

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida  
a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado  
na usina termoeletrica de Candiota-RS**

Luciane Venturini Lacerda

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida  
a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado  
na usina termoeleétrica de Candiota-RS**

Luciane Venturini Lacerda  
Engenheira Química

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2015

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Profa. Dra. Tania Maria Basegio

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dra. Annelise Kopp Alves, pela dedicação e pelos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pelo acolhimento no LACER/UFRGS.

À equipe do LACER/UFRGS, pelo companheirismo e pelo apoio nos ensaios de laboratório.

Aos membros da banca examinadora.

A todos os meus amigos que não desistiram de mim, apesar da minha constante ausência.

A toda minha família pela ajuda e compreensão nos momentos difíceis e de angústia.

Ao meu noivo pelo companheirismo, amor e dedicação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro através de bolsa de mestrado.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	vi
ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT .....	xii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivos Específicos .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Cinzas volantes provenientes da combustão do carvão .....	4
3.2 Zeólitas.....	5
3.2.1 Estrutura cristalina das zeólitas .....	6
3.2.2 Síntese de zeólitas .....	12
3.2.3 Principais fatores que interferem na síntese das zeólitas.....	22
3.3 Fotocatálise .....	25
3.3.1 Zeólitas aplicadas à fotocatálise .....	26
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.1 Materiais.....	28
4.2 Metodologia aplicada na síntese da zeólita.....	28
4.3 Caracterização .....	29
4.3.1 Granulometria por Difração a <i>laser</i> .....	29
4.3.2 Fluorescência de Raios X (XRF) .....	29
4.3.3 Perda ao Fogo .....	30
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão .....	30
4.3.5 Difração de Raios X (DRX).....	31
4.3.6 Área superficial específica.....	31
4.3.7 Fotocatálise .....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1 Cinzas de Carvão.....	33
5.2 Zeólitas.....	36
5.2.1 Caracterização dos materiais sintetizados .....	36
5.2.2 Atividade Fotocatalítica.....	45
6 CONCLUSÕES .....	48
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. UBPs - tetraedros de $TO_4$ na estrutura de zeólitas. Esferas pequenas em vermelho representam os átomos de oxigênio (adaptado de Treacy <i>et al.</i> [13]).	6
Figura 3.2. Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde $X^+$ representa o cátion de compensação [14].	7
Figura 3.3. Unidades secundárias de construção das zeólitas. Frequência de ocorrência apresentada em parênteses [17].	8
Figura 3.4. Unidades poliédricas de construção [17].	9
Figura 3.5. Estruturas das zeólitas: a) UBP (tetraedros $TO_4$ ); b) representação bidimensional de USC agrupadas da zeólita tipo sodalita (SOD) e Linde tipo A (LTA) [17]; c) UPC sodalita (sod) e d4R [17]; d) representação tridimensional das zeólitas constituídas pelas UPCs [17].	10
Figura 3.6. Estruturas das zeólitas: (a) estrutura da faujasita natural ou zeólita X e Y sintética; (b) estrutura da zeólita Linde tipo A sintética e, (c) estrutura da zeólita sodalita [11].	11
Figura 3.7. Estruturas Representação do mecanismo de formação da zeólita [29].	14
Figura 3.8. Imagens de MEV das zeólitas sintetizadas utilizando cinzas volantes: (a) Usina Termelétrica de Figueira/PR; (b) Usina Termelétrica de Jorge Lacerda/SC; (c) Usina Termelétrica de São Jerônimo/RS; (d) Usina Termelétrica de Charqueadas/RS; (e) Usina Termelétrica Presidente Médici/RS [34].	17
Figura 3.9. Imagens de MEV: (a) ZNM – zeólita não modificada; (b) ZMS-2 – zeólita modificada por surfactante HDTMA-Br [2 mmol/L]; (c) ZMS-20 – zeólita modificada por surfactante HDTMA-Br [20 mmol/L] [36].	18
Figura 3.10. Imagem de MEV para amostra ZM1(zeólita de cinzas volantes do filtro de mangas – Lote 1) [24].	19
Figura 3.11. Imagens do MEV das zeólitas sintetizadas utilizando: (a) Crisotila <i>in natura</i> ; (b) Crisotila lixiviada; (c) casca de arroz lixiviada e calcinada a 600°C; (d) casca de arroz calcinada a 600°C [14].	19
Figura 3.12. DRX dos materiais obtidos sem agitação a partir da casca de arroz calcinada a 600°C contendo diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4 [14].	21
Figura 3.13. Fotodecomposição de azul de metileno por zeólitas obtidas a partir de: (a) sílica comercial; (b) casca de arroz lixiviada e calcinada a 600°C; (c) crisotila lixiviada; (d) casca de arroz calcinada a 600°C; e (e) P25 [14].	26
Figura 4.4.1. Fluxograma apresentando as etapas do trabalho experimental..	28
Figura 4.4.2. Fluxograma Sistema de irradiação UVA: (A) conjunto de suporte das lâmpadas, (B) reator de <i>pyrex</i> , (C) borbulhador de ar comprimido e (D) agitador magnético [39].	32
Figura 5.1. Histograma de distribuição granulométrica da cinza volante de carvão.	33

Figura 5.2. Difratoograma de raios X da cinza de carvão. ....	35
Figura 5.3. Difratoogramas das zeólitas sintetizadas com solução contendo 3,5 mol/L de NaOH, envelhecidas 1, 3 e 6 dias. ....	37
Figura 5.4. Difratoogramas das zeólitas sintetizadas com solução contendo 0,23 mol/L de NaOH, envelhecidas 1, 3 e 6 dias. ....	37
Figura 5.5. Difratoogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 1, envelhecidas 1, 3 e 6 dias. ....	39
Figura 5.6. Difratoogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 2, envelhecidas 1, 3 e 6 dias. ....	39
Figura 5.7. Difratoogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 3, envelhecidas 1, 3 e 6 dias. ....	40
Figura 5.8. Difratoogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 4, envelhecidas 1, 3 e 6 dias. ....	40
Figura 5.9. Área superficial específica das amostras com diferentes concentrações de NaOH em função do tempo de envelhecimento. ....	42
Figura 5.10. Área superficial específica das amostras com diferentes razões Si/Al em função do tempo de envelhecimento. ....	42
Figura 5.11. Imagens por MEV dos materiais sintetizados após 1 dias de envelhecimento utilizando razões Si/Al a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 e d) 4:1. ....	43
Figura 5.12. Imagens por MEV dos materiais sintetizados após 6 dias de envelhecimento utilizando razões Si/Al a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 e d) 4:1. ....	44
Figura 5.13. Imagens obtidas por MET dos materiais sintetizados: (a) após 6 dias de envelhecimento utilizando razão Si/Al 3:1 e (b) após 1 dia de envelhecimento utilizando razão Si/Al 4:1. ....	45
Figura 5.14. Variação da concentração do corante azul de metileno por irradiação UV em presença das amostras sintetizadas utilizando diferentes razões Si/Al e tempos de envelhecimento. ....	46
Figura 5.15. Variação da concentração do corante azul de metileno sem irradiação UV em presença das amostras sintetizadas utilizando diferentes razões Si/Al e tempos de envelhecimento. ....	47

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Parâmetros comumente empregados na síntese hidrotermal de zeólitas. ....	15
Tabela 3.2. Fases cristalinas e áreas superficiais obtidas para os materiais zeolíticos de cada autor. ....	16
Tabela 3.3. Influência da temperatura e tempo de reação sobre as fases cristalinas obtidas a partir da síntese hidrotermal de cinzas <sup>[23]</sup> . ....	20
Tabela 5.1 Distribuição granulométrica das cinzas volantes de carvão. ....	33
Tabela 5.2. Composição química da cinza de carvão utilizada. ....	34

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\lambda$  – comprimento de onda

AIPO – Zeólitas de alumino-fosfatos

BET – Método Brunauer-Emmet-Teller

$B_c$  – Banda de condução

$B_v$  – Banda de valência

$c$  – velocidade da luz no vácuo

DRX – Difração de Raio X

$e^-$  - elétron

$E_{bg}$  – Energia referida como *band gap*

EHN – Eletrodo de Hidrogênio Normal

FRX – Fluorescência de Raio X

$h$  – constante de Planck

$h^+$  - buraco ou valência (*hole*)

LTA – Zeólita tipo A

$M$  – cátion de compensação de valência  $n$ .

$m$  – número de moléculas de água

MeAIPO – Zeólitas de alumino-fosfatos contendo metal

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$m_f$  – massa final após calcinação

$m_i$  – massa inicial antes da calcinação

$n$  – número de valência

PF – Perda ao fogo

pH – potencial hidrogeniônico

PMMA – Polimetilmetacrilato

POA – Processos Oxidativos Avançados

SAPOs – Zeólitas de sílica alumino-fosfatos

SOD – Zeólita tipo Sodalita

TGA – Análise Termogravimétrica

UBP – Unidade básica primária

USC – Unidades secundárias de construção

UV – Ultravioleta

UVA – Ultravioleta A

x, y – número de tetraedros por células unitárias

ZMS – Zeólita modificada por surfactante

ZM1 – Zeólita de cinzas volantes do filtro manga – Lote 1

ZNM – Zeólita não modificada

## RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se a síntese de zeólitas, pelo processo hidrotérmico em meio alcalino, utilizando como fonte alternativa de silício as cinzas volantes de carvão e a caracterização dos produtos obtidos. As variáveis estudadas foram a concentração de NaOH no meio reacional (0,23 ou 3,5 mol/L), o tempo de reação (1, 3 ou 6 dias) e a razão Si/Al no gel de síntese (1, 2, 3 ou 4). As cinzas de carvão, antes de serem utilizadas no processo, passaram por um processo de secagem em estufa a 110°C por 24 horas. Para a caracterização das cinzas foram realizados ensaios de difração e fluorescência de raios X, análise termogravimétrica e avaliação da distribuição granulométrica. As cinzas apresentaram como principais componentes SiO<sub>2</sub> (68,43%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,77%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,91%), sendo 90% de suas partículas com diâmetro inferior a 119 µm. A caracterização microestrutural das zeólitas obtidas foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), da área superficial específica utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) e difração de raio X (DRX). Tendo como base a caracterização das amostras, pode-se destacar que foram sintetizadas zeólitas com fase majoritária sodalita, além de quartzo e mulita como subprodutos. A microestrutura dos pós apresentou-se aglomerada com área superficial em torno de 10 m<sup>2</sup>/g. As zeólitas obtidas foram também avaliadas quanto à sua atividade fotocatalítica, degradando até 86% do corante utilizado em 60 minutos.

## ABSTRACT

This study aimed to synthesize zeolites by hydrothermal process in alkaline medium, using coal fly ashes as an alternative source of silicon, and characterized their properties. The variables studied were the concentration of NaOH in the reaction medium (0.23 or 3.5 mol/L), reaction time (1, 3 or 6 days) and the Si/Al ratio in the synthesis gel (1, 2, 3 or 4). The coal ash was dried in an oven at 110°C for 24 hours before being used in the process. For the characterization of the ash analysis such as X-ray diffraction and fluorescence, thermogravimetry and particle size distribution were performed. The ash presented as main components SiO<sub>2</sub> (68.43%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.77%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.91%), with 90% of its particles with diameter smaller than 119 μm. The microstructural characterization of the obtained zeolites was made by scanning and transmission electron microscopy, the specific surface area was calculated using the Brunauer-Emmet-Teller method (BET) and X-ray diffraction was used to characterize the constituent phases. The characterization of the samples showed that it were synthesized the zeolite type sodalite, and the presence of quartz and mullite was identified as by-products. The microstructure of the powders showed clusters with specific surface area of about 10 m<sup>2</sup>/g. The obtained zeolites were also evaluated considering their photocatalytic activity, degrading up to 86% of the dye used in 60 minutes.

# 1 INTRODUÇÃO

As usinas termoelétricas no Brasil são do tipo convencional, ou seja, utilizam carvão pulverizado, onde a combustão do carvão se dá em altas temperaturas (acima de 1400 °C) e, como em todo processo industrial há a formação de resíduos, neste caso particular, cinzas provenientes da queima do carvão. Estas cinzas podem ser de dois tipos: (i) cinzas volantes ou leves (com fração granulométrica inferior a 100 µm). As cinzas leves são emitidas junto aos gases de exaustão e abatidas em sistemas de limpeza do tipo precipitadores eletrostáticos. (ii) cinzas de fundo ou pesadas (com fração granulométrica superior a 100 µm), são eliminadas pela parte inferior do equipamento, normalmente na forma de lama. Das cinzas formadas durante o processo de queima do carvão aproximadamente 80% são cinzas volantes e 20% são cinzas pesadas.

Em certas ocasiões, a disposição dessas cinzas se dá simplesmente por motivos econômicos, sendo dispostas em zonas urbanas e/ou rurais, sem um adequado controle ambiental. Um dos problemas encontrados nessa inadequada disposição é a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Mas, por outro lado, as cinzas volantes vêm sendo utilizadas na indústria de materiais de construção como aditivos em cimentos, fabricação de cerâmicas, tijolos, refratários, entre outros produtos. Porém, esse consumo das cinzas é pequeno devido ao seu custo/benefício, pois para a indústria não compensa o alto valor do transporte das cinzas para a fabricação de um produto de valor relativamente baixo no mercado.

Para minimizar o impacto desses resíduos no ambiente é necessário ampliar seu potencial de utilização, ou seja, utilizá-los na fabricação de novos produtos com maior interesse econômico. Uma alternativa é transformar as cinzas volantes em adsorventes. Sabe-se que as cinzas são compostas basicamente por silício e alumínio o que possibilita sua utilização na produção de zeólitas após um tratamento hidrotérmico em meio alcalino. Esse material zeolítico é marcado por sua boa capacidade de adsorção, troca catiônica e atividade catalítica, permitindo várias aplicações industriais.

As zeólitas sintetizadas tiveram sua primeira aplicação comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Além do seu uso em catálise, as zeólitas também são utilizadas no tratamento do solo, imobilização de metais pesados em efluentes e remoção de corantes em águas.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pela indústria têxtil. Buscando novas tecnologias que possam resolver esse problema, a fotocatalise é um importante instrumento alternativo, principalmente pela possibilidade de utilizar as zeólitas, produzidas a partir de rejeitos (como as cinzas volantes de usinas termoelétricas) como fotocatalisadores.

Neste contexto, o presente trabalho envolveu a síntese e caracterização de zeólitas, utilizando como fonte de silício rejeitos da combustão de carvão mineral, e sua aplicação em fotocatalise.

## **2 OBJETIVOS**

Neste trabalho, objetivou-se sintetizar e caracterizar zeólitas obtidas a partir das cinzas volantes produzidas pela combustão de carvão utilizado na termoelétrica de Candiota-RS, a fim de avaliar a potencialidade da utilização dessas cinzas como fonte alternativa de silício na obtenção de zeólitas.

### **2.1 Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo proposto, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar as cinzas volantes de carvão quanto às propriedades físicas, químicas e minerais;
- Sintetizar zeólitas através do método hidrotermal modificado;
- Caracterizar as zeólitas obtidas quanto às fases presentes, área superficial, e morfologia considerando:
  - a influência da razão Si/Al;
  - a influência da concentração de NaOH;
  - a influência do tempo de envelhecimento do gel de síntese;
- Avaliar a atividade fotocatalítica das zeólitas obtidas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Cinzas volantes provenientes da combustão do carvão

As usinas termoelétricas no Brasil são do tipo convencional, ou seja, utilizam carvão pulverizado, onde sua combustão se dá em altas temperaturas (superiores a 1400 °C). As cinzas oriundas desse processo são de dois tipos:

- a) cinzas volantes ou leves (*fly ash*): que apresentam fração granulométrica inferior a 100 µm e são emitidas junto aos gases de processo e abatidas em sistema de limpeza do tipo precipitadores eletrostáticos e;
- b) cinzas de fundo ou pesadas (*bottom ash*): que apresentam fração granulométrica mais grosseira (acima de 100 µm) e são eliminadas pelo fundo do equipamento, normalmente na forma de uma lama<sup>[1]</sup>.

A Usina Termelétrica Presidente Médici, do tipo térmica a vapor, está localizada no município de Candiota,RS. O carvão mineral utilizado nessa usina é fornecido pela Companhia Riograndense de Mineração (CRM) – Mina de Candiota,RS – onde são transportadas por correias transportadoras da mina para a Usina<sup>[2]</sup>. A queima é realizada por combustão em leito pulverizado com temperaturas superiores a 1400°C<sup>[3]</sup>. Este carvão gera um percentual de cinzas (leves e pesadas) entre 52,2 a 59,0%<sup>[4]</sup>, sendo que cerca de 80% das cinzas geradas são do tipo leve e o restante, cinza pesada.

As características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas leves de carvão dependem de uma variedade de fatores, incluindo: a composição do carvão que lhes deu origem, as condições de combustão, do tipo e eficiência do sistema de controle de emissões e os métodos de disposição utilizados<sup>[5]</sup>. Consequentemente, é difícil generalizar sobre a composição das cinzas ou sobre seu comportamento no ambiente. Contudo, certas características são bastante uniformes para a maioria das cinzas.

As cinzas volantes são constituídas por uma fração ativa (fase vítrea), podendo ser de natureza silicosa ou sílico-aluminosa, e por uma fração inerte,

de natureza cristalina, representada por cristais de mulita, quartzo, hematita, magnetita, ilita, entre outras fases<sup>[6]</sup>. As cinzas podem ser consideradas resíduos heterogêneos tendo como principais elementos o silício e o alumínio, baixos teores de ferro e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. O silício e o alumínio são oriundos de argilominerais (caulinita, montmorilonita, ilita), dos óxidos (quartzo) e dos silicatos (cloritas). Já o ferro é derivado principalmente de sulfatos como a pirita e, o cálcio e o magnésio dos seus correspondentes carbonatos e sulfatos, entre outros<sup>[7]</sup>. Com isso, podemos considerá-las como um material composto por aluminossilicatos ferrosos.

Em geral, a análise mineralógica das cinzas volantes mostraram que entre 70 a 90 % das partículas são esferas vítreas, o restante constituído de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e uma pequena fração de carbono não queimado (cerca de 1 a 2 %), podendo ainda conter gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ )<sup>[8]</sup>.

As cinzas volantes do carvão são comumente utilizadas na construção civil como aditivos em cimentos, fabricação de cerâmicas, tijolos, refratários. Mas também há relatos de uso como aditivo para imobilização de efluentes industriais, meio de extração de metais como Al, Si, Fe, Ge, V, Ni, estabilização de áreas de mineração, sorventes para dessulfurização de gases, carga em polímeros, entre outras aplicações<sup>[9]</sup>.

