

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Thaís Schmitz

**Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de  
estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Porto Alegre  
2019**



Thaís Schmitz

**Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:

Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento*, elaborada por Thaís Schmitz, como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

---

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

---

Dr. Anderson Joel Schwanke



## AGRADECIMENTOS

*Primeiramente, agradeço a Deus, por sempre estar presente em minha vida, pelas oportunidades e por iluminar meu caminho.*

*Aos meus pais, Laci e Antonio, pelo amor, dedicação e incentivo, e por apoiarem todas as minhas escolhas e decisões.*

*Um agradecimento especial aos meus orientadores, Isabel e Nilson, pelos ensinamentos, apoio e motivação.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realizar o meu Mestrado em uma das universidades mais prestigiadas do país.*

*Ao Professor Lucas Bonan Gomes pela ajuda na realização das análises de DRX.*

*À CAPES pelo apoio financeiro.*

*A todos os colegas do LPR e do LASEM pelas contribuições e amizade.*





## RESUMO

A pesquisa visando o aproveitamento de resíduos industriais e agrícolas em produtos de interesse comercial exerce um papel cada vez mais relevante no mundo, que tem no agronegócio uma fonte de renda cada vez maior. As cinzas da casca do arroz (CCA), um resíduo da indústria do arroz, possuem alto teor de sílica. O presente estudo investiga o uso potencial de CCA como fonte alternativa de sílica para a síntese de zeólitas, sem o uso de agentes direcionadores orgânicos de estrutura e sem qualquer tratamento prévio nas cinzas. Utilizou-se CCA obtidas de dois diferentes processos de queima, com grelha (CCA01) e em leito fluidizado (CCA02). Foram estudadas diferentes condições de síntese hidrotérmica, utilizando tempos de reação de 12, 24 e 48 h, temperaturas de 120, 150 e 180 °C e concentrações de NaOH de 1 e 2 M. Para a caracterização das cinzas foram realizados ensaios de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise de área superficial específica, calculada pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliação da distribuição granulométrica. Verificou-se que a cinza obtida por combustão em grelha (CCA01) apresentou menor quantidade de sílica e uma maior área superficial em relação a cinza obtida por combustão em leito fluidizado (CCA02). Os materiais zeolíticos sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca catiônica (CTC). De acordo com as análises de DRX e MEV dos materiais sintetizados nas diferentes condições, foi confirmada a presença de zeólitas analcima, sodalita, zeólita P, zeólita A e zeólita Y com áreas superficiais específicas variando de 1,3 a 99,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacidade de troca catiônica variando de 3,19 a 3,82 meq g<sup>-1</sup>. Em relação aos ensaios de adsorção, os resultados deste estudo demonstram que as cinzas de casca de arroz, obtidas de dois processos diferentes de queima, apresentam potencial para serem utilizadas como um adsorvente de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno. Os materiais zeolíticos sintetizados também apresentaram boa capacidade de adsorção do corante, sendo que a zeólita ZG17, proveniente da CCA01, apresentou melhor eficiência, alcançando 92 % de remoção e capacidade de adsorção de 20,67 mg g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** cinza de casca de arroz, zeólitas, síntese hidrotérmica.



## ABSTRACT

The research aiming at the use of industrial and agricultural residues in products of commercial interest plays an increasingly important role in the world, which has a growing source of income in agribusiness. Rice husk ash (RHA), a residue from the rice industry, has a high silica content. The current study investigates the potential use of RHA as an alternative source of silica for the synthesis of zeolites, without the use of organic structure directing agent and without any previous treatment. It was used RHA obtained from two different burning processes, with grill grate (CCA01) and in fluidized bed (CCA02). Different hydrothermal synthesis conditions were studied, using reaction times of 12, 24 and 48 h, temperatures of 120, 150 and 180 °C and concentrations of NaOH of 1 and 2 M. For the characterization of the ashes were carried out diffraction tests of X-ray fluorescence (FRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), specific surface area analysis, calculated by the BET (Brunauer, Emmett, Teller) method, scanning electron microscopy (SEM) and granulometric distribution evaluation. It was verified that the ash obtained by the combustion on the grill grate (CCA01) presented smaller amount of silica and a greater surface area compared to the ash obtained by combustion in fluidized bed (CCA02). The synthesized zeolitic materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET surface area, scanning electron microscopy (SEM) and cation exchange capacity (CTC). According to the XRD and SEM analyzes of the materials synthesized under the different conditions, the presence of analcime, sodalite zeolite, zeolite P, zeolite A and zeolite Y with surface areas ranging from 1.3 to 99.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and cation exchange capacity ranging from 3.19 to 3.82 meq g<sup>-1</sup>. Regarding the adsorption tests, the results of this study demonstrate that the rice hull ash obtained from two different burning processes has the potential to be applied as a low cost adsorbent for the removal of the methylene blue dye. The zeolite materials were also able to adsorb the dye, and the zeolite ZG17, from CCA01, showed better efficiency, reaching 92 % removal and adsorption capacity of 20.67 mg g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** rice husk ash, zeolites, hydrothermal synthesis.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde M+ representa o cátion de compensação. ....  | 23 |
| Figura 2 - Unidades secundárias de construção e seus símbolos. Frequência de ocorrência apresentada entre parênteses. ....   | 24 |
| Figura 3 - Unidades primárias tetraédricas TO <sub>4</sub> formando as unidades secundárias de construção (SBUs) e sua união para a formação da estrutura LTA (zeólita A). ... | 25 |
| Figura 4 - Etapas da transformação da fase zeólita-Na com aumento da temperatura de síntese e /ou tempo. ....  | 30 |
| Figura 5 - Maiores produtores mundiais de arroz e quantidade produzida em 2017.  | 36 |
| Figura 6 - Fotografia das cinzas de casca de arroz: (a) CCA01 e (b) CCA02 .....  | 45 |
| Figura 7 - Fluxograma das etapas envolvidas no processo de síntese de zeólitas. ...  | 46 |
| Figura 8 - Reator de aço-inoxidável, com cápsula de teflon interna, utilizado na síntese zeolítica. ....   | 46 |
| Figura 9 - Difratogramas das cinzas de casca de arroz: * Cristobalita. ....  | 55 |
| Figura 10 - Micrografias das cinzas de casca de arroz: (a) CCA01, (b) CCA02. Aumentos de 250x e 500x e energia de 1 kV. ....   | 56 |
| Figura 11 - Espectros de infravermelho das cinzas de casca de arroz. ....  | 57 |
| Figura 12 - Distribuição granulométrica das cinzas de casca de arroz. ....   | 59 |
| Figura 13 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA01 com NaOH 1 M. ....   | 66 |
| Figura 14 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA01 com NaOH 2 M. ....   | 67 |
| Figura 15 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA02 com NaOH 1 M. ....   | 68 |
| Figura 16 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA02 com NaOH 2 M. ....   | 69 |
| Figura 17 - Cinética de remoção de azul de metileno pelas diferentes cinzas de casca de arroz e dos materiais sintetizados. ....   | 72 |
| Figura 18 - Curva analítica para a quantificação de corante azul de metileno em solução aquosa por espectrofotometria no UV-VIS. ....  | 89 |

Figura 19 - Difractogramas dos materiais sintetizados utilizando a cinza CCA01. As fases são identificadas pelas letras: (AN) analcima, (A) zeólita A, (P) zeólita P, (S) sodalita e (Y) zeólita Y..... 90

Figura 20 - Difractogramas dos materiais sintetizados utilizando a cinza CCA02. As fases são identificadas pelas letras: (AN) analcima, (A) zeólita A, (P) zeólita P, (S) sodalita e (Y) zeólita Y..... 91

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Códigos de estrutura, nomes, sistemas de poros e dimensões de algumas zeólitas. ....  | 26 |
| Tabela 2 - Composição química de CCA (%) obtidas por diferentes pesquisadores. ....  | 40 |
| Tabela 3 - Condições dos ensaios de síntese de zeólitas com variação da concentração molar da solução de NaOH em água, do tempo e da temperatura de reação. ....   | 47 |
| Tabela 4 - Composição química e área superficial das cinzas de casca de arroz CCA01 e CCA02. ....  | 53 |
| Tabela 5 - Distribuição granulométrica das cinzas de casca de arroz.....   | 58 |
| Tabela 6 - Condições experimentais de síntese de zeólitas (concentração de NaOH, temperatura e tempo) para as duas diferentes cinzas (CCA01 e CCA02) e fases cristalinas identificadas nas amostras sintetizadas por difração de raios-X nas diferentes condições de síntese. .... | 60 |
| Tabela 7 - Área superficial dos materiais sintetizados nas diferentes condições de síntese.....  | 64 |
| Tabela 8 - Capacidade de troca catiônica das zeólitas sintetizadas. ....   | 70 |
| Tabela 9 - Materiais selecionados para os ensaios de adsorção de azul de metileno. ....  | 71 |
| Tabela 10 - Capacidade de adsorção de azul de metileno de diferentes materiais. .  | 73 |





## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 19 |
| 1.1 OBJETIVOS .....   | 20 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 23 |
| 2.1 Zeólitas.....   | 23 |
| 2.1.1 Síntese de zeólitas.....  | 26 |
| 2.1.2 Influência da temperatura na síntese hidrotérmica .....           | 29 |
| 2.1.3 Influência do tempo na síntese hidrotérmica.....                  | 31 |
| 2.1.4 Influência da alcalinidade na síntese hidrotérmica.....           | 32 |
| 2.1.5 Aplicações e mercado.....   | 33 |
| 2.1.6 Aplicação de cinza de casca de arroz na síntese de zeólitas ..... | 34 |
| 2.2 Produção de arroz.....  | 35 |
| 2.2.1 Casca de arroz.....   | 36 |
| 2.2.2 Condições de queima .....   | 38 |
| 2.2.3 Cinza de casca do arroz .....                                     | 39 |
| 2.3 Adsorventes para remoção de corantes.....                           | 41 |
| 2.4 Considerações finais .....  | 43 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 45 |
| 3.1 Cinzas da casca de arroz.....                                       | 45 |
| 3.2 Síntese das zeólitas .....  | 45 |
| 3.3 Caracterização dos materiais.....                                   | 48 |
| 3.3.1 Composição química.....   | 48 |
| 3.3.2 Análise química estrutural.....                                   | 48 |
| 3.3.3 Composição mineralógica .....                                     | 48 |
| 3.3.4 Área superficial específica .....                                 | 49 |
| 3.3.5 Morfologia .....  | 49 |

|   |    |
|---|----|
| 3.3.6 Capacidade de troca catiônica (CTC).....              | 49 |
| 3.3.7 Distribuição granulométrica .....                     | 50 |
| 3.3.8 Adsorção de azul de metileno .....                    | 51 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                              | 53 |
| 4.1 Caracterização das cinzas de casca de arroz (CCA) ..... | 53 |
| 4.2 Caracterização dos materiais sintetizados .....         | 59 |
| 4.2.1 Composição Mineralógica .....                         | 59 |
| 4.2.2 Área superficial específica.....                      | 64 |
| 4.2.3 Morfologia dos materiais sintetizados.....            | 65 |
| 4.2.4 Capacidade de troca catiônica (CTC).....              | 70 |
| 4.3 Adsorção de azul de metileno .....                      | 71 |
| 5. CONCLUSÃO.....   | 75 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                            | 77 |
| APÊNDICE A.....   | 89 |
| APÊNDICE B.....   | 90 |

---

## 1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento e a transformação de resíduos industriais e agrícolas em produtos de interesse comercial exerce um papel cada vez mais importante no mundo que tem no agronegócio uma fonte de renda cada vez maior. O desenvolvimento de materiais e produtos a partir de resíduos agroindustriais representa um importante avanço tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

O arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população humana, desta forma, o volume de cascas gerado na etapa de beneficiamento é muito grande, visto que as cascas representam 20 % do total do arroz colhido. O Brasil situa-se entre os grandes produtores mundiais de arroz, com uma produção de 12,47 milhões de toneladas na safra de 2017. O estado do Rio Grande do Sul, o maior produtor brasileiro, segundo o Instituto Riograndense do Arroz (IRGA, 2018), foi responsável pela produção de 8,47 milhões de toneladas de arroz desta produção.

A casca de arroz não possui valor comercial, pois não tem valor nutritivo e assim não é usada na alimentação humana ou animal. Dessa forma, a casca de arroz é um subproduto abundante das indústrias de processamento de arroz e, como a maioria dos outros materiais de biomassa rural, é reconhecida como uma fonte potencial de geração de energia. A queima da casca de arroz resulta na formação de cinza de casca de arroz (CCA). Como 4 % do total de arroz colhido corresponde a cinza, cerca de 340 mil toneladas de cinza foram geradas na safra de 2017/2018 no Rio Grande do Sul, considerando que toda casca foi utilizada para combustão (HOUSTON, 1972; LIM et al., 2012 et al., 2012).

A cinza de casca de arroz é um resíduo agroindustrial que possui em sua composição um teor elevado de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que pode variar dependendo das condições de queima, do tipo de forno, da variedade de arroz, do teor de umidade, do clima e da área geográfica. O elevado teor de sílica presente na cinza faz com que este resíduo seja uma potencial fonte alternativa de sílica para a síntese de zeólitas, uma vez que as sílicas comerciais utilizadas possuem um valor elevado.

No entanto, na maioria das pesquisas o processo de síntese de zeólitas utilizando cinza de casca de arroz (CCA) como fonte de sílica inicia com a etapa de

extração da sílica separadamente como silicato da CCA, seguida pela síntese das zeólitas com o silicato extraído. Este processo apresenta como desvantagens um tempo longo de processo, custos mais elevados e a maior geração de resíduos.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos que possuem canais e cavidades formadas por diferentes orientações espaciais de unidades tetraédricas de silício e alumínio (principalmente), conectadas por átomos de oxigênio. A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, permitindo uma ampla gama de aplicações, principalmente como adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos. As zeólitas são tipicamente preparadas pelo método de síntese hidrotérmica a partir de géis ou suspensões contendo sílica, alumina, um agente mineralizador, direcionadores de estrutura e água. Desta forma, com a modificação destas variáveis, pode-se obter zeólitas com diferentes composições, morfologias e tamanhos de cristais.

O uso de direcionadores orgânicos de estrutura pode causar problemas adversos, como alto custo de produção, contaminação de águas residuais e poluição do ar decorrente da decomposição térmica. Portanto, para superar tais efeitos prejudiciais, vários esforços continuam sendo realizados para sintetizar zeólitas na ausência de agentes direcionadores orgânicos de estrutura.

Desta maneira, o desenvolvimento de pesquisas sobre a utilização de cinza de casca de arroz, como fonte de silício, para síntese de zeólitas tem como principal finalidade reduzir o impacto ambiental gerado pelo seu descarte no meio ambiente. Frente a isso, o presente estudo investiga o uso potencial de cinzas de casca de arroz, obtidas por dois processos diferentes de combustão (grelha e leito fluidizado), como fonte alternativa de sílica para a síntese de zeólitas, sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura e sem qualquer tratamento prévio nas cinzas.

## **1.1 OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um processo de síntese para a produção de zeólitas a partir de cinza de casca de arroz (CCA), sem qualquer tipo

---

de pré-tratamento na CCA, utilizando o método de síntese hidrotérmica alcalina com apenas uma etapa e sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura.

Os objetivos específicos da presente dissertação foram:

- caracterizar as cinzas de casca de arroz, geradas em diferentes condições de queima, grelha e leito fluidizado, utilizadas como matéria-prima;
- avaliar a influência das variáveis do processo de síntese, como concentração da solução alcalina, tempo e temperatura de reação, no material zeolítico obtido;
- comparar a influência do processo de combustão da casca de arroz na síntese das zeólitas;
- caracterizar os materiais zeolíticos obtidos em cada condição de síntese avaliada;
- estudar a aplicabilidade das cinzas de casca de arroz e dos materiais zeolíticos obtidos na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.



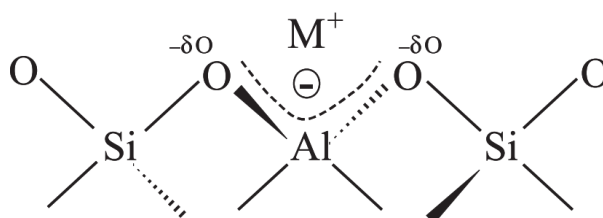
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo está apresentada uma revisão bibliográfica necessária ao embasamento dos assuntos referentes ao tema deste trabalho: zeólitas e cinzas da casca de arroz. Inicialmente são apresentados itens relacionados às zeólitas, definições, técnicas de síntese, influência dos parâmetros de síntese, aplicações e mercado. Em seguida estão descritos temas relacionados às cinzas de casca de arroz, tais como a produção de arroz no Brasil e no mundo, as características das cascas e a influência das condições de queima nas características das cinzas. Na sequência, são apresentadas algumas aplicações das cinzas, tanto para a síntese de zeólitas quanto para uso como adsorventes. Este capítulo é finalizado com as considerações finais sobre a revisão bibliográfica realizada.

### 2.1 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estruturas baseadas em uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  (geralmente), que estão ligados uns aos outros através do compartilhamento de seus átomos de oxigênio. A substituição de um átomo de  $\text{Si}^{4+}$  por um átomo de  $\text{Al}^{3+}$  no tetraedro induz cargas negativas na estrutura que são compensadas por cátions extraestruturais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , conforme apresentado na Figura 1. Esses cátions são trocáveis e dão origem à capacidade de troca iônica desses materiais (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Figura 1 - Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde  $\text{M}^+$  representa o cátion de compensação.



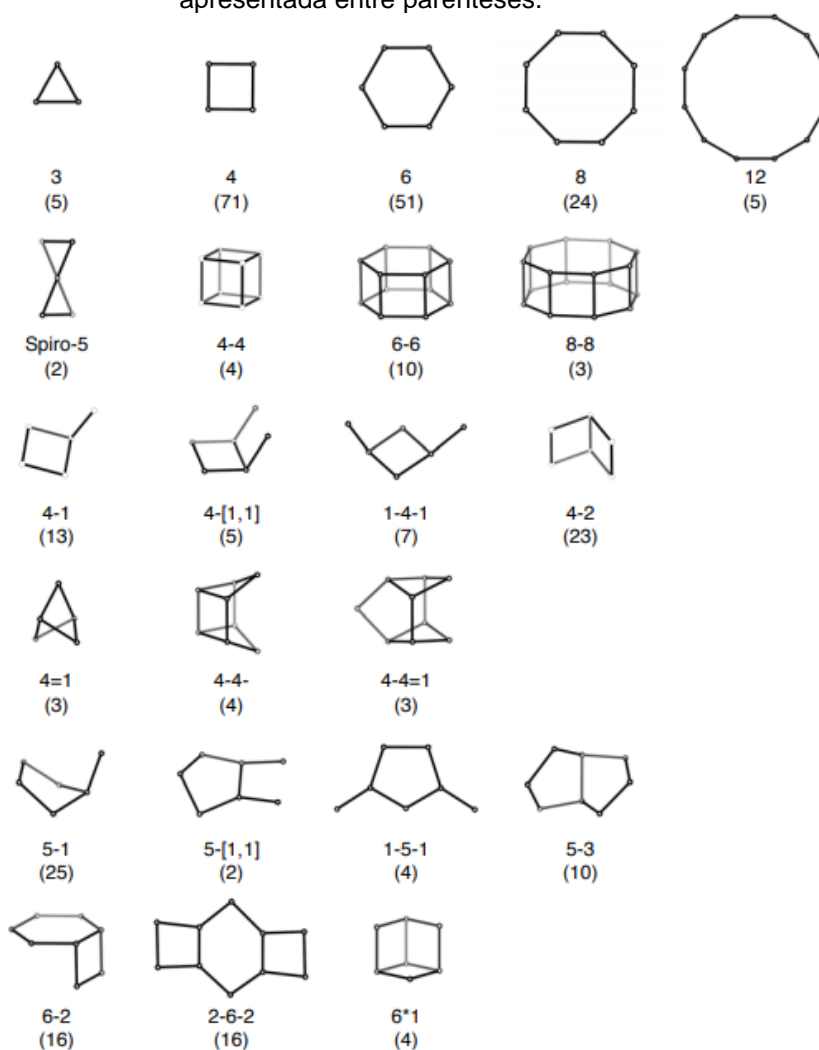
FONTE: Martins e Cardoso (2006).

As zeólitas apresentam estruturas formadas por canais e cavidades interconectadas, de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de

compensação e moléculas de água. Essa estrutura confere a porosidade as zeólitas, com elevada superfície interna, que permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. Essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, que varia de uma zeólita a outra (GIANNETO, 1990; LUZ, 1995).

De maneira geral, o processo de crescimento estrutural das zeólitas inicia-se a partir de um tetraedro do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ , entre outros como  $B, Ge, Fe, P, Co$ ), até a formação da sua estrutura tridimensional final. Os tetraedros são unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns, para formar as unidades secundárias de construção (USC), como por exemplo anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros, conforme apresentado na Figura 2. Essas unidades secundárias se agrupam entre si de diferentes formas, que por fim formam uma estrutura tridimensional contendo cavidades e canais (LUZ, 1995).

