

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PAULA IRIGON DE IRIGON**

**REAPROVEITAMENTO DA CINZA PESADA DE  
TERMELÉTRICA A CARVÃO MINERAL PARA OBTENÇÃO  
DE SÍLICA GEL**

Porto Alegre  
2021

PAULA IRIGON DE IRIGON

REAPROVEITAMENTO DA CINZA PESADA DE  
TERMELÉTRICA A CARVÃO MINERAL PARA OBTENÇÃO DE  
SÍLICA GEL

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rejane Maria Candiota Tubino

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Kirchheim

Porto Alegre  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões

Vice-reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenador-substituto: Andrea Moura Bernardes

PAULA IRIGON DE IRIGON

REAPROVEITAMENTO DA CINZA PESADA DE TERMELÉTRICA A CARVÃO  
MINERAL PARA OBTENÇÃO DE SÍLICA GEL

---

Profª. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino -Orientadora

---

Profª. Dra. Ana Paula Kirchheim - Coorientadora

BANCA EXAMINADORA:

---

Dr. Marlon Augusto Longhi  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Rodrigo de Almeida Silva  
IMED-Passo Fundo

---

Profª. Dra. Camila Ottonelli Calgaro  
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense de Educação e Tecnologia. Campus Pelotas

Irigon de Irigon, Paula

Reaproveitamento da cinza pesada de termelétrica a carvão mineral para obtenção de sílica gel / Paula Irigon de Irigon. -- 2021.

222 f.

Orientadora: Rejane Maria Candiota Tubino.

Coorientadora: Ana Paula Kirchheim.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Extração de sílica. 2. Cinzas pesadas de carvão mineral. 3. Método sol-gel. I. Candiota Tubino, Rejane Maria, orient. II. Kirchheim, Ana Paula, coorient. III. Título

Dedico este trabalho à minha filha, Isabel Irigon Salaberry, à minha família e a todos que me apoiaram durante essa longa jornada.

## AGRADECIMENTOS

Em nossas realizações pessoais, além de um considerável esforço próprio, esconde-se um número muito grande de contribuições, apoios, sugestões, comentários ou críticas vindos de muitas pessoas. Assim, agradeço àqueles que de uma maneira ou outra me ajudaram a tornar este sonho realidade.

Primeiramente, agradeço a Deus por ter dado força, e não ter permitido que o desânimo tirasse a minha vontade de vencer.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) e à professora Rejane Tubino pela oportunidade de realizar este trabalho. Também devo agradecer à minha co-orientadora, professora Ana Paula Kirchheim, pela disponibilidade, pelo exemplo e pela coragem de encarar os desafios, mesmo depois da pesquisa sair de sua área de conforto.

Aos professores da banca de qualificação, em especial à Dra Lizete Ferret, que acreditou no potencial deste estudo e contribuiu de maneira inestimável, com críticas e sugestões decisivas para a qualificação e desenvolvimento da pesquisa. À professora Denise Dal Molin, pelo apoio e incentivo, indispensáveis para o cumprimento de cada etapa desta caminhada. E por fim, aos examinadores da banca final, pela dedicação ao exame deste trabalho.

Dentre todas as instituições, meu reconhecimento ao IFSUL Campus Pelotas, pelo apoio, pelo incentivo e pela disponibilização da infraestrutura de laboratórios e equipamentos para desenvolvimento deste trabalho. Em especial, ao professor Pedro José Sanches Filho, pela amizade, disponibilidade, incentivo e orientação, ao longo de toda etapa experimental desenvolvida na instituição, sem o qual este estudo provavelmente não seria concluído. Também gostaria de agradecer aos colegas do curso de Saneamento Ambiental, à colega e amiga Marise Keller dos Santos, pelo apoio e incentivo e à aluna Nichele Boeira, por sua amizade e contribuição na busca pelo método mais eficiente para alcançar os objetivos propostos.

Ao Curso Técnico em Química (IFSUL/Pelotas), nas pessoas do prof. Bernardo Vaz pelo apoio e disponibilidade em resolver problemas de manutenção e empréstimo de equipamentos e laboratórios. Agradeço, também, ao prof. Jander Monks, pela ajuda e empréstimo de laboratório para utilização do banho de Dumbnoff. Da mesma forma, preciso

agradecer aos funcionários cujo convívio marcado pela amizade e boa vontade significaram muito pra mim: obrigada, Gladimir, Sérgio, Patrícia, Marilei e Luza.