### 3.2 Zeólitas

Foi em 1756 que a história das zeólitas teve seu início, quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt notou que um determinado mineral natural quando aquecido na chama liberava bruscamente vapor de água<sup>[10]</sup>. Esse mineral quando se resfriava voltava a se hidratar, de forma que poderia ser exposto a sucessivos ciclos de hidratação-desidratação. Por apresentar esta característica, o mineralogista sueco propôs denominar esse novo mineral como zeólita. A palavra zeólita é de origem grega que significa “pedra que ferve” (*zein* = ferver; *lithos* = pedra)<sup>[2,11]</sup>.

Primeiramente, as zeólitas foram classificadas como aluminossilicatos cristalinos e posteriormente, para que fossem incluídos mais materiais de estrutura semelhante, mas que continham outros elementos além do Si e Al na sua composição, a definição do termo zeólita foi ampliada. A definição mais atual para o termo zeólita se refere a silicoaluminatos e não-silicoaluminatos cristalinos com uma estrutura em rede tridimensional que forma poros de dimensões moleculares de tamanho uniforme<sup>[12]</sup>. Em 2008 o termo “material nanoporoso” foi associado às zeólitas<sup>[10]</sup>. A Associação Internacional de Zeólitas (IZA) lista uma variedade de zeólitas existentes, sendo reconhecidas até julho de 2015, 229 redes e 40 tipos ocorrem naturalmente. Muitas dessas zeólitas apresentam outros elementos além do Si e Al, são elas: AIPO – zeólitas de alumino-fosfatos; SAPOs – zeólitas de sílica alumino-fosfatos; MeAIPO – zeólitas de alumino-fosfatos contendo metais; entre outras<sup>[2]</sup>.

### 3.2.1 Estrutura cristalina das zeólitas

A estrutura cristalina da zeólita é composta por tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ), unidos entre si por um átomo de oxigênio, ou seja, cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros<sup>[13]</sup> (Figura 3.1). Esta estrutura é denominada Unidade Básica Primária (UBP). Em uma estrutura formada apenas por tetraedros de Si, a combinação destas unidades tetraédricas leva a formação de sílica ( $SiO_2$ ) neutra, por exemplo, o quartzo.

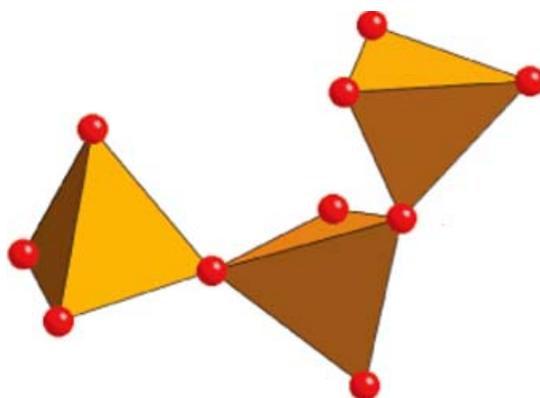


Figura 3.1. UBPs - tetraedros de  $TO_4$  na estrutura de zeólitas. Esferas pequenas em vermelho representam os átomos de oxigênio (adaptado de Treacy *et al.* <sup>[13]</sup>).

Entretanto, ao se substituir o átomo de  $\text{Si}^{+4}$  por um átomo de  $\text{Al}^{+3}$ , cria-se um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Para conservar a neutralidade eletrônica da estrutura se faz necessária a presença de cátions extraestruturais (tanto inorgânicos como orgânicos). Para cada átomo de Al substituído cria-se uma carga negativa que será neutralizada por uma carga positiva fornecida por um cátion de compensação de carga  $\text{X}^+$  (por exemplo,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) que se mantêm eletrostaticamente preso à estrutura da zeólita, conforme está ilustrado na Figura 3.2<sup>[14]</sup>.

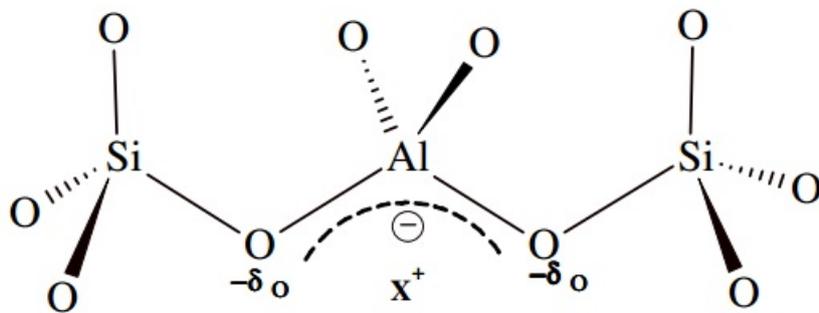
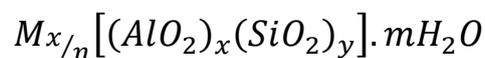


Figura 3.2. Esquema representativo da estrutura geral das zeólitas, onde  $\text{X}^+$  representa o cátion de compensação <sup>[14]</sup>.

Segundo a regra de Loewenstein<sup>[15]</sup> ligações do tipo Al-O-Al não são estáveis na rede cristalina, por esse motivo apenas 50% dos átomos de Si na estrutura cristalina podem ser substituídos por Al.

As zeólitas podem ser representadas também pela seguinte fórmula empírica:<sup>[16]</sup>



Onde: **M** é o cátion de compensação de valência **n**;

**m** é o número de moléculas de água e,

**x, y** é o número de tetraedros por célula unitária.

De maneira geral, o processo de crescimento estrutural das zeólitas inicia-se a partir de um tetraedro  $TO_4$  isolado até a formação da sua estrutura tridimensional final. Esse tetraedro é a base primária dos materiais zeolíticos, sendo assim, indispensável na construção de sua estrutura cristalina. O agrupamento de um pequeno número de tetraedros gera as unidades secundárias de construção (USC), Figura 3.3, por exemplo anéis formados por quatro ou seis tetraedros, anéis duplos ou até mesmo estruturas poliédricas. A terceira e última ramificação é formada pelas diferentes formas com que as unidades secundárias se agrupam entre si, que por fim formam uma estrutura tridimensional contendo poros interconectados e canais <sup>[14]</sup>.

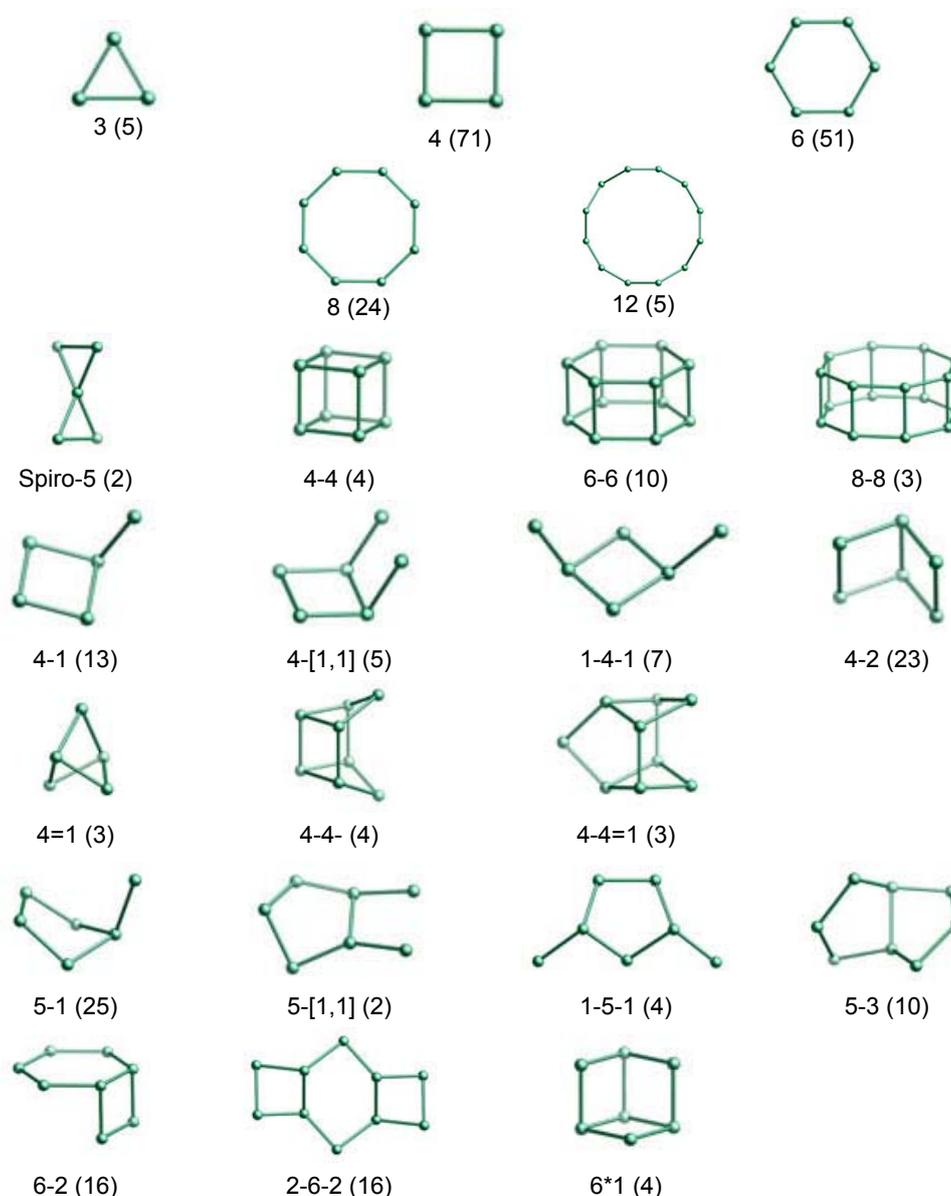


Figura 3.3. Unidades secundárias de construção das zeólitas. Frequência de ocorrência apresentada em parênteses<sup>[17]</sup>.

As unidades secundárias de construção agrupam-se em poliedros, alguns deles característicos de certas famílias de zeólitas. Esses poliedros são também conhecidos como cavidades (Figura 3.4). A cavidade  $\alpha$  é um cubo-octaedro truncado e a cavidade  $\beta$  ou cavidade sodalita, é um octaedro truncado. A cavidade  $\gamma$  tem também o nome de cavidade gmelinita e a cavidade  $\varepsilon$  é também conhecida por cavidade cancrinita. As denominações cancrinita, gmelinita e sodalita referem-se as primeiras zeólitas conhecidas [11].

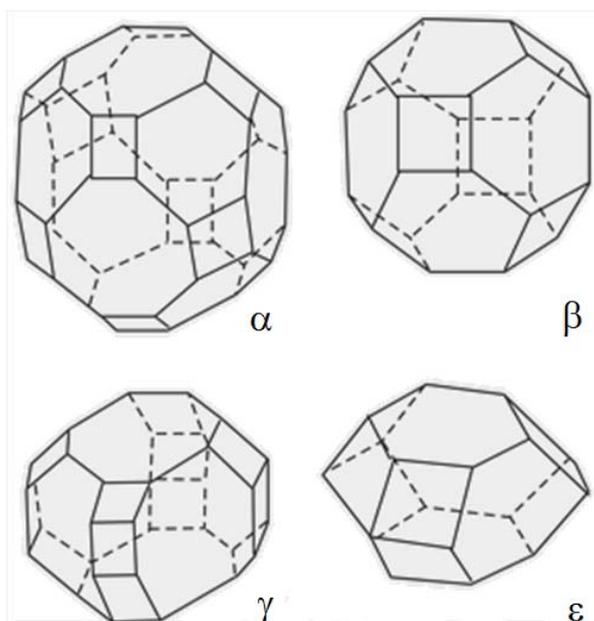


Figura 3.4. Unidades poliédricas de construção<sup>[17]</sup>.

Nas Figuras 3.3 e 3.4 foi feita uma simplificação para melhor entendimento das estruturas, onde cada vértice dos polígonos ou poliedros tem um átomo de silício ou alumínio e, aproximadamente no meio das arestas encontra-se um átomo de oxigênio.

É possível formar uma relação estrutural entre as distintas zeólitas em função do número de unidades secundárias que as compõem. Esta representação estrutural é comumente usada porque oferece uma ideia nítida das várias características das zeólitas. A Figura 3.5 mostra o esquema do crescimento de zeólitas a partir da unidade básica primária (tetraedro  $TO_4$ ).

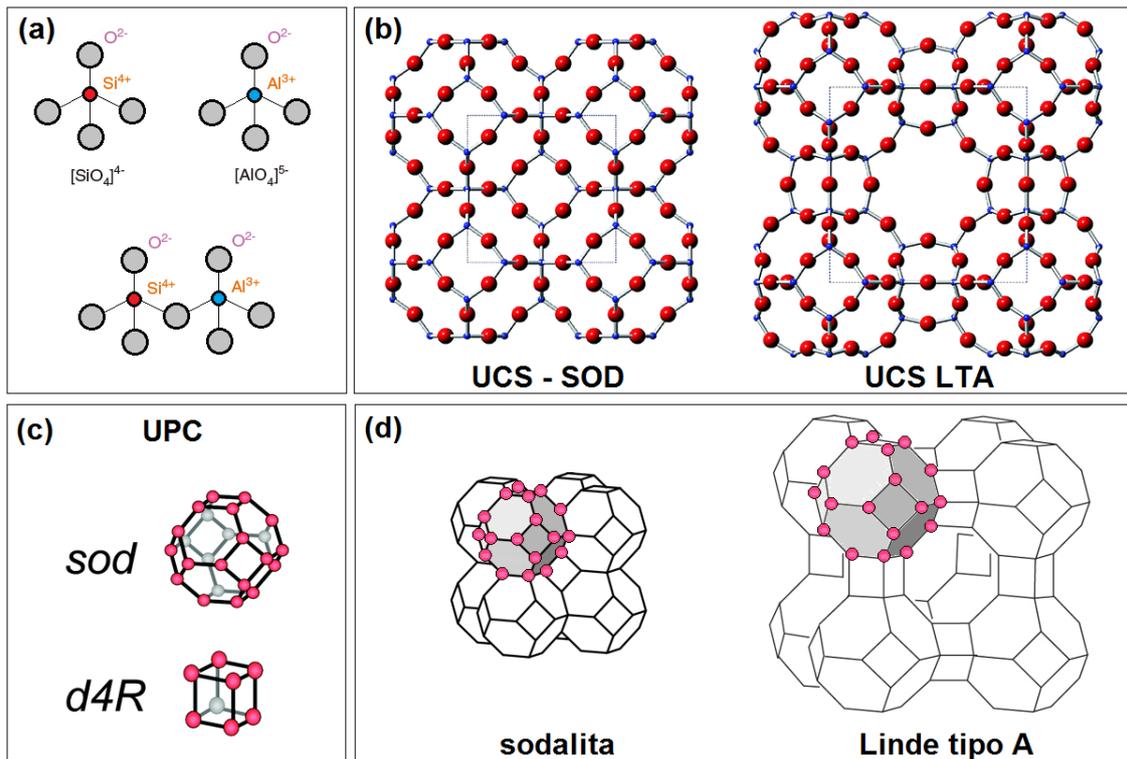


Figura 3.5. Estruturas das zeólitas: a) UBP (tetraedros  $\text{TO}_4$ ); b) representação bidimensional de USC agrupadas da zeólita tipo sodalita (SOD) e Linde tipo A (LTA)<sup>[17]</sup>; c) UPC sodalita (sod) e d4R<sup>[17]</sup>; d) representação tridimensional das zeólitas constituídas pelas UPCs<sup>[17]</sup>.

A Figura 3.6a ilustra a estrutura da zeólita natural faujasita. É possível observar a existência de anéis de quatro membros e de seis membros, de cavidades sodalita, além de prismas hexagonais. A conexão das cavidades sodalita através de duas faces hexagonais e por prismas permite o aparecimento de uma supercavidade, ou  $\alpha$ -cavidade, com 13 Å de diâmetro e uma janela de acesso de 8 Å<sup>[11]</sup>.

Duas outras opções de conexão das cavidades sodalita são possíveis<sup>[13]</sup>:

- Pelas faces quadradas através de um prisma quadrado – gera a zeólita Linde tipo A (sintética e sem análoga natural), com janelas de 4 Å – Figura 3.6b;
- Diretamente pelas faces quadradas (sem o prisma) – produz o mineral sodalita (que pode ser preparado em laboratório) – Figura 3.6c.

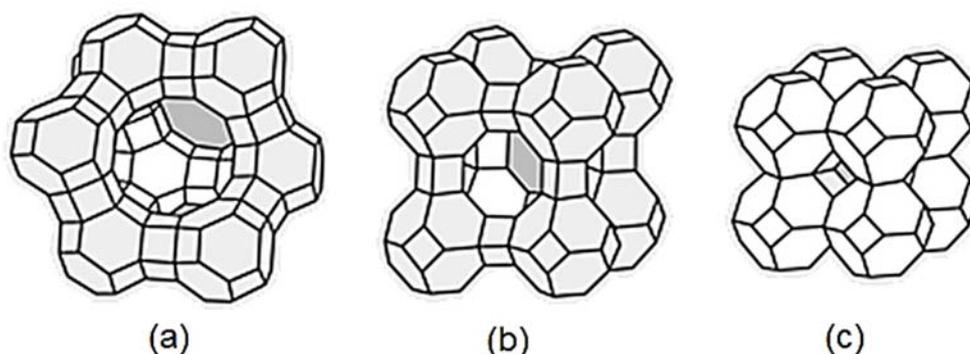


Figura 3.6. Estruturas das zeólitas: (a) estrutura da faujasita natural ou zeólita X e Y sintética; (b) estrutura da zeólita Linde tipo A sintética e, (c) estrutura da zeólita sodalita<sup>[11]</sup>.

A estrutura das zeólitas está relacionada às propriedades de grande importância para os processos industriais <sup>[18,19,20]</sup>, tais como:

- i. Alto grau de hidratação;
- ii. Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- iii. Alta estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- iv. Canais uniformes nos cristais desidratados;
- v. Condutividade elétrica;
- vi. Propriedades de troca catiônica;
- vii. Adsorção de gases e vapores;
- viii. Propriedades catalíticas.

As zeólitas possuem uma grande capacidade de troca catiônica devido ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, mantendo a neutralidade eletrônica. A propriedade de troca catiônica é uma função da relação Si e Al. Essa capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponíveis para a troca <sup>[21]</sup>.

Outra interessante propriedade das zeólitas é sua capacidade elevada de adsorção que está relacionada com sua grande superfície interna, dado que a sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. Esta propriedade é afetada pelo teor de alumínio presente, que define o número e tipo de cátions de compensação na estrutura<sup>[22]</sup>.

As zeólitas naturais foram usadas na construção civil como, por exemplo: bloco de rocha, em cimento pozolânico e concreto, e agregados leves. As utilidades dependentes da troca iônica podem ser: na agricultura, fabricação de detergentes, no tratamento de água e efluentes, entre outras. Quanto sua capacidade de adsorção as zeólitas podem ser usadas, por exemplo, em: aquecedores solares; na refrigeração; na purificação e separação industrial de gases; em catálise; na nutrição animal [3].

