado com as demais culturas, o arroz destaca-se em segundo lugar em produção e extensão de área cultivada, sendo superado apenas pelo trigo. O arroz participa com, aproximadamente, 30% da produção mundial de cereais, e é consumido pelas populações em todos os quadrantes do globo terrestre (FAO, 2013).

Atualmente, o consumo mundial médio de arroz é de 60 kg/pessoa/ano, sendo que, em países asiáticos, onde são produzidos 90% da produção mundial, as médias são mais elevadas, situadas entre 100 kg e 150 kg/pessoa/ano. Já na América Latina, são consumidos, em média, 30 kg/pessoa/ano. Dentro da América Latina o Brasil é considerado um grande consumidor e produtor, com média de consumo de 45 kg/pessoa/ano (FAO, 2016).

O Brasil é o nono maior produtor mundial, destacando-se como o maior produtor fora do continente asiático. A produção brasileira de arroz em casca, na safra de 2015/2016, foi de 7,5 milhões de toneladas (FAO, 2016). A estimativa de produção brasileira de arroz em casca para a safra 2016/2017 é de 11.506,6 mil

toneladas (CONAB, 2016). A Figura 1, apresentada na sequência, mostra a divisão mundial da produção de arroz.

Figura 1 – Divisão mundial de produção de arroz.



Fonte: Grupo Ceolin (2015/2016)

A produção mundial de arroz não vem acompanhando o crescimento do consumo. Nos últimos seis anos, a produção mundial aumentou cerca de 1,09% ao ano, enquanto a população cresceu 1,32% e o consumo 1,27%, havendo grande preocupação em relação a estabilização da produção mundial (IRGA,2008).

2.2 Produção de Arroz no RS

A lavoura orizícola é uma cultura extremamente comum e de grande importância em todo o Brasil. No entanto, sabe-se que a maior extensão desta produção se concentra na região sul do país. Aproximadamente 80% do arroz produzido no país está localizado nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Deve-se destacar a produção do RS que, dentro do Brasil, é o estado majoritário em orizicultura concentrando praticamente 70% da produção nacional. (CONAB, 2016)

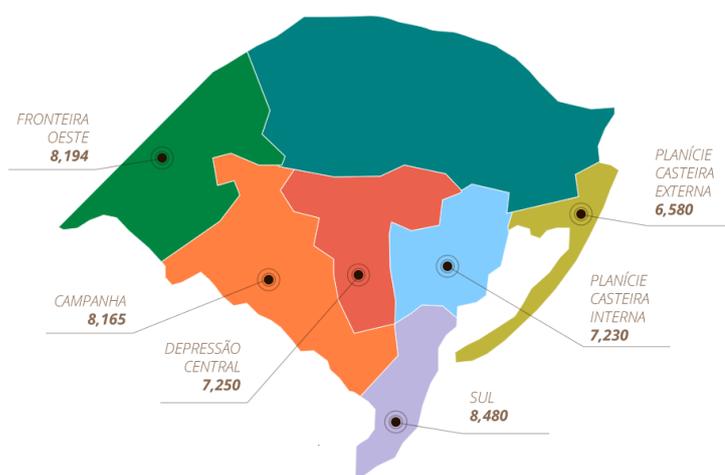
O grande volume produzido nos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina é considerado estabilizador para o mercado brasileiro de arroz e garante o seu suprimento à população brasileira. Quase todo o arroz produzido nestes

dois estados apresenta grãos da classe longo-fino e com alta qualidade de cocção, características exigidas pelo mercado brasileiro, principalmente nas regiões Sul e Sudeste (SOSBAI, 2014).

Segundo a Pesquisa Agrícola Municipal do IBGE, o Rio Grande do Sul registrou no período entre 2013-2015 uma produção de, em média, aproximadamente 9 milhões de toneladas de grãos. Sabe-se que esta cultura é direcionada principalmente para o mercado interno, porém este produto também faz parte das mercadorias de exportação dos gaúchos. Através de diversas avaliações, pode-se observar que entre os anos 2000 e 2015 a área plantada com esta cultura praticamente não se alterou, mas observa-se que, neste período, a produção praticamente dobrou, o que mostra uma grande elevação na produtividade das lavouras do RS (IBGE,2016).

No período de 2013 a 2015, 25 municípios do Rio Grande do Sul apresentaram produção média superior a 100.000 toneladas/ano. Os principais municípios produtores do estado encontram-se na porção sul-sudoeste do Rio Grande do Sul. Destacam-se como grandes produtores de arroz os municípios de Uruguaiana, Itaqui e Santa Vitória do Palmar que, juntos, são responsáveis por aproximadamente 22% da produção estadual. Porém, pode-se observar, pela Figura 2, apresentada abaixo, que a produção de arroz do RS esta distribuída em praticamente todo o estado (IBGE,2016).

Figura 2 - Regiões produtoras de arroz no RS e suas capacidades de produção em toneladas.



Fonte: Grupo Ceolin (2015/2016)

2.3 A cinza da casca do arroz

A casca de arroz é considerada um subproduto da indústria agrícola, e aproximadamente 1 milhão e 500 mil toneladas de casca de arroz foram produzidas, em todo o mundo, em 2014. Derivada da queima deste subproduto, a cinza da casca de arroz também é considerada um excesso agrícola (CUNHA - 1996).

A casca de arroz é separada dos grãos de arroz durante o processo de moagem. Esta separação é realizada principalmente pelo fato deste subproduto ser extremamente pobre em nutrientes, logo, a não separação desta casca, levaria a comercialização de um produto final com baixo grau de pureza. Tradicionalmente este subproduto era utilizado na queima como combustível para a própria indústria e, em alguns casos, como alimento para animais. No entanto, recentemente, foi descoberto que a cinza da casca de arroz, por sua composição química, pode ter diversas aplicações posteriores. Logo, atualmente, torna-se de extrema importância realizar a queima da casca para produção de energia e posterior aplicação do subproduto gerado, cinza de casca de arroz, em outros processos (HABEEB, et.al., 2010).

Das principais aplicações da cinza de casca de arroz pode-se enunciar que a mesma tem potencial de utilização como fertilizante natural para o solo, ajudando a quebrar os solos argilosos e a melhorar a estrutura do mesmo, além disto, também pode ser utilizada como fonte de sílica como isolante na indústria siderúrgica e como pozolana na indústria cimenteira. (DELLA,2001). Além destas utilizações mais clássicas das cinza de casca de arroz, pode-se utilizar a mesma para produção de zeólitas, as quais podem posteriormente serem utilizadas como fertilizantes mais específicos ou mesmo como adsorventes para diversos tratamentos industriais, ou como suporte de catalisadores.

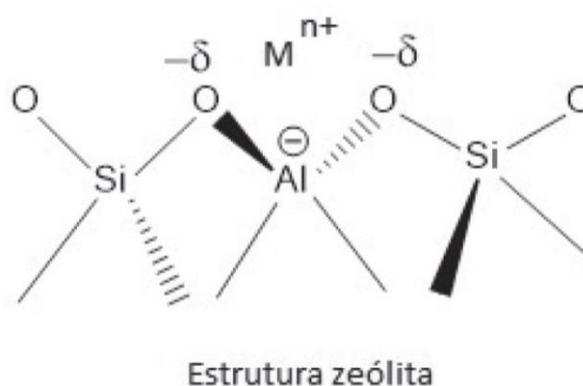
A cinza de casca de arroz possui em sua composição aproximadamente 90% de silício, componente nobre para diversas aplicações industriais, como as enunciadas anteriormente. Os demais componentes constituintes da cinza encontram-se em baixas concentrações. Esta elevada concentração de silício viabiliza a formação de zeólitas.

2.4 Zeólita

Zeólitas são aluminossilicatos que possuem estruturas cristalinas porosas, formadas por uma extensa rede tridimensional. Como o próprio nome já diz, as principais estruturas presentes em sua formação contendo os átomos de alumínio silício são Al_2O_3 e SiO_2 respectivamente. Seus microporos possuem dimensões definidas pela estrutura do cristal, e geralmente medem de 3 a 13 Å. Estas cavidades/poros são preenchidas por íons e moléculas de água que possuem certa liberdade de movimento, o que viabiliza trocas iônicas e desidratações reversíveis. Nesta rede, os átomos de silício e alumínio ocupam o centro dos tetraedros, e a ligação de um tetraedro com outro, para a formação da rede, se dá pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. A composição química, ou mais precisamente o teor de alumínio presente na zeólita, determinará a quantidade de cátions que podem ser trocados. Isto se deve ao fato de o alumínio ser o responsável pelo desbalanceamento elétrico da rede. Devido a este desbalanceamento é então necessária a presença de um cátion compensador de carga na estrutura. (GIANNETTO, 1990; DETONI, 2005).

A figura 3, apresentada na sequência, mostra a estrutura química e a disposição dos elementos formadores de uma zeólita. Como pode-se observar, em todos os casos, como descrito a cima, o centro do tetraedro é composto por átomo ou de silício ou de alumínio. Além disto, a ligação de todos os tetraedros ocorre através de átomos de oxigênio.

Figura 3 - Estrutura química das zeólitas.