Figura 2 - Unidades secundárias de construção e seus símbolos. Frequência de ocorrência apresentada entre parênteses.

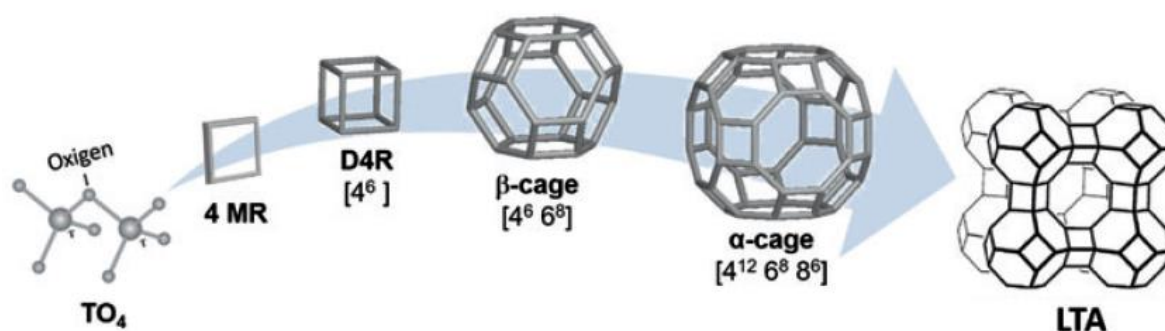


FONTE: Baerlochier et al. (2007).



Na Figura 3 está ilustrado de modo esquemático a formação da zeólita A de estrutura LTA (*Linde Type Four*), partindo das unidades primárias do  $TO_4$  conectando-se para formar um anel de 4 membros (4 MR). Nessa representação, o tetraedro é caracterizado por quatro vértices e os átomos de oxigênio que conectam o tetraedro estão localizados no meio de cada vértice. A formação de anéis duplos de quatro membros (D4R) é descrita em termos de suas faces, neste caso, seis faces de quatro unidades ( $4^6$ ). A cavidade  $\beta$  (cancrinita ou caixa de sodalita) é formada pela união de seis 4 MR e oito 6 MR ( $4^6 6^8$ ). A cavidade  $\alpha$  é formada através da união de doze 4 MR, oito 6 MR e seis 8 MR ( $4^{12} 6^8 8^6$ ). Se quatro caixas de sodalita se conectam através de suas faces de 4 MR, a zeólita sodalita (SOD) é formada. Se quatro caixas de sodalita se conectarem via anéis duplos de quatro membros (D4R), a zeólita A (LTA) será formada (SCHWANKE; BALZER; PERGHER, 2017).

Figura 3 - Unidades primárias tetraédricas  $TO_4$  formando as unidades secundárias de construção (SBUs) e sua união para a formação da estrutura LTA (zeólita A).



Fonte: SCHWANKE; BALZER; PERGHER, 2017

A classificação das estruturas zeolíticas recomendada pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA) utiliza códigos de três letras, que estão listados no livro *Atlas of Zeolites Framework Types*, publicado pela IZA. Na Tabela 1 estão apresentados alguns dos diferentes tipos de códigos estruturais descritos no referido atlas (BAERLOCHER et al., 2007).

Tabela 1 - Códigos de estrutura, nomes, sistemas de poros e dimensões de algumas zeólitas.

| <b>Código</b> | <b>Nome</b> | <b>Sistema de Poros</b> | <b>Dimensão dos Poros (Å)</b> |
|---------------|-------------|-------------------------|-------------------------------|
| ANA           | Analcima    | 8                       | 4,2 x 1,6                     |
| FAU           | Faujasita   | 12                      | 7,4                           |
| GIS           | Gismondina  | 8                       | 3,1 x 4,5; 2,8 x 4,8          |
| LTA           | Zeólita A   | 8                       | 4,1                           |
| MFI           | ZSM-5       | 10                      | 5,1 x 5,5; 5,3 x 5,6          |
| MOR           | Mordenita   | 12; 8                   | 6,5 x 7,0; 2,6 x 5,7          |
| SOD           | Sodalita    | 6                       | 2,6                           |
| CAN           | Cancrinita  | 12                      | 5,9                           |

FONTE: Elaborado pelo autor.

### 2.1.1 Síntese de zeólitas

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades existentes em rochas sedimentares, através de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas, como a mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita (LUZ, 1995).

As zeólitas sintéticas são normalmente obtidas por tratamento hidrotérmico, em pH básico, a partir de géis contendo fontes de sílica e alumina, agentes básicos e cátions de metais alcalinos. A cristalização pode ocorrer ao longo de um intervalo de temperaturas, entre 60 a 450 °C, e tempos de síntese que variam de horas a meses (OLEKSIK; RIMER, 2014). Em muitos casos, a síntese de zeólitas requer a presença de compostos orgânicos (sais ou hidróxidos do tipo quaternário de amônio, aminas, álcoois, etc.), que desempenham o papel de agentes de preenchimento de poros ou atuam como *templates* que direcionam a cristalização para a formação de uma estrutura específica (SERRANO; GRIEKEN, 2001).

O uso de agentes direcionadores orgânicos de estrutura pode causar problemas adversos, como alto custo de produção, contaminação de águas residuais e poluição do ar decorrente da decomposição térmica (DEY; GHOSH;

---

KANTI, 2013). Portanto, para superar tais efeitos prejudiciais, estão sendo realizadas pesquisas para sintetizar zeólitas na ausência de moldes orgânicos (ATTA et al., 2012; AZIZI; YOUSEFPOUR, 2010).

Sínteses na ausência de direcionadores orgânicos de estrutura são relatadas na literatura usando diferentes técnicas. O método mais comum, o tratamento hidrotérmico convencional, envolve a criação inicial de uma solução, seguida por agitação à temperatura ambiente (ou temperaturas ligeiramente elevadas) através de um processo referido como envelhecimento. A síntese hidrotérmica ocorre tipicamente em soluções aquosas de alta temperatura a pressões autógenas, que requerem o uso de autoclaves para atingir essas condições. Os agentes de mineralização utilizados podem ser íons hidróxido ou fluoreto (OLEKSIK; RIMER, 2014). Este último, embora relatado em algumas sínteses sem uso de direcionadores orgânicos de estrutura (EGEBLAD et al., 2007), é menos comum.

Menos de 30 das aproximadamente 200 zeólitas relatadas pela International Zeolite Association (IZA) foram preparadas na ausência de agentes direcionadores orgânicos de estrutura. A síntese comercial de zeólitas que empregam agentes direcionadores orgânicos de estrutura são limitadas por fatores econômicos, pois os produtos orgânicos são comercialmente indisponíveis ou muito caros. Além disso, a remoção desses agentes direcionadores orgânicos de estrutura no interior dos microporos das zeólitas requer frequentemente a calcinação pós-síntese, o que elimina a possibilidade de reciclar os direcionadores. Dessa forma, é desejável desenvolver métodos de síntese de zeólitas já estabelecidas comercialmente sem o uso de agentes direcionadores orgânicos de estrutura, originando desafios como a capacidade de sintetizar estruturas com propriedades controladas, tais como composição, tamanho e morfologia (OLEKSIK; RIMER, 2014).

O comportamento da síntese de zeólitas é complicado devido a interação delicada de diversas variáveis, como por exemplo, composição do sistema reacional, temperatura e tempo. Várias fases diferentes de zeólitas podem cristalizar a partir do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ . A mistura reacional inicial é um sistema complexo, fora do equilíbrio e muitas vezes com várias fases (SEFCIK; MCCORMICK, 1999).

Na síntese de zeólitas, as variáveis termodinâmicas importantes a serem controladas são temperatura e pressão. Contudo, nas reações hidrotérmicas, a fase reagente normalmente é heterogênea e assim a nucleação parece ser controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente. Assim, existem outros fatores não

termodinâmicos que são importantes, como o tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza física e química dos reagentes, mineralizadores, aditivos ou *templates* (BRECK, 1984; FERNANDES, 2006).

Existem muitos parâmetros de síntese que influenciam na cristalização das zeólitas, entre os quais se incluem a relação molar dos reagentes (sílica, alumina e hidróxido), teor de água, temperatura, tempo de envelhecimento, tempo de aquecimento, a seleção dos cátions extraestruturais, as fontes de sílica e alumina e o uso de sementes. Dado o grande número de possibilidades de otimização dos parâmetros na síntese das zeólitas, a influência de qualquer parâmetro deve ser considerada dentro do contexto mais amplo de efeitos acoplados que podem ocorrer via alteração simultânea de múltiplos parâmetros. Não é incomum observar mudanças significativas na estrutura da zeólita resultantes de ajustes sutis na temperatura de síntese, tempo, composição ou outros (OLEKSIK; RIMER, 2014).

A cristalização frequentemente ocorre em etapas, de acordo com a regra de degraus de Ostwald ou regra de estágios de Ostwald, que é comumente empregada para descrever a nucleação e o polimorfismo na cristalização natural e sintética de zeólitas. A premissa fundamental da regra dos passos de Ostwald é a evolução da estrutura com o tempo, começando com a formação inicial de uma fase metaestável, que se transforma através de uma série de estágios, ao longo de uma trajetória, que leva a estruturas mais termodinamicamente estáveis, diminuindo sua energia livre por uma série de pequenos passos, em vez de um grande salto (NAVROTSKY, 2004). A regra dos passos de Ostwald deve ser considerada como uma diretriz geral que estabelece a trajetória de longo prazo das transformações de zeólitas de estruturas menos estáveis para as mais estáveis. No entanto, muitos fenômenos não podem ser facilmente descritos por tais correlações. Uma explicação completa para o caminho exato do estágio inicial até o final, que inclui todas as estruturas intermediárias metaestáveis, requer um entendimento fundamental da cinética da cristalização (OLEKSIK; RIMER, 2014).

Não é totalmente compreendido porque certos tipos de estruturas de zeólitas são preferidas em relação a outros em diferentes condições de crescimento. A similaridade na termodinâmica das estruturas das zeólitas é uma das razões pelas quais os agentes direcionadores orgânicos de estrutura são frequentemente usados, pois promovem a formação de um tipo de estrutura desejada e minimizam a formação de polimorfos indesejados. A formação preferencial de estruturas na

---

ausência de agentes direcionadores orgânicos de estrutura pode ser atribuída a vários fatores empíricos, como conteúdo de água, temperatura, composição molar e cátions extraestruturais (OLEKSIK; RIMER, 2014).

### 2.1.2 Influência da temperatura na síntese hidrotérmica

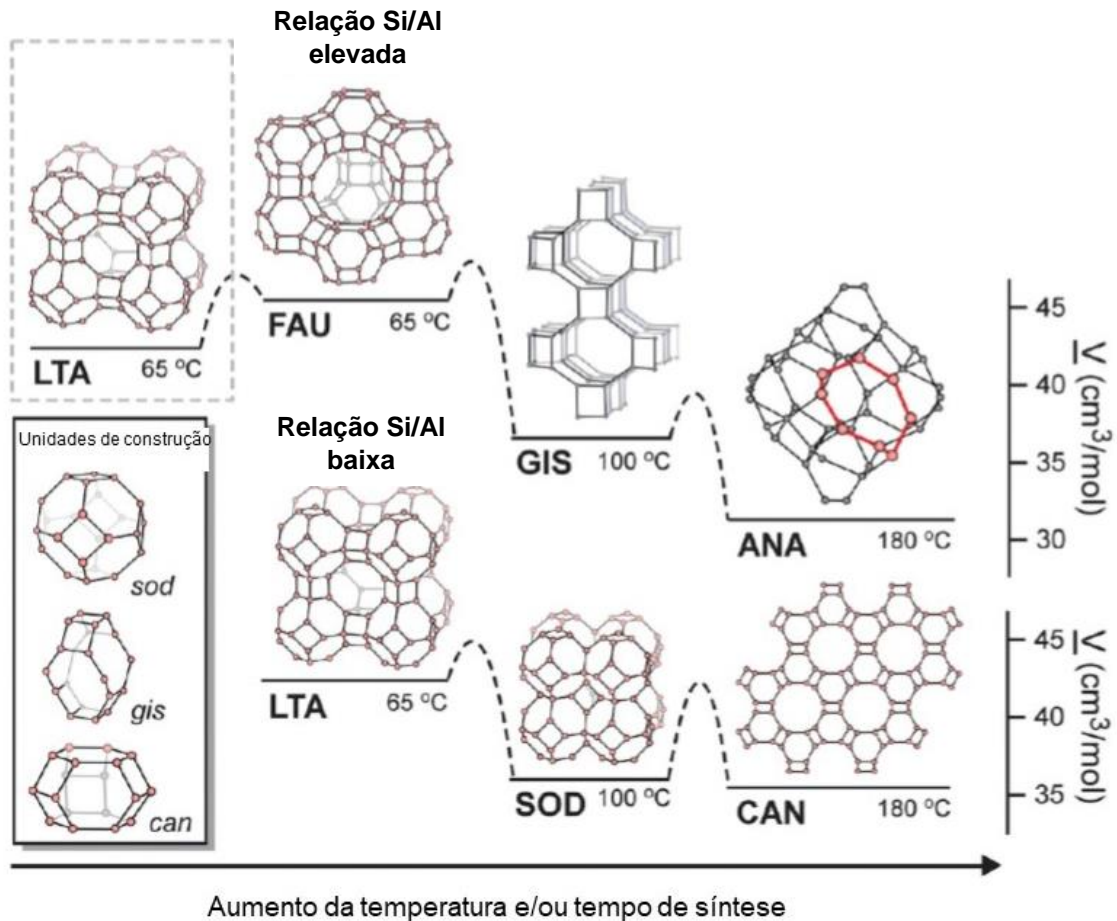
Em todo trabalho de síntese de zeólitas, uma atenção particular deve ser dada à temperatura de cristalização em função do forte efeito que esta variável exerce na formação das zeólitas. Temperaturas mais baixas, geralmente, conduzem a produção de estruturas mais abertas, enquanto que temperaturas mais altas formam fases mais densas. A cinética de cristalização também pode ser modificada com a variação da temperatura utilizada, particularmente, o período de nucleação, se torna mais curto sob elevada temperatura (HILDEBRANDO, 2012; MELO, 2009).

As taxas de nucleação e crescimento das zeólitas dependem fortemente da seleção da temperatura de síntese e dos tempos de envelhecimento e cristalização. Em muitos casos, a temperatura e o tempo têm efeitos similares na formação de estruturas metaestáveis. Por exemplo, cristais que se formam a temperaturas mais altas tendem a requerer menos tempo, enquanto o mesmo cristal pode ser preparado a temperaturas mais baixas, mas com tempos de síntese mais longos (OLEKSIK; RIMER, 2014).

Maldonado et al. (2013) sintetizaram zeólitas a partir de soluções usando  $\text{Na}^+$  como cátion extraestrutural, sem o uso de direcionadores orgânicos. Em baixa temperatura, as fases iniciais foram principalmente FAU e LTA em soluções ricas em Si e Al, respectivamente. Em temperatura moderada, uma transformação de FAU para GIS é observada em soluções ricas em Si, e uma transformação de LTA para SOD é observada em soluções ricas em Al. Quando a temperatura é aumentada ainda mais, predomina a formação das fases ANA e CAN. Em geral, a sequência de estágios observada em soluções ricas em Si segue a progressão FAU  $\rightarrow$  GIS  $\rightarrow$  ANA, enquanto a sequência em soluções ricas em Al é LTA  $\rightarrow$  SOD  $\rightarrow$  CAN (Figura 4). A sequência de etapas progride de estruturas de baixa a alta densidade, aumentando a estabilidade termodinâmica. Assim, essas transições são consistentes com a regra de estágios de Ostwald, em que estruturas metaestáveis

se transformam progressivamente em estruturas mais termodinamicamente estáveis (MALDONADO et al., 2013).

Figura 4 - Etapas da transformação da fase zeólita-Na com aumento da temperatura de síntese e /ou tempo.



FONTE: Adaptado Maldonado et al. (2013).

Existem muitas condições de síntese que levam a múltiplos polimorfos, o que é um resultado indesejável na síntese de zeólitas. Em baixas temperaturas, existem misturas binárias, mas raramente mais de duas fases. Em temperaturas moderadas e altas, a observação de regiões multifásicas contendo três ou mais estruturas é mais comum. Há muitos fatores que contribuem para a formação de zeólitas multifásicas, que incluem tempo de síntese, temperatura, composição da solução e seleção dos cátions extraestruturais (MALDONADO et al., 2013; OLEKSIK; RIMER, 2014).

### 2.1.3 Influência do tempo na síntese hidrotérmica

O tempo de cristalização também é um parâmetro muito importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Os tempos para obtenção de determinadas zeólitas podem ser tão curtos quanto horas ou até semanas. Normalmente, a cristalinidade das zeólitas aumenta com o tempo (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

O tempo de síntese relatado na literatura é frequentemente selecionado arbitrariamente ou baseado em protocolos anteriores, sem o conhecimento exato do tempo necessário para a cristalização completa. Qualquer modificação do tempo de síntese hidrotérmica pode resultar em um período de cristalização que seja muito curto, o que pode produzir um produto parcialmente amorfo, ou muito longo, o que pode levar à formação de cristais polimorfos (OLEKSIK; RIMER, 2014).

Diversos autores avaliaram os efeitos do tempo de síntese na obtenção de zeólitas. Basaldella e Tara (1995) mostraram que uma mistura binária de zeólitas A e X, após 2 dias de aquecimento a uma temperatura de 56 °C, se transforma em uma mistura de X e sodalita após 7 dias. Khajavi et al. (2010) relatam transições em intervalos curtos. Esses pesquisadores observaram que a 120 °C uma mistura de zeólitas A, P e sodalita em 3,5 h, se transforma em sodalita pura após 8 h de síntese e em uma mistura de sodalita, cancrinita e P após 24 h. Maldonado et al. (2013) também observaram várias transições de cristais ocorrendo na pesquisa por eles realizada. Na síntese em 95 °C uma mistura binária inicial de zeólitas de estrutura FAU e LTA se transforma em uma mistura quaternária das zeólitas de estrutura FAU, LTA, GIS e SOD após 72 h, depois uma mistura ternária das zeólitas de estrutura FAU, GIS e SOD após 168 h, e finalmente com um aumento da temperatura para 180 °C, o produto final é CAN puro. A partir destes exemplos, é evidente que a sequência de estágios e o número de polimorfos presentes em qualquer momento da síntese de zeólitas podem variar significativamente.

Dessa forma, é evidente que o tempo de cristalização é um fator importante que regula o comportamento das fases de zeólitas formadas. A presença de mais de uma fase cristalina na síntese de zeólitas é comum, e em certos casos esse polimorfismo pode ser evitado pelo ajuste prudente do tempo de síntese. Em outros casos, os polimorfos são difíceis de remover, como evidenciado por muitas regiões multifásicas nos diagramas ternários (OLEKSIK; RIMER, 2014).

O procedimento referido como envelhecimento na síntese de zeólitas é o período de tempo em que as soluções de síntese são misturadas a uma temperatura inferior à utilizada para a síntese hidrotérmica. O envelhecimento a baixas temperaturas favorece a nucleação dos cristais, assim, aumenta o número de cristais formados, e reduz o tamanho dos mesmos (GINTER; BELL; RADKE, 1992; KOROGLU et al., 2002; OGURA et al., 2003). O aumento do tempo de envelhecimento foi correlacionado a um tempo hidrotérmico diminuído necessário para atingir o mesmo grau relativo de cristalização (ALFARO et al., 2007; OGURA et al., 2003).

#### **2.1.4 Influência da alcalinidade na síntese hidrotérmica**

O agente mineralizante usualmente utilizado na síntese de zeólitas é o ânion  $\text{OH}^-$ , principalmente na forma de bases de metais alcalinos (hidróxido de sódio e potássio). Ele tem a função de converter as fontes de silício e alumínio em formas móveis na solução de síntese, transmitir reatividade química de tal forma que as unidades móveis possam reagir e formar novas ligações químicas e gerar a estrutura da zeólita, e desconectar-se para que a nova estrutura possa existir como uma fase estável (CUNDY; COX, 2005).

Na síntese de zeólitas, o pH da solução alcalina é geralmente entre 8 e 12. A solubilidade da sílica aumenta quase exponencialmente com a concentração de íons  $\text{OH}^-$  (LECHERT, 1998). A alcalinidade do meio desempenha um papel vital no crescimento de cristais durante a síntese de zeólitas, uma vez que influencia a supersaturação, a cinética, a morfologia, o tamanho e a cristalinidade das partículas. O aumento da alcalinidade diminui o período de indução e nucleação e acelera o crescimento do cristal (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2001).

Ali et al. (2011) estudaram a influência do aumento da concentração de NaOH na síntese de ZSM-5 a partir de sílica extraída de cinza de casca de arroz. Os autores observaram um aumento significativo no grau de cristalinidade da zeólita com o aumento da concentração de NaOH.



---

### 2.1.5 Aplicações e mercado

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios, estabilidade da estrutura cristalina, propriedades de troca catiônica, canais uniformes, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (LUZ, 1995). Como consequência das propriedades estruturais peculiares das zeólitas, elas abrangem uma ampla gama de aplicações industriais, principalmente como adsorventes, catalisadores e trocadores iônicos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a sua elevada superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por canais e cavidades. Dessa forma, as zeólitas são utilizadas com eficiência para adsorção seletiva de moléculas específicas de gás e adsorção de componentes em solução aquosa (BRECK, 1984). A elevada capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade estrutural (LUZ, 1995).