As zeólitas sintéticas tiveram seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Como catalisadores ou suportes de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas sintéticas: Craqueamento; Hidrocraqueamento; Hidroisomerização; Transformação de metanol em gasolina; Alquilação; Isomerização de aromáticos; Polimerização; Síntese orgânica; Química inorgânica [3].

Além das aplicações citadas anteriormente pode-se também destacar alguns estudos envolvendo a utilização de zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão, como por exemplo, no tratamento do solo e melhoria no crescimento de plantas [23]; na adsorção de amônia em águas residuais industriais [8]; na imobilização de metais pesados [8]; na adsorção de gases [8]; na remoção de corantes em água [1, 24]; entre outras.

### 3.2.2 Síntese de zeólitas

As primeiras sínteses de zeólitas em laboratório realizadas por Deville em 1862 tentavam imitar as condições naturais de formação (alteração hidrotérmica da lava depositada), sendo realizadas em altas temperaturas e pressões por longos períodos de tempo (normalmente alguns meses)<sup>[10]</sup>. Em tempo, essas condições drásticas foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziam os materiais de interesse em um menor espaço de tempo e em condições mais brandas<sup>[11]</sup>.

As primeiras sínteses de zeólitas realizadas pelo método hidrotermal foram feitas por Barrer em 1982<sup>[25]</sup>. Este processo geralmente consiste na

cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese ocorre em temperaturas na faixa de 25 a 300 °C e sua natureza é definida por fatores cinéticos. É possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais<sup>[26]</sup>.

A síntese de zeólitas que ocorre pelo processo hidrotérmico utiliza como reagentes: uma fonte de silício, uma fonte de alumínio, um agente mineralizante (por exemplo, o OH<sup>-</sup>) e, para zeólitas com alto razão Si/Al, moléculas orgânicas que atuam como agente direcionador de estrutura. Normalmente, utiliza-se como agente mineralizante o OH<sup>-</sup> que está na forma de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), os cátions Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> apresentam um importante papel para a neutralização da carga da estrutura<sup>[27]</sup>. A presença de numerosas espécies solúveis na fase amorfa e reações de polimerização e despolimerização tornam a síntese da zeólita suscetível a efeitos físicos (agitação, envelhecimento, entre outros). Paralelamente, ocorrem vários processos como a nucleação de diversas estruturas, cristalização e dissolução de fases metaestáveis. Uma vez que o processo de cristalização é iniciado, a conversão do gel de síntese para cristais é muito rápida, com isso podemos dizer que a nucleação é a etapa limitante do processo de formação das zeólitas<sup>[28]</sup>.

Atualmente, acredita-se que o mecanismo de formação dos cristais zeolíticos é aquele onde os cristais são produzidos na solução. Assim, o surgimento dos germes cristalinos e seu crescimento resultam das reações de condensação entre algumas espécies presentes na solução. Essas espécies aparecem na solução pela dissolução da fase sólida da mistura reacional que atua como um reservatório de reagentes<sup>[29]</sup>. A Figura 3.7 mostra um esquema do mecanismo de formação da zeólita.

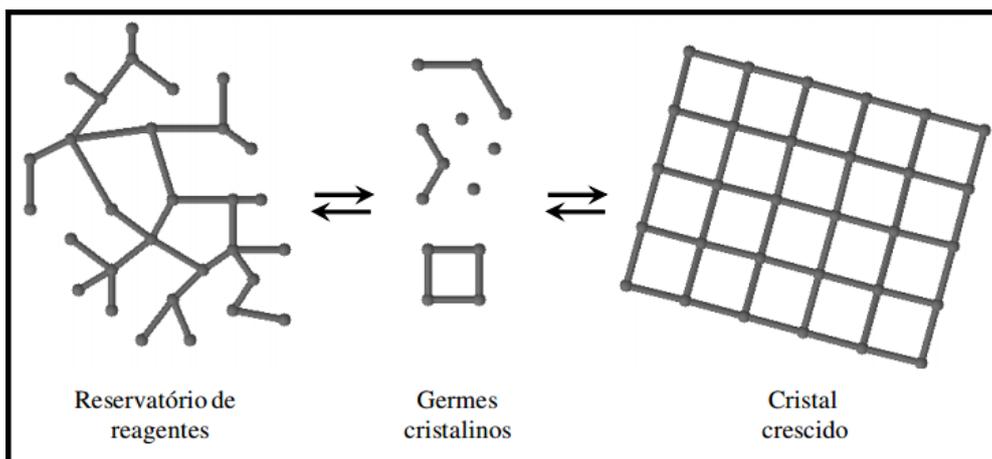


Figura 3.7. Estruturas Representação do mecanismo de formação da zeólita<sup>[29]</sup>.

### 3.2.2.1 Síntese hidrotermal de zeólitas

Analisando-se a sistemática de alguns trabalhos publicados na área de síntese de zeólitas <sup>[14,23,24,33,34,35,36]</sup> pode-se destacar a utilização da síntese hidrotermal. De um modo geral, em condições hidrotérmicas, ocorre a mistura de quantidades estequiométricas do material de estudo, geralmente um substituto da sílica, e da solução de hidróxido de sódio ou potássio (em diferentes concentrações), seguida de um aquecimento em mufla (ou estufa) a uma temperatura pré-definida por um tempo determinado (algumas horas ou dias). Posteriormente, cada produto obtido é lavado com água deionizada (ou destilada) até atingir o pH entre 7 e 11 e, em seguida, seco em estufa com temperatura e tempo determinados. A Tabela 3.1 exemplifica as condições gerais de síntese de alguns dos principais trabalhos publicados utilizando a síntese hidrotermal para obtenção de zeólitas.

No caso de Rigo *et al.*<sup>[33]</sup> e Petkowicz *et al.*<sup>[14]</sup>, além da solução composta pelo hidróxido de sódio e o material de estudo (argilas naturais – caulim denominado Mina<sup>[33]</sup>, cinzas de casca de arroz<sup>[14]</sup>, crisotila<sup>[14]</sup>) foi feita uma segunda solução com aluminato de sódio que foi homogeneizada e, posteriormente, adicionada à solução de hidróxido de sódio e silicato, formando o gel de síntese e, em seguida, esse gel foi colocado em estufa a 100°C. A cristalização ocorreu de modo estático ou sob agitação.

Tabela 3.1. Parâmetros comumente empregados na síntese hidrotermal de zeólitas.

<b>Autores</b>	<b>Material de estudo</b>	<b>Concentração da solução NaOH ou KOH</b>	<b>Temperatura e tempo de cristalização</b>	<b>pH</b>	<b>Temperatura e tempo de secagem</b>
<i>Izidoro et al.</i> [34]	Cinzas volantes de carvão	NaOH [3,5 mol/L]	T= 100°C e t= 24h, sem agitação	pH= 9	T= 100°C e t= 24h
<i>Rocha Jr. et al.</i> [35]	Cinzas volantes de carvão	NaOH [1,7 mol/L]	T= 60, 100, 150, 190°C e t= 24h	pH não informado	T= 110°C e t= 3h
<i>Fungaro et al.</i> [36]	Cinzas de carvão	* Zeólita não modificada (ZNM): NaOH [3,5 mol/L] * Zeólita Modificada por surfactante a partir da ZNM: HDTMA-Br [2 mmol/L] e [20 mmol/L]	* Zeólita não modificada: T= 100°C e t= 24h * Zeólita Modificada por surfactante a partir da ZNM: T= ambiente e t= 7h	* Zeólita não modificada: pH= 11 * Zeólita Modificada por surfactante: pH= 11	* Zeólita não modificada: T= 50°C * Zeólita Modificada por surfactante: T= 50°C
<i>Rigo et al.</i> [33]	Argilas Naturais – Caulim (Mina)	NaOH [0,22 mol/L]	T= 100°C e t= 2h a 4h, com ou sem agitação	pH não informado	-
<i>Izidoro et al.</i> [24]	Cinzas volantes de carvão	NaOH [3,5 mol/L]	T= 100°C e t= 24h	pH= 9	T= 40°C e t= 12h
<i>Petkowicz</i> [14]	Cinzas da casca de arroz e Crisotila	NaOH [0,23 mol/L]	T= 100°C e t= 4 a 48h	pH= 9	T= 100°C e t= 15h
<i>Ferret et al.</i> [23]	Cinzas volantes de carvão	NaOH ou KOH [2; 3,5 ou 5 mol/L]	T= 60, 100, 150, 200°C e t= 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 10 dias	pH não informado	T= 105°C e t= 24h

Seguindo cada metodologia particular descrita na Tabela 3.1, cada autor obteve um tipo diferente de zeólita com propriedades distintas. A Tabela 3.2 destaca as fases cristalinas obtidas em cada metodologia e a área superficial específica de cada material sintetizado.

Tabela 3.2. Fases cristalinas e áreas superficiais obtidas para os materiais zeolíticos de cada autor.

<b>Autores</b>	<b>Fases cristalinas (precursor)</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
<i>Izidoro et al.</i> [34]	Quartzo, Hidroxisodalita, Mulita (cinzas da Usina Termelétrica de Figueira/PR)	65,8 m <sup>2</sup> /g
	Quartzo, zeólita X, Hidroxisodalita, Mulita (cinzas da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda/SC)	134,3 m <sup>2</sup> /g
	Quartzo, Hidroxisodalita, zeólita X, Mulita (cinzas da Usina Termelétrica de São Jerônimo/RS)	145,7 m <sup>2</sup> /g
	Quartzo, zeólita NaP1, Hidroxisodalita, Mulita, zeólita X (cinzas da Usina Termelétrica de Charqueadas/RS)	56,7 m <sup>2</sup> /g
	Quartzo, zeólita NaP1, Hidroxisodalita, Mulita (cinzas da Usina Termelétrica Presidente Médici/RS)	65,8 m <sup>2</sup> /g
<i>Rocha Jr. et al.</i> [35]	a) Calcita, Quartzo, Sodalita, Hematita, Muscovita (Si:Al = 2,12 a 100°C) b) Calcita, Quartzo, zeólita P, Hematita, Muscovita (Si:Al = 13 a 100°C) c) Calcita, Quartzo, zeólita P, Hematita (Si:Al = 15 a 100°C)	Não realizou esta análise
<i>Fungaro et al.</i> [36]	a) Quartzo, Mulita, Hidroxisodalita (Zeólita Não Modificada) b) Quartzo, Mulita, Hidroxisodalita (Zeólita Modificada por surfactante: HDTMA-Br [2mmol/L]) c) Quartzo, Mulita, Hidroxisodalita (Zeólita Modificada por surfactante: HDTMA-Br [20mmol/L])	a) 39,0 m <sup>2</sup> /g b) 27,9 m <sup>2</sup> /g c) 14,6 m <sup>2</sup> /g
<i>Rigo et al.</i> [33]	a) Sodalita, Quartzo (argila natural) b) Zeólita A com traços de sodalita (argila calcinada)	a) 36 m <sup>2</sup> /g (2h) ou 37 m <sup>2</sup> /g (4h) b) 215 m <sup>2</sup> /g (2h) ou 161 m <sup>2</sup> /g (4h)
<i>Izidoro et al.</i> [24]	Mulita, Quartzo, Hematita, Sodalita 1, Sodalita 2, Faujasita	66,38 m <sup>2</sup> /g
<i>Petkowicz</i> [14]	a) Não formou zeólita, pois a fase brucita pode estar prejudicando a solubilização da sílica o que impede a formação de zeólita (Crisotila <i>in natura</i> ) b) Zeólita A, crisotila (Crisotila Lixiviada) c) Zeólita A (Casca de arroz lixiviada e calcinada a 600°C) d) Zeólita A, traços de Hidroxisodalita (Casca de arroz calcinada a 600°C)	a) 18,9 m <sup>2</sup> /g b) 12,9 m <sup>2</sup> /g c) 9,5 m <sup>2</sup> /g d) 3,6 m <sup>2</sup> /g
<i>Ferret et al.</i> [23]	Quartzo, Zeólita X, Mulita, Zeólita P (NaOH [3,5mol/L] – 1 dia) Zeólita P, Quartzo, Mulita, Sodalita, traços de zeólita X (NaOH [3,5mol/L] – 3 dias) Zeólita P, Sodalita, Quartzo, Mulita, zeólita X (NaOH [3,5mol/L] – 6 dias) Quartzo, Mulita (KOH [3,5mol/L] – 1 dia) Quartzo, Mulita, Zeólita W, Chabazita (KOH [3,5mol/L] – 3 dias) Quartzo, Zeólita W, Chabazita, Mulita (KOH [3,5mol/L] – 6 dias)	Não realizou esta análise

Em relação à morfologia das zeólitas obtidas através da síntese hidrotermal de cinzas, Izidoro *et al.*<sup>[34]</sup> compararam as imagens MEV das cinzas volantes com as dos produtos sintetizados (Figura 3.8) e chegaram à conclusão que a superfície das zeólitas é áspera, o que indicaria que os cristais de zeólitas foram depositados sobre a superfície das partículas das cinzas volantes durante o tratamento hidrotérmico.

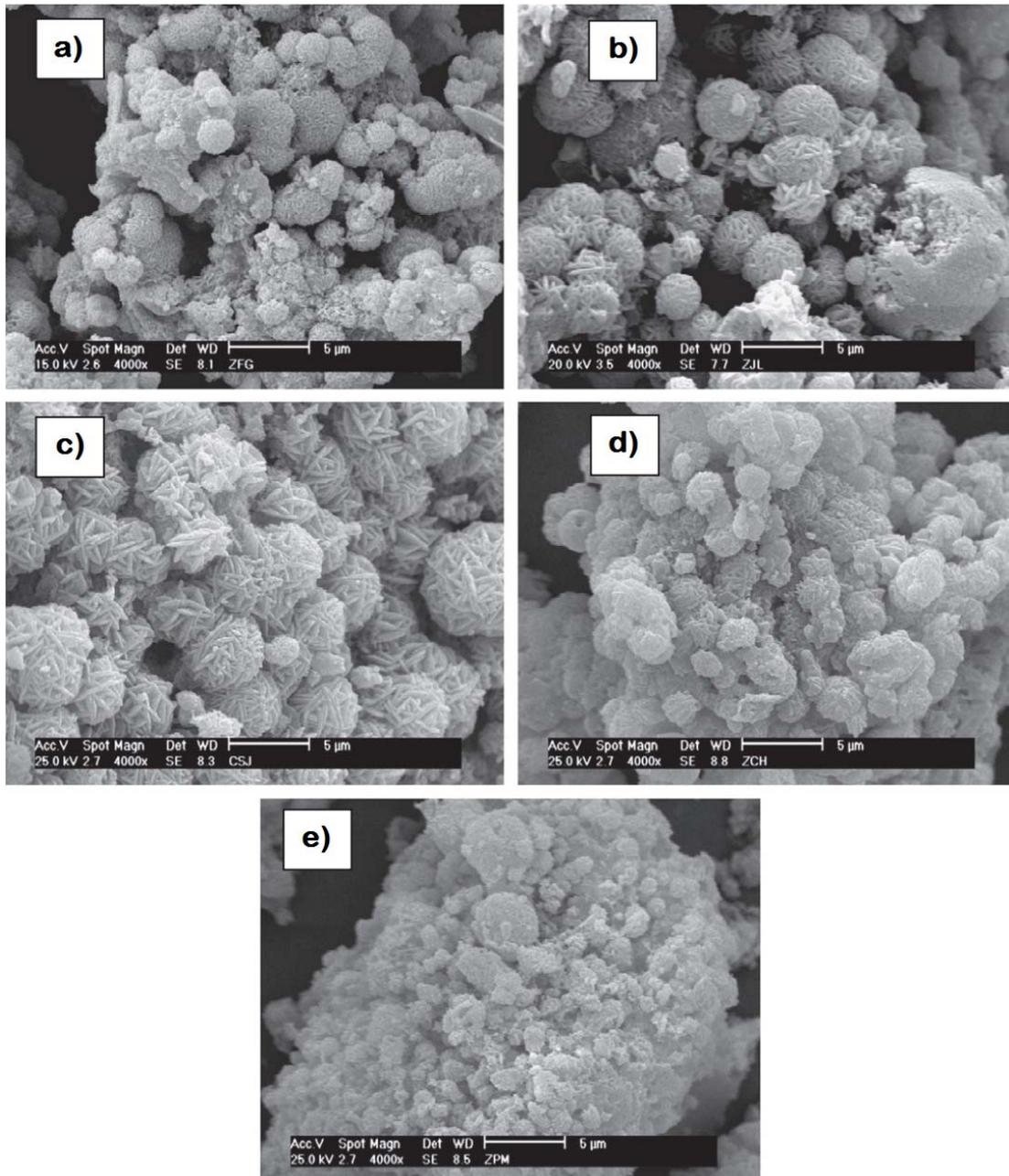


Figura 3.8. Imagens de MEV das zeólitas sintetizadas utilizando cinzas volantes: (a) Usina Termelétrica de Figueira/PR; (b) Usina Termelétrica de Jorge Lacerda/SC; (c) Usina Termelétrica de São Jerônimo/RS; (d) Usina Termelétrica de Charqueadas/RS; (e) Usina Termelétrica Presidente Médici/RS[34].

Analisando-se a Figura 3.9 de Fungaro *et al.*<sup>[36]</sup> pode-se dizer que a zeólita ZNM obtida caracteriza-se por aglomerados de partículas esféricas rugosas e irregulares com forma esponjosa e de tamanhos variados. Segundo este autor a superfície é rugosa porque os cristais de zeólita precipitam sobre as partículas das cinzas de carvão durante o tratamento alcalino. Os cristalitos menores são resultado da presença de impurezas nas cinzas que leva a uma nucleação rápida prejudicando o crescimento do cristal. As formas das ZMS não diferem muito daquela da ZNM exceto que os aglomerados são menos irregulares porque o surfactante está adsorvido na superfície externa dos cristais de zeólita e os poros estão mais densamente empacotados.

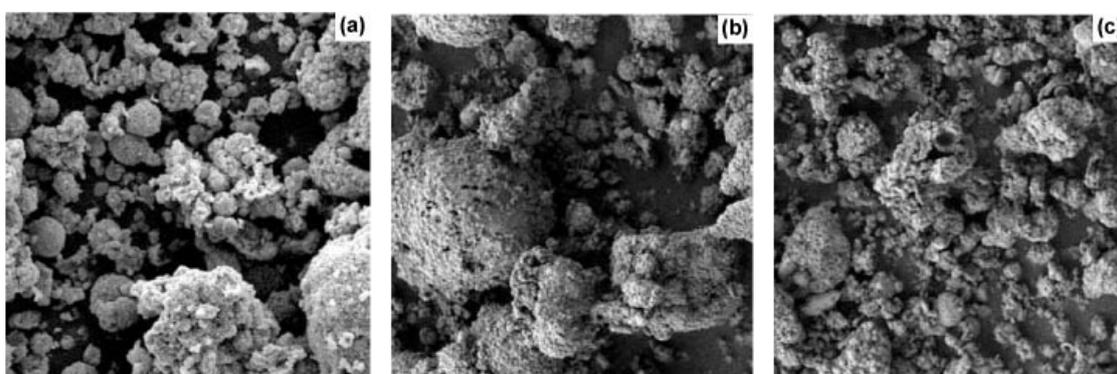


Figura 3.9. Imagens de MEV: (a) ZNM – zeólita não modificada; (b) ZMS-2 – zeólita modificada por surfactante HDTMA-Br [2 mmol/L]; (c) ZMS-20 – zeólita modificada por surfactante HDTMA-Br [20 mmol/L] <sup>[36]</sup>.