Fonte: BARBOSA, et al. , 2017.

As zeólitas são materiais de grande interesse industrial, empregadas como catalisadores ou adsorventes em processos de separação química, química fina e refino. Sua versatilidade se origina de suas características espaciais, tais como alta área superficial, capacidade de adsorção, centros ácidos, seletividade de forma, tamanho de poros e cavidades similares aos tamanhos das moléculas, entre outras (LUZ, 1994). A estrutura de poros regulares confere característica de peneira molecular com uma extensa rede de canais e poros internos e alta área superficial interna permitindo grande capacidade de adsorção intracristalina (PAYRA e DUTTA, 2003).

A síntese de zeólitas pode ser realizada por qualquer matéria prima que contenha como componentes predominantes silício e alumínio. Alguns exemplos de matérias primas que podem ser utilizadas para esta síntese são: cinza de carvão, argilas, casca de arroz, cinzas de casca de arroz entre outros materiais que possuam a composição descrita acima. A síntese de zeólitas a partir de materiais alternativos e de baixo custo obteve grande desenvolvimento nas últimas décadas devido ao fato dos processos que utilizam soluções convencionais de alumínio e silício serem caros (IZIDORO, 2013).

A formação de um tipo particular de zeólita depende significativamente da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do material de partida (BARRER, 1982). Sendo assim, as zeólitas com baixo teor de sílica são formadas em temperaturas próximas a 100°C , enquanto as zeólitas com altos teores de sílica necessitam de temperaturas mais elevadas (normalmente entre 100 e 200°C) para serem obtidas (DAVIS e LOBO, 1992).

Flanigen (1980) classifica as zeólitas de acordo com sua composição química:

- ✓ Zeólita de baixa sílica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$)
- ✓ Zeólitas de sílica intermediária ($2 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$)
- ✓ Zeólitas de alta sílica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$)

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré - determinadas. Sendo assim, ao variam-se a composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar diferentes tipos de zeólitas.

(GIANNETTO, 1990). A Tabela 1, apresentada a seguir, mostra diferentes especificações de zeólitas sintéticas.

Tabela 1 - Classificação de Zeólitas sintéticas quanto ao teor de silício.

Classificação	Razão Si/Al	Zeólitas Sintéticas
Alto teor de Si	10 – 100	ZSM-5
Teor intermediário de Si	~2,0 - 5,0	Y, NaP1, Mer, Chabazita-K
Baixo teor de Si	1,0 - 1,5	4A, X

Fonte: AUERBACH et al., 2003.

As zeólitas sintéticas, em diversas aplicações industriais, apresentam uma série de vantagens sobre as naturais. Estas vantagens podem ser observadas devido à elevada quantidade de impurezas presentes em zeólitas naturais, o que pode acabar afetando o processo em que a zeólita será aplicada (GOTTARDI, 1989; FERRET, 2004; HORN, 2015).

Como esse material é poroso, ocorre o processo de transferência de massa entre o meio externo e o meio cristalino, porém, este fenômeno é limitado pelo diâmetro dos poros. Devido a estas propriedades, as zeólitas também são conhecidas como peneiras moleculares, ou seja, têm capacidade de reter ou não moléculas por adsorção. Estruturas microporosas, como zeólitas, possuem alta capacidade de adsorção devido sua grande estrutura interna em relação à superfície externa (LUZ, 1995).

Atualmente, há dois diferentes métodos para a produção de zeólitas sintéticas: por via seca (gel) ou por via úmida (hidrotérmico). O primeiro método necessita de soluções supersaturadas de alumínio e silício (FERRET, 2004). O segundo processo é amplamente aplicado industrialmente, o qual utiliza como fonte de silício e alumínio, aluminossilicatos amorfos, que podem ser encontrados em cinzas de carvão, cinzas de casca de arroz, caulim, entre outros (HENMI, 1987; QUEROL et al., 1997).

Dentre estes aluminossilicatos amorfos, nem todos possuem uma quantidade adequada de silício e alumínio, seguidamente podem ser materiais deficientes em alumínio, o que inviabilizaria a formação de zeólitas. Um exemplo seria a cinza de

casca de arroz que possui grande quantidade de silício em sua composição, porém praticamente nada de alumínio. No entanto, esta relação Si/Al pode ser ajustada adicionando-se à reação uma fonte externa de alumínio.

2.5 Síntese de zeólita a partir de cinzas de casca de arroz

A casca de arroz é basicamente constituída de 50% em peso de celulose, 30% em peso de lignina e 20% em peso de resíduos inorgânicos. Este resíduo inorgânico é composto, em média, de 95 a 98% de sílica amorfa hidratada. Esta quantidade de sílica depende da espécie de arroz e do local em que o mesmo é cultivado. Na queima desta casca, a lignina e a celulose podem ser removidas, resultando numa estrutura celular porosa (HOUSTON, 1972).

Devido a esta elevada quantidade de sílica em sua composição, a cinza de casca de arroz é vista como um resíduo de grande valor para criação de materiais secundários (JUNKES, 2007). Sendo assim, cinza de casca de arroz vem sendo aplicada, com grande sucesso, na produção de diversos materiais cerâmicos que necessitam de elevadas quantidades de sílica. Alguns exemplos destas aplicações são: fabricação de vidros, isolantes térmicos, materiais refratários, cimento Portland, síntese de materiais zeolíticos, entre outras aplicações (DELLA et al., 2001).

Diversos autores como KORDATOS et al., (2013), JUNKES (2007), FERNANDES (2006) sintetizaram zeólitas utilizando a casca de arroz como fonte alternativa de sílica. A temperatura média de reação utilizada nestes processos foi de 150°C com tempo médio de reação de 40h.

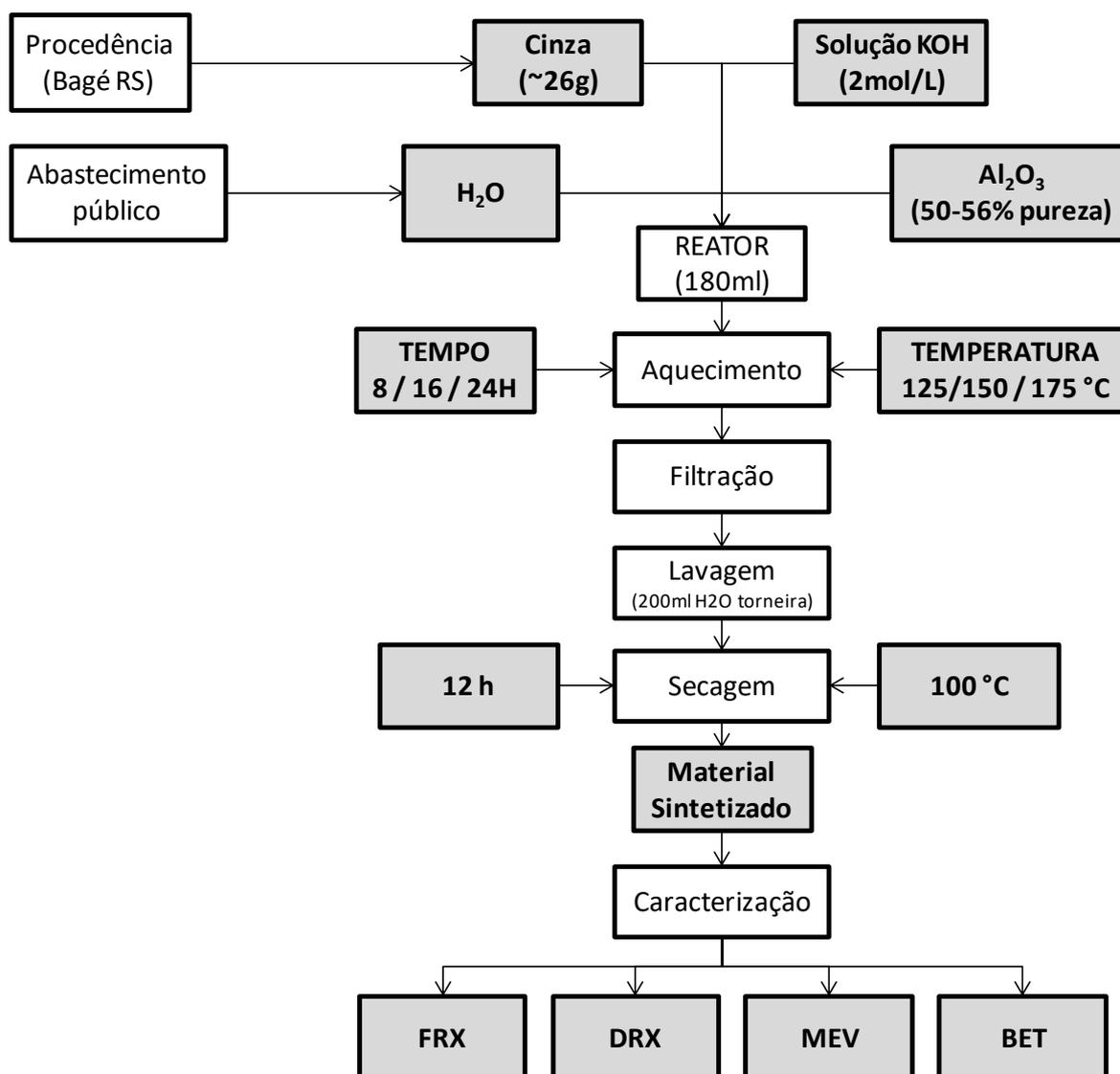
O uso de cinza de casca de arroz já foi reportado na síntese de diversas zeólitas, como Mordenita (BAJPAIET et al., 1981), Faujasitas (THUADAIJ e NUNTIYA, 2012; RAMLI et al., 1996), HZSM-48 (WANG et al., 1998) e ZSM-5 (DEY et al., 2013). Prasetyoko e colaboradores (2006) avaliaram o uso direto de cinzas de casca de arroz na síntese de zeólita beta, estudando a transformação da cinza na estrutura zeolítica durante o processo de cristalização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a matéria prima utilizada nos ensaios bem como os reagentes utilizados. Além disto, serão exibidas, as metodologias aplicadas e as análises realizadas para o desenvolvimento deste estudo.