A zeólita A (LTA) é uma das zeólitas industriais mais importantes. Centenas de milhares de toneladas desta zeólita são produzidas todos os anos para aplicações tão diversas como em detergentes, aditivos em termoplásticos de policloreto de vinila (PVC), para secagem de gases industriais, separação de hidrocarbonetos lineares e ramificados, entre outras. Ela possui um sistema tridimensional de poros e as moléculas podem difundir em todas as três direções no espaço, por meio das aberturas das janelas de oito membros (8MR) que conectam as cavidades (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A zeólita analcima (ANA), cuja estrutura é composta por canais irregulares formados por oito anéis altamente distorcidos e pequenas entradas de poros, pode ser utilizada em catálise heterogênea e adsorção seletiva (TATLIER et al., 2007). A zeólita Y (FAU) possui um tamanho de poro grande (7,4 Å) e uma elevada capacidade de troca catiônica, o que a torna uma interessante peneira molecular (QUEROL et al., 2002).

A zeólita P (GIS) é caracterizada pela estrutura com dois tipos de tamanho de poro (3,1 x 4,5 Å e 2,8 x 4,8 Å) e é uma das zeólitas sintetizadas de grande interesse devido à sua elevada capacidade de troca catiônica. Esta zeólita pode ser utilizada

em diferentes aplicações, tais como separação de pequenas moléculas de gás ou líquido, remoção de metais pesados e amônia de águas residuais, remoção de resíduos tóxicos e radioativos (Cs, Sr, Ba, Pb e U), na extração de potássio da água do mar e na produção de detergentes ecológicos (ALBERT et al., 1998; HUO et al., 2012).

A estrutura cúbica da zeólita sodalita (SOD) tem como base caixas octaédricas truncadas regulares com pequenas aberturas de poros (2,6 Å) e caracterizadas por sua alta estabilidade em solução básica. A SOD é considerada uma candidata promissora como membrana para a separação de pequenas moléculas, como He e H<sub>2</sub>, de correntes gasosas ou líquidas (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016).

### **2.1.6 Aplicação de cinza de casca de arroz na síntese de zeólitas**

As zeólitas podem ser encontrados na natureza ou sintetizados a partir de uma grande variedade de fontes de Si e Al. Nas últimas décadas, o uso de resíduos contendo silício e alumínio, como precursores de baixo custo para a preparação de zeólitas tem aumentado, impulsionado pela necessidade de minimizar o descarte de resíduos em aterros sanitários e os impactos ambientais associados. Entre esses precursores, as cinzas da casca de arroz, cinzas volantes de carvão, metacaulim, etc., têm sido utilizados para a síntese de diferentes zeólitas como a A, X, P, sodalita, cancrinita, analcima, entre outras (ALDAHRI et al., 2016; BOHRA; KUNDU; KANTI, 2014; PROKOF'EV; GORDINA, 2014).

Bohra et al. (2014) relataram o uso de cinza de casca de arroz, obtida por calcinação a 700 °C por 6 h, folha de alumínio e solução de NaOH para obtenção das zeólitas A e P. Primeiramente, a solução foi mantida sob agitação por 15 h, em seguida foi realizado o aquecimento hidrotérmico a 100 °C por 15 h para obtenção da zeólita A e de 72 h para a zeólita P.

Ghasemi e Younesi (2011) sintetizaram, pelo método hidrotérmico, as zeólitas A e P, utilizando sílica extraída de cinza de casca de arroz. Neste estudo, a casca de arroz foi calcinada completamente para produzir cinzas brancas e então a sílica amorfa foi extraída por uma solução alcalina adequada. A partir dessa sílica sintetizaram a zeólita A a 40 °C em 18 horas e a zeólita X a 60 °C em 48 horas.

---

Wang et al. (2018) sintetizaram as zeólitas A, X e ZSM-5 usando sílica extraída das cinzas da casca do arroz como matéria-prima pelo método hidrotérmico com técnica de semeadura. As zeólitas X e A foram obtidas em 24 h de síntese a 90 °C e 100 °C, respectivamente, e a zeólita ZSM-5 a 165 °C por 48 h.

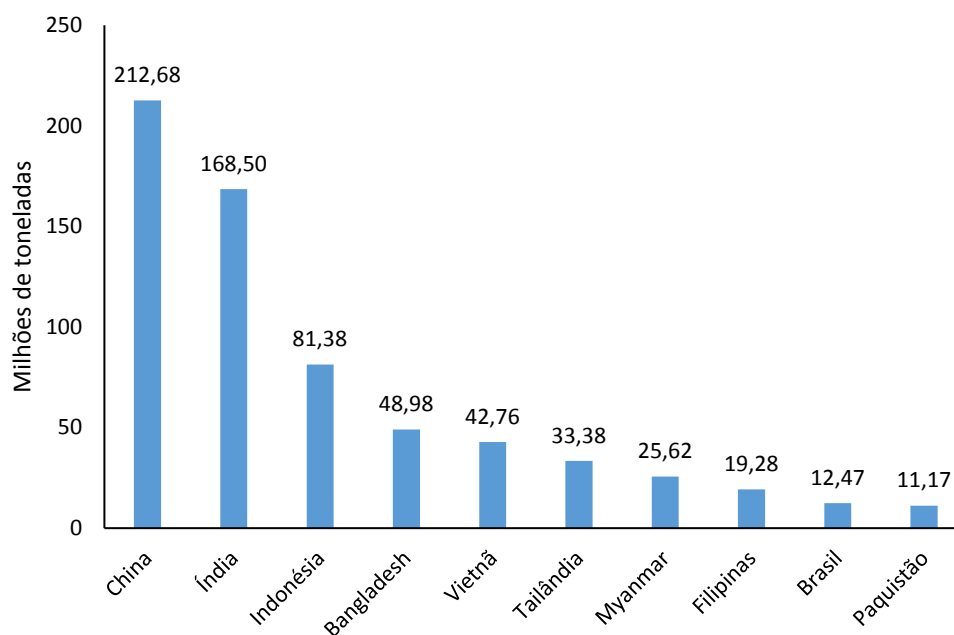
Azizi e Yousefpour (2010) sintetizaram a partir de cinza de casca de arroz as zeólitas A e analcima em temperaturas de síntese de 120, 150 e 180 °C, sem *template* orgânico. Atta et al. (2012) sintetizaram analcima e zeólita P, a partir de uma mistura de cinza de casca de arroz e de caulim como fontes de sílica e alumina, e solução de hidróxido de sódio, a 180 °C. No entanto, nestes trabalhos o processo inicia com a etapa de extração da sílica separadamente como silicato da CCA, seguida pela síntese das zeólitas com o silicato extraído. Também em alguns trabalhos é feita a calcinação da casca em condições controladas em laboratório. Este processo apresenta como desvantagens o tempo longo de processo, o uso de uma quantidade maior de reagentes químicos e a geração de resíduos mais elevada, se comparado ao uso direto da cinza sem nenhum tratamento prévio (NASKAR; KUNDU; CHATTERJEE, 2012).

## 2.2 PRODUÇÃO DE ARROZ

O arroz é o segundo alimento mais consumido no mundo, com demanda global anual de aproximadamente 503 milhões de toneladas e consumo médio per capita em torno de 53 kg/ano (FAO, 2018).

Na Figura 5 estão apresentados, para o ano de 2017, os dez maiores produtores de arroz no mundo (China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Myanmar, Tailândia, Filipinas, Brasil e Paquistão). O Brasil é o nono maior produtor de arroz, sendo o maior fora da Ásia. O país produziu na safra 2017, de acordo com as estatísticas da FAO, 12,47 milhões de toneladas de arroz (FAOSTAT, 2018).

Figura 5 - Maiores produtores mundiais de arroz e quantidade produzida em 2017.



FONTE: FAOSTAT (2018).

No Brasil, apesar do arroz ser uma cultura comum em quase todo o país, a maior parte da produção é feita nos estados do Rio Grande do Sul (68,9%), Santa Catarina (9,8%), Tocantins (6,0%), Mato Grosso (4,1%) e Maranhão (2,7%) (MAPA, 2018). O estado do Rio Grande do Sul, segundo a IRGA (Instituto Riograndense do Arroz), foi responsável pela produção de 8,47 milhões de toneladas de arroz na safra de 2017/2018.

### 2.2.1 Casca de arroz

Após a colheita desse cereal, na etapa de beneficiamento, são gerados diferentes resíduos, onde a casca do arroz (CA) se destaca, principalmente devido ao grande volume gerado, cerca de 20 % (m/m) do total de arroz colhido. A composição química da casca de arroz varia de uma amostra para outra devido às diferenças no tipo de arroz, ano de colheita, clima e condições geográficas (CHANDRASEKHAR et al., 2003).

Estas cascas têm baixo valor comercial, pois possuem baixas propriedades nutritivas e elevado teor de sílica, e assim não são usadas na alimentação humana ou animal. Na indústria do arroz, existem alguns problemas com o tratamento da casca de arroz devido ao grande volume gerado e sua baixa massa específica, que

---

dificulta seu armazenamento (área geográfica limitada), manuseio e transporte (ARMESTO et al., 2002). Portanto, a CA é um subproduto abundante das indústrias de processamento de arroz e, como a maioria dos outros materiais de biomassa rural, é reconhecida como uma fonte potencial de geração de energia pela incineração (PODE, 2016).

Nos últimos anos, uma alternativa de grande interesse à queima de combustíveis fósseis tem sido a utilização de biocombustíveis para produção de vapor e energia. A biomassa é uma fonte de energia considerada limpa e sustentável com potencial de neutralização de CO<sub>2</sub> e uma ampla disponibilidade de diversas fontes (MADHIYANON; SATHITRUANGSAK; SOPONRONNARIT, 2010; PODE, 2016).

A utilização de biomassa para a geração de energia enquadra-se no conceito do desenvolvimento sustentável, uma vez que permite a criação de empregos na região, dinamiza as atividades econômicas, reduz os custos relativos à distribuição e transmissão da energia gerada e, quando utilizada de forma sustentável, não agride o meio ambiente (FOLETTTO et al., 2005).

Na indústria de arroz, resíduos de biomassa, que são comumente utilizados para geração de energia, são a palha de arroz e a casca de arroz, resíduos de safras e resíduos agroindustriais, respectivamente. A palha de arroz é o talo da planta que sobra como produto residual no campo após a colheita do grão de arroz. A casca de arroz é a camada externa da semente de arroz, e é removida durante o refino do arroz (AMICK, 1982; LIM et al., 2012).

A casca de arroz apresenta alto poder calorífico, com aproximadamente 16,3 MJ/kg, e um conteúdo de 74 % de materiais voláteis. Essas características indicam que a casca de arroz pode ser um bom combustível (ARMESTO et al., 2002). Portanto, a geração de energia através da queima da casca de arroz é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ecológico, uma vez que é uma fonte renovável, reduz o impacto ambiental negativo causado pela destinação desse resíduo, e contribui para a redução da dependência dos derivados de petróleo (FOLETTTO et al., 2005).

Atualmente, as empresas de beneficiamento de arroz são as principais consumidoras da casca de arroz como combustível para as etapas de secagem e de parboilização do cereal. A casca de arroz também passou a ser utilizada em outras

agroindústrias, como por exemplo, em sistemas que fornecem energia para a refrigeração em frigoríficos (POUEY, 2006). Como essas empresas são normalmente de pequeno porte, não possuem processos para aproveitamento e descarte adequado das cinzas produzidas, que são geralmente depositadas em aterros ou lançadas em cursos d'água, ocasionando dessa forma poluição e contaminação do solo e da água (FERREIRA, 2005).

Dessa forma, o aumento do uso da casca de arroz como biomassa contribui para um aumento considerável na geração do resíduo do processo de queima, a cinza de casca de arroz. Se esta cinza for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, tem-se o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, uma vez que farelo, quirera e outros subprodutos já têm utilização no mercado. No entanto, se o descarte dessa cinza for feito de forma inadequada no meio ambiente, pode provocar poluição ao solo, água e o ar. Assim, fica evidente que o aproveitamento das cinzas de forma adequada resulta em benefício ao processo de conservação ambiental (FOLETTTO et al., 2005).

### **2.2.2 Condições de queima**

As características da cinza de casca de arroz produzida estão fortemente ligadas às condições do processo de queima da casca. A forma estrutural da sílica (amorfa ou cristalina), pureza e área superficial estão profundamente correlacionadas com a tecnologia e com as condições de combustão (tempo e temperatura) (BIE et al., 2015; FERNANDES et al., 2016).

O aumento da temperatura de queima promove transformações de fases da sílica presente nas cinzas da casca de arroz (HANAFI et al., 1980). Os processos realizados em condições controladas, com temperaturas máximas inferiores a 700 °C, normalmente ocorre a formação da cinza de casca de arroz composta por sílica amorfa, com alta reatividade. Já em temperaturas superiores, o processo de combustão é concluído mais rapidamente, no entanto, a sílica da cinza de casca de arroz aglomera-se e fases de sílica cristalina começam a ser formadas (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007). Cordeiro (2009) observa que entre a maioria dos autores existe concordância com relação à produção de sílica amorfa em temperaturas próximas a 700 °C, e que acima deste valor nota-se a formação de fases cristalinas.

---

O tipo de forno em que a casca de arroz é queimada também influencia nas características da cinza produzida, podendo favorecer a formação de sílica amorfa ou cristalina. Em sistemas de queima do tipo grelha, mesmo a temperatura de queima sendo controlada entre 600 °C e 700 °C, pode-se conduzir a formação de fases cristalinas. Isso pode ocorrer devido ao deslizamento da cinza de casca de arroz pela grelha do forno, o que faz com que as cinzas que ficam mais próximas da chama atinjam uma temperatura mais elevada (CALHEIRO, 2011).

A combustão em leito fluidizado normalmente é mais vantajosa, em comparação com os sistemas convencionais. Em forno do tipo leito fluidizado é favorável a formação de cinza de casca de arroz amorfa, devido às suas características como a inexistência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas dentro do sistema. Este tipo de forno também possui um excelente contato entre fase sólida e o fluido. Dessa forma, tem-se um controle da temperatura de combustão da casca de arroz que, aliado a um contato bastante efetivo entre a casca e o ar, proporciona rendimentos de combustão altos e cinzas com teores de carbono muito baixos, além de granulometria fina e principalmente forma estrutural constante (CORDEIRO, 2009).

Martínez et al. (2011) investigaram a combustão de casca de arroz em um reator de leito fluidizado. O processo mostrou ser uma escolha potencialmente interessante para obter cinzas ricas em sílica amorfa e com baixo teor de carbono (menos de 3,5 %). Apesar dessa vantagem, o custo da implementação desse tipo de tecnologia é elevado para a maioria das empresas brasileiras que usam casca de arroz como fonte de energia. No entanto, os sistemas com combustão em grelha, que possuem implementação com custo bem inferior, acarretam em desvantagens operacionais, como baixa eficiência, altas emissões de gases poluentes, depósitos de incrustações e corrosão (YIN; ROSENDAHL; KAER, 2008).

### **2.2.3 Cinza de casca do arroz**

Embora a parte orgânica seja queimada durante o processo de combustão, o resíduo inorgânico, cinza de difícil degradação, apresenta grande volume e equivale aproximadamente a 20 % da massa da casca e a 4 % do arroz com casca. Dessa forma, somente no Rio Grande do Sul foram geradas cerca de 340 mil toneladas de cinza na safra de 2017/2018 (HOUSTON, 1972; IRGA, 2018).

Independentemente dos parâmetros empregados no processo de combustão, a composição química das cinzas de casca de arroz revelam altos teores de sílica, conforme pode ser verificado na Tabela 2, que apresenta a composição química de cinzas de casca de arroz analisadas em diferentes pesquisas.

Pode-se observar na Tabela 2 que o óxido de silício constitui o componente principal da cinza de casca de arroz, variando de 82,60 a 93,50 %, e são também verificados baixos teores de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e  $P_2O_5$ . Nota-se que os teores de sílica mais baixos se refletem no elevado percentual de perda ao fogo, e não em um aumento expressivo nas impurezas, o que mostra que são cinzas de combustão incompleta, com quantidades de carbono residual.

Tabela 2 - Composição química de CCA (%) obtidas por diferentes pesquisadores.

|                                    | <b>Nehdi<br/>et al.<br/>(2003)</b> | <b>Feng<br/>et al.<br/>(2004)</b> | <b>Ferro<br/>et al.<br/>(2007)</b> | <b>Kieling<br/>(2009)</b> | <b>Kieling<br/>(2009)</b> | <b>Yusof<br/>et al.<br/>2010)</b> | <b>Lima<br/>et al.<br/>(2011)</b> | <b>Martinez<br/>et al.<br/>(2011)</b> |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 89,10                              | 92,40                             | 91,89                              | 88,32                     | 90,72                     | 91,65                             | 82,60                             | 93,50                                 |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,10                               | 0,30                              | 0,09                               | 1,10                      | 0,03                      | 0,27                              | 0,40                              | 0,16                                  |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | NE                                 | NE                                | NE                                 | 0,01                      | NE                        | 0,03                              | NE                                | NE                                    |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,04                               | 0,40                              | 0,06                               | 2,30                      | 0,11                      | 0,27                              | 0,50                              | 0,11                                  |
| <b>MnO</b>                         | NE                                 | NE                                | 0,25                               | 0,05                      | 0,04                      | 0,07                              | 0,30                              | 0,15                                  |
| <b>MgO</b>                         | 0,50                               | 0,30                              | 0,33                               | 0,97                      | 0,23                      | 0,58                              | 0,70                              | 0,31                                  |
| <b>CaO</b>                         | 0,60                               | 0,70                              | 0,52                               | 2,30                      | 0,25                      | 0,58                              | 0,90                              | 0,38                                  |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,20                               | 0,07                              | NE                                 | 0,15                      | 0,02                      | 0,74                              | NE                                | 0,01                                  |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 1,00                               | 2,54                              | 1,50                               | 0,45                      | 0,92                      | 0,74                              | 1,80                              | 2,29                                  |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,90                               | 0,51                              | 0,25                               | 0,20                      | 0,23                      | 0,19                              | 0,90                              | 0,59                                  |
| <b>PF</b>                          | 7,00                               | 2,31                              | 4,80                               | 10,26                     | 7,65                      | 4,88                              | 11,90                             | 2,10                                  |

PF: perda ao fogo; NE: não especificado;

FONTE: Elaborado pelo autor.

A sílica é predominante na composição química das cinzas da casca de arroz e os elementos secundários variam em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, das condições climáticas, bem como do tipo de arroz (HOUSTON, 1972).



---

Os óxidos de metais alcalinos, especialmente  $K_2O$  e  $Na_2O$ , presentes na casca de arroz, aceleram a transformação de sílica amorfa em cristobalita ou tridimita com uma redução na temperatura de transformação de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  na ausência de óxidos de metais alcalinos para aproximadamente  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , em baixos teores de álcalis ( $< 1\%$ , m/m) (PANPA; JINAWATH, 2009).

Quando a cinza apresenta altos teores de carbono, devido à combustão incompleta da casca, esta apresenta coloração preta. Por sua vez, quando a casca de arroz é quase que completamente queimada, a cinza obtida é acinzentada, branca ou púrpura, em função dos contaminantes presentes e das condições de combustão (HOUSTON, 1972).

Como resíduo sólido, a cinza de casca de arroz é classificada pela NBR 10.004 (ABNT, 2004) como classe II A (resíduo não perigoso e não inerte). Entretanto seu gerenciamento adequado é obrigatório, uma vez que o descarte direto da cinza de casca de arroz no ambiente pode causar um impacto ambiental negativo severo, por apresentar altos níveis residuais de carbono e sílica, alterando o pH do solo e alterando as características gerais do solo e da água (FOLETTTO et al., 2005).

### **2.3 ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE CORANTES**

Recentemente, inúmeras abordagens têm sido estudadas para o desenvolvimento de adsorventes mais baratos e eficazes, visto que os adsorventes comerciais mais comumente usados, como o carvão ativo, apresentam um custo bastante elevado e são de difícil regeneração. Vários adsorventes não convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais e materiais residuais da agricultura e indústria, foram propostos por vários trabalhos. Estes materiais podem ser utilizados como adsorventes para a remoção de corantes de solução aquosa (RAFATULLAH, et al., 2010).

A aplicação da cinza de casca de arroz, como material adsorvente tem despertado o interesse de pesquisadores, assim como o uso de zeólitas produzidas a partir de cinza de casca de arroz, uma vez que existe uma demanda por adsorventes alternativos, que sejam produzidos a partir de materiais baratos e que não requeiram qualquer pré-tratamento adicional, de tal forma que o processo de

adsorção se torne economicamente viável (SHARMA et al., 2010; WANG et al., 2006).

Corantes sintéticos têm sido amplamente utilizados em vários processos industriais, e quantidades consideráveis são perdidas anualmente nos efluentes dessas indústrias, e acabam entrando no meio ambiente. A presença de pequenas quantidades de corantes na água é altamente visível e indesejável. Os efluentes das indústrias de materiais têxteis, couro, processamento de alimentos, tingimento, cosméticos, papel e tintura são as principais fontes de poluição dos corantes (CRINI, 2006).