De acordo com Izidoro<sup>[24]</sup>, a zeólita ZM1 sintetizada (Figura 3.10) é formada principalmente por conjuntos de microesferas de diâmetro similar aglomeradas. Estas esferas são compostas principalmente por aluminossilicatos amorfos, similar ao observado por Umaña<sup>[8]</sup>. A presença de partículas irregulares de tamanhos variados está relacionada com a presença de quartzo, mulita, hematita e zeólitas sodalita e faujasita. Além disso, o aspecto da ZM1 observado está relacionado também com o fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das cinzas após a síntese hidrotérmica.

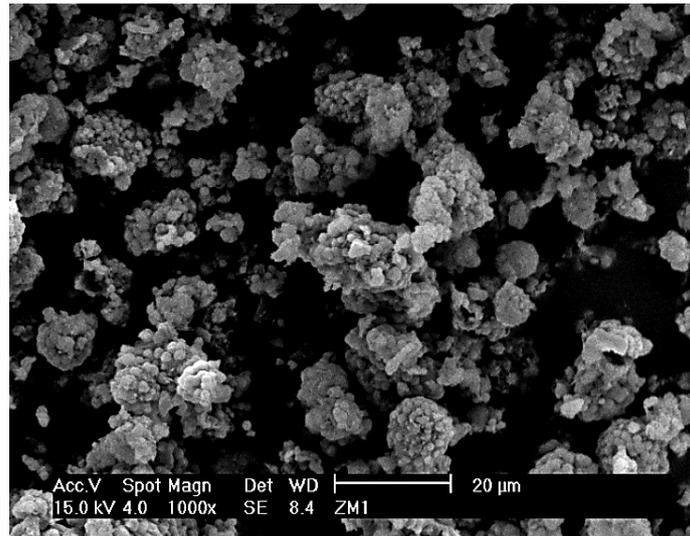


Figura 3.10. Imagem de MEV para amostra ZM1(zeólita de cinzas volantes do filtro de mangas – Lote 1) [24].

Segundo Petkowicz<sup>[14]</sup>, todos materiais sintetizados por ele apresentaram cristais cúbicos típicos das zeólitas A, exceto para a crisotila *in natura*, a qual não formou zeólita (Figura 3.11). Para este caso, uma camada de brucita (presente da crisotila) pode estar impedindo que a camada de sílica se solubilize para formar zeólita. Cabe mencionar, que os materiais que foram submetidos à lixívia ácida (b) e (c) proporcionam cristais cúbicos com arestas arredondadas. Enquanto que o material calcinado levou a formação de cristais com cantos bem definidos.

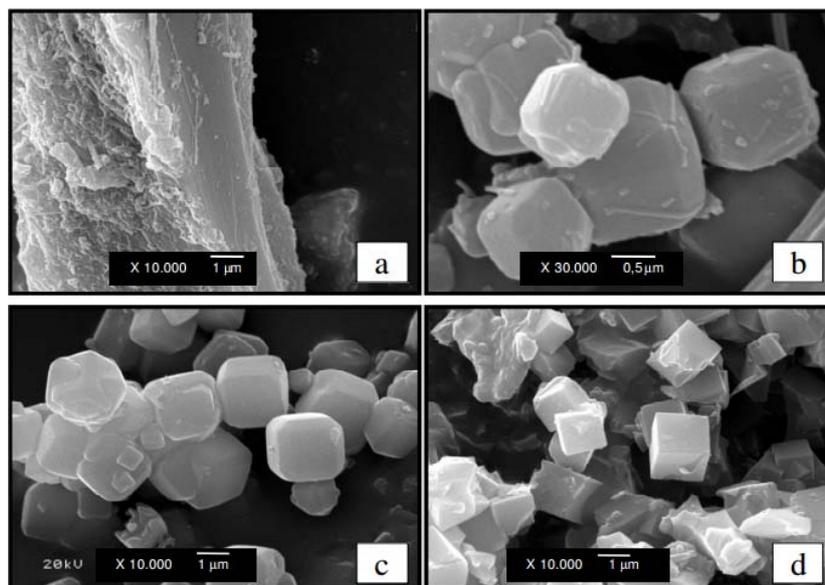


Figura 3.11. Imagens do MEV das zeólitas sintetizadas utilizando: (a) Crisotila *in natura*; (b) Crisotila lixiviada; (c) casca de arroz lixiviada e calcinada a 600°C; (d) casca de arroz calcinada a 600°C [14].

A influência da temperatura e do tempo de reação sobre as fases cristalinas obtidas das zeólitas sintetizadas hidrotermicamente utilizando-se cinzas foi estudada por Ferret <sup>[23]</sup> (Tabela 3.3).

Tabela 3.3. Influência da temperatura e tempo de reação sobre as fases cristalinas obtidas a partir da síntese hidrotermal de cinzas <sup>[23]</sup>.

<b>Tempo (dias)</b>	<b>60°C</b>	<b>100°C</b>	<b>150°C</b>
<b>1</b>	Quartzo, Mulita, Zeólita X	Quartzo, Zeólita X, Mulita, Zeólita P	Zeólita P, Sodalita, traços de Mulita
<b>2</b>	Quartzo, Mulita, Zeólita X	Quartzo, Zeólita P, Zeólita X, Mulita, Chabazita	Zeólita P, Sodalita, traços de Mulita
<b>3</b>	Quartzo, Mulita, Zeólita X	Zeólita P, Quartzo, Mulita, Sodalita, traços de zeólita X	Zeólita P, Sodalita, traços de Mulita
<b>4</b>	-	Zeólita P, Quartzo, Zeólita X, Mulita, Chabazita	-
<b>5</b>	-	Zeólita P, Quartzo, Mulita, Chabazita	-
<b>6</b>	Quartzo, Mulita, Zeólita X	Zeólita P, Sodalita, Quartzo, Mulita, Zeólita X	Zeólita P, Sodalita, traços de Zeólita X
<b>10</b>	Quartzo, Mulita, Zeólita X	-	-

Segundo os dados de Ferret<sup>[23]</sup>, em maior temperatura (150°C), houve a total degradação da estrutura cristalina do quartzo. O mesmo ocorreu com a mulita, com exceção nas amostras com NaOH 150°C e 1, 2 e 3 dias de reação, quando a dissolução foi parcial, ou nos tratamentos na temperatura de 100°C, quando não houve qualquer dissolução da mulita. Para a temperatura de 60°C com NaOH foi gerada exclusivamente Zeólita X em qualquer dos tempos

estudados. Já com o aumento da temperatura foram geradas misturas de 2 ou 3 fases zeolíticas, sendo que a zeólita P apareceu em todas as amostras tratadas, e a sodalita na maioria delas. Já as zeólitas X e Chabazita só apareceram nos testes a 100°C, mas nunca simultaneamente.

A influência da razão Si/Al na cristalinidade e fases formadas das zeólitas cristalizadas hidrotermicamente a partir de cinzas de casca de arroz foi estudada por Petkowicz<sup>[14]</sup> (Figura 3.12). A formação das fases zeolíticas ocorreu apenas para as relações Si/Al = 1 e 2. Para as razões 3 e 4 observa-se apenas a presença de material amorfo. Para a razão Si/Al = 1 ocorre a cristalização da zeólita A e quando se diminuiu a quantidade de Al no gel de síntese (Si/Al = 2) há a formação da zeólita Y.

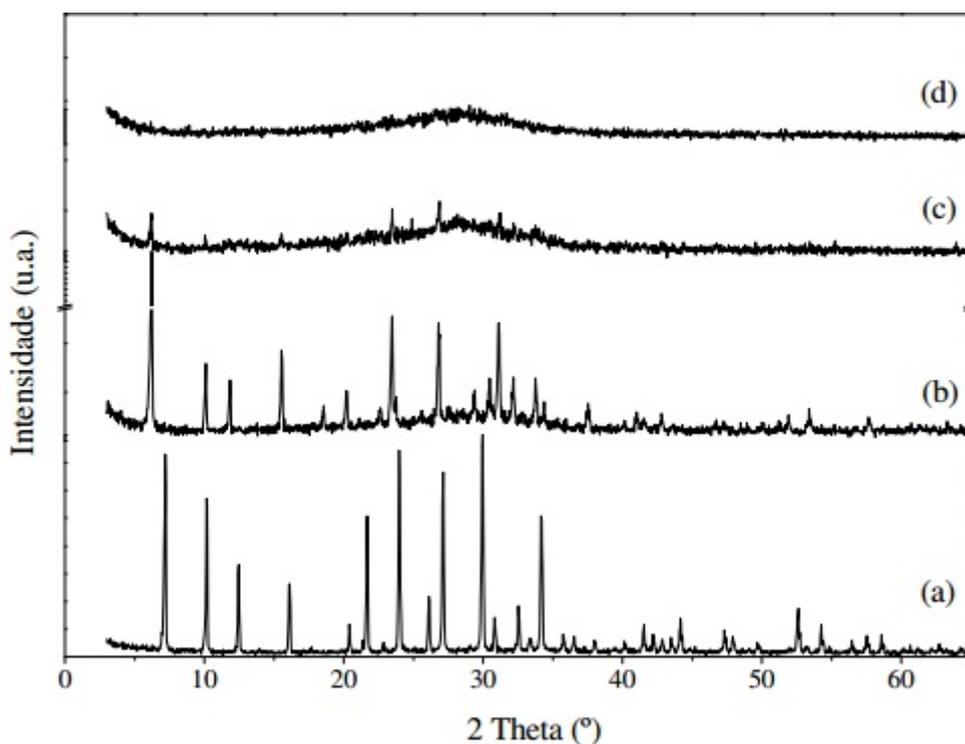


Figura 3.12. DRX dos materiais obtidos sem agitação a partir da casca de arroz calcinada a 600°C contendo diferentes relações molares de Si/Al: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e (d) 4 <sup>[14]</sup>.

### 3.2.3 Principais fatores que interferem na síntese das zeólitas

Os parâmetros experimentais mais importantes que influenciam na síntese de zeólitas são:

#### **Tempo e temperatura de cristalização**

A temperatura de cristalização das zeólitas está compreendida entre a temperatura ambiente e 300°C. Sendo que o limite de temperatura num processo hidrotérmico aberto deve ser a temperatura de ebulição da água (100°C) e para se alcançar temperaturas mais altas (acima de 100°C), deve-se utilizar um sistema hidrotérmico fechado como, por exemplo, autoclaves<sup>[14, 23]</sup>.

Assim, podemos dizer que o processo hidrotérmico de síntese das zeólitas pode ser dividido em dois grupos:

- Sistemas abertos (atmosféricos) – com temperaturas variando da temperatura ambiente até 100°C;
- Sistemas fechados (pressurizados) – com temperaturas variando de 100°C até 300°C.

Com o aumento da temperatura de cristalização e mantendo-se os outros fatores constantes (exceto a pressão, que está ligada a temperatura), é esperado que haja um número maior de estruturas zeolíticas. Isso pode ser constatado, por exemplo, no estudo realizado por Ferret *et al.* (2004), quando o processo de cristalização ocorre a temperatura de 60°C forma-se preferencialmente a zeólita tipo faujasita (zeólita X e Y) e quando a temperatura é elevada para 100°C formam-se zeólitas tipo gismondina (zeólita P), faujasita (zeólita X e Y), chabazita e sodalita.

Os tempos de reação investigados para a síntese de zeólitas de cinzas volantes vão desde horas (zeólita A) até semanas (zeólita beta) <sup>[14, 23]</sup>.

#### **Agitação da mistura reacional**

A agitação é responsável pela homogeneização da mistura reacional favorecendo assim o aumento da criação de núcleos de um produto desejável ou ainda pela formação indesejável de uma fase de impureza. Existem casos em que a agitação não é aconselhável, pois dependendo do tipo de zeólita que

se quer formar é necessário que o gel de síntese esteja em repouso (zeólitas X e Y), por outro lado, se o gel estiver sob agitação, formará outras zeólitas (por exemplo, a zeólita A) [29].

### **Adição de semente**

Quando se quer direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita é utilizado no sistema de síntese uma pequena quantidade de semente (cristais da zeólita de interesse). Então, a partir da composição do gel e das condições operacionais, se existir a possibilidade de se sintetizar dois tipos de zeólitas diferentes, é comum utilizar uma semente para induzir a cristalização de umas delas [30].

### **Alcalinidade do sistema de cristalização**

Os meios reacionais utilizados em sínteses hidrotérmicas de zeólitas são basicamente divididos em dois tipos [23]:

- Alcalinos (bases fortes) – com pH de 10 a 14, na forma de hidróxidos inorgânicos (principalmente NaOH e KOH) ou orgânicos (hidróxido tetrapropilamônio – TPAOH);
- Salinos – com pH de 3 a 7, na forma de fluoretos e cloretos.

O aumento da alcalinidade causa um aumento na velocidade de cristalização pelo aumento da velocidade de nucleação. Com isso, aumenta a concentração silicatos reativos, aluminatos e algumas espécies de aluminosilicatos na fase líquida do sistema de cristalização. Esse aumento da alcalinidade do sistema favorece a rápida solubilidade dos (alumino) silicatos amorfos, se comparado à solubilidade da zeólita cristalizada [29].

### **Diluição do sistema de cristalização**

Levando em consideração que a taxa de crescimento cristalino é proporcional à concentração dos reagentes, pode-se afirmar que a diluição do sistema de cristalização causará uma diminuição na concentração de espécies

reativas na fase líquida, resultando em uma diminuição da taxa de crescimento cristalino [31].

A alta quantidade de água na mistura reacional corresponde a baixas concentrações dos componentes (alumínio, silício) na fase líquida, resultando em fases mais instáveis. Já as baixas quantidades de água, correspondem às concentrações mais altas dos componentes na fase líquida, o que resulta em fases zeolíticas mais estáveis [32].

### **Razão Si/Al**

A razão Si/Al no gel reacional determina a composição da zeólita a ser formada. Quanto maior a razão Si/Al, maior será sua resistência a ácidos e sua estabilidade térmica, sendo essas propriedades fundamentais para o uso em catálise. Já por outro lado, a diminuição da razão Si/Al faz aumentar o teor de cátions o que favorece os processos de adsorção e troca catiônica, produzindo assim um adsorvente hidrofílico [14].

A fim de produzir uma zeólita com um teor desejado de alumínio deve-se variar a razão Si/Al na mistura reacional, com isso, pode-se causar não só uma variação na concentração de alumínio na estrutura da zeólita, mas também pode-se obter um produto zeolítico diferente. Por exemplo, com a razão Si/Al entre 4 e 5 pode-se obter analcima, já com a razão em torno de 8 obtêm-se a modernita [14].

### **Cátions inorgânicos**

Os cátions inorgânicos servem para equilibrar as cargas eletrônicas das estruturas das zeólitas e, além disso, determinam qual estrutura será obtida. Esses cátions também podem influenciar o caminho do processo de cristalização. Outro fator que pode ser afetado pelo tipo de cátion é a morfologia da zeólita cristalizada, no sentido de favorecimento da nucleação de um novo cristal ou o aumento a seletividade do crescimento cristalino em uma determinada direção [32].

### 3.3 Fotocatálise

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada um dos processos oxidativos avançados (POA) para tratamentos de água e do ar. Esse processo está baseado na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, e pode ser realizada em vários meios, como: fase gasosa, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas [37].

Alguns semicondutores (por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{ZnS}$ ) podem atuar como “sensibilizadores” para os processos de oxidação de materiais orgânicos pela luz devido a sua estrutura eletrônica de bandas. Quando um semicondutor é adequadamente excitado por uma radiação pode-se promover o preenchimento da banda de condução ( $B_c$ ) com elétrons provenientes da banda de valência ( $B_v$ ), criando-se um buraco eletrônico ( $h^+$ ) nesta. Estas duas bandas estão separadas por uma distância energética referida como *band gap* ( $E_{bg}$ ) [37].

Quando o semicondutor é iluminado com radiação de energia maior que este *gap* há a promoção de elétrons à  $B_c$  e, depois da separação, o par elétron ( $e^-$ ) e buraco ( $h^+$ ) pode se recombinar gerando calor ou pode se envolver em reações de transferência de elétrons com as espécies em solução, como por exemplo, oxidação ou redução de, respectivamente, espécies doadoras e receptoras de elétrons. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação [37].

Para que as reações de oxidação ocorram, a  $B_v$  deve ter potencial de oxidação maior que o material em consideração. O potencial redox das bandas de valência e de condução variam entre +4,0 eV e -1,5 eV, respectivamente, em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Normal (EHN) [38].

Para ativar o catalisador, a radiação deve ter um comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual ou menor que o calculado pela equação de Planck (Equação 3.1) [39]:

$$\lambda \leq \frac{h.c}{E_{bg}} \leq \frac{1240,5}{E_{bg}} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde:  $E_{bg}$  - é o *gap* de energia do semicondutor,

$h$  - é a constante de Planck e,

$c$  - é a velocidade da luz no vácuo.

### 3.3.1 Zeólitas aplicadas à fotocatalise

Devido a sua grande área superficial e estrutura porosa, as zeólitas são comumente utilizadas como suporte para catalisadores [42, 43, 44] nas reações fotocatalíticas.

De acordo com Petkowicz<sup>[14]</sup> os catalisadores suportados por zeólitas, após uma hora de irradiação, apresentam considerável atividade fotocatalítica, com resultados comparáveis ao do P25 (Figura 3.14). Por exemplo, para tempos de irradiação curtos (10 min), a zeólita obtida a partir de sílica comercial apresentou uma decomposição de 84% do azul de metileno na solução. Os resultados assim obtidos por Ferret indicam que existe a potencialidade de aplicação de catalisadores suportados por zeólitas como fotocatalisadores.