A síntese de zeólitas potássicas a partir de cinzas de casca de arroz foi realizada no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O tratamento realizado para a produção destas zeólitas foi o tratamento hidrotérmico em meio alcalino. A Figura 4 mostra, de forma esquemática, através de um fluxograma, todas as etapas do presente trabalho.

Figura 4 – Fluxograma das diferentes etapas do presente trabalho.



3.1 Materiais

Como matéria-prima para este trabalho foi utilizada a cinza de casca de arroz proveniente da empresa Coradini Alimentos localizada na cidade de Bagé, a qual está situada no sudoeste do estado do Rio Grande do Sul. A cinza utilizada é do tipo pesada a qual fica acumulada sobre as grelhas dos fornos queimadores. As condições de queima, como temperatura e tempo de queima não foram fornecidas pelo produtor, e, conforme informado pelo mesmo, são condições de processamento que não possuem grandes controles. Além disto, se desconhece a forma de armazenamento das cinzas após a queima.

Através de uma observação visual, pela coloração escura da cinza, é possível observar que provavelmente ocorreu uma combustão incompleta da mesma, o que mostra a presença de carbono residual remanescente neste material. A figura 5 mostra, através de uma fotografia, a cinza utilizada no presente estudo.

Figura 5 – Cinza da casca de arroz proveniente da empresa Coradini Alimentos localizada em Bagé utilizada no presente trabalho.



3.2 Síntese de Zeólitas

A síntese de zeólitas foi realizada através do tratamento hidrotérmico em meio alcalino utilizando o hidróxido de potássio (KOH) como álcali. A concentração de hidróxido de potássio utilizada em todos os ensaios foi de 5M. Além disto, em todos as análises utilizou-se a mesma razão de 2 ml/g de solução/cinza.

O presente trabalho foi realizado com reagentes comerciais e com água de abastecimento público de Porto Alegre. O objetivo de utilizar reagentes comerciais foi para tornar esta uma síntese economicamente mais viável.

Na Tabela 2, encontram-se as características e quantidades de cada um dos reagentes utilizados para esta síntese. A fonte de alumínio utilizada nos experimentos foi a partir do aluminato de sódio com pureza de 50-56%.

Tabela 2 – Quantidades e especificações dos reagentes utilizados na síntese de zeólitas potássicas.

Reagente	Quantidade
Água do abastecimento público	76 ml
Cinza de casca de arroz	26 g
Al ₂ O ₃	12 g
KOH (90%)	22,5 g

Primeiramente foram misturados os dois reagentes, hidróxido de potássio e o aluminato de sódio com a água, formando uma solução alcalina com determinada concentração. Na sequência, após completa dissolução dos reagentes, foi então adicionada lentamente a cinza de casca de arroz. Todas as etapas foram realizadas com agitação, com bastão de vidro, para promover uma melhor homogeneização solução/cinza.

A mistura da cinza e da solução foi realizada diretamente no interior de reatores cilíndricos com carcaça de aço-inox e recipiente interno de teflon com volume de 180 mL. Depois de preparados, e fechados, estes reatores foram colocados em estufa da marca DeLeo (modelo A6AFD), de modo a alcançar a temperatura requerida para que então ocorresse a reação de síntese durante o tempo previsto. Os reatores foram colocados na estufa após a mesma já ter atingido a temperatura desejada de reação. Nesta etapa, as duas variáveis consideradas foram: temperatura (em três diferentes pontos) e tempo de reação (três períodos diferentes). Ao final do tempo de reação, o reator foi retirado da estufa, resfriado e, posteriormente, a mistura cinza/solução foi filtrada e lavada com 200 mL de água do serviço de abastecimento público de Porto Alegre. O material sintetizado, o qual ficou presente no filtro, foi seco em uma estufa a 100 °C por 12 h. Após esta secagem o material, já seco, foi moído e peneirado em peneiras 80 mesh para posteriores análises. A Figura 6, mostra o tipo de reator utilizado nesta síntese.

Figura 6 - Reator de aço inox e copo de teflon utilizado nos experimentos.



Como mencionado anteriormente, as variáveis que foram alteradas nas diferentes sínteses foram: temperatura e tempo de reação. As diferentes condições experimentais utilizadas estão apresentadas na Tabela 3. Lembrando que, em todos os ensaios manteve-se a concentração de KOH constante em 5M.

Tabela 3 – Condições experimentais de reação.

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>
1	125	8
2		16
3		24
4	150	8
5		16
6		24
7	175	8
8		16
9		24

3.3 Caracterização da Cinza e das Zeólitas

Com o objetivo de obter maiores informações sobre a natureza da cinza de casca de arroz utilizada como matéria prima e do material obtido ao final da reação, foram realizadas diversas análises de caracterização química, física e mineralógica destas amostras. Dentre as análises realizadas pode-se enunciar:

fluorescência de raios-x (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e área superficial (BET) e análise de volume e diâmetro de poros (BJH). Estas análises foram realizadas em diferentes laboratórios da UFRGS.

3.3.1 Composição Química

A composição química das cinzas de casca de arroz e das zeólitas sintetizadas foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.3.2 Composição Mineralógica

As fases cristalinas da cinza utilizada como matéria prima foram determinadas pela técnica de difração de raios-x (DRX) realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para tal análise utilizou-se um difratômetro de raios X, marca Phillips, modelo X'Pert MDP (tubo de Raios X com radiação Cu K α). A amostra foi analisada no intervalo angular de 2 a 75° (2 θ).

As composições mineralógicas dos materiais sintetizados foram determinadas também por DRX, porém as mesmas foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X (LDRX) do Instituto de Geociências da UFRGS. Para tais análises foi utilizado um difratômetro Siemens (Bruker AXS) D-5000 equipado com tubo ânodo fixo de Cu K α a 40 kV e 40 mA no feixe primário. Todas as amostras foram analisadas no intervalo angular de 3 a 75° (2 θ). Por fim, todos os picos do difratograma foram identificados utilizando-se o banco de dados de padrões de difração ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.3.3 Morfologia

A morfologia das amostras, dos materiais sintetizados e das cinzas precursoras, foi determinada por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram analisadas fazendo-se uso de microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo EV050, a 20 kV. As amostras foram dispostas em suportes de alumínio, com fita adesiva de carbono,

sendo feita a metalização com uma película de ouro. Estas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

3.3.4 Área superficial específica e diâmetro dos poros

A área superficial das amostras foi determinada através da adsorção de N₂ líquido através da técnica de BET. O equipamento para análise de área superficial por BET realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS no equipamento da marca Quantachrome e modelo NOVA 4200e.

Foi realizada também a medida do diâmetro dos poros pela técnica BJH. Esta análise foi realizada concomitantemente a análise de área superficial, no mesmo equipamento descrito acima.

Todas as amostras analisadas passaram por um pré-tratamento, ficando uma hora em aquecimento a 90°C e na sequência mais 4 horas em aquecimento a 350°C. Além destes aquecimentos, as amostras também estão submetidas ao vácuo. Este pré-tratamento é realizado para garantir que não há nenhuma partícula adsorvida nos poros que possam atrapalhar a correta identificação de área superficial.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos através das análises realizadas no presente trabalho, bem como analisá-los, discuti-los e compará-los com resultados já existentes na literatura.

4.1 Composição química

A Tabela 4 apresenta a composição química, identificada por fluorescência de raios-X, de cada uma das amostras sintetizadas e da cinza utilizada como matéria prima para a reação de síntese de zeólitas potássicas.

Tabela 4 – Composição química da cinza de casca de arroz, utilizada como matéria prima, e das nove sínteses realizadas.