Vários tipos de corantes e seus produtos de decomposição são tóxicos para os organismos vivos. Quinze por cento da produção mundial total de corantes são liberados em efluentes têxteis durante o processo de tingimento. A liberação deste efluente colorido é perigosa para a vida aquática. Nas correntes receptoras, os resíduos coloridos interferem na transmissão da luz solar e reduzem a atividade fotossintética. Do ponto de vista ambiental, a remoção de corantes sintéticos é de grande preocupação, uma vez que alguns dos corantes e seus produtos de degradação podem ser carcinogênicos e tóxicos, de tal forma que seu tratamento não pode ser deixado apenas com a biodegradação (SHARMA et al., 2010).

O corante azul de metileno é o composto catiônico mais utilizado em testes de adsorção por ser considerado modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa. O mesmo é um típico corante básico que além de ser usado com propósitos medicinais e na indústria têxtil, possui aplicações em diferentes áreas, como em biologia e química (JOSEPH et al., 2019; VARGAS, A. M. M. et al. 2011).

Embora não seja fortemente perigoso, o azul de metileno pode ter vários efeitos prejudiciais. Pode causar queimaduras nos olhos, que podem ser responsáveis por lesões permanentes. Na inalação, pode ocasionar curtos períodos de respiração rápida ou difícil, enquanto a ingestão pode causar náuseas, vômitos, confusão mental, micção dolorosa e metemoglobinemia. Portanto, o tratamento de efluentes contendo tal corante é de interesse devido aos seus impactos nocivos sobre as águas receptoras (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; RAFATULLAH, et al., 2010).

Recentemente, um interesse crescente vem sendo realizado para a remoção de corantes da água devido à sua biodegradação refratária e natureza tóxica que

---

afeta a biota aquática e a cadeia alimentar. A remoção de cor das águas residuais pode ser realizada por flotação, coagulação química, oxidação química e adsorção. A técnica de adsorção é bastante popular devido a seu baixo custo inicial, simplicidade, facilidade de operação, bem como a disponibilidade de uma ampla gama de adsorventes. Além disso, tem sido provado ser um processo eficaz e atraente para remoção de poluentes não biodegradáveis (incluindo corantes) de águas residuais (AKSU, 2005).

Um processo de adsorção eficiente não depende apenas da capacidade de adsorção de corante dos adsorventes, mas também do suprimento constante de materiais para este processo. Portanto, é preferível usar adsorventes de baixo custo e abundantes como a cinza de casca de arroz (CCA) (SHARMA et al., 2010; CHAVES et al., 2009). Estudos realizados demonstram que a cinza de casca de arroz apresenta boas propriedades adsorventes e pode ser utilizada na remoção de íons metálicos (SRIVASTAVA et al., 2006; SRIVASTAVA et al., 2008) e de corantes em solução (MANE et al., 2007; LAKSHMI et al., 2009; SHARMA et al., 2010).

Wang et al. (2006) utilizaram zeólita MCM-22 para remoção dos corantes básicos azul de metileno, violeta cristal e rodamina B de solução aquosa. Os autores concluíram que a zeólita MCM-22 é um adsorvente efetivo na remoção dos corantes básicos estudados. Fungaro et al. (2005) verificaram a eficiência de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão como material alternativo para o tratamento de efluentes com altos níveis de zinco e cádmio e também para a remoção do corante azul de metileno.

## **2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Nesta seção foi apresentada uma revisão bibliográfica contextualizando a importância das zeólitas e do aproveitamento de resíduos agroindustriais para obtenção de produtos de interesse. Assim, foi realizado um aprofundamento acerca dos parâmetros que influenciam na síntese de zeólitas e os desafios para a síntese de materiais zeolíticos sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura e com a utilização da cinza de casca de arroz sem tratamento prévio como fonte de sílica.

Durante a pesquisa, constatou-se a importância em concentrar esforços na investigação da síntese de zeólitas sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura, como também a utilização da cinza de casca de arroz sem nenhum tipo de

tratamento prévio. Percebeu-se que já existe uma gama de trabalhos mostrando a viabilidade da síntese de zeólitas a partir da cinza de casca de arroz. No entanto, majoritariamente, estes estudos utilizaram direcionadores orgânicos de estrutura e utilizaram cinzas produzidas em combustão controlada em laboratório ou com algum tratamento prévio.

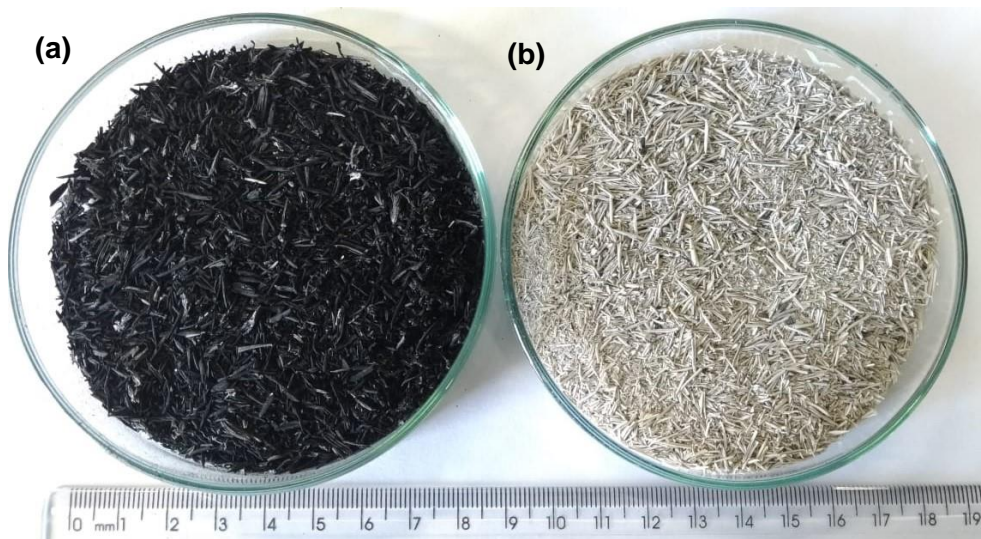
Neste contexto este trabalho, que trata da síntese de zeólitas a partir de cinzas de casca de arroz, pretende contribuir no entendimento da influência dos parâmetros de síntese de zeólitas, assim como investigar a influência do uso de cinzas obtidas por diferentes métodos de combustão (grelha e leito fluidizado) sem tratamento prévio e sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CINZAS DA CASCA DE ARROZ

As cinzas da casca de arroz (CCA) utilizadas neste estudo foram obtidas de empresas de beneficiamento e industrialização de arroz, localizadas no Rio Grande do Sul, a partir da queima da casca de arroz em grelha (CCA01) e em leito fluidizado (CCA02), para aproveitamento energético. Uma fotografia das CCAs está apresentada na Figura 6. É importante ressaltar que as CCAs, foram utilizadas sem qualquer tratamento prévio (físico, químico ou térmico).

Figura 6 - Fotografia das cinzas de casca de arroz: (a) CCA01 e (b) CCA02



#### 3.2 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

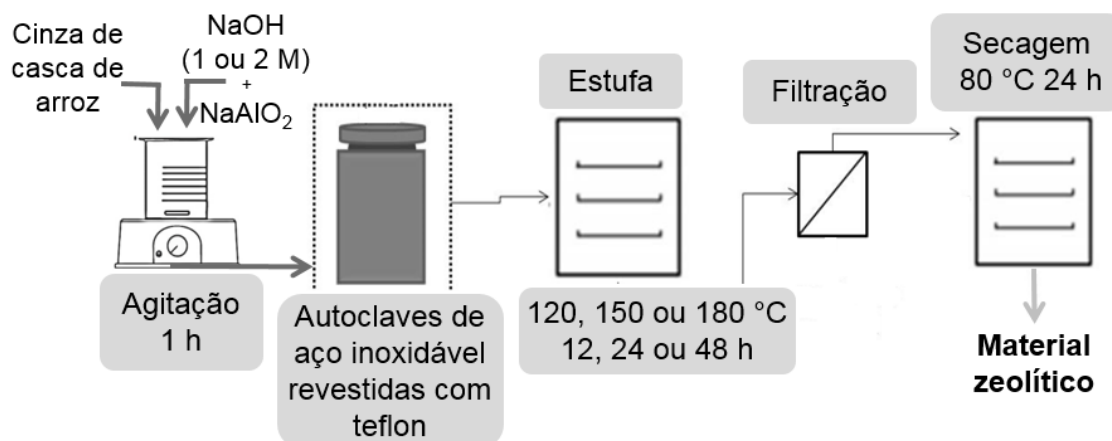
Para a síntese das zeólitas, a alta razão molar Si/Al dos resíduos foi diminuída pela adição de solução de aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , Sigma Aldrich, EUA) para 2. Uma solução de hidróxido de sódio, preparada por dissolução de NaOH (97 % NaOH, Dinâmica, Brasil) em água da torneira (serviço de abastecimento público de Porto Alegre - DMAE), em diferentes concentrações (1 e 2 M), foi utilizada como agente mineralizante.

A síntese de zeólitas foi realizada pelo método hidrotérmico convencional e na ausência de agentes direcionadores orgânicos de estrutura. Todos os experimentos foram realizados com uma razão molar Si/Al fixa em 2,0, utilizando uma relação

líquido/sólido de  $12,5 \text{ mL g}^{-1}$ . Parâmetros experimentais como tempo, temperatura e concentração de agente alcalinizante (solução de NaOH) foram estudados para determinar as melhores condições de síntese.

A síntese de zeólitas, a partir das cinzas de casca de arroz, foi realizada de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma das etapas envolvidas no processo de síntese de zeólitas.



Primeiramente foi feita a dissolução de uma determinada massa de aluminato de sódio em 100 mL de solução de NaOH (1 ou 2 M), após adicionou-se a CCA e a suspensão foi mantida sob agitação por 1 h. A mistura foi inserida em reatores cilíndricos com carcaça de aço-inoxidável e recipiente interno de teflon com volume de 150 mL (Figura 8). Em seguida, os reatores foram colocados em estufa e a cristalização foi monitorada durante tempos determinados.

Figura 8 - Reator de aço-inoxidável, com cápsula de teflon interna, utilizado na síntese zeolítica.



Foram realizados 18 ensaios de síntese de zeólitas para cada cinza, com variação na concentração molar da solução de hidróxido de sódio, no tempo e na temperatura de reação, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições dos ensaios de síntese de zeólitas com variação da concentração molar da solução de NaOH em água, do tempo e da temperatura de reação.

| <b>Condições Experimentais</b> |                                    |               |              |    |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------|----|
| <b>Ensaio</b>                  | <b>[NaOH] (mol L<sup>-1</sup>)</b> | <b>T (°C)</b> | <b>t (h)</b> |    |
| 1                              | 1                                  | 120           | 12           |    |
| 2                              |                                    |               | 24           |    |
| 3                              |                                    |               | 48           |    |
| 4                              |                                    | 150           | 120          | 12 |
| 5                              |                                    |               |              | 24 |
| 6                              |                                    |               |              | 48 |
| 7                              |                                    | 180           | 120          | 12 |
| 8                              |                                    |               |              | 24 |
| 9                              |                                    |               |              | 48 |
| 10                             | 2                                  | 120           | 12           |    |
| 11                             |                                    |               | 24           |    |
| 12                             |                                    |               | 48           |    |
| 13                             |                                    | 150           | 120          | 12 |
| 14                             |                                    |               |              | 24 |
| 15                             |                                    |               |              | 48 |
| 16                             |                                    | 180           | 120          | 12 |
| 17                             |                                    |               |              | 24 |
| 18                             |                                    |               |              | 48 |

Após a síntese hidrotérmica, os reatores foram resfriados, e as suspensões foram filtradas a vácuo em aparato composto por kitassato, funil de porcelana, filtro de papel qualitativo Qualy® (poro de 14 µm e diâmetro de 12,5 cm) e bomba a vácuo Primatec. Os sólidos retidos no filtro foram lavados com 200 mL de água da torneira (serviço de abastecimento público de Porto Alegre) e secos em estufa a 80 °C por 24 h (FLORES et al., 2017).

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

As amostras de cinzas de casca de arroz e dos materiais sintetizados neste estudo foram submetidas a análises de caracterização física, química e mineralógica, que serão descritas a seguir.

#### **3.3.1 Composição química**

A composição química das cinzas foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando o equipamento WD-FRX modelo RIX 3100, Rigaku Dengui, no Laboratório de Análise Química de Rochas do Instituto de Geociências da UFRGS. A análise quantitativa foi realizada através da técnica em amostra fundida com curva de calibração a partir de padrões de rocha e padrões artificiais para o elemento majoritariamente encontrado, manganês. A perda ao fogo foi realizada aquecendo 2 g da amostra até 1000 °C, sendo o valor obtido pela diferença de massa da amostra antes e depois de ser submetida à temperatura de 1000 °C.

#### **3.3.2 Análise química estrutural**

As cinzas de casca de arroz foram caracterizadas através do ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR). O espectro foi obtido em espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho médio por transformada de Fourier MIR-FTIR Frontier (Perkin Elmer, US) da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Foi utilizado o modo de análise UATR e os espectros foram coletados em transmitância, com varredura de 32 scans e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na região de 650 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### **3.3.3 Composição mineralógica**

As fases cristalinas presentes nas cinzas de casca de arroz e nos materiais sintetizados foram determinadas pela análise de Difração de Raios-X (DRX), em um difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D-5000 ( $\theta$ -2 $\theta$ ) equipado com



---

tubo de ânodo de Cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 40 mA no feixe primário e monocromador curvado de grafite no feixe secundário. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 3 a  $75^\circ 2\theta$  em passo de  $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$  utilizando-se fendas de divergência e anti-espalhamento de 2 mm e 0,2 mm no detector. As análises foram feitas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### **3.3.4 Área superficial específica**

Para determinação da área superficial específica (BET) das cinzas de casca de arroz e dos materiais sintetizados foi utilizado um analisador de área superficial NOVA, QuantaChrome Instruments, da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ , sob vácuo, por 3 horas, para secagem e degaseificação.

### **3.3.5 Morfologia**

A morfologia das cinzas de casca de arroz e dos materiais sintetizados foi obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio da marca ZEISS (Alemanha), modelo AURIGA e um microscópio da marca JEOL (Japão) de modelo JSM-6060. Estes equipamentos estão localizados no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### **3.3.6 Capacidade de troca catiônica (CTC)**

A capacidade de troca catiônica das cinzas de casca de arroz e dos materiais zeolíticos sintetizados foi determinada pelo método da simples troca, no qual os íons  $\text{Na}^+$  da estrutura das zeólitas foram trocados por íons  $\text{NH}_4^+$  de uma solução de acetato de amônio (Dinâmica Produtos Químicos, BR). Inicialmente, pesou-se 0,5 g de massa sólida (cinzas ou zeólitas), que foram adicionadas à 50 ml de solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). A suspensão foi mantida sob agitação constante durante 24 h em agitador shaker (TECNAL, BR). Após esse período, as suspensões

foram filtradas em papel filtro qualitativo e o líquido foi enviado para quantificação de íon amônio através da análise de cromatografia iônica (CI) em um cromatógrafo de íons modular (Metrohm) no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias (LADETEC) do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas por unidade de massa de cinza processada, foi calculada de acordo com a Equação (1):

$$CTC = \frac{(C_i - C_f) * V}{m * MM} \quad (1)$$

onde  $C_i$  é a concentração inicial de íons  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final de íons  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L),  $m$  é a massa de material sólido (g) e  $MM$  é a massa molar do  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

### 3.3.7 Distribuição granulométrica

Para análise de distribuição granulométrica das cinzas utilizou-se um agitador de peneiras magnético da marca Bertel, modelo N1150, da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por um período de quinze minutos. Utilizou-se um conjunto de peneiras de 4, 8, 16, 32, 48 e 100 mesh Tyler. A parcela de massa retida em cada peneira foi quantificada. O ensaio foi realizado em duplicata e o resultado é a média das porcentagens de material encontradas em cada peneira.

A partir da massa de cinza retida em cada peneira, o diâmetro médio de Sauter foi calculado utilizando-se a Equação (2):

$$D_m = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{D_i}} \quad (2)$$

onde  $D_i$  é a abertura média entre duas peneiras (mm) e  $x_i$  é fração mássica retida.

### 3.3.8 Adsorção de azul de metileno

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata utilizando erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mL de solução do corante azul de metileno (AM) com concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> e 0,05 g do material adsorvente. Os sistemas foram agitados a 175 rpm em shaker horizontal (CT-712 RN – Cientec, BR) à 25 °C por 2, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos. Após transcorrido cada tempo de contato as amostras foram retiradas e filtradas à vácuo e as concentrações remanescentes foram determinadas através de leitura em espectrofotômetro UV-Vis (T80-PG Instruments, GB) no comprimento de onda 665 nm. A curva padrão de calibração do espectrofotômetro encontra-se no Apêndice A.

A eficiência de remoção (R) dos corantes pelas cinzas de casca de arroz e materiais sintetizados foi calculada a partir da Equação (3):

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

onde C<sub>0</sub> e C<sub>t</sub> são a concentração inicial e concentração no tempo t de adsorbato na solução (mg L<sup>-1</sup>).



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, bem como a discussão acerca dos mesmos. Primeiramente são apresentados e discutidos os resultados da caracterização das cinzas de casca de arroz, seguido dos resultados e discussão da caracterização dos materiais zeolíticos sintetizados. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados preliminares da aplicação das zeólitas e das cinzas de casca de arroz na adsorção de corante em solução.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Os valores encontrados nas análises de composição química e BET para as duas cinzas de casca de arroz utilizadas neste trabalho estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química e área superficial das cinzas de casca de arroz CCA01 e CCA02.

| <b>Característica</b>  | <b>CCA01<br/>Grelha</b> | <b>CCA02<br/>L. Fluid</b> |
|--|-------------------------|---------------------------|
| Composição química (%)   |                         |                           |
| SiO <sub>2</sub>   | 86,40                   | 93,49                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 1,66                    | 1,36                      |
| TiO <sub>2</sub>   | 0,02                    | nd                        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 0,02                    | nd                        |
| MnO  | 0,19                    | 0,30                      |
| MgO  | 0,31                    | 0,12                      |
| CaO  | 0,63                    | 0,33                      |
| Na <sub>2</sub> O  | nd                      | nd                        |
| K <sub>2</sub> O   | 1,15                    | 1,50                      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,46                    | 0,18                      |
| PF   | 9,49                    | 1,54                      |
| Área superficial específica BET<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 34,1                    | 16,7                      |

PF: perda ao fogo; nd: não detectado.

De acordo com os resultados obtidos por FRX, pode-se afirmar que ambas as cinzas contêm como principal componente o silício, 86,40 % para a CCA01 e 93,49 % para a CCA02. Como elementos secundários aparecem principalmente o alumínio, potássio, o cálcio e o fósforo, comumente encontrados em cinza de casca de arroz, com porcentagens sem muita variação para as duas cinzas estudadas.

A sílica é predominante na composição química das cinzas de casca de arroz e os elementos secundários variam em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, das condições climáticas, bem como do tipo de arroz (HOUSTON, 1972).

A perda ao fogo das cinzas de casca de arroz foi de 9,49 % para a CCA01 e 1,54 % para a CCA02, o que corresponde à quantidade de umidade e de carbono não queimado das amostras (SARI; YOUNESI; KAZEMIAN, 2015). Ao analisar o resultado para perda ao fogo, pode-se inferir que o processo de combustão por leito fluidizado possui melhor aproveitamento do potencial energético da biomassa que o processo por combustão em grelha, que por possuir gradientes de temperatura ao longo do equipamento (fornalha) acaba resultando em um valor alto de perda ao fogo.