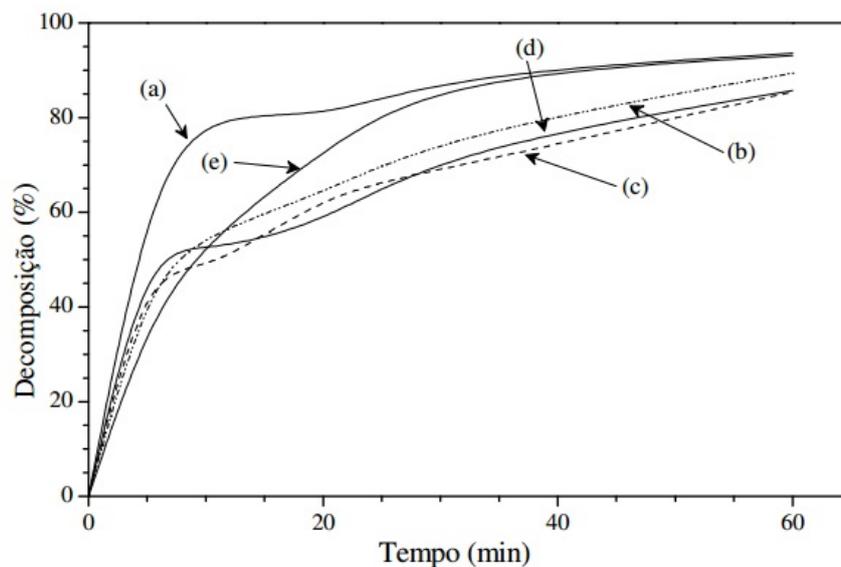


Figura 3.13. Fotodecomposição de azul de metileno por zeólitas obtidas a partir de: (a) sílica comercial; (b) casca de arroz lixiviada e calcinada a 600°C; (c) crisotila lixiviada; (d) casca de arroz calcinada a 600°C; e (e) P25 [14].

Segundo Petkowicz<sup>[14]</sup>, experimentos de decomposição de azul de metileno realizados por 8 horas com irradiação solar na presença de crisotila com 10% de titânio e de P25 apresentam atividade fotocatalítica de 92 e 93% de decomposição (solução de azul de metileno 10 mg/L), respectivamente. Nas mesmas condições e na ausência de catalisador, a fotodecomposição apresentada foi de apenas 30% do azul de metileno presente na solução.

Sarno *et al.* <sup>[45]</sup> utilizaram zeólitas com prata impregnadas com TiO<sub>2</sub> e ancoradas em pisos cerâmicos para proporcionar características autolimpantes.

No trabalho de Ma *et al.* [46], a zeólita sodalita foi utilizada como suporte de polixoimetais, tal como o  $H_3[(Cu_4Cl)_3(BTC)_8]_2[PW_{12}O_{40}] \cdot (C_4H_{12}N)_6 \cdot 3H_2O$ , através de síntese hidrotermal, como adsorvedor e fotocatalisador de gases que atacam o sistema nervoso central.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho de pesquisa foram o Hidróxido de Sódio (Dinâmica Química Contemporânea), Aluminato de Sódio (Sigma-Aldrich), além do rejeito industrial da Usina Termoelétrica de Candiota/RS (Cinzas Volantes de Carvão – fonte de sílica).

As cinzas do carvão foram submetidas a secagem a uma temperatura de 150°C, na qual permaneceram por 24 horas a fim de eliminar toda a água residual existente. Os demais materiais foram empregados sem preparo prévio.

### 4.2 Metodologia aplicada na síntese da zeólita

A metodologia empregada neste trabalho para a síntese da zeólita, pelo processo hidrotérmico em meio alcalino utilizando como fonte alternativa de silício as cinzas de carvão, foi uma adaptação do método utilizado por Petkowicz<sup>[14]</sup>. Este método está descrito no site da IZA<sup>[17]</sup> (*International Zeolite Association*), a Figura 4.1 apresenta o fluxograma desse processo.

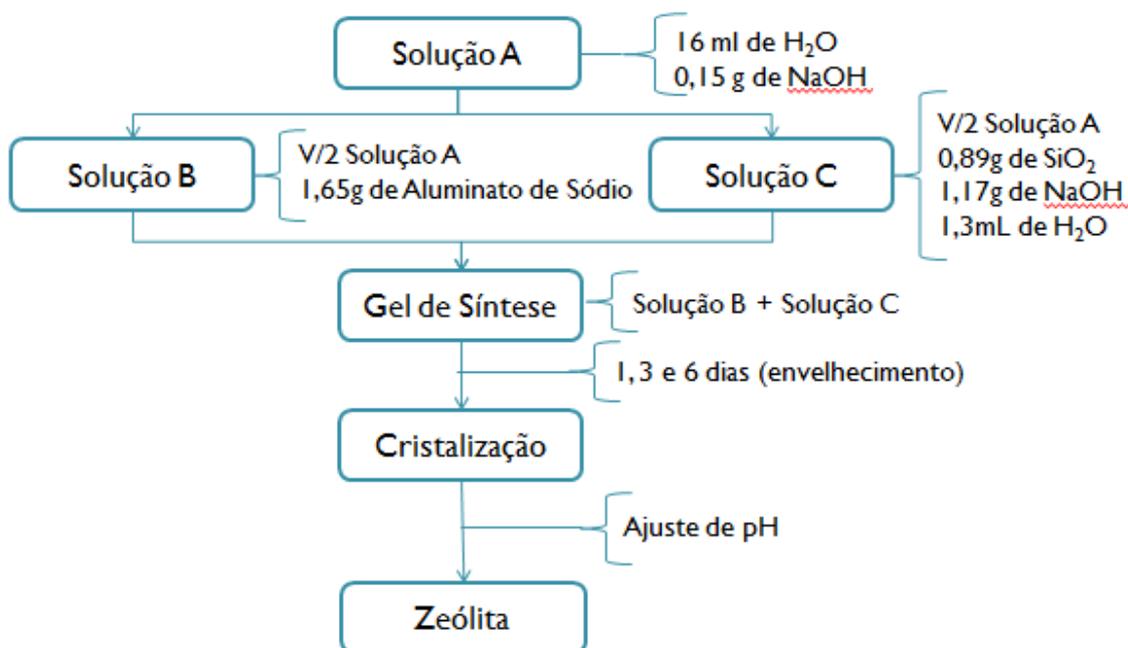


Figura 4.1. Fluxograma apresentando as etapas do trabalho experimental.

Primeiramente, preparou-se a solução A (solução básica) contendo 16 mL de água deionizada e 0,15 g NaOH. Em seguida, a solução A foi dividida em duas partes iguais em béqueres de polipropileno para que a partir dela fossem preparadas as soluções B e C. Na solução B adicionou-se 1,65 g de aluminato de sódio e na solução C adicionou-se 0,89 g de SiO<sub>2</sub>, 1,17 g de NaOH e 1,3 mL de água deionizada. Essas soluções foram homogeneizadas com o auxílio de um agitador magnético durante 10 minutos em temperatura ambiente. Para a formação do gel de síntese a solução B foi acrescida à solução C que foi homogeneizada por 15 minutos em temperatura ambiente. O gel formado foi colocado para descansar por 1, 3 e 6 dias (período de envelhecimento). Após esse tempo foi aquecido em estufa a 110 °C por 24 horas (processo de cristalização), nesse processo foi obtido um sólido. Este sólido foi lavado com água deionizada até atingir o pH 9. Logo após, o sólido foi seco em estufa a 110 °C por 24 horas. Com isso, foi obtido aproximadamente 2 g de zeólita.

O parâmetro de síntese investigado foi a razão Si/Al que variou de 1 a 4 e, também, outros fatores estudados foram o tempo de envelhecimento (1, 3 e 6 dias) do gel de síntese e a variação da concentração da solução de NaOH (0,23 mol/L e 3,5 mol/L).

### **4.3 Caracterização**

#### **4.3.1 Granulometria por Difração a *laser***

A distribuição de tamanho dos aglomerados e das partículas da cinza de carvão foi determinada com um granulômetro por difração de laser (Cilas, 1180L). As amostras analisadas foram dispersas em água e submetidas a agitação por ultrassom durante 180 s para dispersão dos aglomerados.

#### **4.3.2 Fluorescência de Raios X (XRF)**

A análise química elementar da cinza de carvão foi realizada em um espectrômetro de raio X (Shimadzu, XRF-1800), utilizando-se pastilhas prensadas com ácido bórico (1 parte de amostra e 3 partes de ácido bórico), através de análise semi-quantitativa.

#### 4.3.3 Perda ao Fogo

A perda ao fogo consistiu no aquecimento de uma amostra de cinza de carvão de massa conhecida. Esse procedimento foi realizado em um forno mufla com taxa de aquecimento de 200°C/h até atingir a temperatura de 1000°C. A perda ao fogo foi determinada aplicando-se a Equação 4.1.

$$PF = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde: PF = perda ao fogo;

$m_i$  = massa<sub>(amostra)</sub> antes da calcinação;

$m_f$  = massa<sub>(amostra)</sub> após calcinação.

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

A fim de se avaliar a microestrutura das cinzas e do material sintetizado foram obtidas imagens em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JEOL-JSM 6060) do Centro de Microscopia da UFRGS. As condições de operação foram: aumentos da imagem de 250 a 2500 X e tensão de 20 kV.

As amostras foram coladas com fita adesiva dupla face de carbono em um porta amostras de alumínio e, posteriormente, foi feita a pulverização de uma fina camada de platina sobre elas para torná-las condutoras.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL-JEM 1200ExII) do Centro de Microscopia da UFRGS.

O preparo da amostra para esta análise consistiu na adição de um mínimo de amostra a um frasco tipo Eppendorf, o suficiente para cobrir seu fundo, e subsequente adição de 1 mL de acetona, seguido de dispersão em ultrassom por 15 minutos. Com auxílio de um conta gotas foi retirada uma alíquota do líquido sobrenadante e depositou-se uma gota deste líquido sobre o porta amostras (*grid*). O *grid* utilizado era constituído de uma malha de cobre

de 200 Mesh, recoberta por um filme de carbono (CF200-CU, Electron Microscopy Sciences).

#### 4.3.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras. Essas análises foram realizadas em um difratômetro de raios X da marca *Philips*, modelo X'pert MPD, equipado com monocromador de grafite e ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. Realizou-se a análise no intervalo de ângulos  $2\theta$  de 5 a  $75^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ/s$  e radiação de  $CuK\alpha$ .

#### 4.3.6 Área superficial específica

A área superficial específica das amostras foi determinada utilizando-se o método de isotermas de adsorção de nitrogênio (BET, *Surface Area & Pore Size Analyser, Quanta-Chrome Instruments*, NOVA 1000e).

Primeiramente, a amostra foi seca por 24 h em estufa a  $100^\circ C$  e posteriormente diretamente na estação de preparo de amostras no próprio equipamento a  $200^\circ C$  em vácuo por 3h para completa secagem.

#### 4.3.7 Fotocatálise

Para avaliar a atividade fotocatalítica do material sintetizado foi utilizado o processo de degradação catalítica de uma solução padrão de corante em um reator fotoquímico, conforme ilustra a Figura 4.2. Essencialmente, o sistema consiste em um reator feito de vidro *pyrex*, dois semi-cilindros de alumínio que contêm 12 lâmpadas UVA (*Sylvania F8T5/BLB – black light*) de 8 W cada uma, dispostas na parte interna dos semi-cilindros de superfície refletora. Ainda fazem parte da montagem uma placa de agitação magnética, um sistema de alimentação de ar comprimido e um banho termostático.

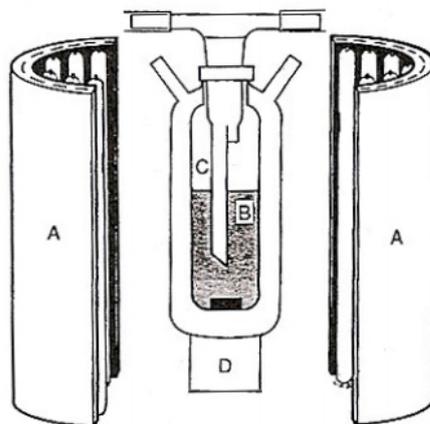


Figura 4.2. Fluxograma Sistema de irradiação UVA: (A) conjunto de suporte das lâmpadas, (B) reator de *pyrex*, (C) borbulhador de ar comprimido e (D) agitador magnético [39].

O reator de vidro *pyrex* tem um orifício, vedado por um septo de silicone, para a retirada das amostras. Na parte externa do reator, há uma camisa para a circulação de água mantendo assim a temperatura de reação constante e uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido no interior da reação.

Em um ensaio fotocatalítico típico, foi utilizado o corante azul de metileno (Sigma-Aldrich). Sua descoloração com o tempo e ação da luz UVA foi observada através de espectroscopia UV-Vis (Cary Scan 7000, Agilent). A solução reacional foi preparada adicionando-se à 125 mL de uma solução contendo 20 mg/L do corante, 50 mg do catalisador (zeólita). Esta mistura foi homogeneizada com o auxílio de ultrassom (Ultrasonic Processor 500 W, Cole-Parmer, amplitude 20%), em uma câmara escura por 15 minutos para melhor dispersão do material e adsorção inicial do corante sobre a superfície do catalisador. Uma amostra de aproximadamente 4 mL é retirada logo após a homogeneização (amostra inicial,  $t=0$ ), sendo então a mistura transferida para o reator. Após o sistema de iluminação UVA ser ligado, amostras de 4 mL são coletadas a cada 5 minutos e colocadas em cubetas de polimetilmetacrilato (PMMA) com caminho ótico de 10 mm para posterior análise via espectrofotometria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Cinzas de Carvão

A Tabela 5.1 e a Figura 5.1 apresentam o resultado da análise granulométrica da cinza volante de carvão empregada na síntese.

Tabela 5.1 Distribuição granulométrica das cinzas volantes de carvão.

Distribuição granulométrica	
D <sub>10</sub> (μm)	5,08
D <sub>50</sub> (μm)	42,32
D <sub>90</sub> (μm)	119,28
D <sub>médio</sub> (μm)	54,22

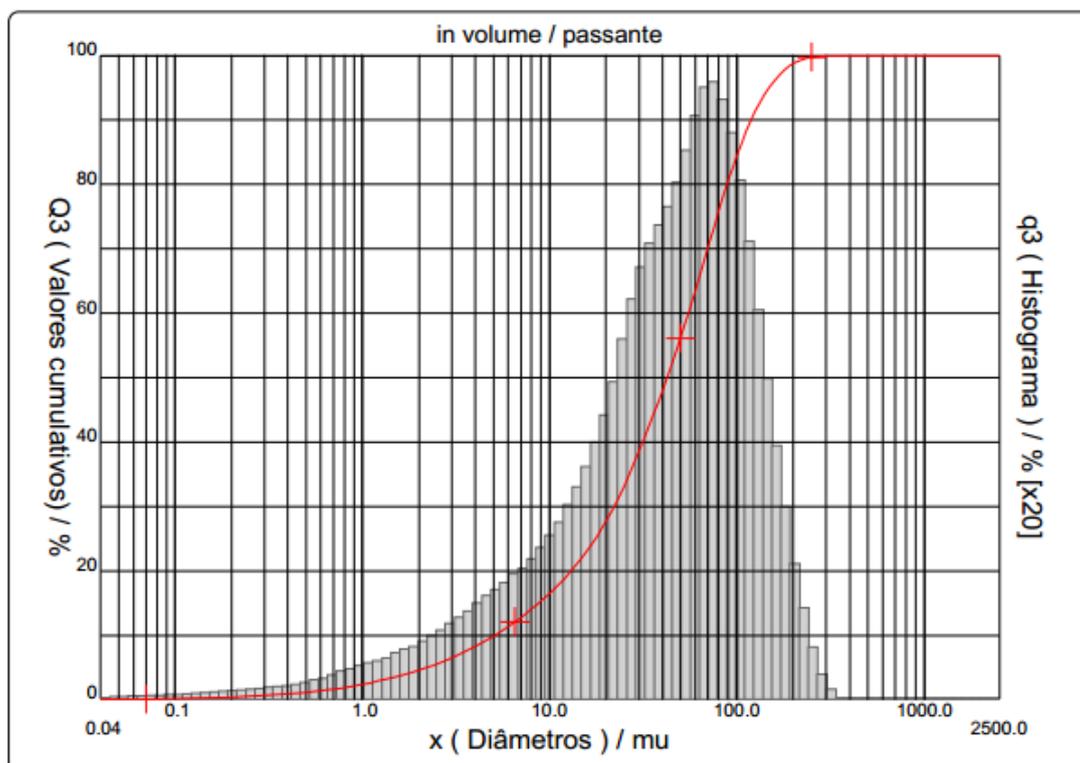


Figura 5.1. Histograma de distribuição granulométrica da cinza volante de carvão.

A Tabela 5.1 apresenta os dados granulométricos da matéria-prima estudada (cinza de carvão), onde  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  indica o percentual de partículas que se encontram abaixo do valor de granulometria indicado. Com isso, podemos dizer que 50% das partículas da cinza de carvão encontram-se abaixo de 42,32  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Observando a Figura 5.1 pode-se afirmar que cerca de 90% dos grãos das cinzas de carvão apresentam um diâmetro menor do que 119  $\mu\text{m}$ . Esse valor condiz com os valores encontrados na literatura para cinzas volantes de carvão [1].

A perda ao fogo das cinzas de carvão foi de 0,13 %. Essa perda de massa pode ser relacionada principalmente à perda de água da sua estrutura. Estes valores de perda ao fogo aproximam-se dos valores apresentados na literatura[23] para as cinzas de mesma origem, onde a perda foi de 0,44 %.

A Tabela 5.2 apresenta a composição química por fluorescência de raios X da cinza de carvão utilizada na síntese dos materiais zeolíticos.

Tabela 5.2. Composição química da cinza de carvão utilizada.

<b>Composição</b>	<b>(%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	68,43
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,78
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,91
<b>CaO</b>	3,80
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,51
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,16
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,57
<b>MgO</b>	0,32
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,10
<b>MnO</b>	0,07
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,07
<b>SrO</b>	0,05
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,05
<b>ZnO</b>	0,02
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01
<b>Perda ao fogo</b>	0,13

A Tabela 5.2 indica que o conteúdo de Si e Al desta cinza correspondem a cerca de 85% da composição da cinza, o que confere a esta uma boa perspectiva para a síntese de zeólitas, uma vez que esses elementos são um dos componentes básicos das estruturas zeolíticas. Segundo a literatura, o processo de crescimento estrutural das zeólitas inicia a partir de um tetraedro  $TO_4$  isolado, onde  $T=Si$  ou  $T=Al$ , até a formação da sua estrutura final. Esse tetraedro é a base primária dos materiais zeolíticos, sendo assim, indispensável na construção de sua estrutura cristalina<sup>[14]</sup>. A relação  $SiO_2/Al_2O_3$  da cinza do carvão é de 4,63.

A natureza da estrutura cristalina da cinza de carvão foi investigada por difração de raios X (Figura 5.2).