Composição Química (%)	Cinza	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	87,95	25,05	25,72	26,31	24,41	26,04	28,62	27,63	27	23,58
K ₂ O	5,58	38,52	38,18	35,04	37,91	34,69	32,3	34,5	33,29	39,24
CaO	3,4	2,08	1,76	1,47	1,81	1,7	1,15	1,6	1,46	2,05
MgO	1,26	0,34	0,37	0,3	0,31	0,33	0,32	0,36	0,39	0,31
Al ₂ O ₃	0,66	22,7	22,96	25,72	23,48	24,24	25,76	23,24	24,46	21,15
MnO	0,61	0,25	0,24	0,24	0,25	0,21	0,16	0,22	0,21	0,23
Fe ₂ O ₃	0,33	0,2	0,14	0,15	0,14	0,14	0,11	0,25	0,15	0,13
Na ₂ O	0,21	10,86	10,63	10,77	11,69	12,65	11,58	12,2	13,04	13,31

Como se pode observar na Tabela 4, inicialmente a cinza não possuía uma quantidade elevada de óxido de alumínio (Al₂O₃) o que inviabilizaria a formação de zeólitas, uma vez que a síntese das mesmas depende de uma relação Si/Al adequada para que a reação ocorra. Devido a esta baixa concentração de óxido de alumínio foi necessário adicionar uma fonte de alumínio e assim viabilizar a formação de zeólitas. Pelos resultados obtidos, pode-se inferir que o alumínio adicionado à solução foi incorporado na cinza formando zeólitas.

A partir da Tabela 4, também se pode verificar a baixa concentração de óxido de ferro (Fe₂O₃) na cinza precursora e nos diferentes ensaios. O óxido férrico, quando presente na matéria prima, age de forma negativa sobre a reação, dificultando a síntese de zeólitas. Segundo Umaña-Peña (2002) e Ríos e co-autores (2009), a presença do óxido de ferro faz com que ocorra a diminuição da cristalização das zeólitas e dificulta assim a dissolução do silício e do alumínio no

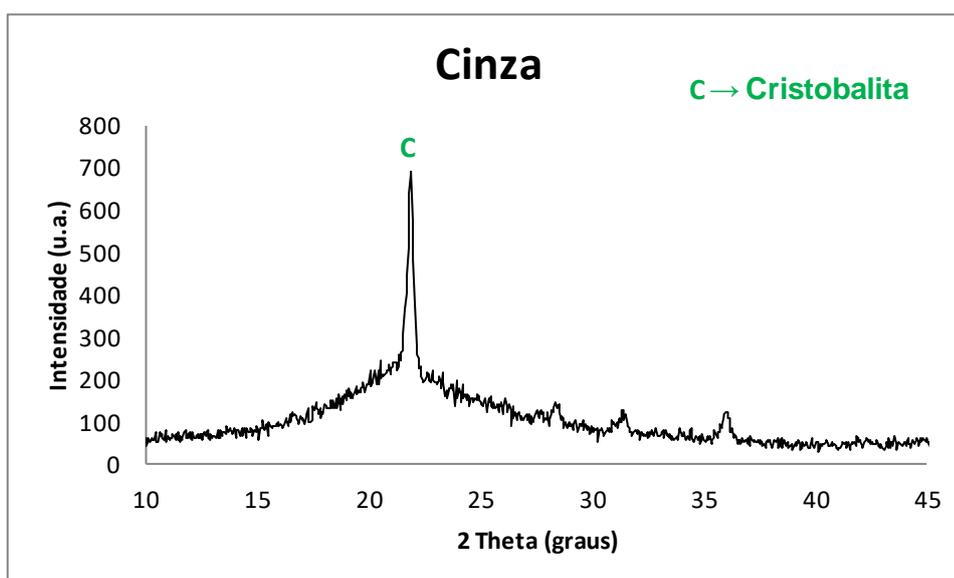
meio reacional durante a síntese. Isto ocorre, pois o óxido de ferro tem preferência por ocupar a superfície das partículas de cinza, dificultando o processo difusivo entre a cinza e o meio.

Além das observações anteriores, pode-se observar também, através da Tabela 4, que as zeólitas sintetizadas neste trabalho apresentaram como componentes majoritários os óxidos de silício, alumínio e potássio. No entanto, como era de se esperar, se observa nas amostras sintetizadas um aumento do óxido de potássio quando comparadas com a cinza. Este aumento dos teores de óxido de potássio está diretamente relacionado com a sua incorporação na estrutura do material durante o tratamento hidrotérmico alcalino, indicando a possível formação de material zeolítico potássico. Logo, por esta análise, pode-se verificar a presença de materiais potássicos em todos os ensaios.

4.2 Composição mineralógica

A composição mineralógica da cinza de casca de arroz utilizada no presente trabalho foi determinada por difração de raios-x (DRX). A Figura 7, apresentada na sequência, corresponde ao difratograma da cinza precursora do estudo. De acordo com Alcalá e co-autores (1996) o presente difratograma corresponde a um polimorfismo do quartzo denominado Cristobalita.

Figura 7 – Difratograma de raios-X da cinza de casca de arroz.



Na Tabela 5, estão apresentados os diferentes tipos de zeólitas formadas em cada ensaio. Esta identificação foi realizada por difração de raios-X. É importante

ressaltar que em todas as amostras foram identificadas a presença de zeólitas potássicas. Além disso, em todas as amostras foram identificadas, em diferentes quantidades, a presença de fases amorfas. Os difratogramas dos nove diferentes ensaios realizados nesta pesquisa encontram-se no anexo A.

Tabela 5 – Fases cristalinas identificadas nas amostras, identificadas por difração de raios-X.

Ensaio	T (°C)	t (h)	*Fases cristalinas
1	125	8	A e M
2	125	16	A e M
3	125	24	A, C e M
4	150	8	A, C e M
5	150	16	A, C e M
6	150	24	A, C, M e S
7	175	8	A, C, M e S
8	175	16	A, C, M e S
9	175	24	C, M e S

*onde: A (Analcima), C (Chabazita-K), S (Sodalita), M(Merlinoita).

Pode-se observar que em todos os ensaios foram formadas zeólitas. Além disto, constata-se que em todas as condições, independentemente da temperatura e do tempo de reação, foram formadas zeólitas potássicas. As principais zeólitas potássicas formadas foram a Merlinoíta ($K_5(Al_9Si_{23}O_{64}) \cdot 24H_2O$) e a Chabazita-K ($K_4(Al_4Si_8O_{24}) \cdot 12H_2O$).

Estes mesmos tipos de zeólitas potássicas foram identificadas por Flores (2016). Neste estudo foram produzidas estas mesmas zeólitas potássicas, porém utilizando como matéria prima de síntese a cinza de carvão mineral, a qual já apresenta em sua composição quantidades adequadas de silício e alumínio. Segundo Flores (2016) a temperatura utilizada encontra-se em valores bem próximas aos do presente trabalho (100 a 150°C), porém diferentemente deste estudo foram utilizadas diferentes concentrações de álcali (3M e 5M) e maiores tempos de reação (de 24 à 72h). Observa-se que é possível produzir zeólitas potássicas através de diferentes materiais precursores, contando que a relação de silício e alumínio sejam mantidas. Além disso, pode-se sugerir a possibilidade

de síntese de zeólitas potássicas em menores tempos de reação do que os encontrados em outros trabalhos, como o descrito anteriormente. Também se pode destacar a viabilidade de produção de zeólitas potássicas utilizando como meio reacional água de abastecimento público e reagentes comerciais.

Além das zeólitas potássicas formadas, também se observou a presença de dois diferentes tipos de zeólitas sódicas. Pode-se observar que, excetuando-se a condição reacional de temperatura mais elevada (175°C) e maior tempo de reação (24h), em todas as demais condições operacionais, ocorreu a formação de Analcima ($\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$). Nas temperaturas de 150 e 175°C, representadas pelos ensaios 6,7,8 e 9 ocorreu também a formação da zeólita sódica sodalita ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$). A formação destas zeólitas se deve ao fato de ter sido adicionada uma fonte externa de sódio a reação. Ao utilizar o aluminato de sódio como fonte de alumínio, elevaram-se as proporções de sódio existentes inicialmente na cinza, o que pode ter provocado à formação de diferentes tipos de zeólitas sódicas. Segundo Maia e co-autores (2011) a síntese de sodalitas ocorre em temperaturas entre 150 e 200°C, o que condiz com o encontrado no presente estudo. Complementando esta análise, o estudo de Silva e co-autores (2011) apresenta a viabilidade de produção de sodalitas a partir de duas horas de reação, o que mostra que os tempos de reação utilizadas no presente estudo não influenciariam formação de sodalitas. No estudo de Moraes e co-autores (2013) é produzida a zeólita analcima em temperatura de 210°C e a reação se processou por 24h. Como este estudo não avaliou outras condições operacionais não se consegue fazer uma comparação direta com as condições utilizadas no presente estudo.