À Cientec, por meio dos pesquisadores Mallmann e Oleg, pela ajuda na fase inicial da pesquisa, que envolveu o estudo sobre as possibilidades de aplicação e a caracterização da CPCM.

Ao Curso de Engenharia de Materiais da UFPel, pelo auxílio na caracterização da CPCM quanto à resistência à compressão.

Aos técnicos e professores da UFRGS, imprescindíveis na etapa de caracterização das cinzas, meu especial agradecimento à Dra Gelza Hidalgo e ao Dr. Gerson Miltzarek.

À Dra. Juliane Simmchen, da Universidade de Dresden, pelo auxílio na caracterização da sílica obtida.

Agradeço, também, à empresa CGTEE pela doação das cinzas deste estudo, bem como pela disponibilidade de fornecer dados relativos ao processo e às cinzas.

Por fim, devo agradecer aos meus pais, Maria Laura Irigon e José Augusto Zabaleta Irigon pelos valores e pelo apoio à busca de uma boa educação; aos meus irmãos Marcos, Daniel e José Irigon de Irigon; à minha filha Isabel Irigon Salaberry; ao meu ex-marido Jeferson Salaberry e a todos os tios, primos e amigos, pelo afeto, confiança e principalmente pela torcida para a conclusão desta etapa da minha vida.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização da presente pesquisa, deixo registrado meus sinceros agradecimentos: **MUITO OBRIGADA!**

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

Antoine Laurent Lavoisier



## RESUMO

A combustão do carvão mineral resulta em dois tipos de resíduos sólidos: cinza volante e cinza pesada. A cinza volante expelida pela chaminé é constituída de partículas extremamente finas, que em função de sua pozolanicidade, é absorvida pela indústria cimenteira. A cinza pesada de carvão mineral (CPCM) é o resíduo removido das paredes e do fundo da caldeira, após a combustão. Apesar de composição elementar semelhante, a CPCM apresenta baixa reação pozolânica, sendo descartada, quer na cava de extração de carvão, junto com o rejeito de mina, quer em lagoas de decantação. A deposição destes resíduos gera custos de manutenção às empresas e constitui motivo de preocupação para os ambientalistas. O grande volume de cinzas gerado potencializa o risco de contaminação do solo e do lençol freático pela lixiviação de componentes potencialmente tóxicos. Somente na termelétrica de Candiota, o volume de CPCM chega ao montante de 70 toneladas diárias. O principal objetivo desta pesquisa é avaliar a utilização da CPCM como precursor (fonte) para obtenção de nano partículas de sílica gel, pelo processo sol-gel. Desta forma, acredita-se obter um produto de alto valor agregado, com baixo custo de produção que, além de diminuir o impacto ambiental da geração de energia elétrica, promoveria emprego e renda para a região. Neste estudo foram testados três métodos de extração distintos: a) método 01: aquecimento em banho-maria; b) método 02: extração hidrotérmica em duas etapas e c) método 03 extração por ultrassom. Por fim, o método 04, que constitui uma adaptação do método mais eficiente, com eliminação da etapa de pré-tratamento (método 04). A avaliação dos resultados consistiu no estudo de cada etapa do processo, tanto sob o ponto de vista quantitativo (rendimento e gasto energético) quanto qualitativo (% SiO<sub>2</sub>). As sílicas produzidas foram caracterizadas através das análises TG, BET, FRX, DRX e MEV. Dentre os métodos de extração avaliados concluiu-se que o método 01 foi o mais eficaz, com 51% de rendimento (Sílica/CPCM). A sílica gel obtida apresentou superfície específica de 153m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; 89,04 % pura e presença de 5,63% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associada às maiores impurezas encontradas. Contudo, o resultado mais importante deste estudo foi a comprovação da viabilidade técnica da eliminação da etapa de moagem do resíduo e sua respectiva economia de energia. O método 04 apresentou rendimento de 43% e nanossílica 75,50 % pura, com consumo de energia 54% menor, quando comparado com o método 01.