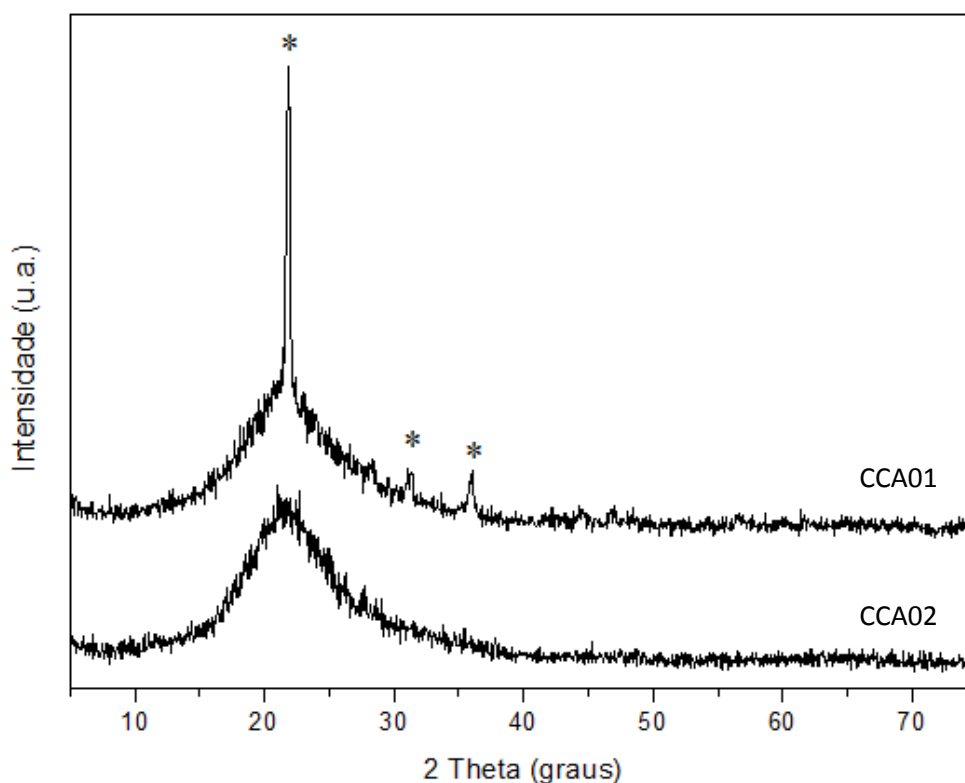
Martinez et al (2011) obtiveram em suas pesquisas de combustão de casca de arroz em leito fluidizado, um teor de sílica de 93,5 % e um teor de perda ao fogo de 2,1 %. Fernandes et al. (2016) obtiveram resultados da composição química da cinza de casca de arroz gerada por combustão em grelha, de 90,02 % de sílica e 8,63 % de perda ao fogo.

Os resultados obtidos neste trabalho apresentam-se coerentes com os resultados citados na literatura, demonstrando que cinzas de casca de arroz geradas por combustão em leito fluidizado tendem a apresentar menores teores de perda ao fogo que cinzas geradas a partir de combustão em grelha.

Pode-se observar que a área superficial específica da amostra CCA01 foi de 34,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e da CCA02 foi de 16,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Assim, a CCA01 apresentou uma área superficial maior que a CCA02, uma consequência provável da quantidade de carbono presente nessa cinza, como demonstrado pela perda ao fogo de quase 10 %, uma vez que as partículas finas de carbono aumentam a área superficial. Estes resultados estão de acordo com Fernandes et al. (2016) que encontraram área superficial de 39,27 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para cinza de casca de arroz queimada em grelha e de 11,35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para cinza obtida em leito fluidizado.

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas de raios-X (DRX) das cinzas de casca de arroz utilizadas no presente estudo. A banda larga no nível  $2\theta$  em cerca de  $18 - 24^\circ$  indica a natureza amorfa da CCA02. A CCA01 apresenta fase amorfa juntamente com alguma cristalização na forma de cristobalita. A presença de cristobalita é indicada pelos picos de difração em  $2\theta$ ,  $21,9^\circ$ ,  $31,5^\circ$  e  $36,3^\circ$  (KORDATOS et al., 2008).

Figura 9 - Difratogramas das cinzas de casca de arroz: \* Cristobalita.



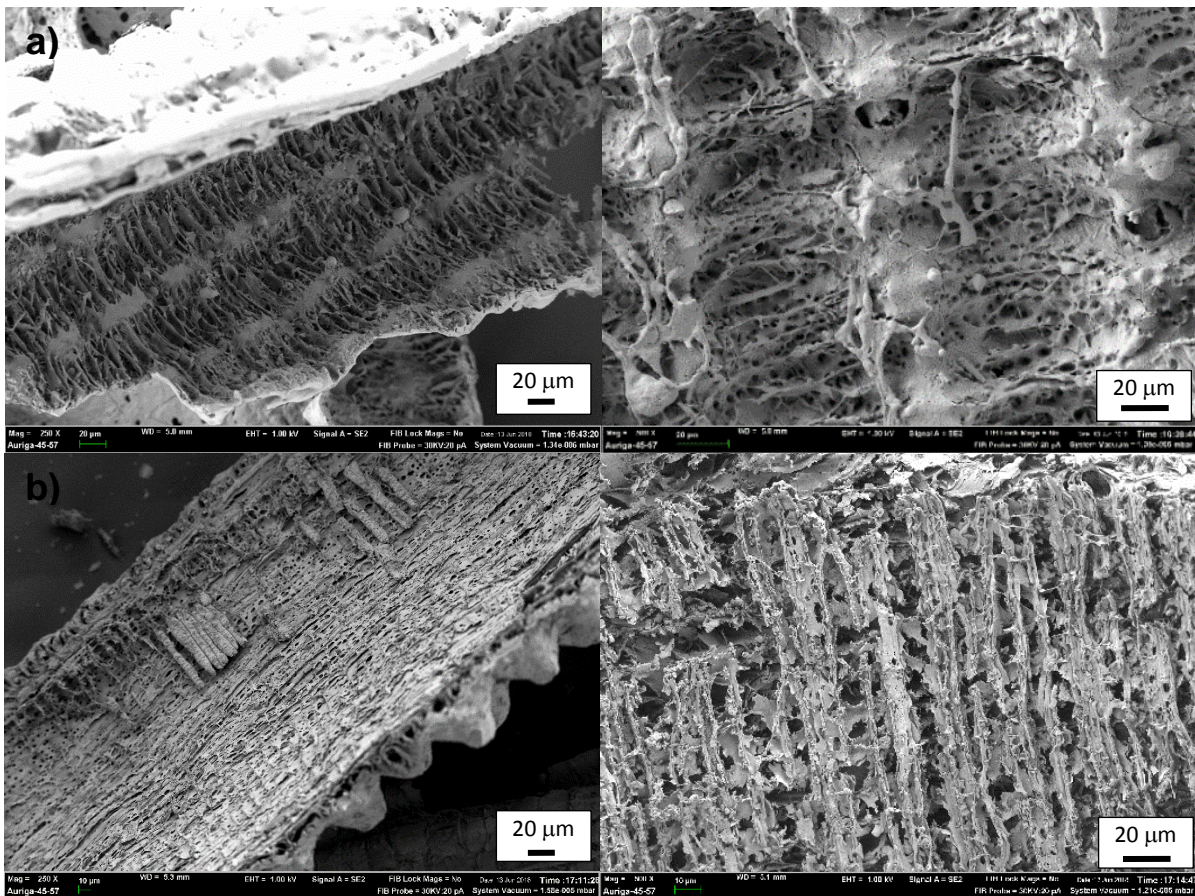
Vários autores estudaram os efeitos do tratamento térmico na cristalização de cinza de casca de arroz (CCA), e entre a maioria deles existe o consenso sobre a produção de CCA amorfa em torno de  $700^\circ\text{C}$ , enquanto as fases cristalinas são geralmente formadas em temperaturas superiores a este valor (CORDEIRO, 2009; HAMAD; KHATTAB, 1981). Portanto, a cristalização da sílica em cristobalita na CCA01 pode ser atribuída ao mecanismo pelo qual a casca de arroz foi aquecida na grelha, com gradientes de temperatura ao longo do processo de combustão. O volume de casca de arroz que desliza sobre a grelha mais perto das chamas atinge temperaturas mais altas que  $700^\circ\text{C}$ , enquanto as camadas superiores não. Por outro lado, o processo com combustão em leito fluidizado opera com perfil de temperatura mais uniforme, geralmente perto de  $700^\circ\text{C}$  e, por essa razão, produz

subprodutos predominantemente amorfos. Assim, o caráter cristalino ou amorfo das amostras de CCA está diretamente ligado aos processos de queima utilizados e às temperaturas adotadas, como observado pela análise de DRX (FERNANDES et al., 2016).

A sílica na forma amorfa é vantajosa para a preparação de materiais à base de silício, como zeólitas, porque a sílica é mais reativa em sua forma amorfa (GHASEMI; YOUNESI, 2011; SARI; YOUNESI; KAZEMIAN, 2015). Segundo Cheng et al. (2012) a sílica no estado amorfo é de fácil dissolução em solução de NaOH e dessa forma facilita a síntese de materiais zeolíticos (CARDOSO et al., 2015; CHENG et al., 2012).

Na Figura 10 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumentos de 250 e 500 X, das cinzas CCA01 e CCA02.

Figura 10 - Micrografias das cinzas de casca de arroz: (a) CCA01, (b) CCA02. Aumentos de 250x e 500x e energia de 1 kV.



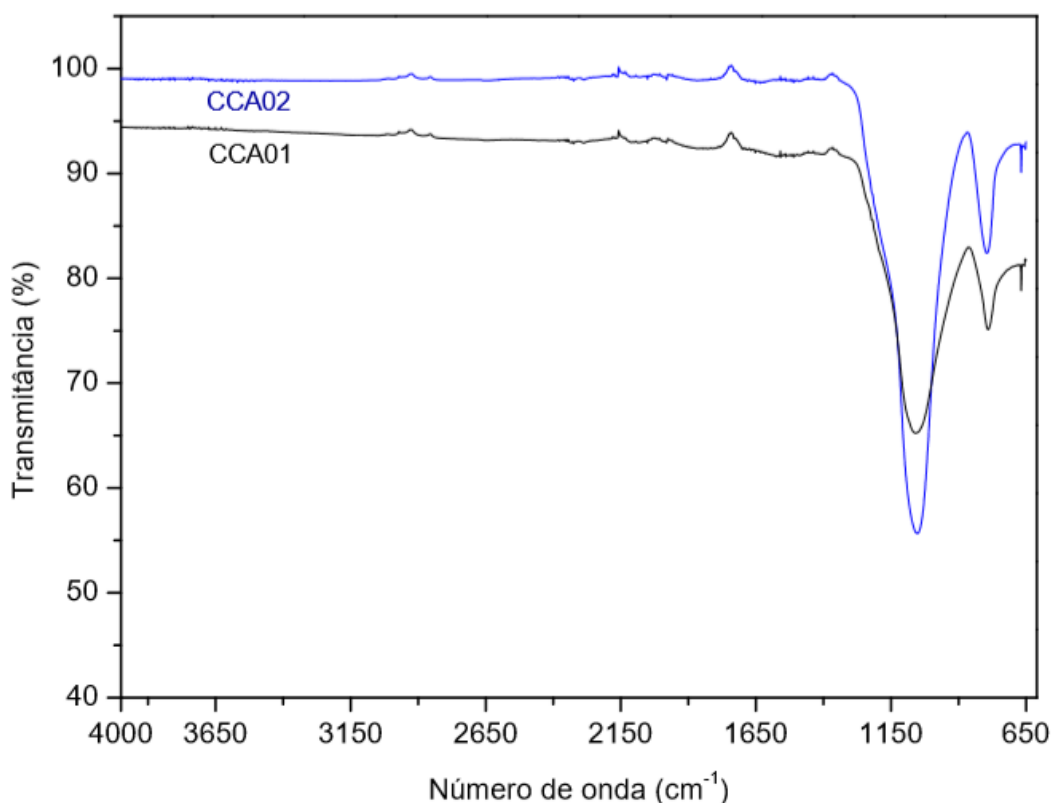


Observa-se que as duas cinzas possuem uma superfície porosa irregular, com a presença de sulcos heterogêneos e desordenados. Esta porosidade é possivelmente causada pela perda dos compostos orgânicos menos densos, pois, após o processo de combustão da casca de arroz, a celulose e lignina deste material são consumidas pelo processo de combustão (KIM et al., 2008).

Quando analisadas macroscopicamente (Figura 6 da seção Materiais e Métodos), verifica-se que a CCA01 apresenta coloração preta, enquanto a cinza CCA02 é acinzentada. Conforme exposto por Houston (1972), a casca de arroz queimada parcialmente gera uma cinza com elevados teores de carbono e de coloração preta. Já quando a casca é quase completamente queimada, resulta em uma cinza de coloração acinzentada, branca ou púrpura, cuja cor é fortemente dependente das impurezas presentes e das condições de queima.

Na Figura 11 estão apresentados os espectros de infravermelho das cinzas de casca de arroz utilizadas no presente estudo.

Figura 11 - Espectros de infravermelho das cinzas de casca de arroz.



Os espectros de FTIR das cinzas CCA01 e CCA02 indicam bandas de absorção proeminentes a 800 e 1052  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1052 e 800  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do tetraedro de  $\text{SiO}_4$ , respectivamente (BOHRA; DEY; KUNDU, 2013). Vempati et al. (2006), Prasetyoko et al. (2006) e Naskar et al. (2012) também observaram na análise de FTIR das cinzas da casca de arroz as bandas encontradas neste trabalho.

Essas bandas estão em conformidade com os resultados de caracterização química apresentados anteriormente através da análise de FRX, que demonstrou uma elevada concentração de  $\text{SiO}_2$  para as duas cinzas.

Na Tabela 5 está apresentado o resultado da distribuição granulométrica das cinzas via peneiramento a seco.

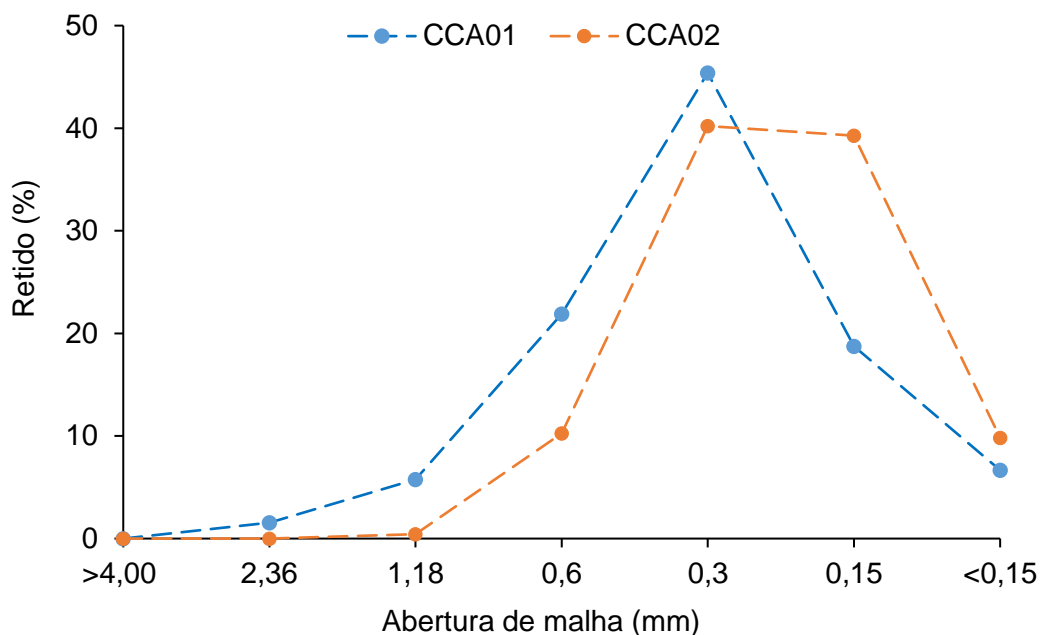
Tabela 5 - Distribuição granulométrica das cinzas de casca de arroz.

| Peneira                       | % Retido |       |
|-------------------------------|----------|-------|
|                               | CCA01    | CCA02 |
| # 4 (> 4,00 mm)               | 0,0      | 0,0   |
| # 8 (2,36 a 4,00 mm)          | 1,6      | 0,0   |
| # 16 (1,18 a 2,36 mm)         | 5,8      | 0,4   |
| # 32 (0,6 a 1,18 mm)          | 21,9     | 10,3  |
| # 48 (0,3 a 0,6 mm)           | 45,4     | 40,2  |
| # 100 (0,15 a 0,3 mm)         | 18,7     | 39,3  |
| Passante # 100 (<0,15 mm)     | 6,7      | 9,8   |
| Diâmetro médio de Sauter (mm) | 0,33     | 0,25  |

Com o resultado da distribuição granulométrica, verifica-se que o diâmetro médio de Sauter das partículas para a cinza CCA01 foi de 0,33 mm, já para a CCA02 verificou-se tamanhos de partícula um pouco menores, com diâmetro médio de Sauter de 0,25 mm. Não há partículas com tamanho superior a 4 mm para a CCA01 e superior a 2,36 mm para a CCA02. Cerca de 6,7 % da CCA01 e 9,8 % da CCA02 tem tamanho inferior a 0,15 mm.

Os dados da Tabela 2 estão mostrados graficamente da Figura 12.

Figura 12 - Distribuição granulométrica das cinzas de casca de arroz.



Acredita-se que a diferença granulométrica das amostras seja decorrente do processo de queima ao qual são submetidas. A amostra CCA02, obtida via leito fluidizado necessita de um meio inerte para fluidizar homogeneamente, neste caso a areia. A movimentação intensa entre a areia e as cascas em combustão faz com que ocorra a diminuição da granulometria das cinzas resultantes. Já a amostra CCA01 é obtida por um processo de combustão em grelhas, sem uma movimentação intensa das partículas durante a combustão (KIELING, 2009).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações dos materiais zeolíticos sintetizados a partir das duas cinzas de casca de arroz utilizadas neste trabalho.

### 4.2.1 Composição Mineralógica

As condições experimentais dos ensaios de síntese de zeólitas a partir dos dois diferentes tipos de cinza de casca de arroz estão resumidas na Tabela 6, juntamente com as fases cristalinas identificadas por DRX. Os difratogramas de

todos os ensaios experimentais podem ser encontrados no Apêndice B. A maioria das condições experimentais testadas foi favorável para a formação de fases zeolíticas. Levando-se em conta que a razão molar Si/Al inicial é a mesma para todos os experimentos, a formação de diferentes fases zeolíticas deveu-se as variáveis experimentais testadas no presente estudo, como tempo de síntese, temperatura, concentração do agente alcalinizante e fonte de sílica. Foi também observado que a fase de sílica cristalina (cristobalita) presente na CCA01 foi consumida em todos os experimentos realizados.

Tabela 6 - Condições experimentais de síntese de zeólitas (concentração de NaOH, temperatura e tempo) para as duas diferentes cinzas (CCA01 e CCA02) e fases cristalinas identificadas nas amostras sintetizadas por difração de raios-X nas diferentes condições de síntese.

| <b>Condições Experimentais</b> |               |              | <b>CCA01</b>         |                         | <b>CCA02</b>         |                         |
|--------------------------------|---------------|--------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| <b>[NaOH] (mol/L)</b>          | <b>T (°C)</b> | <b>t (h)</b> | <b>Identificação</b> | <b>Fases detectadas</b> | <b>Identificação</b> | <b>Fases detectadas</b> |
| 1                              | 120           | 12           | ZG1                  | P, A, amorfo            | ZF1                  | amorfo                  |
| 1                              | 120           | 24           | ZG2                  | P, A, amorfo            | ZF2                  | P, A, amorfo            |
| 1                              | 120           | 48           | ZG3                  | P, A, amorfo            | ZF3                  | P, A, amorfo            |
| 1                              | 150           | 12           | ZG4                  | P, ANA, amorfo          | ZF4                  | P, amorfo               |
| 1                              | 150           | 24           | ZG5                  | P, ANA, SOD, amorfo     | ZF5                  | P, ANA, amorfo          |
| 1                              | 150           | 48           | ZG6                  | ANA, SOD, amorfo        | ZF6                  | P, ANA                  |
| 1                              | 180           | 12           | ZG7                  | ANA, SOD, amorfo        | ZF7                  | P, ANA, amorfo          |
| 1                              | 180           | 24           | ZG8                  | ANA, SOD, amorfo        | ZF8                  | P, ANA, SOD             |
| 1                              | 180           | 48           | ZG9                  | ANA, SOD                | ZF9                  | ANA                     |
| 2                              | 120           | 12           | ZG10                 | P, amorfo               | ZF10                 | P, Y, amorfo            |
| 2                              | 120           | 24           | ZG11                 | P, amorfo               | ZF11                 | P, Y, amorfo            |
| 2                              | 120           | 48           | ZG12                 | P, ANA, amorfo          | ZF12                 | P, ANA, amorfo          |
| 2                              | 150           | 12           | ZG13                 | ANA, SOD, amorfo        | ZF13                 | P, ANA, amorfo          |
| 2                              | 150           | 24           | ZG14                 | ANA, SOD                | ZF14                 | P, ANA                  |
| 2                              | 150           | 48           | ZG15                 | ANA, SOD                | ZF15                 | ANA                     |
| 2                              | 180           | 12           | ZG16                 | ANA, SOD, amorfo        | ZF16                 | ANA                     |
| 2                              | 180           | 24           | ZG17                 | ANA                     | ZF17                 | ANA                     |
| 2                              | 180           | 48           | ZG18                 | ANA, SOD                | ZF18                 | ANA                     |

ANA: analcima, A: zeólita A, P: zeólita P, SOD: sodalita e Y: zeólita Y

---

As sínteses realizadas a 120 °C e na concentração de NaOH de 1M apresentaram a formação das zeólitas A e P para as duas cinzas em todos os tempos de síntese estudados, exceto no tempo de 12 h para a cinza CCA02, em que o resultado de DRX indica um material amorfo. No entanto, observou-se também a presença de fase amorfa em todos os materiais analisados nessas condições. Isso pode ser atrelado à menor dissolução da fonte de silício dos resíduos a baixa temperatura (SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016).