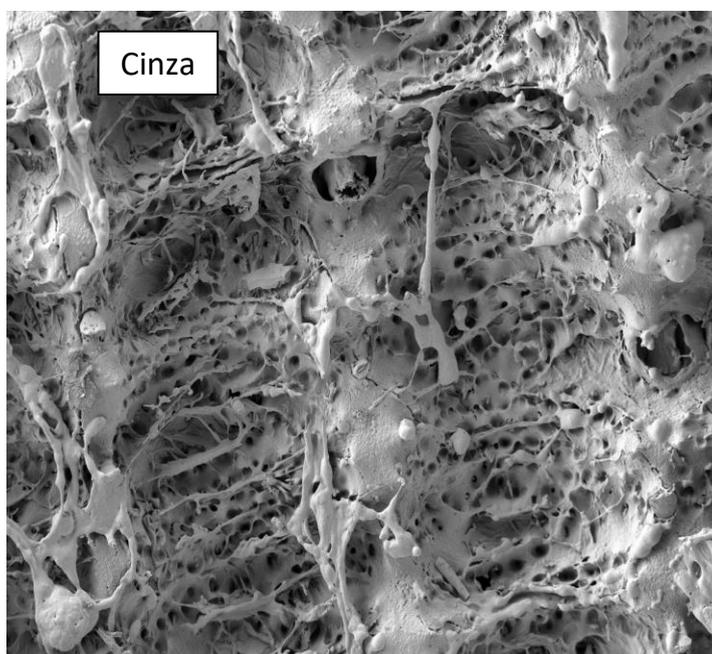
Através desta análise foi possível constatar a formação de zeólitas potássicas nas condições reacionais utilizadas. Porém, ao otimizar as condições operacionais do processo e as matérias primas utilizadas, como alterar a fonte de alumínio, é provável que se possa obter uma zeólita pura. Porém, para validar esta hipótese seriam necessários novos testes aperfeiçoando as condições utilizadas.

4.3 Morfologia

Todas as micrografias apresentadas no presente estudo foram realizadas com ampliação de 5000x. Porém, em diversos casos, para uma análise mais detalhada dos produtos formados se utilizou ampliações de até 20000x.

Na Figura 8 está apresentada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza de casca de arroz obtida a partir da queima da casca de arroz em forno do tipo grelha da empresa Coradini em Bagé (RS).

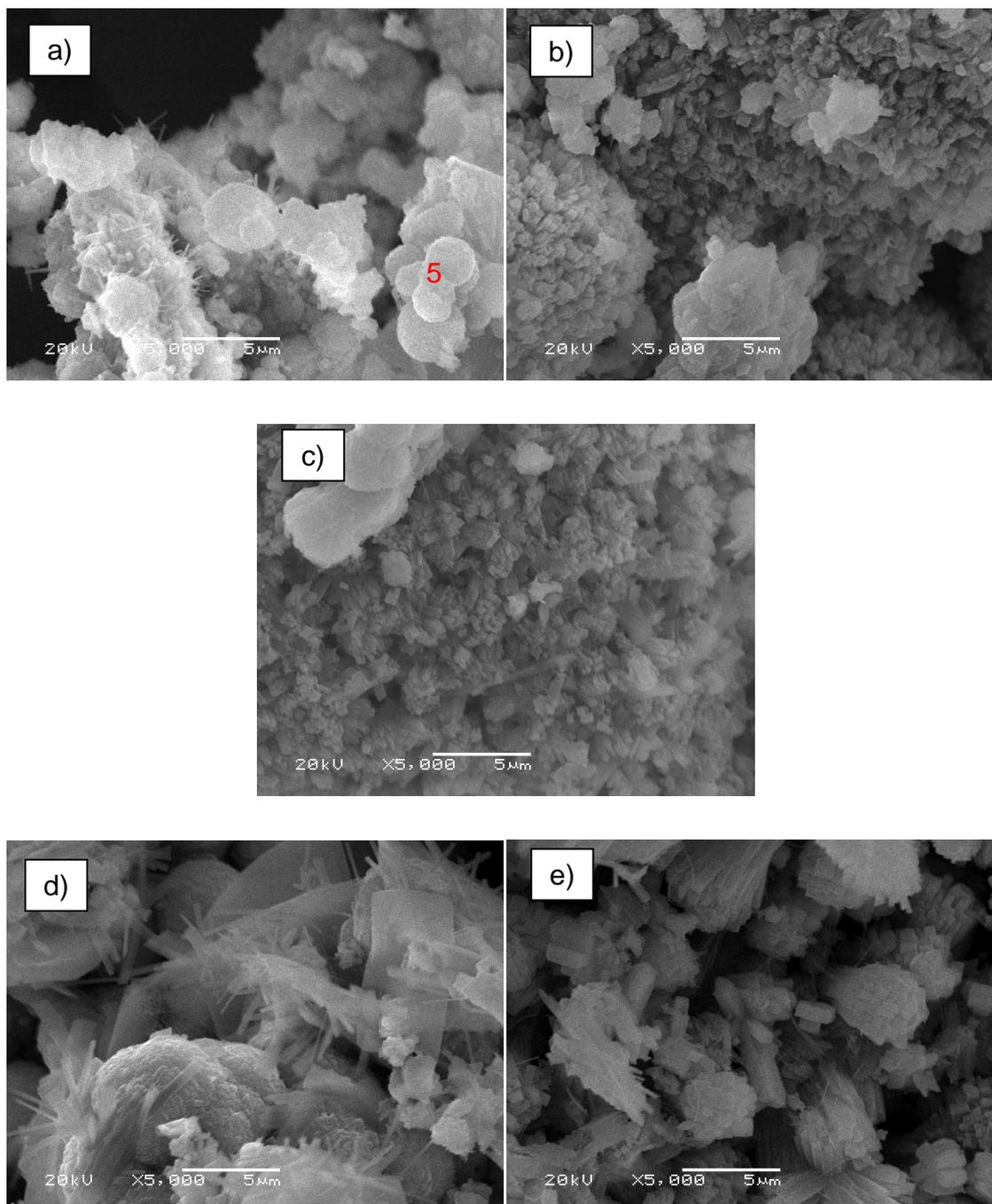
Figura 8 – Micrografia da Cinza de casca de arroz utilizada como matéria prima para a síntese de zeólitas potássicas com ampliação de 5000x.

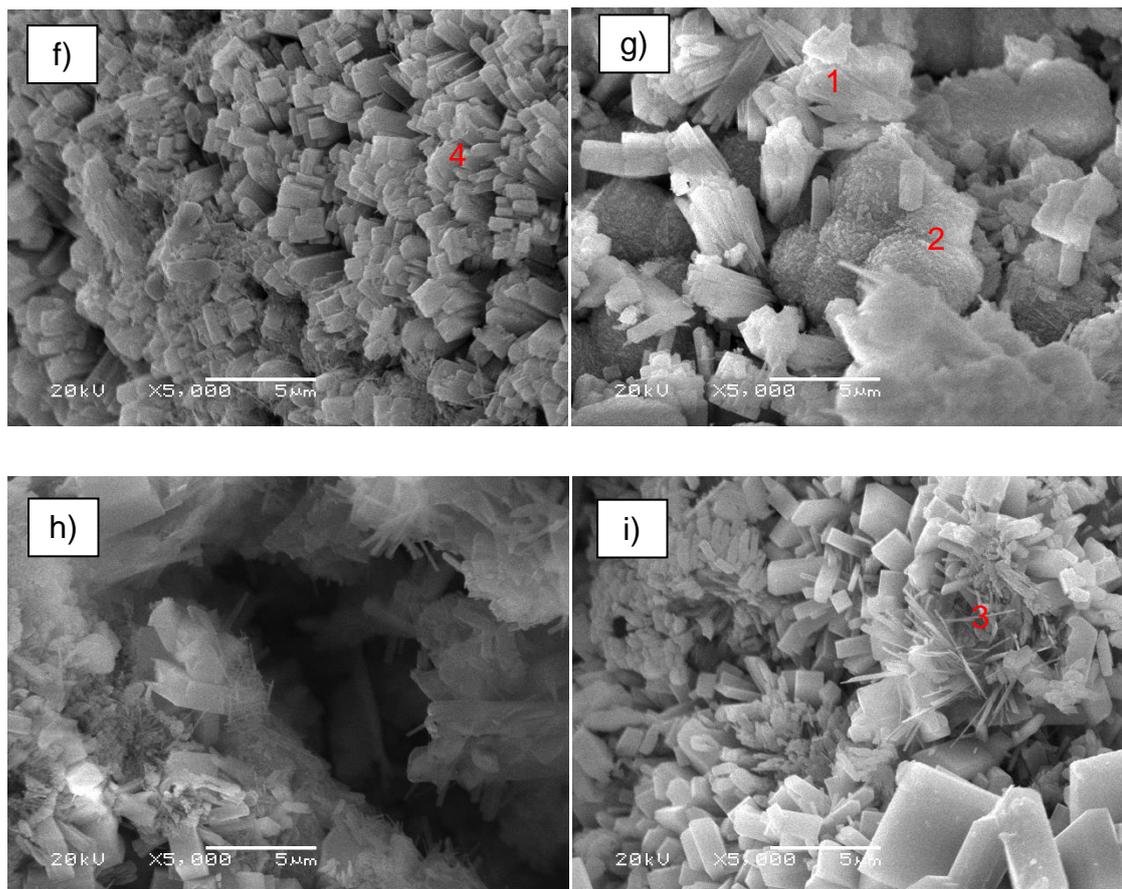


Como se pode observar por esta micrografia, esta é uma matéria prima porosa, tendo um aspecto “esponjoso”. Devido a esta porosidade, em diversos casos, a cinza de casca de arroz pode ser utilizada, em algumas aplicações industriais que necessitam de materiais porosos, ou seja, esta cinza pode, em diferentes casos, ser considerada como adsorvente. No entanto, esta cinza não pode ser utilizada indiscriminadamente como adsorvente uma vez que a elevada área superficial não é a única característica de um bom adsorvente., deve-se levar em conta outras características como afinidade molecular.