**Palavras-chave:** Extração de sílica; Cinzas pesadas de carvão mineral; Método sol-gel.

## ABSTRACT

The combustion of coal results in two types of solid waste: fly ash and bottom (heavy) ash. The fly ash consists of extremely fine particles, which are absorbed by the cement industry due to their pozzolanic activity. The bottom ash (BA) is the residue removed from the walls and bottom of the boiler after combustion. Despite the similar elemental composition, the BA presents a low pozzolanic activity, being discarded either in the coal extraction pit, along with the mine tailings, or in decantation ponds. The disposal of this waste generates maintenance costs for the companies and environmental concerns. The large volume of ashes generated increases the risk of soil and groundwater contamination by leaching potentially toxic components. Only in the Candiota thermoelectric plant, the volume of BA reaches the amount of 70 tons per day. The main objective of this research is to evaluate the use of BA as a precursor (source) for obtaining silica gel nanoparticles by the sol-gel process. In this way, it is believed to obtain a product of high added value, with low production cost that, besides reducing the environmental impact of electricity generation, would promote employment and income for the region. In this study, three different extraction methods were tested: a) method 01: heating in a water bath; b) method 02: hydrothermal extraction in two stages, and c) method 03: ultrasonic extraction. Finally, method 04 adapts the most efficient of the previous method, eliminating the pre-treatment step. The evaluation of the results consisted of studying each stage of the process, both from the quantitative (efficiency and energy expenditure) and qualitative (% SiO<sub>2</sub>) points of view. The produced silicas were characterized through TG, BET, XRF, XRD, and SEM analyses. Among the methods of extraction evaluated, it was concluded that method 01 was the most efficient, with 51% of efficiency (Silica/BA). The silica gel obtained presented a specific surface area of 153m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; 89.04% pure, and the presence of 5.63% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associated with the most prominent impurities found. However, the highlighted result of this study was the elimination of the need for the waste grinding step and its respective energy-saving. Method 04 presented an efficiency of 43% and 75.5% pure nanosilica, with energy consumption 54% lower when compared to method 01.

Keywords: Silica extraction; Coal heavy ashes; Sol-gel process.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz elétrica brasileira em 2019 .....	28
Figura 2: Projeção do consumo de energia por fonte para o decênio 2017-2027 .....	29
Figura 3: Participação das fontes – média dos cenários hidrológicos projetados para 2027....	29
Figura 4: Valor da Produção Comercializada no Rio Grande do Sul em 2017.....	31
Figura 5: Expansão de termelétricas 2019-2029 .....	34
Figura 6: Esquema de funcionamento de usinas termelétricas.....	34
Figura 7: Processo de produção de CPCPM na usina Presidente Médici.....	35
Figura 8: Instituições de tecnologias do carvão, membros da WWCCPN.....	37
Figura 9: Concentrações de metais lixiviados para áreas de disposição final de cinzas de carvão (EUA).....	38
Figura 10: Usinas Termelétricas sul-brasileiras abastecidas com carvão mineral .....	39
Figura 11: Situação do Aterro 2 que serve à UTE Figueira em 2016 .....	40
Figura 12: Despejo da cinza na lagoa.....	40
Figura 13: Retirada de amostras .....	40
Figura 14: Bacia 7, Unidade C do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC).....	41
Figura 15: Vista aérea do Complexo Jorge Lacerda (SC).....	41
Figura 16: Vista aérea da mina de Candiota em funcionamento.....	42
Figura 17: Cava de exploração de carvão na Mina Candiota onde os rejeitos são depositados .....	42
Figura 18: MEV da CPCPM utilizada nos concretos. a) logo após a coleta na bacia b) armazenado durante 1 ano a uma umidade em torno de 45% .....	44
Figura 19: Curvas granulométricas da CPCPM.....	48
Figura 20: Curvas granulométricas para diferentes tempos de moagem.....	49
Figura 21: DRX da CPCPM determinadas por Longhi (a) e Froener (b) .....	53
Figura 22: Análise das partículas de CPCPM com lupa binocular.....	54
Figura 23: Microfotografia de partículas esféricas sílicoaluminosas com grãos metálicos de enxofre na super-fície de cinza de fundo de Tubarão (SC) e EDS correspondente .....	54
Figura 24: CPCPM de termelétrica gaúcha ampliação (a)500 x e (b) 2000 x.....	55
Figura 25: Tetraedro silício-oxigênio .....	59
Figura 26: O diagrama de fases ilustra as condições nas quais os polimorfos de SiO <sub>2</sub> são estáveis .....	60
Figura 27: Representação esquemática da rede estrutural da sílica-gel .....	64