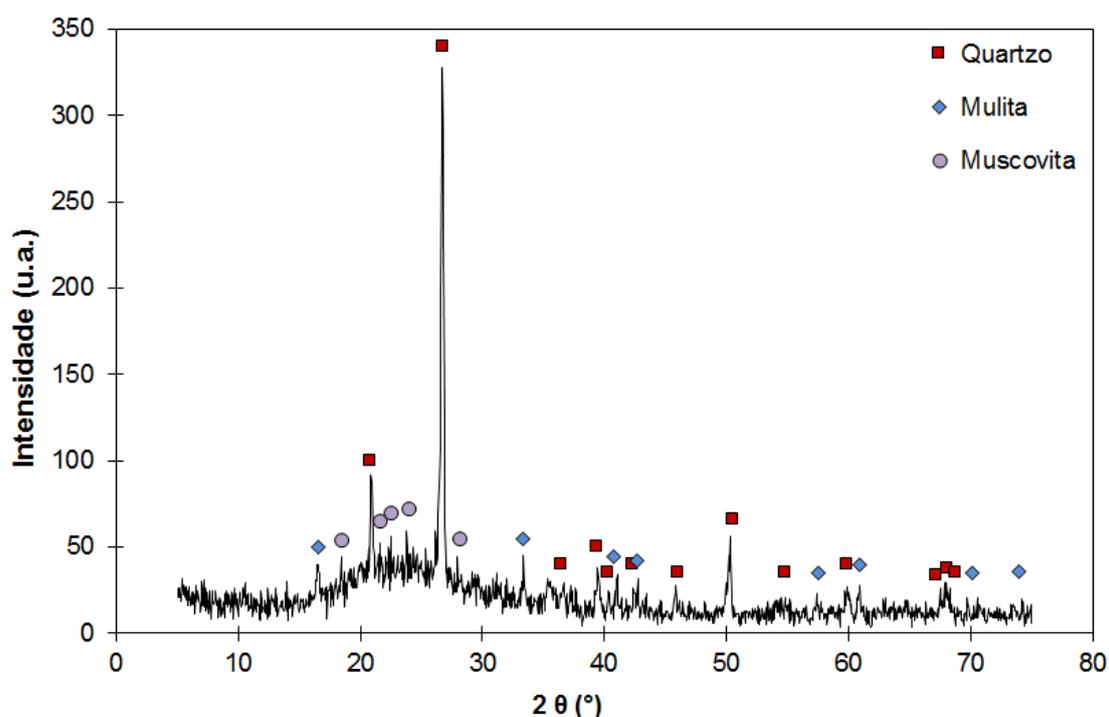


Figura 5.2. Difratograma de raios X da cinza de carvão.

De acordo com a Figura 5.2, as cinzas volantes de carvão utilizadas neste trabalho são compostas predominantemente por quartzo e mulita e, aparentemente, pequenas quantidades de muscovita. Estes resultados condizem com os resultados observados em literatura<sup>[23]</sup>, onde as cinzas de carvão apresentam comumente as fases quartzo, mulita, hematita, muscovita, ortoclásio, anidrita, sendo que as três últimas fases apresentam-se em

quantidades muito baixas. A formação de mulita está relacionada com a combustão do carvão mineral a temperaturas acima de 1050 °C. O carvão mineral que originou a cinza utilizada neste trabalho é queimado a 1400 °C, portanto é esperada a presença de mulita em sua composição

A área superficial específica da cinza de carvão utilizada foi de 3,37 m<sup>2</sup>/g. Dentre os valores encontrados na literatura<sup>[34]</sup> para a área superficial específica das cinzas volantes, pode-se afirmar que a cinza utilizada apresenta uma área superficial específica pequena. Uma área superficial específica elevada é normalmente atribuída a grande quantidade de carbono não queimado<sup>[40, 41]</sup>. Essa afirmação pode ser corroborada associando-se o resultado de perda ao fogo, que foi bastante baixo, indicando provavelmente baixos teores de carbono na cinza volante utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

## 5.2 Zeólitas

### 5.2.1 Caracterização dos materiais sintetizados

As amostras sintetizadas foram codificadas utilizando-se um código alfanumérico: CxDy, onde a letra C significa a expressão “concentração” e o número x o valor da concentração de NaOH utilizada. A letra D significa a expressão “dias de envelhecimento” e o número y, o número de dias de envelhecimento. Por exemplo, a amostra C02D1 entende-se que é uma amostra com concentração de NaOH igual a 0,23 mol/L que foi envelhecida por 1 dia. Já a amostra C35D1 apresenta o mesmo tempo de envelhecimento (um dia) porém concentração de NaOH foi 3,5 mol/L.

Outro código alfanumérico utilizado foi RzDy, onde a letra R corresponde à expressão “razão Si/Al” e o número z ao valor da razão Si/Al utilizada. A letra D e o número y indicam o tempo de envelhecimento (em dias). Por exemplo: R1D1 significa que esta é uma amostra que contém uma razão Si/Al igual a 1 e o tempo de envelhecimento foi de 1 dia.

As Figuras 5.3. e 5.4 apresentam a análise da composição mineralógica realizada por difração de raios X das amostras com diferentes concentrações

de NaOH na solução base, utilizando-se, respectivamente, 3,5 mol/L e .0,23 mol/L.

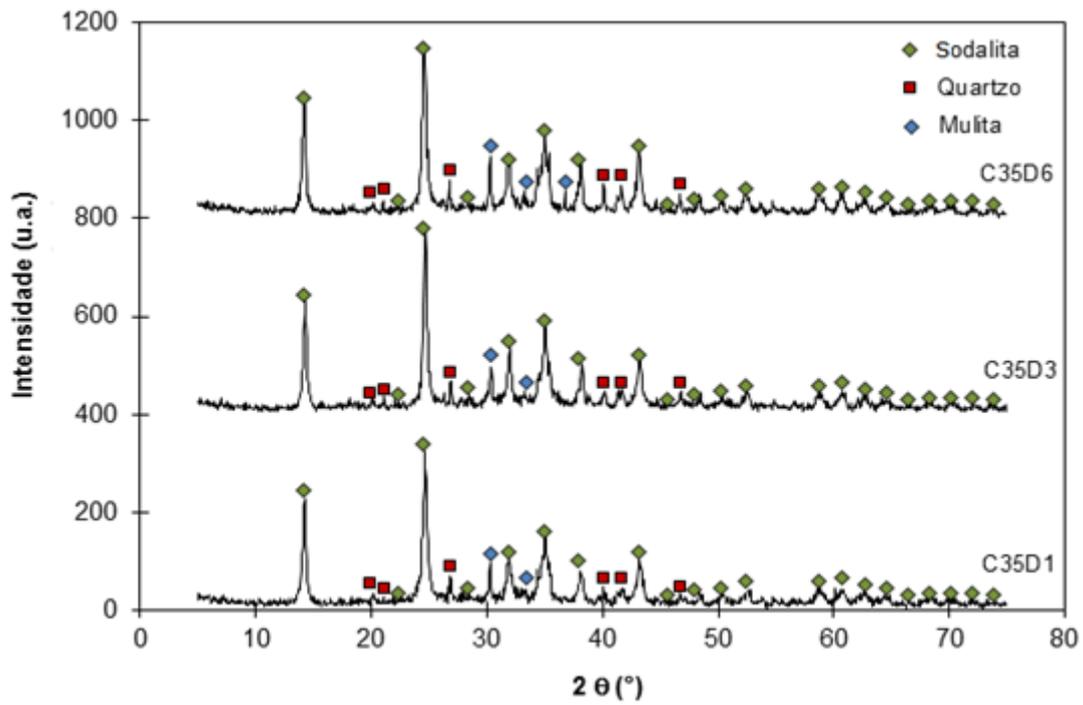


Figura 5.3. Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com solução contendo 3,5 mol/L de NaOH, envelhecidas 1, 3 e 6 dias.

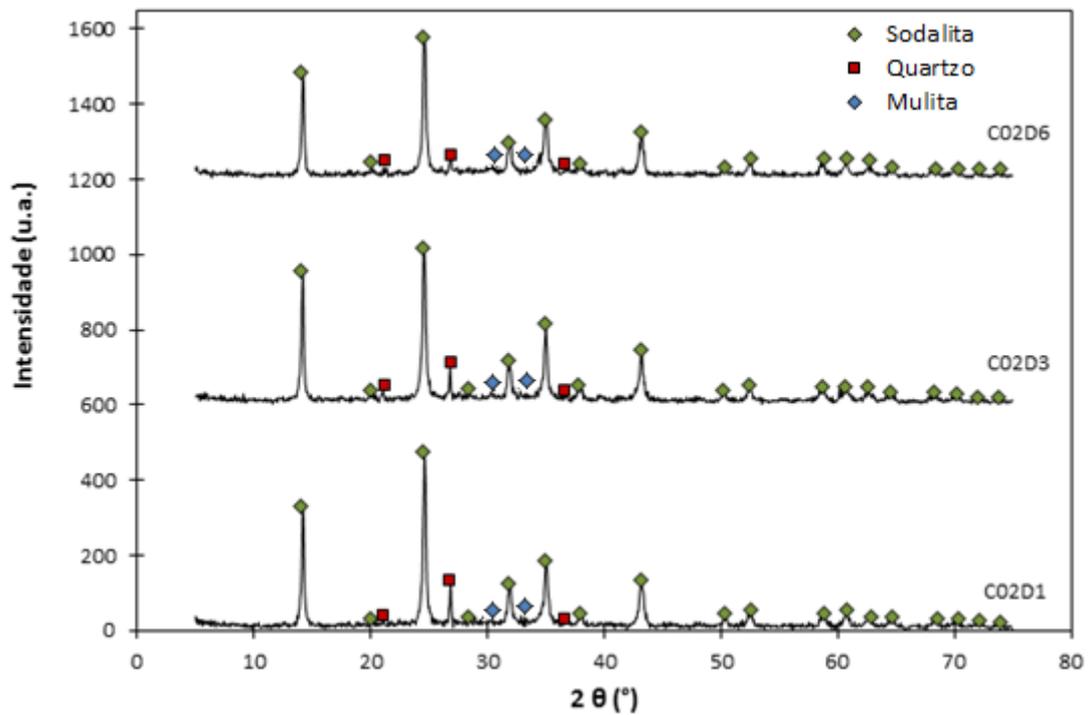


Figura 5.4. Difratomogramas das zeólitas sintetizadas com solução contendo 0,23 mol/L de NaOH, envelhecidas 1, 3 e 6 dias.

A partir dos difratogramas apresentados pode-se afirmar que o produto zeolítico formado foi identificado como sendo do tipo sodalita. O quartzo e a mulita também identificados são provenientes das cinzas de carvão que não foram completamente convertidas durante o tratamento proposto [24]. Segundo Ferret, para a total degradação da estrutura cristalina do quartzo é necessária uma temperatura maior do que 100°C, por exemplo, 150°C. Já para a degradação total da mulita, além da temperatura (150°C) é preciso um tempo de reação igual ou superior a 6 dias. Sabe-se que a mulita é considerada como um composto de grande dificuldade de dissolução durante a síntese hidrotérmica [23], com isso observou-se a presença de mulita nas amostras com teor de 3,5 mol/L e 0,23 mol/L de NaOH na solução base.

Pela análise mineralógica, não foi possível constatar uma diferença significativa na composição mineralógica ao se comparar os diferentes tempos de envelhecimento destas matrizes, para Petkowicz<sup>[14]</sup> o tempo de reação não influencia na estrutura cristalina ou morfológica em alguns tipos de zeólitas (Zeólita A oriunda de crisotila lixiviada). Contudo, aparentemente a fase cristalina quartzo perde intensidade no espectro de DRX com um maior tempo de envelhecimento. Estes comportamentos podem ser justificados pelo fato de que o processo de envelhecimento ocorreu em temperatura ambiente e logo, a energia fornecida durante esta fase não foi suficiente para ocasionar a transformação completa da zeólita.

As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam a análise da composição mineralógica realizada por difração de raios X das amostras com diferentes razões Si/Al, respectivamente, 1, 2, 3 e 4.

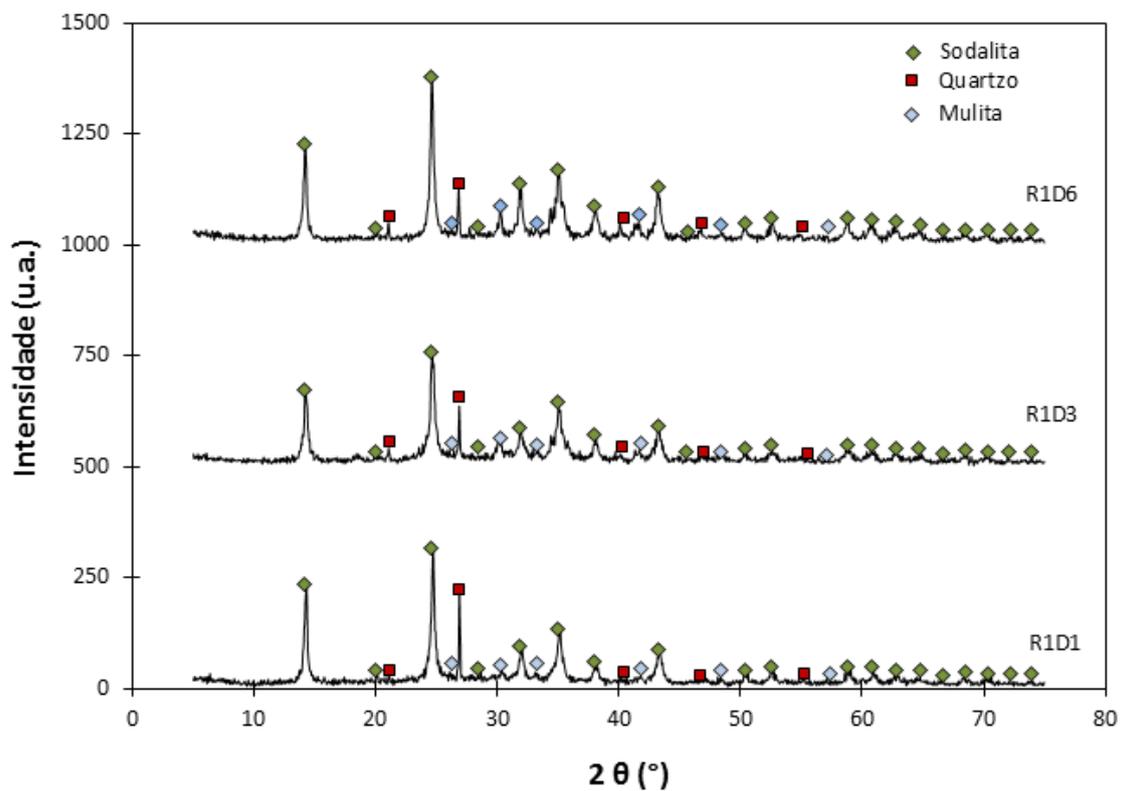


Figura 5.5. Difratogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 1, envelhecidas 1, 3 e 6 dias.

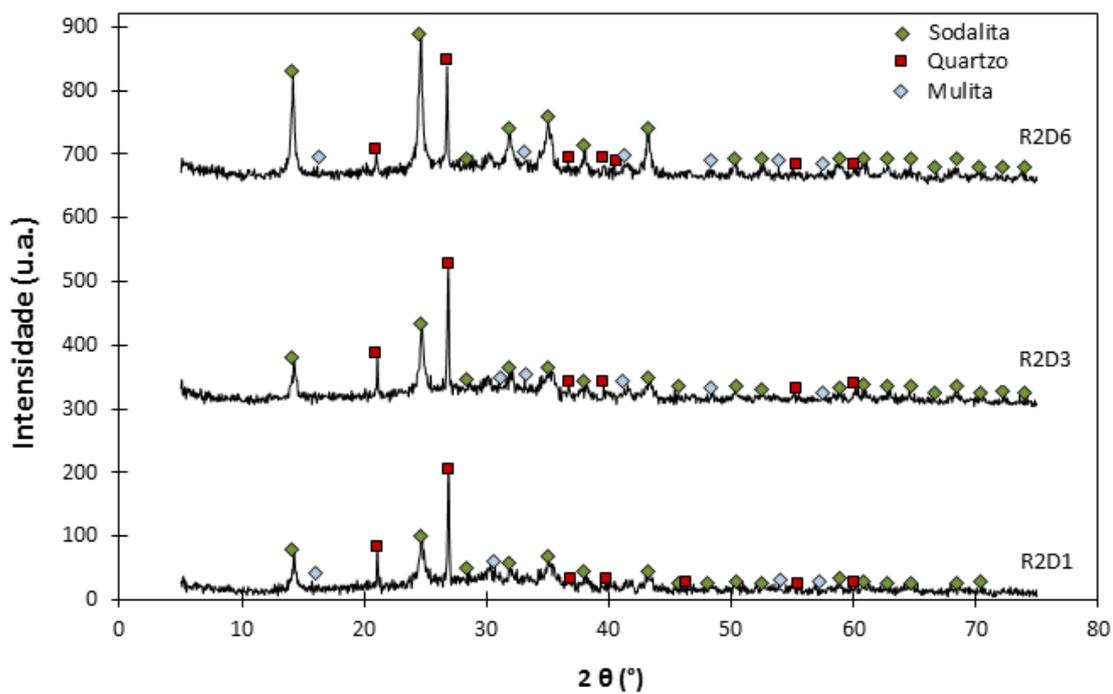


Figura 5.6. Difratogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 2, envelhecidas 1, 3 e 6 dias.

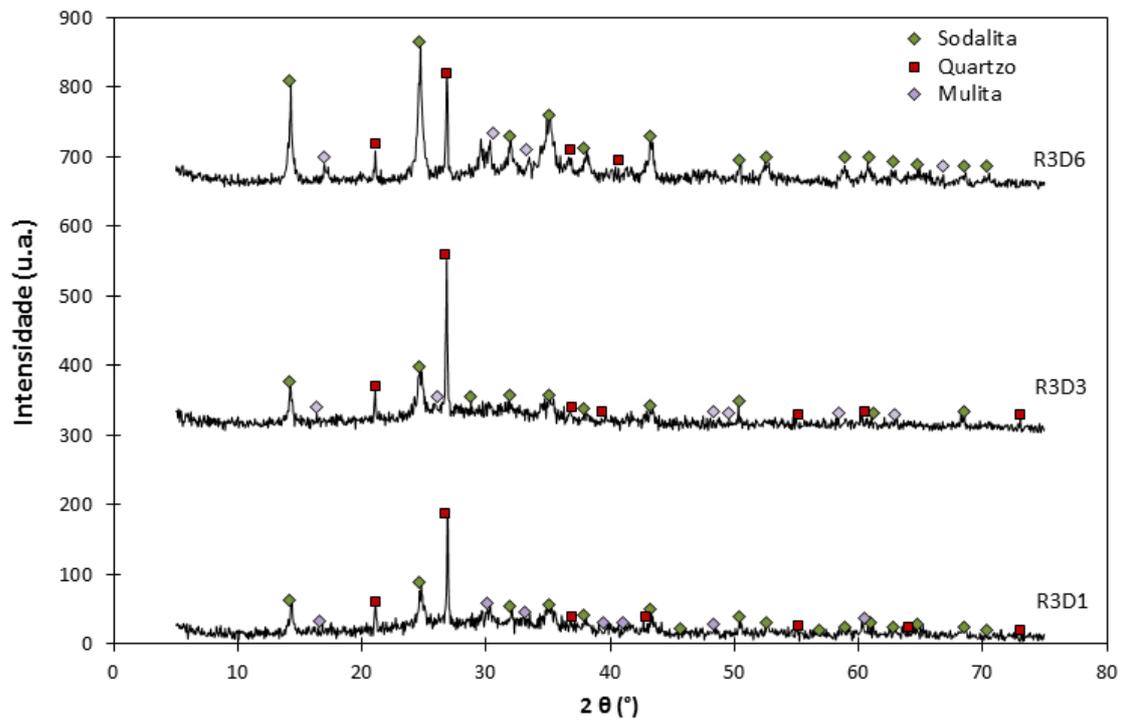


Figura 5.7. Difratogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 3, envelhecidas 1, 3 e 6 dias.