Na Figura 9, estão representadas as micrografias dos nove ensaios realizados neste estudo. A descrição das zeólitas visualizadas em cada uma das micrografias encontra-se na sequência.

Figura 9 – Micrografias das zeólitas sintetizadas nos ensaios (a) ensaio 1 (b) ensaio 2 (c) ensaio 3 (d) ensaio 4 (e) ensaio 5 (f) ensaio 6 (g) ensaio 7 (h) ensaio 8 (i) ensaio 9, todos com aproximação de 5000 vezes.





A partir destes ensaios observa-se a presença da zeólita potássica merlinoíta, onde sua morfologia é confirmada pela presença de barras de seção transversal quadrada. Em algumas situações estes conjuntos de barras encontram-se em uma disposição fechada em forma de esferas (apresentada na figura 9g ponto 4). Além desta, também foi identificada a presença da zeólita sódica Sodalita, a qual tem a forma de agulhas (apresentada na figura 9i ponto 3). A presença da zeólita Analcima é confirmada em alguns pontos pela presença de cristais em forma esférica, a qual tem como sua principal característica esta esfericidade (apresentada na figura 9a ponto 5).

Na Figura 9g foram identificados dois pontos que possuem características diferentes. O ponto 1 indica a formação da zeólita merlinoíta, já o ponto 2, com diferente aproximação, indica a possibilidade de formação de novas zeólitas do tipo merlinoíta, que, devido ao pouco tempo de reação não teve seu crescimento completo.

A identificação dos tipos de zeólitas formadas em cada ensaio foi realizada de maneira comparativa com outros trabalhos, existentes na literatura. Estes estudos identificaram, também por análise de MEV, em seus ensaios as mesmas zeólitas

sintetizadas no presente estudo. Por esta comparação pode-se salientar que a morfologia das zeólitas merlinoita e chabazita-K foram identificadas anteriormente por Flores (2016). A morfologia da zeólita sodalita foi mostrada por Medeiros (2017) já a morfologia da zeólita analcima foi comostrada através do estudo de Moraes (2013).

4.4 Área superficial específica

Na Tabela 6, estão dispostos os resultados de área superficial específica, obtida a partir do método de BET, diâmetro dos poros, resultados obtidos através do método de BJH.

Tabela 6 – Resultados obtidos pelas análises de BET da área superficial específica e BJH e diâmetro dos poros presentes nas amostras.

	BET	BJH
Amostra	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro dos poros (Å)
Cinza	51,1	7,5
1	6,8	12,7
2	3,6	10,1
3	6,0	12,6
4	4,8	12,7
5	5,9	12,6
6	11,0	12,7
7	10,8	12,7
8	4,9	12,7
9	2,0	10,1

Pode-se observar que em todos os ensaios foram obtidas áreas superficiais menores do que a encontrada na cinza utilizada como matéria prima. A área superficial ficou em média de 8 a 9 vezes menor do que a área superficial inicial. Esta diminuição de área superficial, conforme Simões (2010) se deve ao fato de a matéria prima original já apresentar uma grande área superficial e conforme as reações de síntese vão progredindo esta área vai reduzindo devido a formação de pequenos poros que inviabilizam a entrada dos gases para uma correta avaliação

de área superficial. A diferença entre as áreas superficiais deve-se principalmente pelas diferentes zeólitas formadas (KAMINISHIKAWAHARA, 2015).

Segundo definições da IUPAC, os valores encontrados para os diâmetros dos poros das zeólitas sintetizadas, as classificam como materiais microporosos, os quais devem possuir diâmetros menores ou iguais a 2nm. O grupo de materiais microporosos tem como um dos principais representantes as zeólitas.

5 Conclusões

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, se pode concluir que foi possível a síntese de zeólitas potássicas, pelo tratamento hidrotérmico em meio alcalino, a partir da cinza de casca de arroz.

O trabalho além de ter demonstrado ser possível produzir zeólitas a partir de cinzas de casa de arroz, o mesmo também mostrou que é viável a utilização de água do abastecimento público de Porto Alegre e reagentes comerciais para a síntese.

Um dos destaques deste trabalho foi a confirmação da viabilidade de produção de zeólitas em menores tempo de reação, uma vez que, conforme encontrado em outras literaturas o tempo médio de produção, encontra-se entre 40 e 72 horas. A formação de zeólitas em menores tempo de reação é uma observação relevante no contexto de eventuais produções de zeólita em escala industrial, pois a redução no tempo de batelada pode representar significativa diminuição de custos com energia.

Por fim, entende-se que o trabalho tenha atingido seus objetivos, confirmando a viabilidade da síntese de zeólitas potássicas (Merlinoíta e Chabazita) utilizando KOH comercial como álcali e água de abastecimento público de Porto Alegre como meio reacional. Além disto, foi comprovada a possibilidade de utilizar menores tempos reacionais para a síntese, do que os tempos relatados em outros trabalhos.

Dentre todos os ensaios realizados pode-se concluir que o ensaio mais eficiente, foi o ensaio 7, visto que o mesmo ,em um menor tempo reacional, obteve-se as zeólitas potássicas de interesse e além disso, quando comparado com as demais ensaios, este obteve uma menor quantidade de material amorfo após a reação de síntese.

7 Trabalhos Futuros

- Sintetizar zeólita pura.
- Utilizar outra fonte de alumínio, como por exemplo, o sulfato de alumínio.
- Repetir os ensaios nas melhores condições.
- Aplicar as zeólitas potássicas, como fertilizantes em solos com necessidade de reposição de potássio.
- Estudar a viabilidade econômica, como o gasto energético de se realizar o ensaio a 8h e 175°C e a 24h e 150°C.

Referências

ALCALÁ, M. D.; Real, C. e Criado, J. M. (1996) “a New Incipient-Wetness Method for the Synthesis of Chemically Stabilized β -Cristobalite”, J. Am. Ceram. Soc., 79 [6] 1681-84.

A. N. SIMÕES, L. S. Neiva, A. P. Araujo, J. B. L. Oliveira, M. G. F. Rodrigues, L. Gama (2010); Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas.

ALONÇO et al. Importância Econômica, Agrícola e Alimentar, 2006. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>> (Acessado em outubro 2018)

Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul <<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/arroz>> (acessado em outubro 2018)

AUERBACH, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 2003.

BAJPAI, P. K.; Rao, M. S.; Gokhale, K. V. G. K. Synthesis of mordenite type zeolite using silica from rice husk ash. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., v. 20, p. 721-726, 1981.

BARBOSA, Diego H. O.; Moura, Marcia R. de; Aouada, Fauze A.. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida Paraquat, 2017.

CARDOSO, A. M. et al. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly-ash and its application in wastewater treatment. Fuel, v. 139, p. 59-67, 2015.

C. G. MORAES, E. C. Rodrigues, R. S. Angélica, E. N. Macêdo, R. F. Neves Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico, 2013

CHEN, X. et al. Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater. Bioresource Technology, v. 110, p. 79–85, 2012.

CONAB, companhia nacional de abastecimento < <https://www.conab.gov.br/info-agro/>> (acessado em outubro 2018)

CUNHA, José C. C., et al. Relatório do projeto de pesquisa “aproveitamento energético da casca de arroz”. Porto Alegre: CIENTEC – FINEP, 1986. 170p

DAVIS, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. Chem. Mater, v. 4, P. 756-768, 1992.

DELLA, V.P., Kuhn, I., Hotza, D. Characterization of rice husk ash for use as raw material in the manufacture of sílica refractory. Química Nova, v. 24, n. 6, ISSN 0100-4042., 2001.

DEY, K. P.; Ghosh, S.; Naskar, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. Ceramics International, v. 39, p. 2153–2157, 2013.

EMBRAPA ARROZ E FEIJÃO.. Dados de conjuntura da produção de arroz (*Oryza sativa* L.) no Brasil (1985-2013). Disponível em: <<http://www.cnpaf.embrapa.br/socioeconomia/index.htm>>. Acesso em: 02 out. 2018.

FAO Cereal Supply and Demand Brief <<http://www.fao.org/worldfoodsituation/>> (Acessado em Outubro 2018).

FERNANDES, A. A. Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza da casca de arroz. IPEN - USP, São Paulo, SP, 2006.

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

FLORES, Camila Gomes. Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016

FREITAS, Thaís Fernanda Stella. Densidade de semeadura e adubação nitrogenada em cobertura na época de semeadura tardia de arroz irrigado. 2007.

p 1-7. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Curso de pós graduação em fitotecnia.

F. K. DE MEDEIROS, A. M. T. Rodrigues, H. C. Silva, J. B. de B. Alves, H. S. Ferreira, Formação de sodalita e cancrinita a partir de cinzas volantes: análise por Rietveld e química racional, 2017

GIANNETTO, G. P. Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989, 170 p.

GOTTARDI, G. The Genesis of Zeolites. European Journal of Mineralogy, v.1, p.479-489, 1989.