Nos ensaios em que se utilizou a cinza CCA01, para a concentração de NaOH de 1 M, temperatura de 150 °C e tempo de 12 h, se verificou a formação das zeólitas P e analcima. Aumentando o tempo de síntese para 24 h, obteve-se, além das zeólitas P e analcima, a zeólita sodalita. Já no tempo de 48 h, verificou-se a presença das fases analcima e sodalita e não houve mais a formação de zeólita P. Dessa forma, infere-se que com tempos de síntese maiores, ocorre a formação de zeólitas com estruturas mais estáveis. Segundo Anuwattana e Khummongkol (2009), maiores tempos de cristalização levam à síntese de estruturas mais estáveis, com menores tamanhos de poros. Para a temperatura de 180 °C verificou-se a formação das zeólitas analcima e sodalita, para os 3 tempos testados, sendo que com o aumento do tempo de síntese houve aumento da cristalinidade dos materiais, como evidenciado pela maior intensidade dos picos, e em 48 h não foi mais verificada a presença de material amorfo.

Nos ensaios utilizando a CCA02, na temperatura de 150 °C verificou-se que a zeólita A não foi mais identificada. Para o tempo de 12 h identificou-se somente a zeólita P. Aumentando o tempo de síntese para 24 h e 48 h, verificou-se a presença das fases P e analcima, sendo que em 48 h não foi mais verificada a presença de material amorfo no material sintetizado. Para a temperatura de 180 °C verificou-se a formação das zeólitas P e analcima no tempo de 12 h e em 24 h de síntese. Além dessas fases, também foi identificada a sodalita, sem a presença de material amorfo. Em 48 h identificou-se somente analcima pura.

Nos ensaios com concentração de NaOH de 2 M, para a CCA01, fixando a temperatura em 120 °C, verificou-se o início de formação da zeólita P no tempo de 12 h e o aumento da cristalinidade nos tempos de 24 e 48 h. Após 48 h além da zeólita P também se verificou a formação da zeólita analcima, verificando-se novamente que o tempo de síntese mais longo influencia a obtenção de zeólitas mais termodinamicamente estáveis, como a analcima. Nas temperaturas de 150 °C

e 180 °C verificou-se que a zeólita do tipo P não foi mais identificada, somente as fases mais estáveis analcima e sodalita, constatando-se assim também a influência da temperatura de processo nos materiais sintetizados. Nessas temperaturas também se verificou que para os menores tempos de síntese ainda foi constatada a presença de material amorfo, no entanto para os tempos de 24 h e 48 h houve a formação das zeólitas sem presença de fase amorfa.

Para a concentração de NaOH de 2 M, nos ensaios com a CCA02, fixando a temperatura em 120 °C, verificou-se a formação das zeólitas Y e P nos tempos de 12 e 24 h. Após 48 h não se observou mais a formação da zeólita Y e identificou-se, além da zeólita P, a síntese de zeólita analcima. Na temperatura de 150 °C verificou-se a formação da zeólita do tipo P e de analcima em 12 h de síntese, e após 24 h não foi mais verificada a presença de material amorfo. No tempo de 48 h somente a fase analcima pura foi identificada. Nos materiais sintetizados a 180 °C, para os três tempos de síntese testados, foi detectada somente a presença da fase analcima pura.

Maldonado et al. (2013) também sintetizaram zeólitas a partir de soluções usando Na<sup>+</sup> como cátion extraestrutural, sem o uso de direcionadores orgânicos. Os autores também verificaram a formação das fases iniciais do tipo FAU e LTA em baixas temperaturas e tempos de síntese, e que em temperaturas moderadas, ocorreu a transformação de FAU e LTA para GIS e SOD. Quando a temperatura é aumentada ainda mais, ou em tempos de síntese mais longos, predominou a formação da fase ANA. Os resultados obtidos nesse trabalho estão em concordância com os obtidos por Maldonado et al. (2013), em que claramente a sequência de etapas da síntese progride de estruturas de baixa a alta densidade, aumentando a estabilidade termodinâmica das zeólitas. Assim, essas transições são consistentes com a regra de estágios de Ostwald, em que estruturas metaestáveis se transformam progressivamente em estruturas mais termodinamicamente estáveis (MALDONADO et al., 2013).

Para estudar o efeito da concentração de NaOH no processo de zeolitização, foram conduzidos experimentos com NaOH a 1 e 2 M. Através dos resultados obtidos, pode-se observar que o aumento da concentração de NaOH de 1 M para 2 M favorece a formação da zeólita P em vez da zeólita A, para os materiais obtidos a partir da CCA01 a 120 °C, e favorece a formação da zeólita Y em vez da zeólita A, para os materiais obtidos a partir da CCA02 a 120 °C. Também pode-se observar

---

que nas temperaturas mais altas, o aumento da concentração de NaOH favoreceu a formação das zeólitas sodalita e analcima em vez da zeólita P, como também favoreceu a síntese de zeólitas puras, sem a presença de material amorfo. Assim, verifica-se que a conversão hidrotérmica de cinzas de casca de arroz em zeólitas, a uma concentração mais alta de NaOH, favorece a obtenção de materiais zeolíticos e resulta na conversão dos cristais em fases cristalinas mais estáveis. Esta tendência e observação estão em concordância com os trabalhos de Ali et al. (2011) e Maldonado et al. (2013).

Dessa forma, verificou-se que para ambas as cinzas testadas, CCA01 e CCA02, os três parâmetros de síntese estudados, temperatura, tempo de síntese e concentração da solução alcalina, influenciaram no tipo de zeólita sintetizada. Essa tendência também foi verificada nos trabalhos de Khajavi et al. (2010), Bieseki et al. (2013) e Aldahri et al. (2016).

Outro aspecto importante que pode ser verificado analisando-se os resultados obtidos e apresentados na Tabela 6 é a diferença dos materiais sintetizados a partir das diferentes cinzas, nas mesmas condições de síntese. Este fato era esperado, uma vez que as cinzas apresentaram diferenças na área superficial, composição química e mineralógica, o que pode influenciar na sua capacidade de se dissolver em misturas alcalinas e também influenciar em diferentes aspectos da cristalização da zeólita, incluindo a cinética do crescimento dos cristais e as propriedades do produto final.

Observa-se que a presença de material amorfo nos materiais sintetizados com a cinza obtida por combustão em leito fluidizado (CCA02) foi identificada em menos condições experimentais em relação aos materiais sintetizados com a cinza obtida por combustão em grelha (CCA01). Isto pode ter ocorrido uma vez que a sílica da cinza CCA02 está em seu estado amorfo, o que facilita a dissolução em solução de NaOH e dessa forma auxilia a síntese de materiais zeolíticos (CARDOSO et al., 2015; CHENG et al., 2012).

Hamilton et al. (1993) estudaram o uso de diferentes fontes de sílica na síntese de zeólita X. Observaram que o uso de diferentes fontes influenciou significativamente nos resultados dos experimentos de síntese, com produtos de diferentes tamanhos de partículas, diferentes taxas de conversão da zeólita X e diferentes quantidades de outras fases de zeólitas.

### 4.2.2 Área superficial específica

Os resultados de área superficial dos materiais sintetizados estão descritos na Tabela 7. Os materiais sintetizados a partir da cinza CCA01 apresentaram áreas superficiais variando entre 39,3 e 99,4  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e para a cinza CCA02 entre 1,3 e 83,5  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Verifica-se que a área superficial dos materiais tende a diminuir com o aumento da temperatura para ambas as cinzas, uma vez que com o aumento da temperatura estruturas mais estáveis foram formadas, com menores tamanhos de poros. A mesma tendência foi encontrada por Bohra et al. (2014).

Tabela 7 - Área superficial dos materiais sintetizados nas diferentes condições de síntese.

| Condições Experimentais |        |       | CCA01         |                     |                                   | CCA02         |                  |                                   |
|-------------------------|--------|-------|---------------|---------------------|-----------------------------------|---------------|------------------|-----------------------------------|
| [NaOH] (mol/L)          | T (°C) | t (h) | Identificação | Fases detectadas    | BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | Identificação | Fases detectadas | BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) |
| 1                       | 120    | 12    | ZG1           | P, A, amorfo        | 64,9                              | ZF1           | amorfo           | 22,0                              |
| 1                       | 120    | 24    | ZG2           | P, A, amorfo        | 63,8                              | ZF2           | P, A, amorfo     | 67,3                              |
| 1                       | 120    | 48    | ZG3           | P, A, amorfo        | 52,5                              | ZF3           | P, A, amorfo     | 77,0                              |
| 1                       | 150    | 12    | ZG4           | P, ANA, amorfo      | 56,7                              | ZF4           | P, amorfo        | 33,4                              |
| 1                       | 150    | 24    | ZG5           | P, ANA, SOD, amorfo | 48,3                              | ZF5           | P, ANA, amorfo   | 28,4                              |
| 1                       | 150    | 48    | ZG6           | ANA, SOD, amorfo    | 49,5                              | ZF6           | P, ANA           | 7,2                               |
| 1                       | 180    | 12    | ZG7           | ANA, SOD, amorfo    | 45,5                              | ZF7           | P, ANA, amorfo   | 7,5                               |
| 1                       | 180    | 24    | ZG8           | ANA, SOD, amorfo    | 48,0                              | ZF8           | P, ANA, SOD      | 5,0                               |
| 1                       | 180    | 48    | ZG9           | ANA, SOD            | 53,5                              | ZF9           | ANA              | 3,3                               |
| 2                       | 120    | 12    | ZG10          | P, amorfo           | 99,4                              | ZF10          | P, Y, amorfo     | 83,5                              |
| 2                       | 120    | 24    | ZG11          | P, amorfo           | 62,0                              | ZF11          | P, Y, amorfo     | 68,5                              |
| 2                       | 120    | 48    | ZG12          | P, ANA, amorfo      | 58,2                              | ZF12          | P, ANA, amorfo   | 13,3                              |
| 2                       | 150    | 12    | ZG13          | ANA, SOD, amorfo    | 57,6                              | ZF13          | P, ANA, amorfo   | 22,0                              |
| 2                       | 150    | 24    | ZG14          | ANA, SOD            | 51,0                              | ZF14          | P, ANA           | 5,9                               |
| 2                       | 150    | 48    | ZG15          | ANA, SOD            | 50,1                              | ZF15          | ANA              | 6,3                               |
| 2                       | 180    | 12    | ZG16          | ANA, SOD, amorfo    | 39,3                              | ZF16          | ANA              | 1,4                               |
| 2                       | 180    | 24    | ZG17          | ANA                 | 53,7                              | ZF17          | ANA              | 2,8                               |
| 2                       | 180    | 48    | ZG18          | ANA, SOD            | 44,4                              | ZF18          | ANA              | 1,3                               |

ANA: analcima, A: zeólita A, P: zeólita P, SOD: sodalita e Y: zeólita Y

As zeólitas A e Y possuem canais de diâmetro de 4,1 e 7,4 Å, respectivamente, dessa forma são maiores que a molécula de nitrogênio (3,6 Å). No



---

entanto, outras zeólitas como a sodalita, que tem tamanho de poro muito pequeno, cerca de 2,6 Å, e a analcima que tem canais altamente distorcidos de cerca de 4,2 x 1,6 Å, não conseguem adsorver as moléculas de nitrogênio. A zeólita P tem uma estrutura complexa com dois tipos de tamanho de canal (3,1 x 4,5 e 2,8 x 4,8 Å), tamanhos esses que também dificultam a adsorção das moléculas de nitrogênio (QUEROL et al., 2002, PRECH; KUBU, 2015).

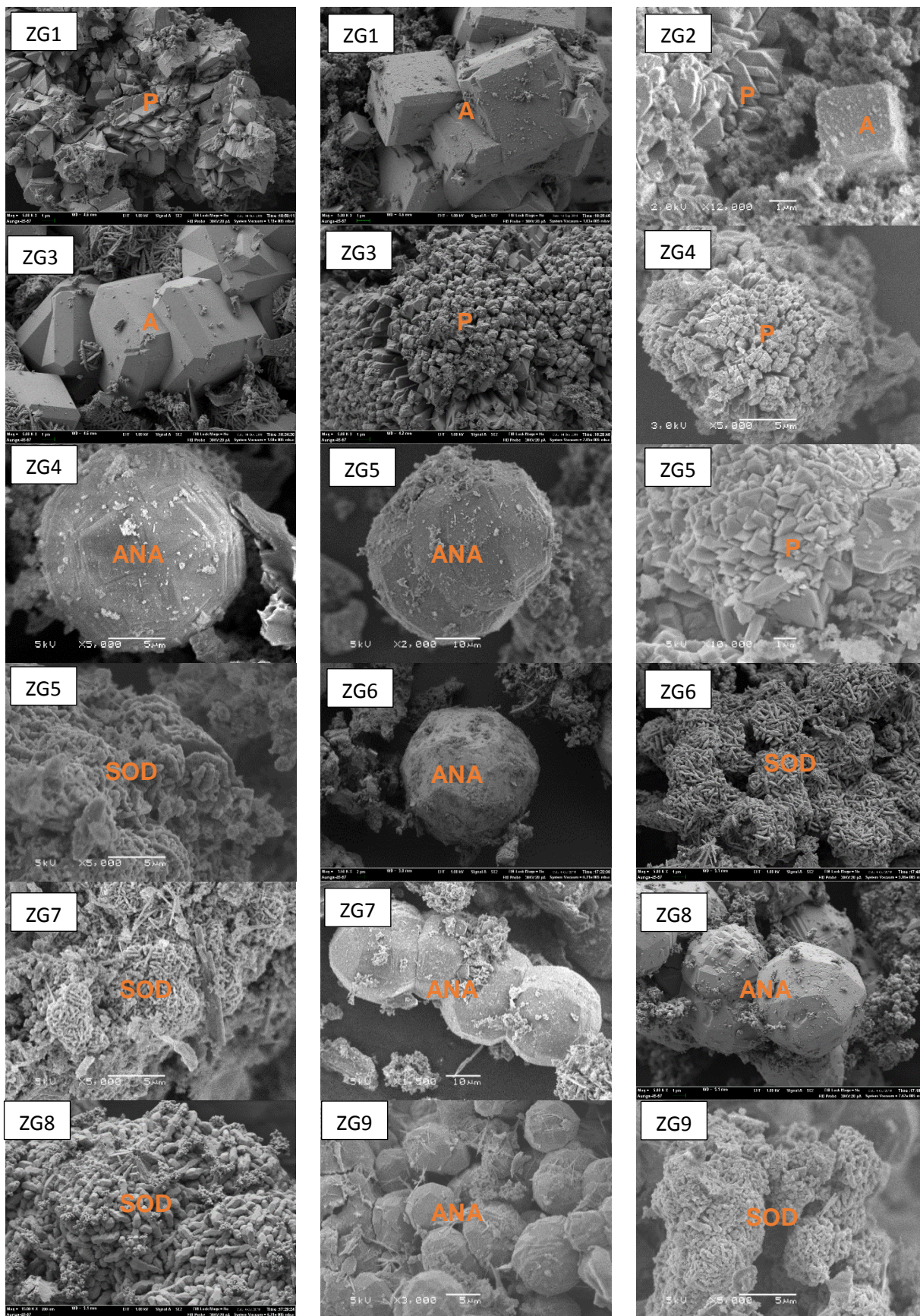
Assim, observando os dados apresentados na Tabela 7, verifica-se que à medida que houve a transformação das zeólitas metaestáveis Y, A e P, para as zeólitas mais estáveis, sodalita e analcima, com o aumento do tempo ou temperatura de síntese, houve uma diminuição da área superficial, o que era esperado, devido ao menor tamanho de poro dessas zeólitas.

Os valores de área superficial dos materiais zeolíticos sintetizados neste trabalho estão de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura. Prech e Kubu (2015) também obtiveram áreas superficiais baixas para a zeólita analcima, variando de 2,3 a 3,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Bohra et al. (2014) encontraram valores de área superficial para zeólita P de 85 a 129 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Sanchez-Hernandez et al. (2016) sintetizaram as zeólitas P, sodalita e analcima e obtiveram áreas de 14,2, 15,5 e 4,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### **4.2.3 Morfologia dos materiais sintetizados**

Nas Figuras 13 e 14 estão apresentadas as micrografias dos materiais sintetizadas a partir da cinza CCA01, com concentração de NaOH de 1 M (Figura 13) e 2 M (Figura 14). Nas figuras 15 e 16 pode-se observar as estruturas das zeólitas sintetizadas a partir da CCA02, com concentração de NaOH de 1 M (Figura 15) e 2 M (Figura 16).

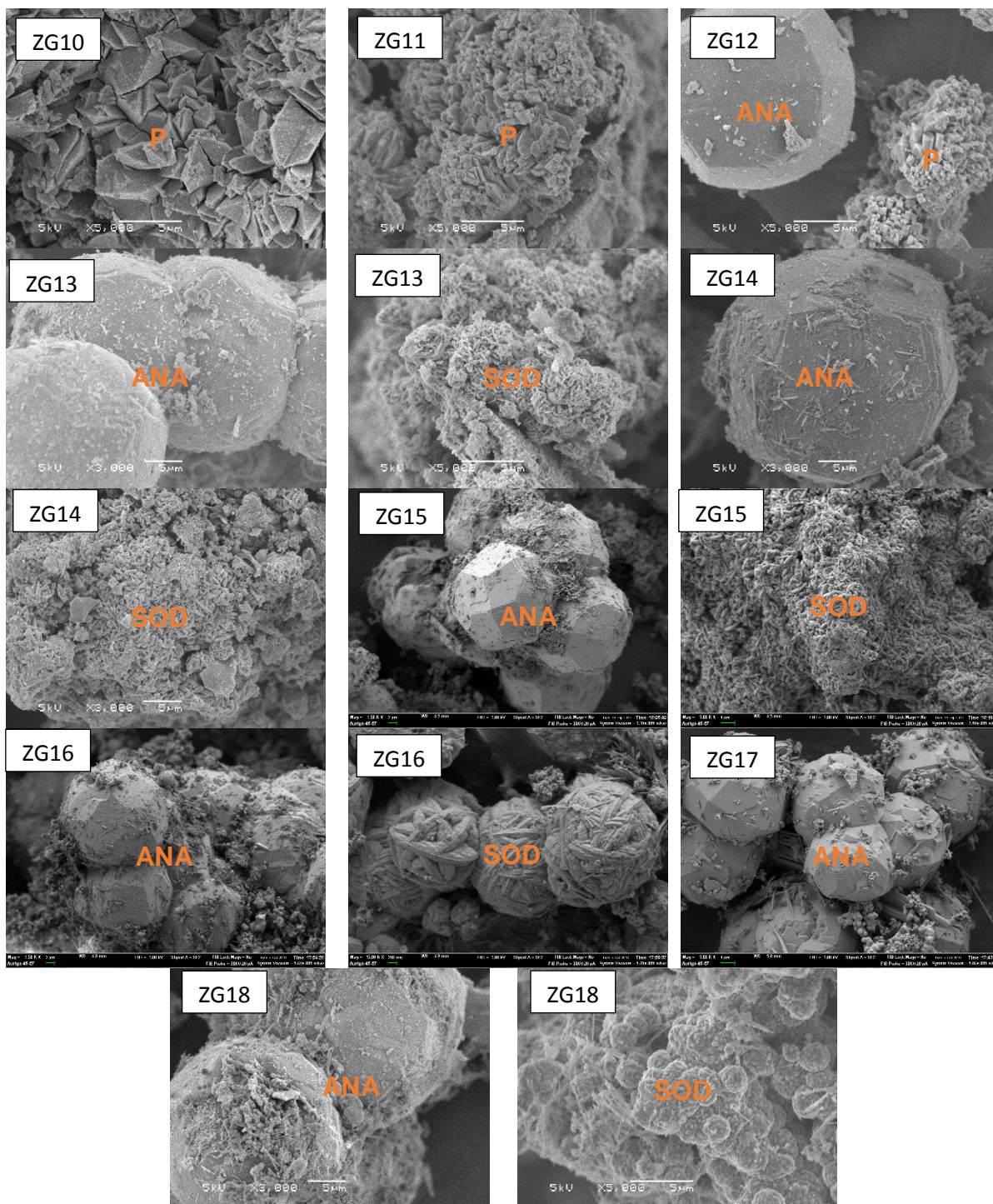
Figura 13 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA01 com NaOH 1 M.



ZG1 (1 M, 120 °C, 12 h); ZG2 (1 M, 120 °C, 24 h); ZG3 (1 M, 120 °C, 48 h); ZG4 (1 M, 150 °C, 12 h); ZG5 (1 M, 150 °C, 24 h); ZG6 (1 M, 150 °C, 48 h); ZG7 (1 M, 180 °C, 12 h); ZG8 (1 M, 180 °C, 24 h); ZG9 (1 M, 180 °C, 48 h).