Figura 28: Representação esquemática da estrutura da superfície da sílica gel (corte/vista lateral).....	64
Figura 29: Representação esquemática da estrutura da superfície da sílica gel (vista frontal)	65
Figura 30: Publicações e patentes sobre materiais híbridos obtidos a partir do processo sol-gel .....	66
Figura 31: Esquema da formação de partículas durante o processo sol-gel.....	67
Figura 32: Resultados da busca por publicações científicas sob palavras-chave: “sílica+sol-gel” .....	67
Figura 33: Microscopia de sílica gel aumento de 1000x (A) e de 500x (B).....	83
Figura 34: Referência para resultados EDS.....	84
Figura 35: Análise DRX do resíduo (perlita calcinada), da sílica gel e da sílica gel depois de tratamento com lavagem ácida em sistema de refluxo (sílica).....	85
Figura 36: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da sílica obtida de perlita .....	87
Figura 37: Potencial Zeta e pH para sílica amorfa precipitada em soluções de NaCl.....	88
Figura 38: Fluxograma da etapa experimental .....	90
Figura 39: Quarteamento manual .....	92
Figura 40: Quarteador de laboratório .....	92
Figura 41: Frasco de Chapman.....	94
Figura 42: Manutenção da temperatura ambiente .....	94
Figura 43: Primeira etapa da análise granulométrica: agitador de peneiras de agregado graúdo .....	95
Figura 44: Agitador de peneiras de agregado miúdo.....	95
Figura 45: Gráfico-base para classificação do agregado miúdo para uso em concreto (NBR 7211:2005).....	95
Figura 46: Moinho de bolas.....	96
Figura 47: Corpos moedores de cerâmica .....	96
Figura 48: Metodologia para extração de sílica a partir da cinza de casca de arroz – Método Kalapathy.....	98
Figura 49: Análise para escolha do método de extração .....	100
Figura 50: Amostra de CPCM antes da moagem .....	101
Figura 51: Cinza moída no interior do jarro (laterais).....	101
Figura 52: Banho ácido .....	102
Figura 53: Método 01 - extração em banho-maria e agitador magnético com aquecimento .	102

Figura 54: Extração pelo “método convencional” (Método 01).....	103
Figura 55: Esquema da extração em duas etapas (Método 02) .....	105
Figura 56: Aparelho de ultrassom utilizado .....	107
Figura 57: Sílica gel (corpo branco) .....	107
Figura 58: Processo de extração por ultrassom (Método 03) .....	107
Figura 59: Formação do gel pela redução do pH.....	108
Figura 60: Aquagel obtido em pH7 .....	108
Figura 61: Sílica xerogel, antes da lavagem. ....	109
Figura 62: Sílica gel antes da lavagem. ....	109
Figura 63: Solução de nitrato de prata reage com o cloreto remanescente na água de lavagem. .....	110
Figura 64: Centrífuga utilizada no processo de lavagem .....	110
Figura 65: Processo de avaliação da necessidade de pré-tratamento de moagem.....	111
Figura 66: Umidade da amostra retirada da esteira no momento do recebimento. ....	116
Figura 67: Disparidade granulométrica apresentada pela CPCM .....	117
Figura 68: Curva granulométrica das frações correspondentes ao agregado miúdo .....	118
Figura 69: Gráfico granulometria X tempo de moagem.....	119
Figura 70: Corpo de prova a temperatura ambiente (20 °C) .....	121
Figura 71: Temperatura de Deformação: 1280 °C .....	121
Figura 72: Temperatura de Amolecimento: 1440 °C .....	121
Figura 73: Temperatura de Hemisfera 1460 °C .....	121
Figura 74: Temperatura de Fluidez:>1500 °C.....	121
Figura 75 - Difratoograma CPCM. Amostra TD (integral).....	124
Figura 76: Resultado de DRX da amostra de integral da CPCM (TD) .....	125
Figura 77: Resultado de DRX da amostra de fração friável (PE) .....	126
Figura 78: Resultado de DRX da amostra de fração resistente (PR).....	126
Figura 79: Resultado de DRX da amostra de fração areia fina (AF) .....	127
Figura 80: Resultado de DRX da amostra de areia grossa (AG).....	128
Figura 81: DRX da fração granulométrica passante na peneira 100 (amostra PO).....	128
Figura 82: Alinhamento dos difratogramas PO e PR .....	129
Figura 83: Resultado DRX das amostras das frações granulométricas diferentes e da amostra integral (TD).....	129
Figura 84: Eficácia de repetir a extração (Método 01).....	131
Figura 85: Extração convencional (Método 01), solução NaOH (NaOH/CPCM = 1.2).....	132