Grupo CEOLIN <<http://www.grupoceolin.com.br/arroz>> (acessado em outubro 2018)

HORN, M. B. Remoção de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Química e Troca Iônica com Zeólita NaP1. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística <<https://www.ibge.gov.br>> (acessado em outubro 2018).

IRGA, Instituto Rio Grandense do Arroz <<http://irga.rs.gov.br/inicial>> (acessado em outubro 2018)

IZIDORO, J. DE C. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MACLEAN, J.L., Dawe, D.C., Hardy, B. & Hettel, G.P. (eds). 2002. Rice almanac (Third Edition). Philippines, IRRI, WARDA, CIAT and FAO.

MENEZES, R. R., E. Fagury-Neto, M. C. Fernandes, P. M. Souto, R. H. G. A. Kiminami² Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio . 2008

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

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

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. "Zeolites: A Primer". In: AUERBACH, S., M. M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

PIRES, T.C. et al. Produção de Papel Compósito com Casca de Arroz para Aproveitamento da Biomassa Residual. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat), 15 a 19 de Nov. 2006, Foz do Iguaçu, PR. *Anais eletrônicos*. Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006.

PETKOWICZ, D. I. Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

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

RAMLI, Z.; LISTIORINI, E.; HAMDAN, H. Optimization and reactivity study of silica in the synthesis of zeolites from rice husk. *Jurnal Teknologi*, v. 25, p. 27-35, 1996.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. A Comparative Study of Two Methods for the Synthesis of Fly Ash Coal – Based Sodium and Potassium Type Zeolites. *Fuel*, v. 88, n. 8, p. 1403-1416, 2009.

SILVA, E.J. Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil. 2009;117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2009.

SILVA, O. F. da; WANDER, A. E. O arroz no Brasil : evidências do censo agropecuário 2006 e anos posteriores. Santo Antônio de Goiás : Embrapa.Arroz e Feijão, 2014. 58 p. (Embrapa Arroz e Feijão. Documentos, 299).SOSBAI. Arroz Irrigado: Recomendações da pesquisa para o Sul do Brasil. Santa Maria: Sosbai, 2005. p 89-92.

SOUZA, M.F. ET AL. "Rice Hull Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers". Materials Research, vol. 3, n° 2, 25-30, 2000.

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.

UMAÑA-PENÃ, J. C. Síntesis de Zeólitas a partir de Cenizas Volantes de Centrales Termoeléctricas de Carbón. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas e Recursos Naturais) – Pós-Graduação em Engenharia de Minas e Recursos Naturais, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2002.

WANG, Y.; MIN, E.; MU, X. Nanosized β zeolites and their composites as catalysts for acylation and alkane isomerization. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 154, p. 241-249, 2004.

Apêndice A

Nesta seção, serão apresentados os difratogramas de Raios-X das zeólitas sintetizadas, identificando os picos principais de cada amostra.

Figura 10 - Difratograma referente à amostra 1 (T=125°C; t=8h).

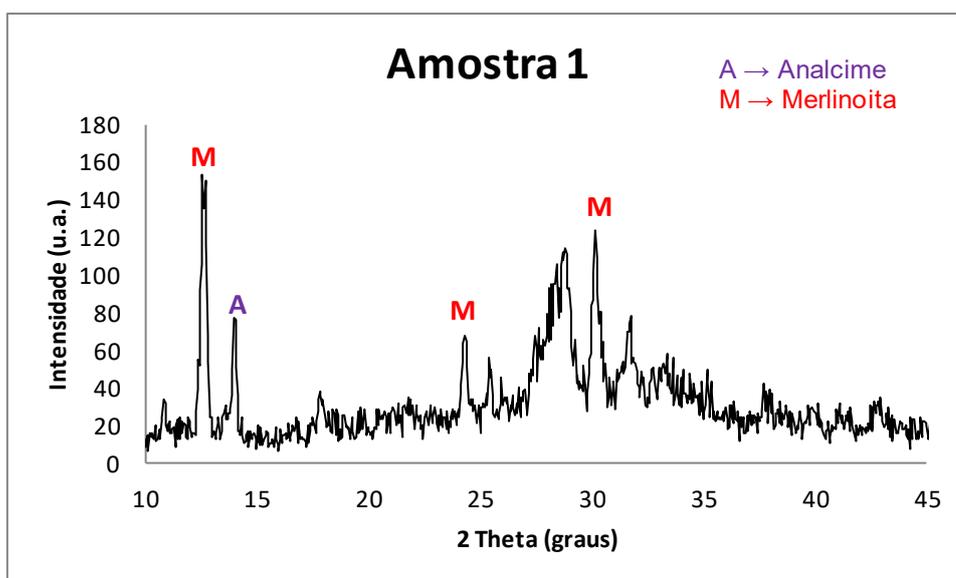


Figura 11 - Difratograma referente à amostra 2 (T=125°C; t=16h).

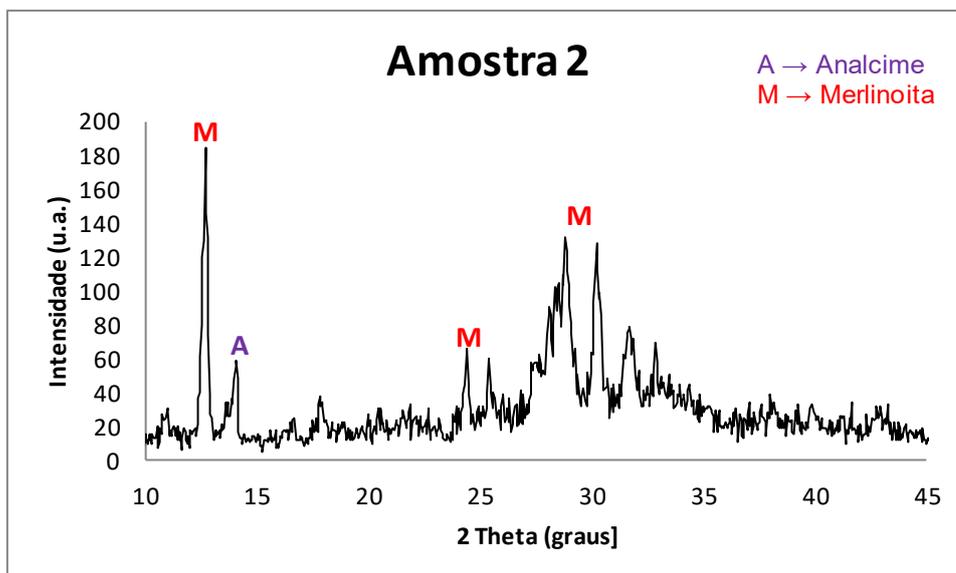


Figura 12 - Difratoograma referente à amostra 3 (T=125°C; t=24h).

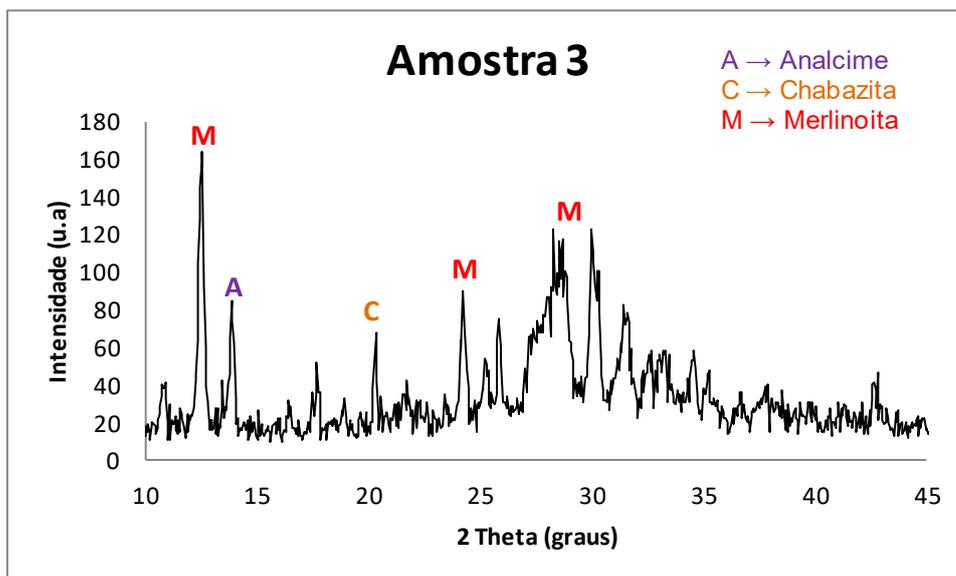


Figura 13 - Difratoograma referente à amostra 4 (T=150°C; t=8h).