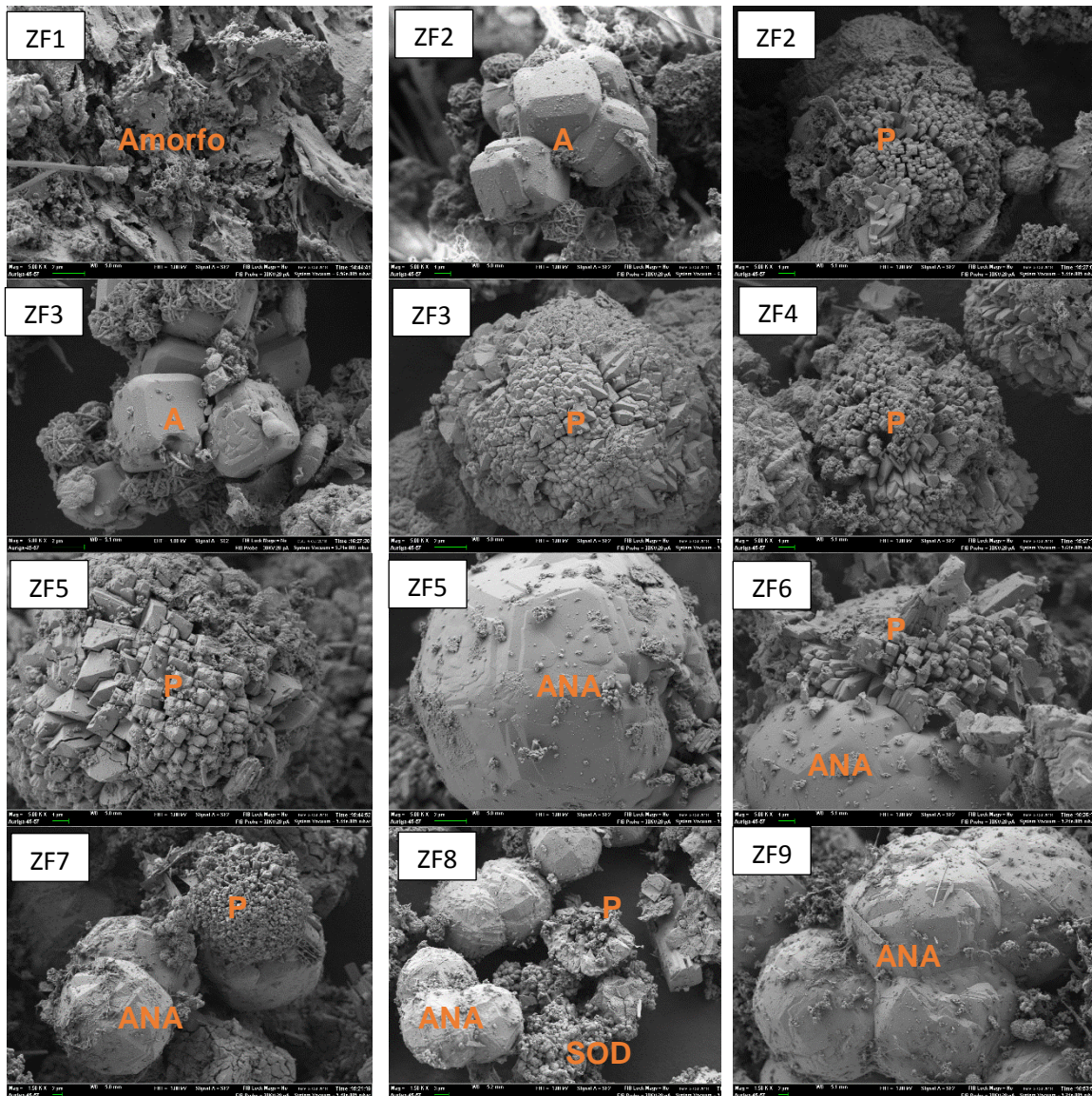
Figura 14 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA01 com NaOH 2 M.



ZG10 (2 M, 120 °C, 12 h); ZG11 (2 M, 120 °C, 24 h); ZG12 (2 M, 120 °C, 48 h); ZG13 (2 M, 150 °C, 12 h); ZG14 (2 M, 150 °C, 24 h); ZG15 (2 M, 150 °C, 48 h); ZG16 (2 M, 180 °C, 12 h); ZG17 (2 M, 180 °C, 24 h); ZG18 (1 M, 180 °C, 48 h).



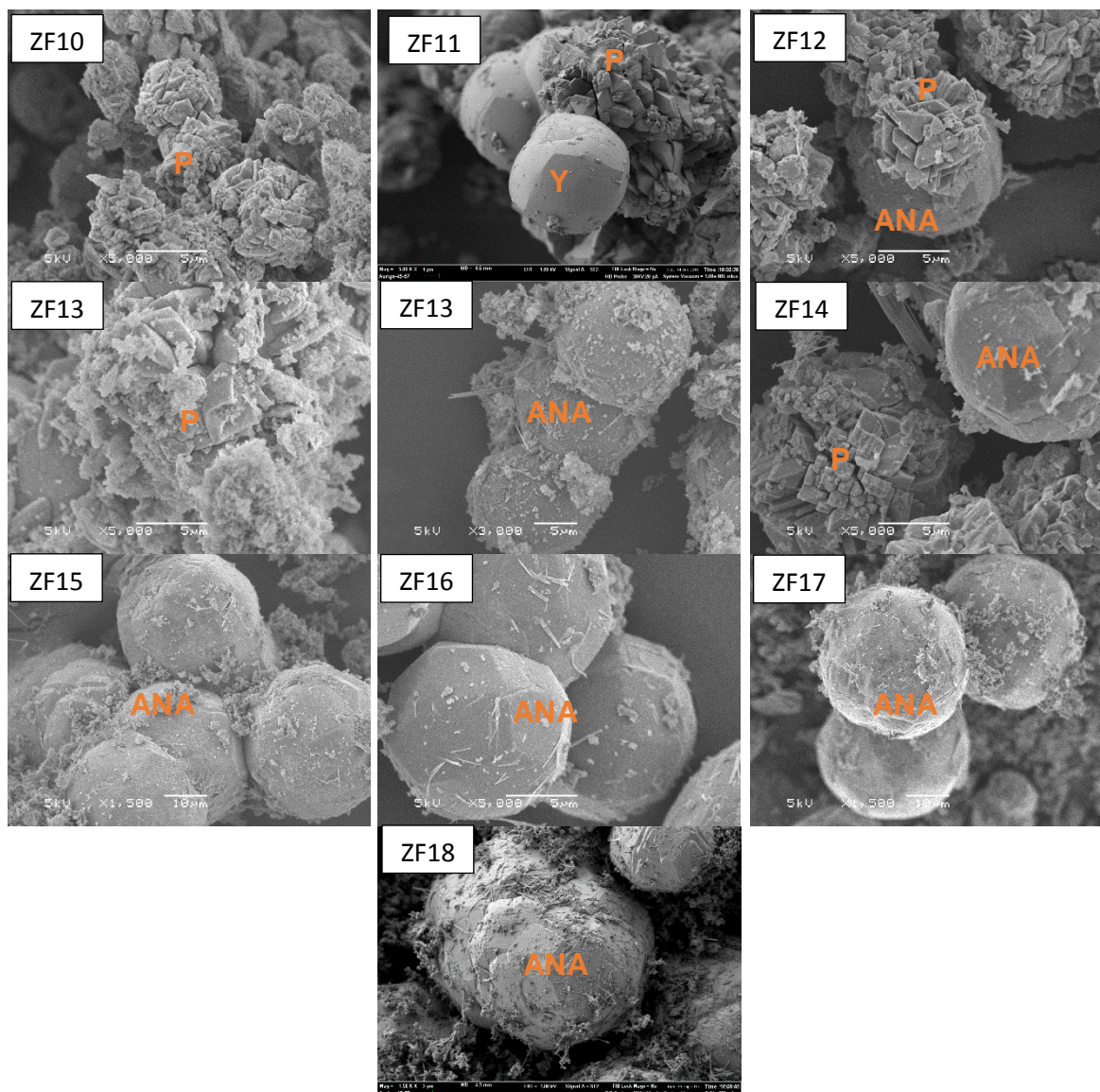
Figura 15 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA02 com NaOH 1 M.



ZF1 (1 M, 120 °C, 12 h); ZF2 (1 M, 120 °C, 24 h); ZF3 (1 M, 120 °C, 48 h); ZF4 (1 M, 150 °C, 12 h);  
ZF5 (1 M, 150 °C, 24 h); ZF6 (1 M, 150 °C, 48 h); ZF7 (1 M, 180 °C, 12 h); ZF8 (1 M, 180 °C, 24 h);  
ZF9 (1 M, 180 °C, 48 h).



Figura 16 - Micrografias dos materiais sintetizados a partir da CCA02 com NaOH 2 M.



ZF10 (2 M, 120 °C, 12 h); ZF11 (2 M, 120 °C, 24 h); ZF12 (2 M, 120 °C, 48 h); ZF13 (2 M, 150 °C, 12 h); ZF14 (2 M, 150 °C, 24 h); ZF15 (2 M, 150 °C, 48 h); ZF16 (2 M, 180 °C, 12 h); ZF17 (2 M, 180 °C, 24 h); ZF18 (1 M, 180 °C, 48 h).

As imagens correspondentes à sodalita (SOD) nos materiais sintetizados mostram uma morfologia caracterizada por aglomerados altamente densificados compostos de bolas do tipo “framboesa” (NABAVI et al., 2014). A morfologia da zeólita analcima (ANA) consiste em aglomerados de partículas esféricas com cristais altamente facetados e bordas bem definidas (ATTA, 2012).

As imagens dos materiais sintetizados correspondentes à zeólita A apresentam cristais cúbicos (WANG et al., 2018). A zeólita Y apresenta-se como

cristais em cubos com cantos arredondados. A zeólita P é identificada por formas pseudo-esféricas constituídas por aglomerados de pequenas placas (ZUBOWA et al., 2008).

Embora a morfologia seja muito sensível às condições experimentais, morfologias semelhantes foram descritas para zeólitas obtidas por diferentes autores (ATTA, 2012; WANG et al., 2018).

#### 4.2.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de capacidade de troca catiônica (CTC) dos materiais zeolíticos sintetizados.

Tabela 8 - Capacidade de troca catiônica das zeólitas sintetizadas.

| [NaOH]<br>(mol/L) | T (°C) | t (h) | Identificação | Fases detectadas | CTC<br>(meq g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|--------|-------|---------------|------------------|-------------------------------|
| 1                 | 180    | 48    | ZG9           | ANA, SOD         | 3,54                          |
| 2                 | 150    | 24    | ZG14          | ANA, SOD         | 3,51                          |
| 2                 | 150    | 48    | ZG15          | ANA, SOD         | 3,65                          |
| 2                 | 180    | 24    | ZG17          | ANA              | 3,63                          |
| 2                 | 180    | 48    | ZG18          | ANA, SOD         | 3,82                          |
| 1                 | 150    | 48    | ZF6           | P, ANA           | 3,58                          |
| 1                 | 180    | 24    | ZF8           | P, ANA, SOD      | 3,68                          |
| 1                 | 180    | 48    | ZF9           | ANA              | 3,44                          |
| 2                 | 150    | 24    | ZF14          | P, ANA           | 3,69                          |
| 2                 | 150    | 48    | ZF15          | ANA              | 3,49                          |
| 2                 | 180    | 12    | ZF16          | ANA              | 3,19                          |
| 2                 | 180    | 24    | ZF17          | ANA              | 3,62                          |
| 2                 | 180    | 48    | ZF18          | ANA              | 3,62                          |
|                   |        |       | Comercial     | P                | 4,63                          |

O valor encontrado de capacidade de troca catiônica para a zeólita P comercial se encontra de acordo com os dados reportados na literatura por Ferranini et al. (2016), onde o valor de CTC encontrado foi de 4,6 meq g<sup>-1</sup>, o que mostra que a metodologia utilizada para determinar a capacidade de troca catiônica é válida para outros tipos de zeólitas.

Observa-se que os materiais zeolíticos sintetizados apresentaram valores de capacidade de troca catiônica variando de 3,19 a 3,82 meq g<sup>-1</sup>. Os valores de capacidade de troca catiônica encontrados neste estudo estão de acordo com a faixa de valores reportados na literatura por outros autores (QUEROL et al., 2001; SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016; THUADAIJ; NUNTIYA, 2012).

### 4.3 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Os testes de adsorção de azul de metileno foram realizados a fim de se verificar a eficiência dos materiais sintetizados neste trabalho e das cinzas de casca de arroz estudadas, quando aplicados como adsorventes de baixo custo para remoção de corante em solução. De acordo com as propriedades avaliadas através da caracterização dos materiais sintetizados, foram selecionadas para realização dos testes de adsorção de corante azul de metileno, as amostras obtidas nos ensaios de síntese ZG17, ZF17 e ZF15, em que foram formadas apenas uma fase de zeólita.

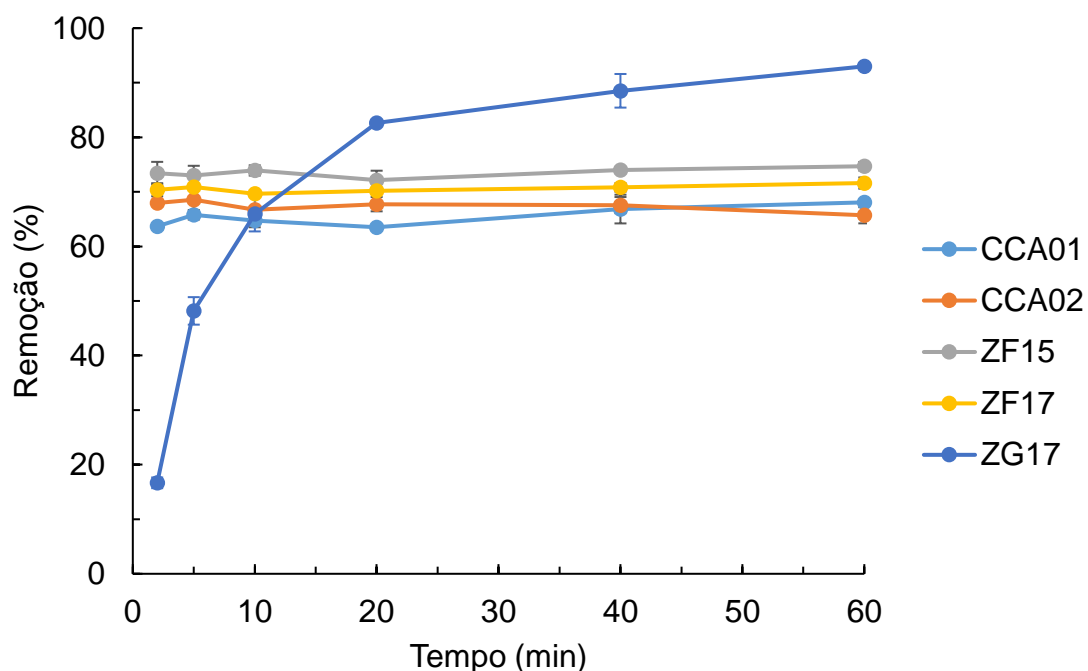
Na Tabela 9 estão relacionadas as amostras selecionadas para realização dos ensaios de adsorção, as condições experimentais em que foram sintetizadas, o percentual de remoção de corante alcançado no tempo de 60 minutos e a capacidade de adsorção.

Tabela 9 - Materiais selecionados para os ensaios de adsorção de azul de metileno.

| [NaOH]<br>(mol/L) | T<br>(°C) | t<br>(h) | Identificação | Fases<br>detectadas      | BET<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Remoção<br>(%) | Capacidade de<br>adsorção (mg g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-----------|----------|---------------|--------------------------|--|----------------|---|
| 2                 | 180       | 24       | ZG17          | ANA                      | 53,7                                     | 92             | 20,67   |
| 2                 | 150       | 48       | ZF15          | ANA                      | 6,3                                      | 74             | 13,78   |
| 2                 | 180       | 24       | ZF17          | ANA                      | 2,8                                      | 71             | 12,65   |
|                   |           |          | CCA01         | Amorfo e<br>Cristobalita | 34,1                                     | 68             | 11,96   |
|                   |           |          | CCA02         | Amorfo                   | 16,7                                     | 65             | 10,39   |

As cinéticas de remoção do corante azul de metileno pelas cinzas de casca de arroz (CCA01 e CCA02) e dos três materiais sintetizados estão apresentadas na Figura 17.

Figura 17 - Cinética de remoção de azul de metileno pelas diferentes cinzas de casca de arroz e dos materiais sintetizados



Com base nos resultados apresentados na Figura 17, observa-se que para as cinzas de casca de arroz (CCA01 e CCA02) e para os materiais sintetizados ZF15 e ZF17 à medida que o tempo de contato aumenta, o percentual de remoção não varia significativamente. Percebe-se que para estes materiais a adsorção dos corantes foi muito rápida durante os primeiros 2 minutos de adsorção. Após esta rápida adsorção inicial, a capacidade de adsorção do corante permaneceu praticamente constante. Resultados semelhantes foram relatados na literatura para a remoção de corantes e íons metálicos de soluções aquosas usando cinzas de casca de arroz (CHAVES et al., 2009; SHARMA et al., 2010).

As remoções alcançadas após 60 minutos para as cinzas de casca de arroz foram de 68 % para a CCA01, e 65 % para a CCA02, que apresenta área superficial um pouco menor. Os materiais sintetizados a partir da CCA02 apresentaram remoções ligeiramente maiores que as cinzas, 71 % (ZF17) e 74 % (ZF15), e a maior remoção para o material ZF15 em relação ao ZF17, também pode estar atrelada a sua maior área superficial.

O material sintetizado a partir da CCA01, ZG17, possui área superficial maior dentre os materiais testados na adsorção, e mostrou um aumento de adsorção do corante com o aumento do tempo de contato, atingindo em 60 minutos uma remoção de 92 % de azul de metileno, com capacidade de remoção de  $20,67 \text{ mg g}^{-1}$ . Este



material zeolítico possivelmente possui carbono remanescente em sua composição. Possivelmente a combinação da zeólita mais as partículas de carbono, formando um material compósito, tenha conduzido a uma melhor eficiência.

Comparando-se os dados obtidos neste trabalho com os valores de capacidade de adsorção para diferentes materiais encontrados na literatura (Tabela 10) pode-se dizer que os materiais sintetizados e as cinzas de casca de arroz apresentam bom potencial para remoção de corantes orgânicos em solução.

Tabela 10 - Capacidade de adsorção de azul de metileno de diferentes materiais.

| <b>Material adsorvente</b>                    | <b>Capacidade de adsorção<br/>(mg g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Referência</b>            |
|---|---|------------------------------|
| Caulim calcinado                              | 7,59  | Ghosh e Bhattacharyya (2002) |
| Cinza de carvão                               | 4,47  | Wang et al. (2006)           |
| Material zeolítico de rejeito de caulim       | 4,33 - 8,06   | Hildebrando (2012)           |
| Cinza de carvão                               | 1,1   | Woolard et al. (2002)        |
| Zeólita de cinza de carvão                    | 10,82   | Woolard et al. (2002)        |
| Cinzas de cascas de arroz                     | 10,39 - 11,96   | Este trabalho                |
| Material zeolítico de cinza de casca de arroz | 12,65 - 20,67   | Este trabalho                |

Contudo, quando se trata do processo de adsorção muitas variáveis estão envolvidas e, portanto, mais estudos devem ser realizados para confirmar os resultados obtidos. Outra questão que deve ser analisada está relacionada à destinação final do material. Assim, estudos da capacidade de regeneração desses materiais devem ser realizados.



---

## 5. CONCLUSÃO

As cinzas de cascas de arroz obtidas de dois processos de queima diferentes foram caracterizadas em relação a suas propriedades físicas, químicas e morfológicas. Verificou-se que a cinza obtida por combustão em grelha (CCA01) apresentou menor quantidade de sílica e uma maior área superficial em relação a cinza obtida por combustão em leito fluidizado (CCA02).

No presente estudo, cinzas de casca de arroz, um resíduo agrícola, foram utilizadas como fonte de sílica para a síntese hidrotérmica de zeólitas. A síntese hidrotérmica foi feita em apenas uma etapa, sem a utilização de direcionadores orgânicos de estrutura e sem qualquer pré-tratamento das cinzas. Para ambas as cinzas os três parâmetros de síntese testados, temperatura, tempo de síntese e concentração da solução alcalina influenciaram nos tipos de zeólitas sintetizadas. Outro aspecto importante verificado foi a diferença dos materiais sintetizados a partir das diferentes cinzas, nas mesmas condições de síntese, uma vez que as cinzas apresentam diferenças nas suas propriedades físicas, químicas e morfológicas.

As temperaturas de síntese de 150 °C e 180 °C, concentração de NaOH de 2 M e tempos de síntese de 24 e 48 h favoreceram a formação de materiais compostos apenas por fases zeolíticas. A síntese das zeólitas analcima, sodalita, zeólita P, zeólita A e zeólita Y foi confirmada pelas análises de DRX e MEV, e verificou-se áreas superficiais de até 99,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacidade de troca catiônica variando de 3,19 a 3,82 meq g<sup>-1</sup> para estes materiais sintetizados.

Em relação aos ensaios de adsorção, os resultados deste estudo demonstram que as cinzas de casca de arroz, obtidas de dois processos diferentes de queima, apresentam potencial para serem aplicadas como um adsorvente de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno. Os materiais zeolíticos sintetizados também apresentaram boa capacidade de adsorção do corante, sendo que a zeólita ZG17, proveniente da CCA01, apresentou melhor eficiência, alcançando 92 % de remoção e capacidade de adsorção de 20,67 mg g<sup>-1</sup>. Esse resultado já era esperado, uma vez que a amostra ZG17 apresentou a maior área superficial entre os materiais sintetizados.