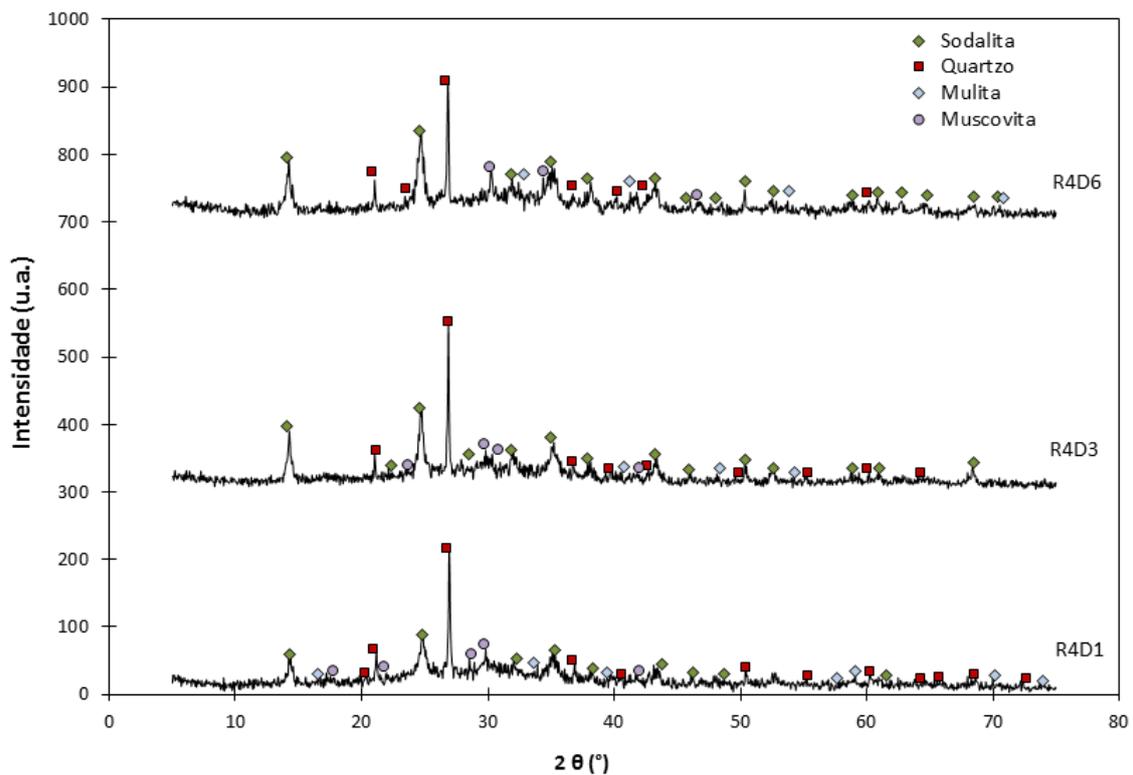


Figura 5.8. Difratogramas das zeólitas sintetizadas com razão Si/Al = 4, envelhecidas 1, 3 e 6 dias.

As análises mineralógicas correspondentes com diferentes razões Si/Al a tempos de envelhecimento mais prolongados (após 1 e 6 dias) indicaram a presença das fases quartzo, mulita e muscovita, provenientes da conversão incompleta das cinzas de carvão<sup>[24]</sup>, além da zeólita tipo sodalita, com intensidade mais significativa para a amostra envelhecida por 6 dias. Destaca-se a presença de quartzo como fase majoritária após 1 e 3 dias de envelhecimento para todas as razões Si/Al, com exceção da razão 1:1, onde a sodalita é a fase majoritária para todos os tempos de envelhecimento.

O aumento da razão Si/Al nas amostras revelou uma tendência em diminuir a cristalinidade, com isso, dificultou-se a síntese da sodalita, uma vez que aumento da quantidade de silício nas amostras favoreceu a presença de quartzo como fase predominante. Baseado nos dados apresentados há indicativos de que o silício aumenta o tempo necessário para a cristalização da sodalita. Este fato condiz com relatos que afirmam que a formação das estruturas zeolíticas se dá às custas da progressiva diminuição da razão Si/Al com o tempo, ou seja, há o desaparecimento de estruturas com alta razão Si/Al, onde o quartzo é fase majoritária, e o aumento ou até mesmo o surgimento de estruturas com menor razão Si/Al (estruturas mais estáveis) <sup>[23]</sup>.

A Figura 5.9 mostra a relação entre as diferentes concentrações de NaOH da solução base e a área superficial específica dos pós sintetizados em função do tempo de envelhecimento.

Observa-se que com o aumento da concentração de NaOH na solução base as amostras apresentaram um aumento da sua área superficial para as amostras com 3 e 6 dias de envelhecimento. As amostras com diferentes concentrações de NaOH com 3 dias de envelhecimento apresentaram a maior área superficial específica. Como referência, indicou-se nas Figuras 5.9 e 5.10 o valor da área superficial específica da cinza utilizada (3,4 m<sup>2</sup>/g).

A Figura 5.10 apresenta a relação entre as razões Si/Al utilizadas e a área superficial específica das amostras sintetizadas em função do tempo de envelhecimento.

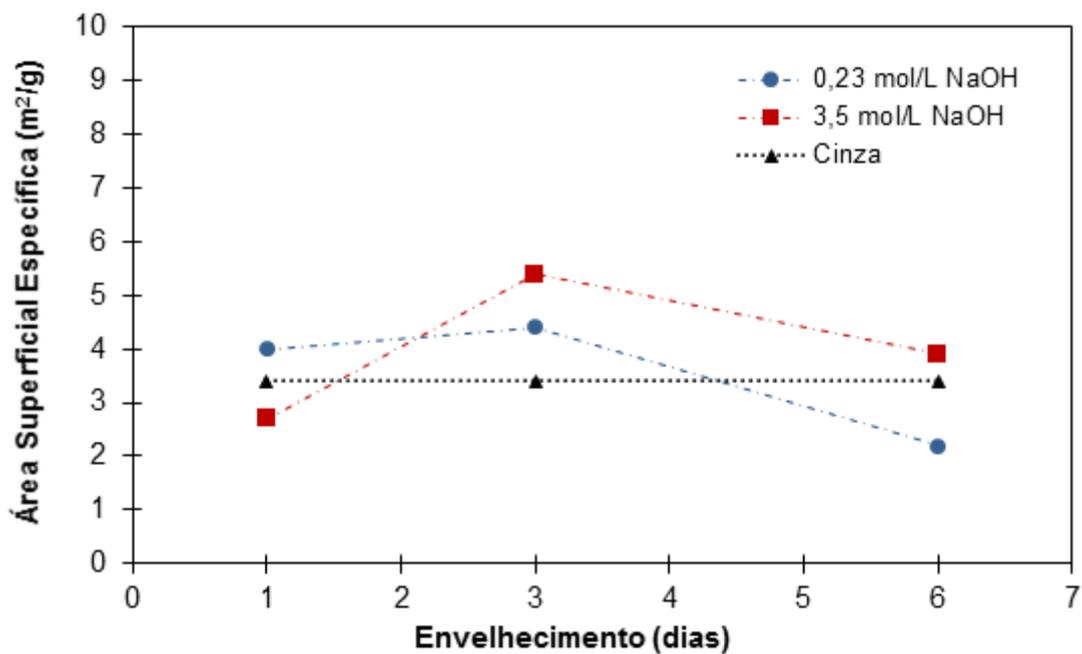


Figura 5.9. Área superficial específica das amostras com diferentes concentrações de NaOH em função do tempo de envelhecimento.

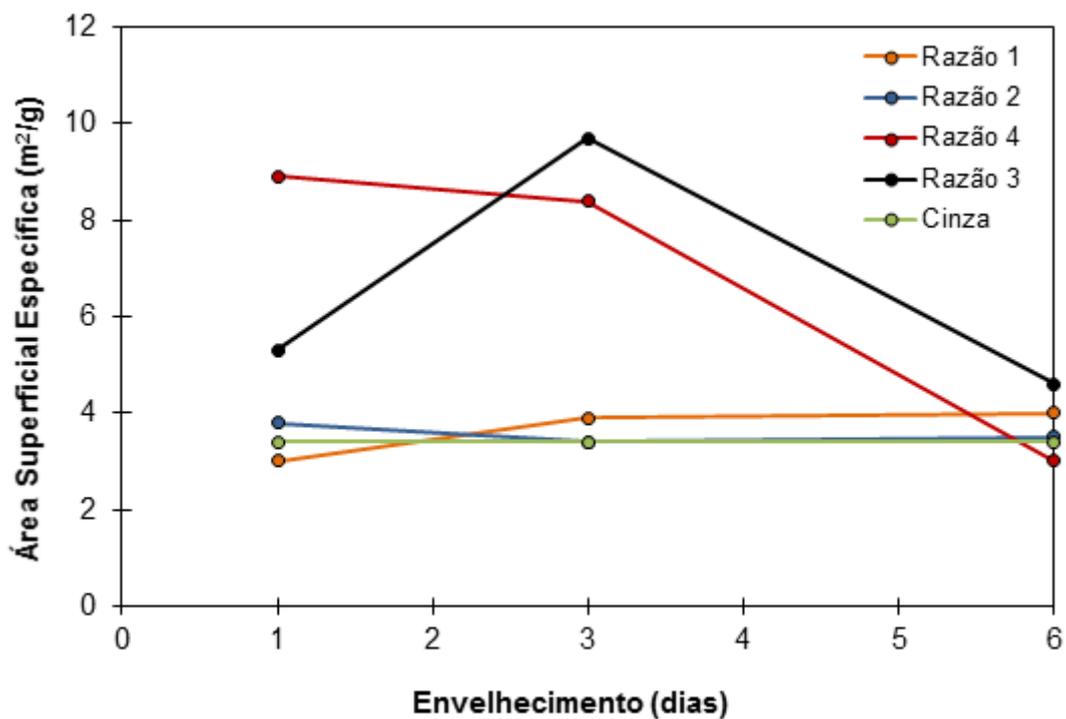


Figura 5.10. Área superficial específica das amostras com diferentes razões Si/Al em função do tempo de envelhecimento.

Observa-se que entre 1 e 3 dias de envelhecimento não houve mudança significativa na área superficial específica para as amostras de razões Si/Al 1:1, 2:1 e 4:1. Contudo, as amostras com razões 3:1 com 3 dias de envelhecimento apresentaram a maior área superficial específica ( $9,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) entre as amostras estudadas. Com 6 dias de envelhecimento, todas as amostras apresentaram área superficial específica com valores semelhantes, em torno de  $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas nas Figuras 5.11 e 5.12 serviram como auxílio para observarmos a morfologia do material e seu tamanho de partícula.

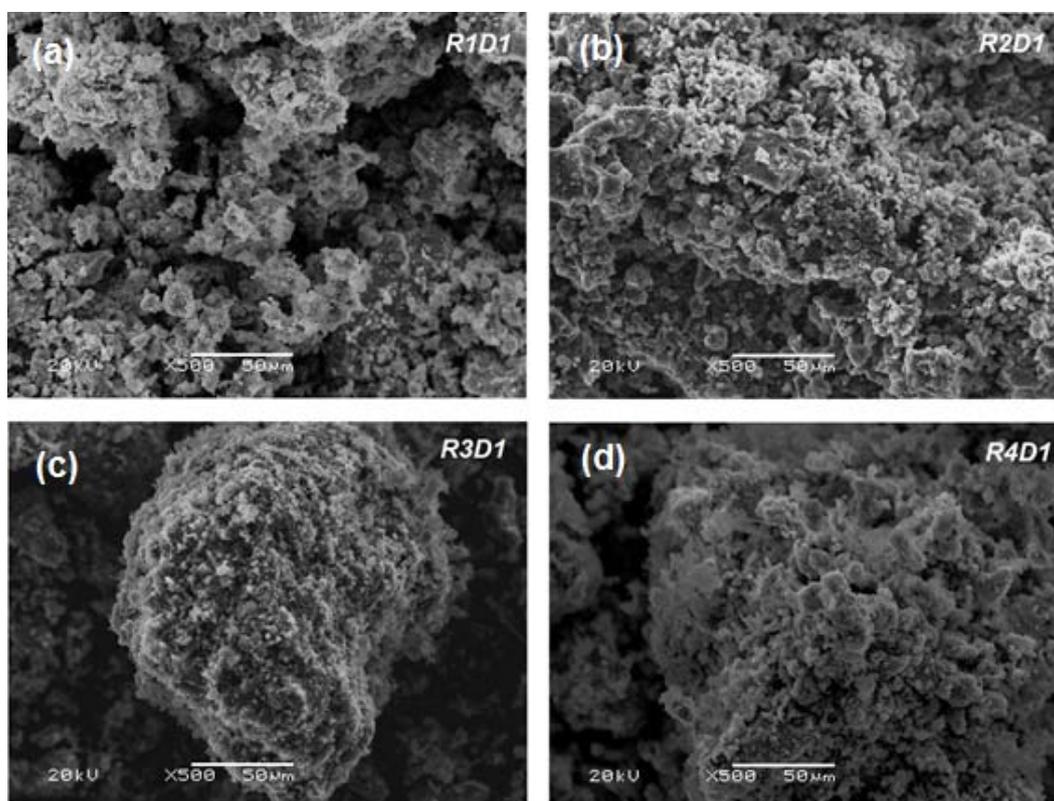


Figura 5.11. Imagens por MEV dos materiais sintetizados após 1 dias de envelhecimento utilizando razões Si/Al a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 e d) 4:1.

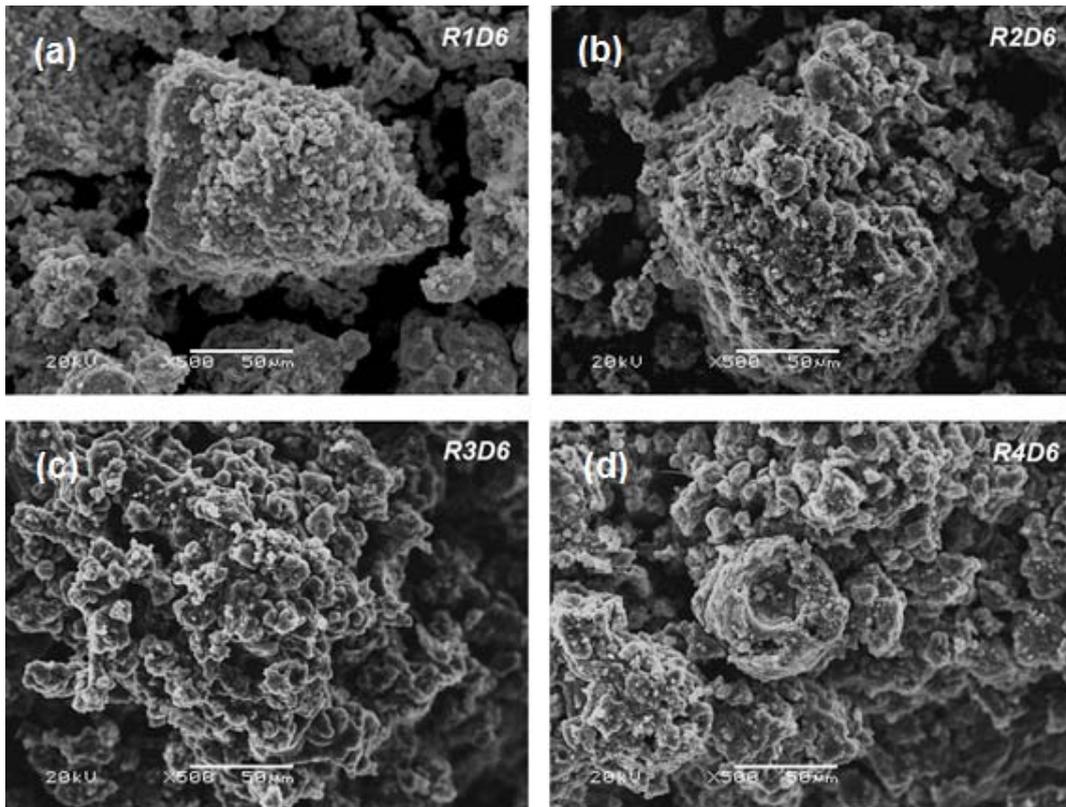


Figura 5.12. Imagens por MEV dos materiais sintetizados após 6 dias de envelhecimento utilizando razões Si/Al a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1 e d) 4:1.

As zeólitas sintetizadas apresentam-se como aglomerados de partículas arredondadas e de tamanhos variados. Segundo Izidoro *et al.*<sup>[34]</sup> e Fungaro *et al.*<sup>[36]</sup> a superfície das zeólitas são rugosas, pois indicam que os cristais de zeólita foram depositados sobre a superfície das partículas das cinzas volantes durante o tratamento hidrotérmico. O crescimento cristalino pode ser prejudicado pela presença de uma superfície irregular (cristalitos menores) isto pode ser justificado pela presença de impurezas nas cinzas que leva a uma nucleação rápida, conforme descrito por Fungaro *et al.*<sup>[36]</sup>.

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras zeolíticas sintetizadas com razão Si/Al 3:1 e 4:1 após 6 ou 1 dia de envelhecimento, respectivamente, são apresentadas na Figura 5.13.

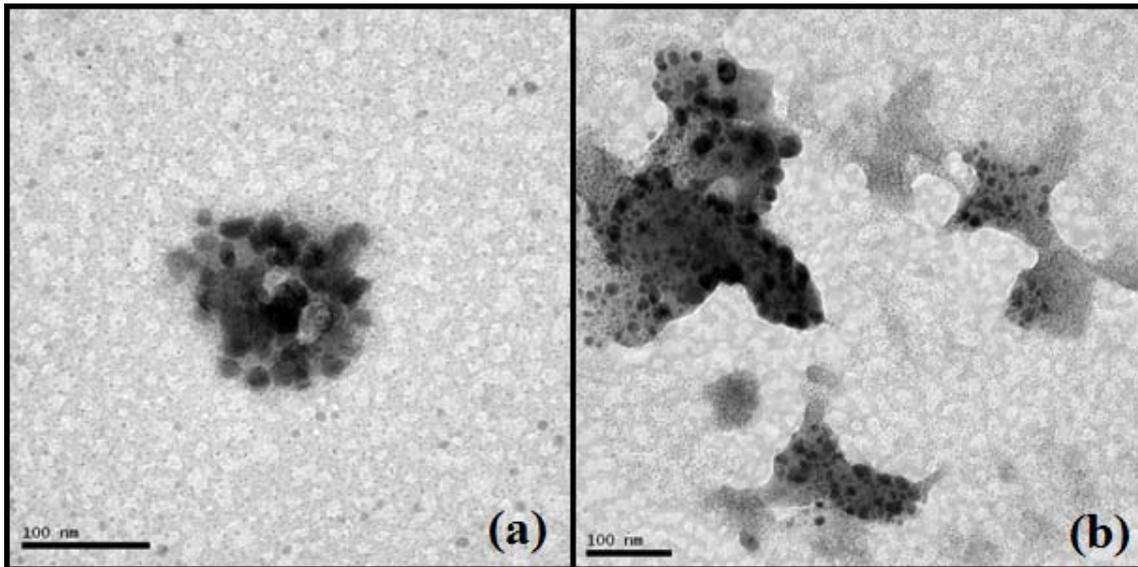


Figura 5.13. Imagens obtidas por MET dos materiais sintetizados: (a) após 6 dias de envelhecimento utilizando razão Si/Al 3:1 e (b) após 1 dia de envelhecimento utilizando razão Si/Al 4:1.