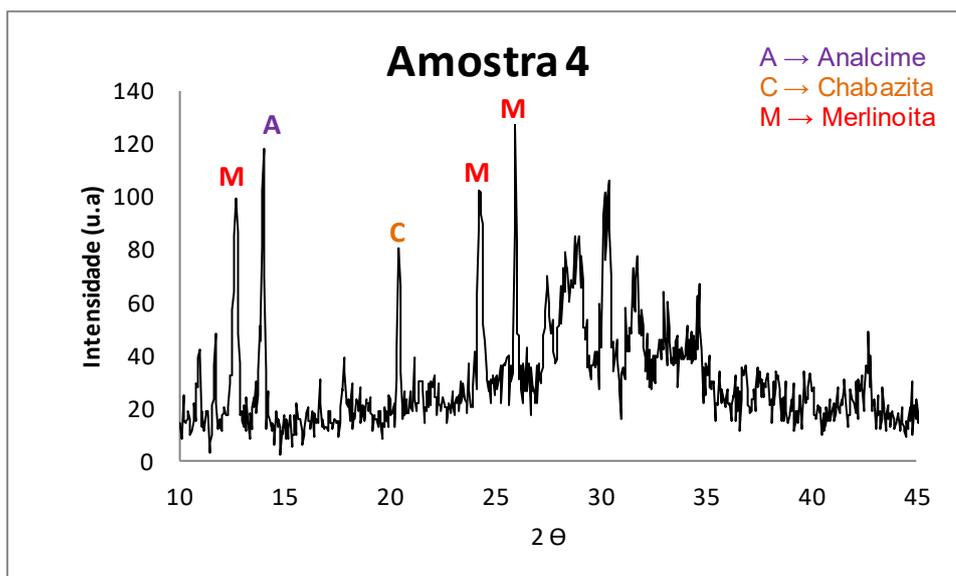


Figura 14 - Difratoograma referente à amostra 5 (T=150°C; t=16h).

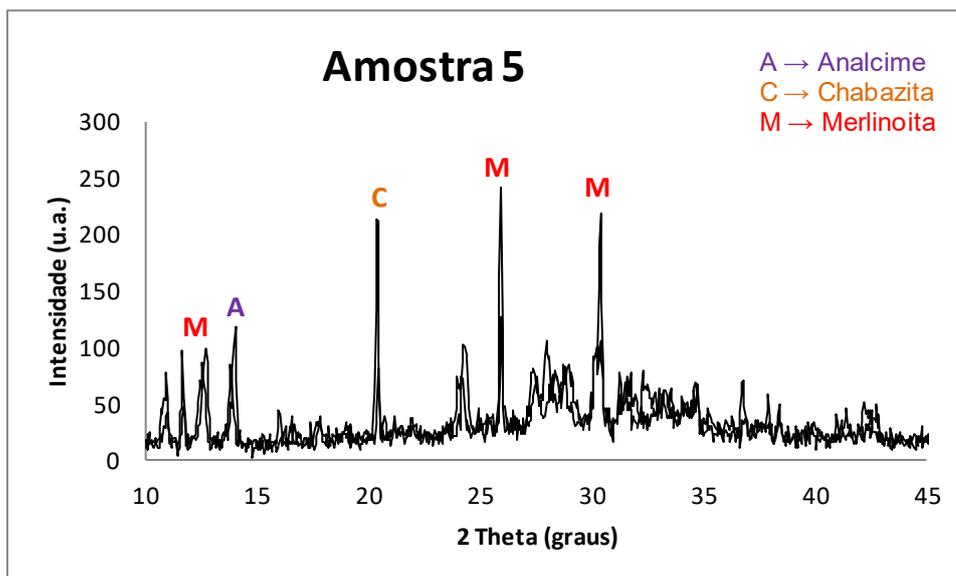


Figura 15 - Difratoograma referente à amostra 6 (T=150°C; t=24h).

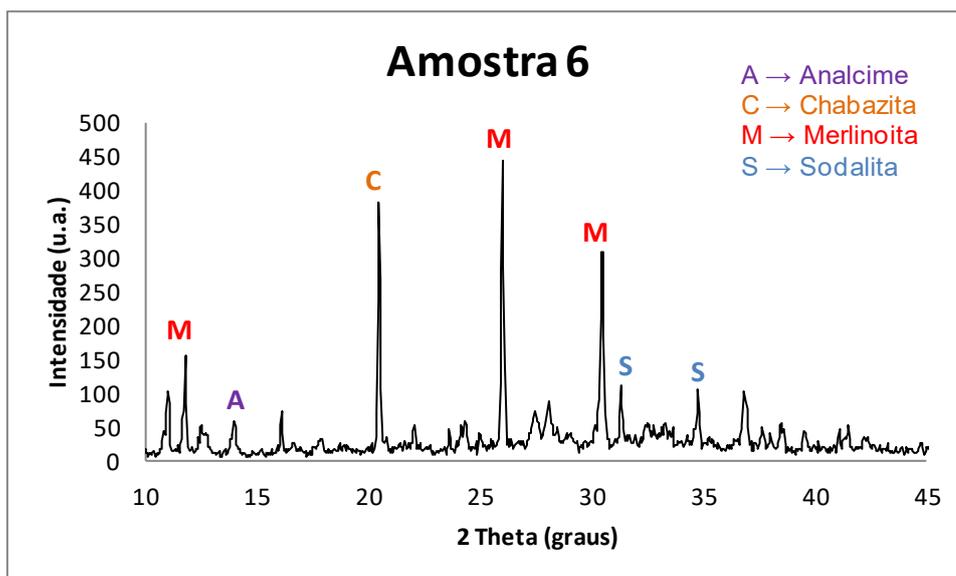


Figura 16 - Difratoograma referente à amostra 7 (T=150°C; t=8h).

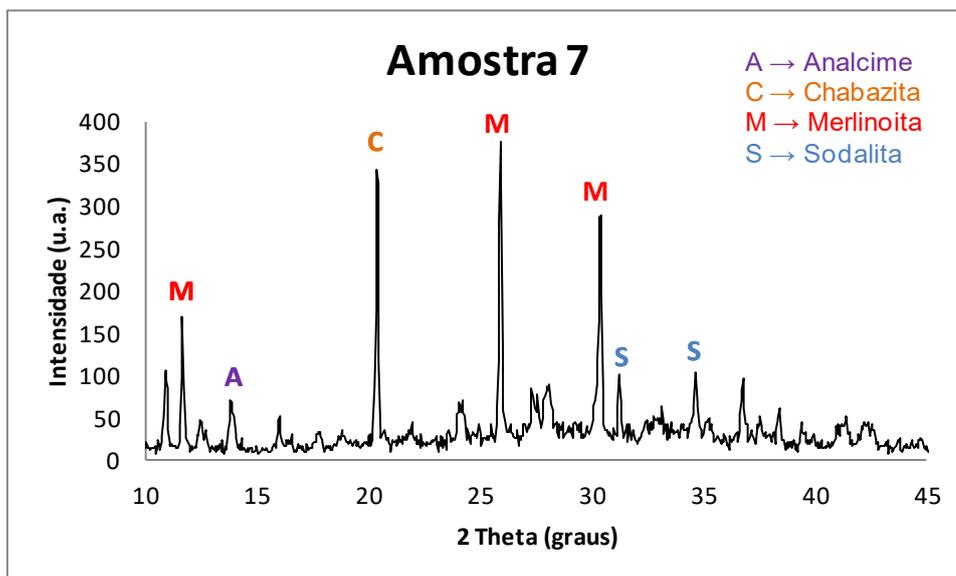


Figura 17 - Difratoograma referente à amostra 8 (T=150°C; t=16h).

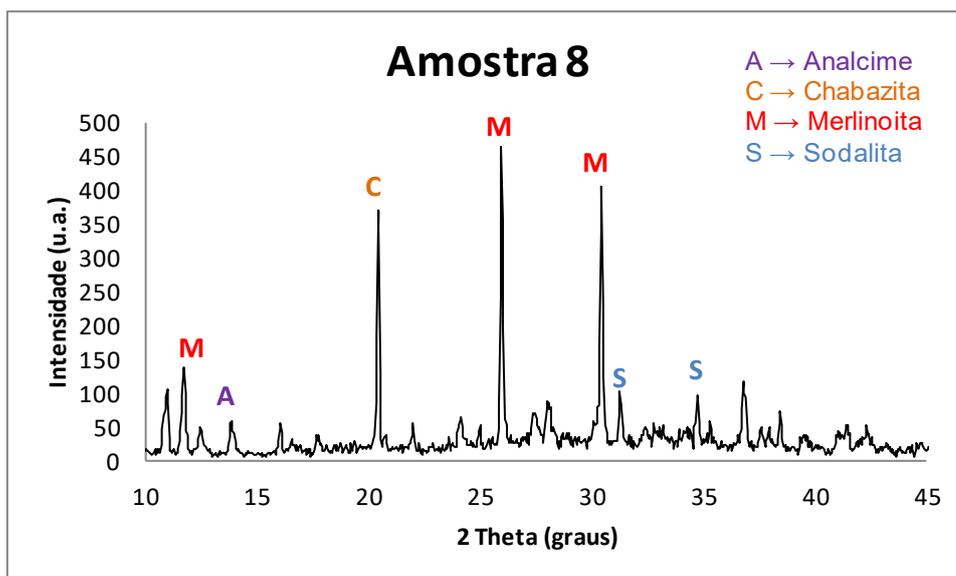


Figura 18 - Difratoograma referente à amostra 9 (T=150°C; t=24h).