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v 40, p. 997-1026, 2005.

ALBERT, B. R. et al. Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 133–142, 1998.

ALDAHRI, T. et al. Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. **Fuel**, v. 182, p. 494–501, 2016.

ALFARO, S. et al. Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template. **Materials Letters**, v. 61, p. 4655–4658, 2007.

ALI, I. O. et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb<sup>2+</sup> onto unmodified and surfactant-modified zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 38–44, 2011.

AMICK, J. A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, p. 864-66, 1982.

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.

ARMESTO, L. et al. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 171–179, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10.004: Resíduos Sólidos – classificação. Rio de Janeiro. 2004

ATTA, A. Y. et al. Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash. **Applied Clay Science**, v. 61, p. 8–13, 2012.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Macel Dekker, 2003.

AZIZI, S. N.; YOUSEFPOUR, M. Synthesis of zeolites NaA and analcime using rice husk ash as silica source without using organic template. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5692–5697, 2010.

BAERLOCHER, C.; et al. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2007.

BASALDELLA, E. I.; TARA, J. C. Synthesis of LSX zeolite in the Na / K system : Influence of the Na / K ratio. **Zeolites**, n. 257, p. 243–246, 1995.

BIE, R. et al. Cement & Concrete Composites Studies on effects of burning conditions and rice husk ash ( RHA ) blending amount on the mechanical behavior of cement. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 162–168, 2015.

BIESEKI, L. et al. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. **Cerâmica**, v. 59, p. 466–472, 2013.

BOHRA, S.; DEY, K. P.; KUNDU, D. Synthesis of zeolite T powders by direct dissolution of rice husk ash : an agro-waste material. **Journal of Materials Science**, p. 7893–7901, 2013.

BOHRA, S.; KUNDU, D.; KANTI, M. One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1229–1234, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Projeções do Agronegócio: Brasil 2017/2018 a 2027/2028**. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2018.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1984.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. New York: William Andrew Publishing, 2001.

CALHEIRO, D. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como co-produto**. 2011. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São 2011.

---

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.

CHANDRASEKHAR, S. et al. Processing , properties and applications of reactive silica from rice husk - an overview. **Journal of Materials Science**, v. 8, p. 3159–3168, 2003.

CHAVES, T. F. et al. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1378–1383, 2009.

CHENG, Y. et al. Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 369, n. 1, p. 388–394, 2012.

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

CRINI, G. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal A Review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

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

DEY, K. P.; GHOSH, S.; KANTI, M. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2153–2157, 2013.

EGEBLAD, K. et al. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 214–223, 2007.

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

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

FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 2016.

FERRARINI, S. F. et al. Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 11, p. 2034–2045, 2016.

FERREIRA, C. S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza de casca de arroz**. 2005. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H. Uso da Cinza da Casca de Arroz como Carga em Matrizes de Poliamida 6 e Poliamida 6.6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 240–243, 2007.

FLORES, C. G. et al. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, v. 70, p. 263-271, 2017.

Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics – FAOSTAT. Food and Agricultural commodities production/Countries by commodity. Disponível em: <[http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries\\_by\\_commodity](http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity)>. Acesso em: 30 jan. 2019.

Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. Rice Market Monitor, April 2018, Volume XXI - Issue No. 1. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em: 20 out. 2018.

FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das cinzas de casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.



---

FUNGARO, D. A. et al. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, n. 2, p. 31-35, 2005.

GHASEMI, Z.; YOUNESI, H. Preparation and Characterization of Nanozeolite NaA from Rice Husk at Room Temperature without Organic Additives. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 2011.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 295–300, 2002.

GIANNETO, G; Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.

GINTER, D. M.; BELL, A. T.; RADKE, C. J. The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica. **Zeolites**, v. 12, p. 742-749, 1992.

HAMAD, M. A.; KHATTAB, I. A. Effect of the combustion rice hull silica process on the structure of rice hull silica. **Thermochimica Acta**, v. 48, p. 343–349, 1981.

HAMILTON, K. E. et al. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. **Zeolites**, v. 13, p. 645–653, 1993.

HANAFI, S. et al. Surface properties of silicas produced by thermal treatment of rice-husk ash. **Thermochimica Acta**, v. 37, p. 137–143, 1980.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HOUSTON, D. F. **Rice: Chemistry and Technology**. Eagan, USA: American Association of Cereal Chemists, 1972.

HUO, Z. et al. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 137–140, 2012.

Instituto Rio Grandense do Arroz – IRGA. Boletim de resultados da lavoura de arroz safra 2017/18. 2018. Disponível em: <<https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-201-18-final.pdf>> Acesso em: 20 out. 2018.

JOSEPH, K. et al. Effective degradation of methylene blue in aqueous solution using Pd-supported Cu-doped Ti-pillaredmontmorillonite catalyst. **Applied Clay Science**, v. 168, p 7–10, 2019.

KHAJAVI, S. et al. Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 510–517, 2010.

KIELING, A. G. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. 2009. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São 2009.

KIM, M. et al. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 4, p. 701–706, 2008.

KORDATOS, K. et al. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 1–2, p. 189–196, 2008.

KOROGLU, H. J. et al. Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities. **Journal of Crystal Growth**, v. 241, p. 481–488, 2002.

LAKSHMI, U. A. et al. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 710-720, 2009.

LECHERT, H. The pH value and its importance for the crystallization of zeolites. **Microporous Materials**, v. 22, n. 4–6, p. 519–523, 1998.

---

LIM, J. S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, 2012.

LIMA, S. P. B. DE et al. Production of silica gel from residual rice husk ash. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 71–75, 2011.

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

MADHIYANON, T.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC ). **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 4, p. 347–353, 2010.

MALDONADO, M. et al. Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 7, p. 2641–2652, 2013.

MANE, V. S. et al. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 390–400, 2007.

MARTÍNEZ, J. D. et al. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3846–3854, 2011.

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

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

NABAVI, M. S., et al. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. **Ceramics International**, v. 40, 5889–5896, 2014.

NASKAR, M. K., et al. A Facile Hydrothermal Conversion of Rice Husk Ash to ZSM-5

Zeolite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 930, p. 925–930, 2012.

NAVROTSKY, A. Energetic clues to pathways to biomineralization : Precursors , clusters , and nanoparticles. **PNAS**, v. 101, n. 33, p. 12096–12101, 2004.

NEHDI, M., et al. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1203–1210, 2003.

OGURA, M. et al. Aluminosilicate Species in the Hydrogel Phase Formed during the Aging Process for the Crystallization of FAU Zeolite. **Chemistry of Materials**, n. 5, p. 2661–2667, 2003.

OLEKSIK, M. D.; RIMER, J. D. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents : factors governing crystal selection and polymorphism. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 1–49, 2014.

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.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 345f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2006.

PRASETYOKO, D. et al. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste Management**, v. 26, p. 1173–1179, 2006.

PRECH, J.; KUBU, M. Transformation of analcime into IMF structure during the synthesis of IMF zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 206, p. 121–126, 2015.

PROKOF'EV, V. Y.; GORDINA, N. E. Preparation of granulated LTA and SOD

---

zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 44–51, 2014.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale . Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, p. 857-865, 2001.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v 50, p. 413–423, 2002.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v 177, p 70–80, 2010.

SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ, R. et al. One-step synthesis of NaP1, SOD and ANA from a hazardous aluminum solid waste. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 267–277, 2016.

SARI, Z. G. L. V.; YOUNESI, H.; KAZEMIAN, H. Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite using extracted silica from rice husk without adding any alumina source. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 6, p. 737–745, 2015.

SCHWANKE, A. J.; BALZER, R.; PERGHER, S. Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. In: **Handbook of Ecomaterials**. p. 1–22, 2017.

SEFCIK, J.; MCCORMICK, A. V. Prediction of crystallization diagrams for synthesis of zeolites. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3513–3519, 1999.

SERRANO, D. P.; GRIEKEN, R. VAN. Heterogenous events in the crystallization of zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 2391–2407, 2001.

SHARMA, P. et al. Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash. **Desalination**, v. 259, n. 1–3, p. 249–257, 2010.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 257–267, 2006.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary

aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, p. 172–184, 2008.

TATLIER, M. et al. Microwave vs conventional synthesis of analcime from clear solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 306, p. 146–151, 2007.

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.

VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**. v. 168, p 722–730, 2011.

VEMPATI, R. K. Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, p. 134–140, 2006.

WANG, S. et al. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. **Chemosphere**, v. 60, p. 1401–1407, 2005.

WANG ,S. et al. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 295, p 71–78, 2006.

WANG, Y. et al. Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> adsorption of NaA, NaX and NaZSM-5 from rice husk ash. **Solid State Sciences**, v. 86, p. 24–33, 2018.

WOOLARD, C. D.; STRONG, J.; ERASMUS, C. R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 1159–1164, 2002.

YIN, C.; ROSENDAHL, L. A.; KAER, S. K. Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 725–754, 2008.

YUSOF, A. M.; NIZAM, N. A.; RASHID, N. A. A. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites. **Journal of Porous Materials**, p. 39–47, 2010.

---

ZUBOWA, H. et al. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, p. 542–548, 2008.





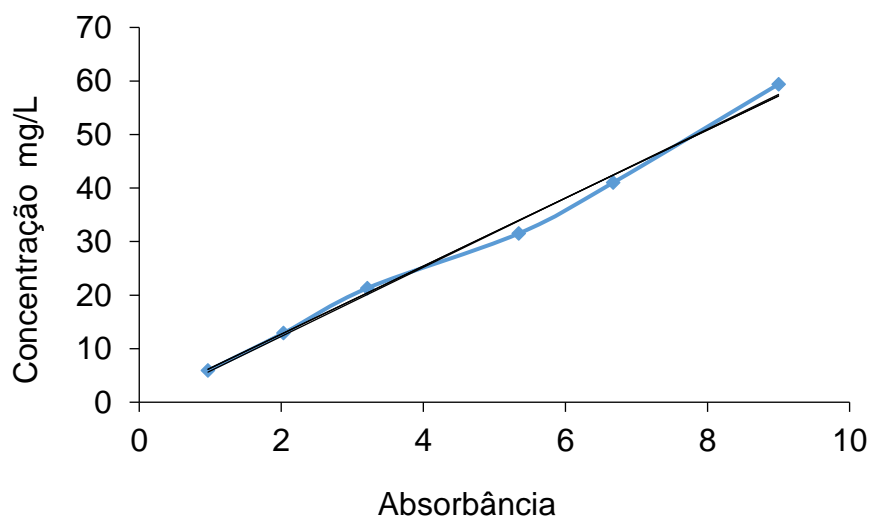
## APÊNDICE A

Curva de calibração realizada no espectrofotômetro UV-Vis (T80 – PG Instruments, GB) para soluções aquosas de corante Azul de Metileno, cujo comprimento de onda de máxima absorvância é  $\lambda = 665 \text{ nm}$ .

Equação obtida:  $y = 6,3563 x$

$R^2 = 0,9929$

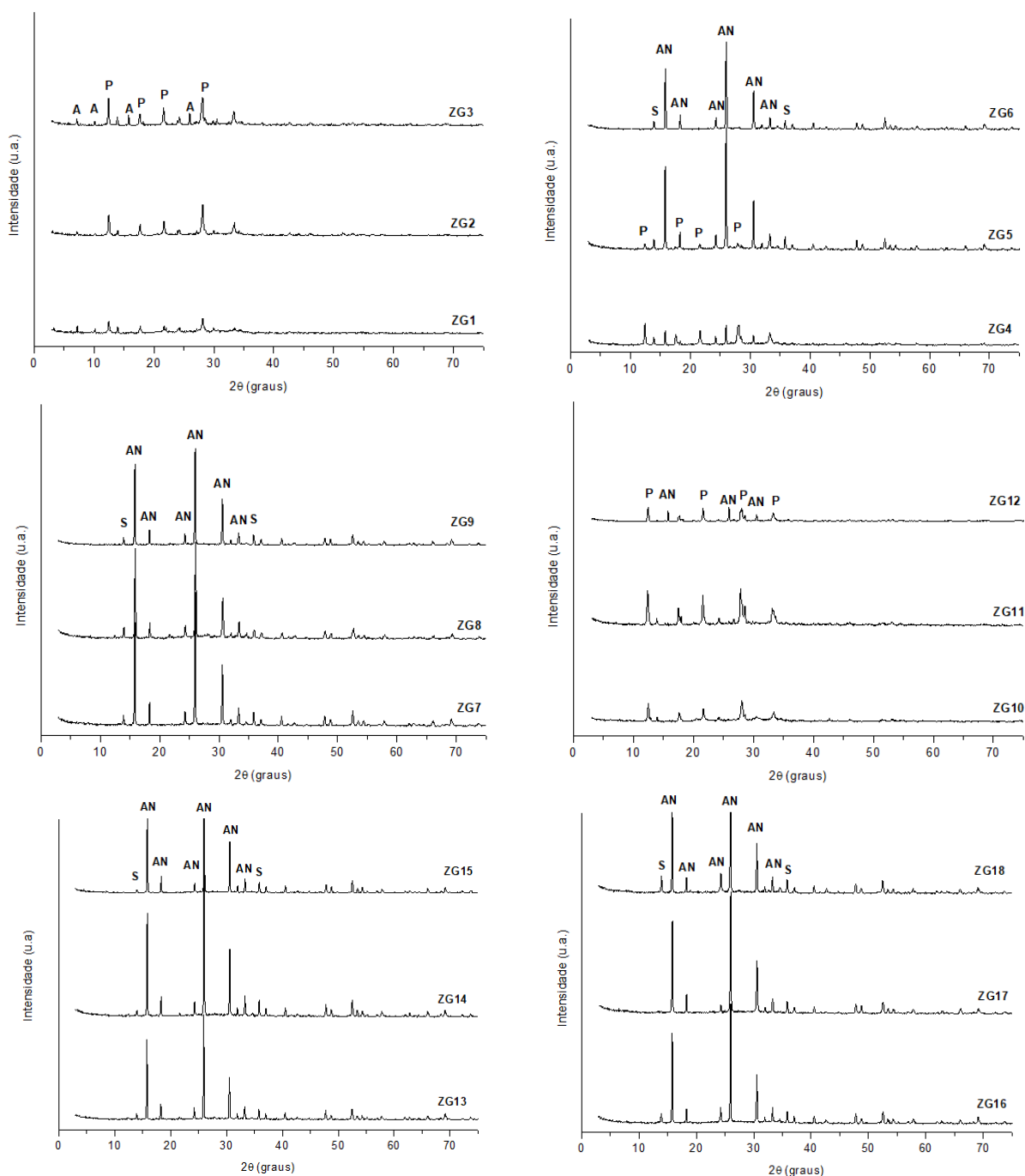
Figura 18 - Curva analítica para a quantificação de corante azul de metileno em solução aquosa por espectrofotometria no UV-VIS



## APÊNDICE B

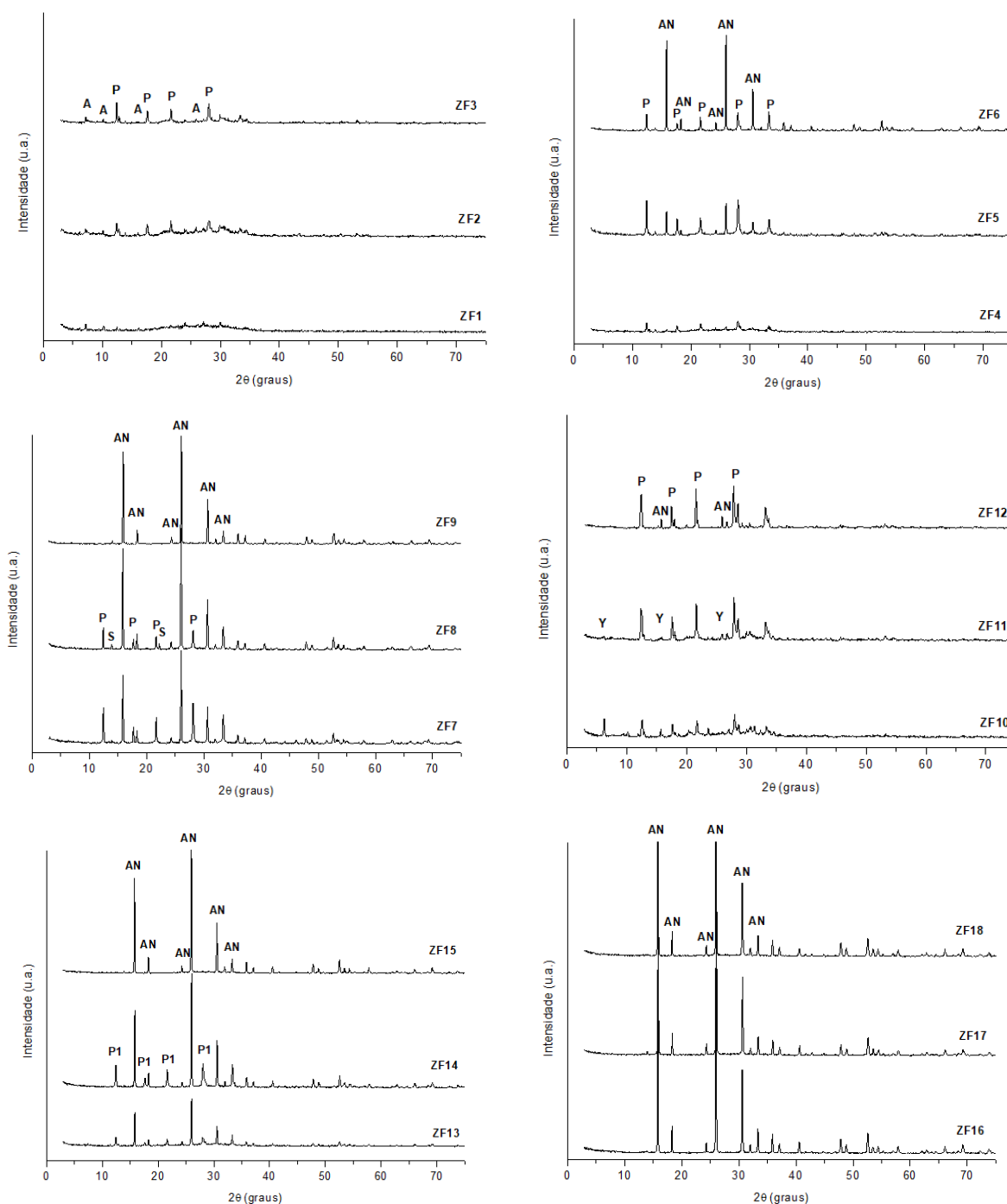
Difratogramas dos materiais sintetizados utilizando as duas cinzas de casca de arroz.

Figura 19 - Difratogramas dos materiais sintetizados utilizando a cinza CCA01. As fases são identificadas pelas letras: (AN) analcima, (A) zeólita A, (P) zeólita P, (S) sodalita e (Y) zeólita Y.



ZG1 (1 M, 120 °C, 12 h); ZG2 (1 M, 120 °C, 24 h); ZG3 (1 M, 120 °C, 48 h); ZG4 (1 M, 150 °C, 12 h);  
 ZG5 (1 M, 150 °C, 24 h); ZG6 (1 M, 150 °C, 48 h); ZG7 (1 M, 180 °C, 12 h); ZG8 (1 M, 180 °C, 24 h);  
 ZG9 (1 M, 180 °C, 48 h); ZG10 (2 M, 120 °C, 12 h); ZG11 (2 M, 120 °C, 24 h); ZG12 (2 M, 120 °C,  
 48 h); ZG13 (2 M, 150 °C, 12 h); ZG14 (2 M, 150 °C, 24 h); ZG15 (2 M, 150 °C, 48 h); ZG16 (2 M,  
 180 °C, 12 h); ZG17 (2 M, 180 °C, 24 h); ZG18 (1 M, 180 °C, 48 h).

Figura 20 - Difratogramas dos materiais sintetizados utilizando a cinza CCA02. As fases são identificadas pelas letras: (AN) analcima, (A) zeólita A, (P) zeólita P, (S) sodalita e (Y) zeólita Y.



ZF1 (1 M, 120 °C, 12 h); ZF2 (1 M, 120 °C, 24 h); ZF3 (1 M, 120 °C, 48 h); ZF4 (1 M, 150 °C, 12 h);  
 ZF5 (1 M, 150 °C, 24 h); ZF6 (1 M, 150 °C, 48 h); ZF7 (1 M, 180 °C, 12 h); ZF8 (1 M, 180 °C, 24 h);  
 ZF9 (1 M, 180 °C, 48 h); ZF10 (2 M, 120 °C, 12 h); ZF11 (2 M, 120 °C, 24 h); ZF12 (2 M, 120 °C,  
 48 h); ZF13 (2 M, 150 °C, 12 h); ZF14 (2 M, 150 °C, 24 h); ZF15 (2 M, 150 °C, 48 h); ZF16 (2 M,  
 180 °C, 12 h); ZF17 (2 M, 180 °C, 24 h); ZF18 (1 M, 180 °C, 48 h).