É possível observar aglomerados com tamanhos da ordem de 100 nm sendo estes formados por cristais ainda menores. Foram observados pontos esféricos nos cristais das amostras que provavelmente são pontos de nucleação que não tiveram condição ambiente (tempo e/ou temperatura) suficiente para crescer e cristalizar.

### 5.2.2 Atividade Fotocatalítica

A Figura 5.14 apresenta a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas, utilizando diferentes razões Si/Al e tempos de envelhecimento, em função da cinética de degradação de uma solução do corante azul de metileno.

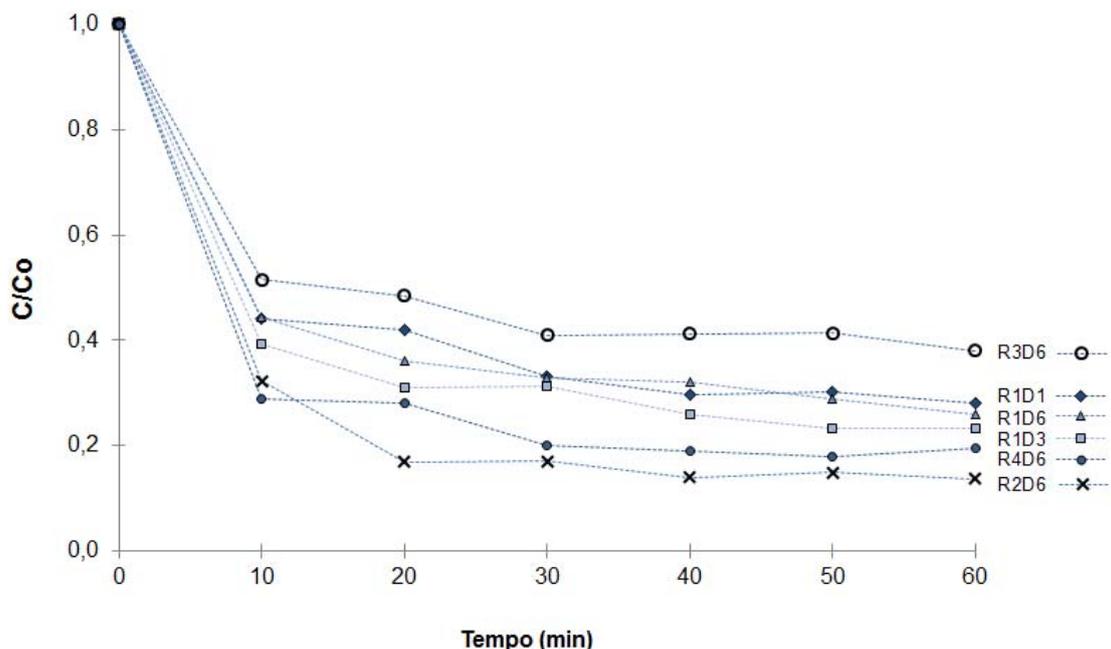


Figura 5.14. Variação da concentração do corante azul de metileno por irradiação UV em presença das amostras sintetizadas utilizando diferentes razões Si/Al e tempos de envelhecimento.

Observa-se que após uma hora de irradiação as zeólitas sintetizadas degradam entre 62% e 86% do corante utilizado, este resultado é da mesma magnitude dos apresentados na literatura para outros tipos de zeólitas conforme relatado por Petkowicz<sup>[14]</sup>. O catalisador obtido, utilizando-se a razão Si/Al 2:1 e seis dias de envelhecimento (R2D6), foi aquele que apresentou uma considerável atividade fotocatalítica se comparando com os demais, degradando aproximadamente 86% do corante em uma hora de irradiação UV. Comparando-se com os resultados de DRX, observa-se que esta amostra contém, aparentemente, maior fração de sodalita que as demais amostras, considerando a intensidade relativa dos picos de difração.

É interessante observar também, que após os primeiros 10 minutos há uma queda acentuada na concentração do corante e após este período a concentração se mantém aparentemente constante. Isso poderia ser um indicativo de que o material sintetizado poderia atuar também como adsorvente de moléculas corantes, porém não é o observado nos resultados indicados na Figura 5.15, onde as amostras de zeólitas foram submetidas a um ensaio de

adsorção de corante, realizado no escuro, sem irradiação UV. Esse ensaio mostrou que as amostras zeolíticas não são adsorventes, pois não apresentaram nenhuma variação na concentração do corante azul de metileno.

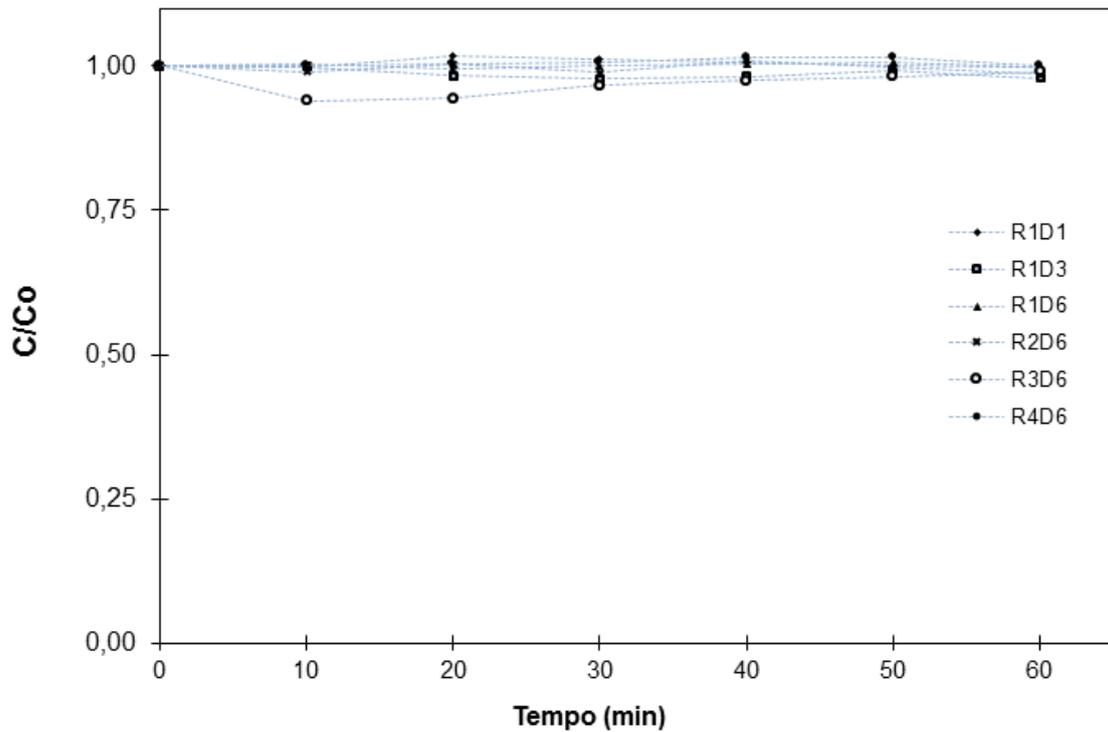


Figura 5.15. Variação da concentração do corante azul de metileno sem irradiação UV em presença das amostras sintetizadas utilizando diferentes razões Si/Al e tempos de envelhecimento.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

### **Quanto à caracterização das cinzas de carvão:**

- A granulometria por difração a *laser* mostrou que 50% das partículas da cinza de carvão apresenta-se abaixo de 42,32 µm de diâmetro e que 90% delas está abaixo de 119 µm de diâmetro. O diâmetro médio das partículas foi de 54,22 µm.
- Por fluorescência de raio X, verificou-se que o conteúdo de Si e Al na cinza é elevado, cerca de 85% da cinza é composta por Si e Al. Com isso, podemos dizer que estas cinzas atribuem uma boa perspectiva para a síntese de zeólitas pois o Si e Al são elementos básicos para a formação de estruturas zeolíticas. A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da cinza foi de 4,63.
- A perda ao fogo das cinzas foi de 0,13%.
- Por difração de raio X, foram determinadas as fases cristalinas presentes na amostra da cinza, onde identificou-se a presença de quartzo, mulita e uma pequena quantidade de muscovita.
- Por BET, determinou-se a área superficial específica da cinza: 3,37 m<sup>2</sup>/g. Isso infere que o processo de queima destas cinzas foi eficiente, pois áreas superficiais específicas elevadas estão relacionadas a uma grande quantidade de carbono não queimado.

### **Quanto à obtenção de zeólitas através do método hidrotermal modificado:**

- É possível obter zeólitas do tipo sodalita, utilizando-se cinzas volantes de carvão como fonte de silício;

### **Quanto à caracterização das zeólitas (fases presentes, área superficial, e morfologia do material sintetizado):**

- A análise por difração de raios X identificou a formação majoritária da fase sodalita, além de quartzo, mulita e muscovita, estas últimas originalmente presentes na cinza e não convertidas completamente;
- Os fatores que afetaram a área superficial específica foram:
  - Razão Si/Al;
  - Concentração de NaOH: Quanto maior a concentração de NaOH maior a área superficial;
  - Tempo de envelhecimento: Observando-se um máximo em 3 dias.
- As fases formadas foram afetadas pela razão Si/Al, quanto menor esta razão, maior a conversão em sodalita. Em contrapartida a concentração de NaOH não afetou a formação das mesmas, observando-se apenas ao se utilizar a concentração de 3,5 mol/L a formação da mulita.
- Por imagens de microscopias eletrônicas de varredura observou-se a formação de aglomerados de superfície rugosa e pela de microscopia de transmissão, foi possível identificar partículas com ordem de tamanho de cerca de 100 nm;

#### **Quanto à avaliação da atividade fotocatalítica das zeólitas obtidas:**

- Os materiais sintetizados possuem atividade fotocatalítica significativa, degradando até 86% do corante empregado em 60 minutos, o teste no escuro confirmou que estes materiais são fotocatalíticos porque não apresentaram adsorção do corante utilizado;
- Pode-se destacar também a possível característica adsorvente deste material.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- Estudo da degradação fotocatalítica, utilizando as zeólitas obtidas pela síntese hidrotérmica, de diferentes rejeitos industriais (cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana de açúcar, resíduo de beneficiamento de caulim);
- Estudo da característica adsorvente das zeólitas obtidas por síntese hidrotermal utilizando cinzas de carvão;
- Estudo da influência do pH, temperatura e pressão na obtenção de diferentes tipos de zeólitas a partir de cinzas de carvão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bruno, M. - Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corantes em água. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2008.
2. Martínez, J. G.; Pariente, J. P.; - *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*. Publicaciones Universidad de Alicante, 2002. p.13.
3. Da Luz, A. B. - Zeólitas: propriedades e uso. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, n.68, 1994.
4. Portal web da (Eletrobrás CGTEE) disponível em: <<http://www.cgtee.gov.br/sitenovo/index.php>>. Acessado em Novembro de 2015.
5. Adriano, D.C.; Page, A.L.; Elseewi, A.A; Chang, A.C.; Straughan, I. *Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review*. Journal Environmental Quality, v. 9, n. 3, p. 333-334, 1980.
6. Dias, C. R. C., - Estudo de misturas de areia-asfalto e cinza-cal para emprego em pavimentos urbanos. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
7. Silva, N. I. W.; Calarge, L. M.; Chies, F.; Mallmann, J. E.; Zwonok, O., - *Caracterização de cinzas volantes para o aproveitamento cerâmico*. Artigo Científico, Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, 1999.
8. Umaña, J. C. P. *Síntesis de zeólitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón*. Tese (Doutorado). Universitat Politècnica de Catalunya. Catalunha, 2002.
9. X. Querol, N. Moreno, J.C. Umanã, A. Alastuey, E. Hernández, A. Lopez-Soler, F. Plana. *Synthesis of zeolites from coal fly ash: na overview*. International Journal of coal Geology, vol. 50: 413-423, 2002.
10. E. B. G. Johnson, Sazmal E. Arshad. *Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review*. Applied Clay Science, v. 97-98: 215-221, 2014.
11. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; - Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho. In: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição Especial, maio/2001.
12. Luís-Ernesto Sandoval-Díaz, John-Ale González-Amaya, Carlos-Alexander Trujillo. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215: 229-243, 2015.
13. M.M.J. Treacy, C.J. Dawson, V. Kapko, I. Rivin. *Flexibility mechanisms in ideal zeolite frameworks*. Phil. Trans. R. Soc. A372: 20120036, 2014.

14. Petkowicz, D. I. – Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
15. Alexander V. Larin. *The Loewenstein rule: the increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al-O-Al linkage in aluminosilicate zeolites*. Phys. Chem. Minerals, 40: 771-780, 2013.
16. Ayman H. Ahmed. *Zeolite-encapsulated transition metal chelates: synthesis and characterization*. Rev. Inorg. Chem., 43(3): 153-175, 2014.
17. Portal da web on-line da (*International Zeolite Association*) disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>. Acessado em: novembro de 2015.
18. Harben, P. W.; Kuzvart, M. *Industrial Minerals – a Global Geology*. London, Industrial Minerals Information Ltd, p. 462, 1996.
19. Clifton, R. A; - *Natural and synthetic zeolites, Washington: Bureau of Mines*, p.21, 1987. (Information Circular; 9140).
20. Jiexiang, G.; Suren, T.; - *The application of natural zeolite in China*, In: Proceeding of the international congress on applied mineralogy; ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 1993.
21. S.M. Hosseini, S. Rafiei, A.R. Hamidi, A.R. Moghadassi, S.S. Madaeni. *Preparation and electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranes filled with zeolite nanoparticles: Ionic transport property in desalination*. Desalination, 351: 138-144, 2014.
22. Sadao Araki, Yasato Kiyohara, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake. *Adsorption of carbon dioxide and nitrogen on zeolite rho prepared by hydrothermal synthesis using 18-crown-6-ether*. Journal of Colloid and Interface Science, 388: 185-190, 2012.
23. Ferret, S. L. – Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e Uso. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
24. Izidoro, J. C.; - Estudo sobre remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. Dissertação (Mestrado), Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2008.
25. R.M. Barrer. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, London, 1982.
26. Gianetto, G. P.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
27. Manuel Moliner, Fernando Rey and Avelino Corma. *Towards the Rational Design of Efficient Organic Structure-Directing Agents for zeolite Synthesis*. Angew Chem. Int., 52: 13880-13889, 2013.
28. Breck, D.W.; *Zeolite Molecular Sieves*, London: Wiley, 1984.

29. Gianetto, G. P.; Rendón, A. M.; Fuentes, G. R.; - *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
30. Moor, P.E.A.; Beelen, T.P.M.; Santem, R.A.; J. Chem. Phys. B, *In situ Observation of nucleation and cristal growth in zeolite synthesis*. A small-angle X-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI, 1999, 103, 1639.
31. Iwasaki, A.; Kudo, I.; Sano, T.; - *In: Progress in zeolite and microporous materials. Studies in surfasse Science and catalysis*; Chon, H.; Ihm, S-K (Edt.). Amsterdam: Elsevier, p. 317, 1997.
32. Szostak, R. – *Molecular Sieves – Principles oh synthesis and identification*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.
33. R.T. Rigo, S.B.C. Pergher, D.I. Petkowicz, J.H.Z. dos Santos. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Quím. Nova*, vol. 32, No. 1, 21-25, 2009.
34. J.C. Izidoro, D.A. Fungaro, F.S. dos Santos, S. Wang. *Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites*. *Fuel Processing Technology* 97: 38-44, 2012.
35. C.A.F. Rocha Júnior, S.C.A. Santos, C.A.G. Souza, R.S. Angélica, R.F. Neves. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Cerâmica* 58: 43-52, 2012.
36. D.A. Fungaro, S.I. Borrely. Síntese e caracterização de zeólita de cinza de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica* 58: 77-83, 2012.
37. Rodrigues, Edgar Meireles; Guimarães, Cosme S.; - *Manual de Recursos Fisioterapêuticos*. Rio de Janeiro: Revinter, 1998.
38. Déoux, S.; Déoux, P.; - *Ecologia é a saúde*. Lisboa, Portugal: Ed. Instituto Piaget, 2000.
39. Alves, A. K.; - *Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por electrosponning: Caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica*. Tese (Doutorado), Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
40. Depoi, F.S.; Pozebon, D.; Kalkreuth, W.D.; - *Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants*. *International Journal of Coal Geology* v.76, p. 227–236, 2008.
41. Wang, S.; Wu, H.; - *Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents*. *International Journal of Hazardous Materials* B136, p. 482–501, 2006.
42. Dubey, N.; Rayalu, S.S.; Labhsetwar, N.K.; Naidu, Ravikrishna R.R; Chatti, V.; Devotta, S. - *Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange*. *Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange*. *Applied Catalysis A: General*, v. 303, p.152–157, 2006.

43. Zhao, D.; Wang, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; - *Photocatalytic degradation of omethoate using NaY zeolite-supported TiO<sub>2</sub>*. *Front. Chem. Eng. China*, v. 3(2), p.206–210, 2009.
44. Kamegawa, T., Ishiguro, Y.; Kido, R.; Yamashita, H.; - *Design of composite photocatalyst of TiO<sub>2</sub> and Y-zeolite for degradation of 2-propanol in the gas phase under UV and visible light irradiation*. *Molecules*, v.19(10), p.16477-88, 2014.
45. Sarno, G.; Vaiano, V.; Sannino, D.; Ciambelli, P.; - *Photocatalytic Applications with TiO<sub>2</sub>-Zeolites Composites Anchored on Ceramic Tiles*. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 985–990, 2015.
46. Ma, F-J.; Liu, S-X.; Sun, c-Y.; Liang, D-D.; Ren, G-J.; Wei, F.; Chen, Y-G.; Su, Z-M.; - *A Sodalite-Type Porous Metal-Organic Framework with Polyoxometalate Templates: Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate*. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 133, p. 4178–4181, 2011.