Figura 86: Relação entre o volume de água utilizada na hidrólise e o rendimento (Método 02)	133
Figura 87: Relação do tempo de hidrólise e o rendimento (Método 02)	133
Figura 88: Resultados da análise extração em duas etapas (Método 02)	134
Figura 89: Géis de sílica formados com pH4 (esq) e pH 7 (dir)	135
Figura 90: Resultado do rendimento da extração de amostras CPCM moída (Método 04)	136
Figura 91: Registro da temperatura média do processo de extração CPCM moída (Método 04)	137
Figura 92: Resultado do rendimento da extração de amostras da CPCM “in natura” (Método 04)	137
Figura 93: Registro da temperatura média do processo de extração da CPCM “in natura” (Método 04)	138
Figura 94: Resultado do rendimento da extração (Método 04) de amostras moídas (PO) x “in natura”(GR)	138
Figura 95: MEV da sílica da 1ª extração CPCM, GR (não tratada) x PO (molda) com ampliação 200x	144
Figura 96: MEV da sílica da 1ª extração CPCM, GR (não tratada) x PO (molda) com ampliação 500x	144
Figura 97: MEV de várias extrações da sílica da CPCM não tratada (GR) e moída (PO) ampliação 200x	144
Figura 98: MEV de várias extrações da sílica da CPCM não tratada (GR) e moída (PO) ampliação 200x	145
Figura 99: MEV da sílica da 1ª extração CPCM, GR (não tratada) x PO (molda) com ampliação 10000x	145
Figura 100: MEV da sílica obtida da CPCM, GR (não tratada) x PO (molda) com ampliação 10000x	146
Figura 101: Difrátograma da sílica obtida a partir da CPCM moída	148
Figura 102: Referência para DRX: pico cristalográfico para sílica	201
Figura 103: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de quartzo	201
Figura 104: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de óxidos de ferro	202
Figura 105: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de hematita	202
Figura 106: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de carbonato de cálcio	203

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Projeção para produção de cinzas gaúchas divulgada em 2016.....	32
Quadro 2: Parque termelétrico a carvão Nacional em 2019.....	33
Quadro 3: Circuito da CPCM, da geração ao descarte.....	36
Quadro 4: Massa específica dos grãos e massa unitária dos grãos em estudos de CPCM.....	46
Quadro 5: Análise granulométrica de amostras de CPCM de diferentes procedências.....	48
Quadro 6: Resultado da FRX nas CPCM.....	52
Quadro 7: Classificação e abordagem das pesquisas brasileiras.....	56
Quadro 8: Técnicas de caracterização de sílica gel.....	79
Quadro 9: Determinação e identificação das frações granulométricas.....	92
Quadro 10: Estudo das variáveis do Método 01.....	104
Quadro 11: Planejamento para o processo de extração em duas etapas (Método 02).....	106
Quadro 12: Resultado da análise de fusibilidade.....	121
Quadro 13: Resultado da caracterização elementar (FRX) da CPCM e referências.....	123
Quadro 14 - Gasto energético para métodos de extração 01 e 02.....	135
Quadro 15: Avaliação dos processos de extração: rendimento x dispêndio de energia.....	139
Quadro 16: Volume de CPCM descartado – potencial produção de sílica.....	140
Quadro 17: Cálculos de teor de umidade da amostra no momento do recebimento.....	189
Quadro 18: Determinação da massa específica da CPCM moída.....	190
Quadro 19: Desenvolvimento do ensaio de perda ao fogo.....	193
Quadro 20: Análises da composta mensal de carvão pulverizado.....	198
Quadro 21: Análises de amostras da composta mensal das cinzas de Presidente Médici.....	199
Quadro 22: Propriedades do carvão (da mina) de Candiota realizada pela CIENTEC.....	200
Quadro 23: Características da sílica P.A. utilizada.....	204
Quadro 24: Características técnicas do aparelho de banho ultrassônico USC – 2500.....	206
Quadro 25: Características técnicas do aparelho de Banho Dubnoff Q226M.....	207
Quadro 26: Especificações da Mufla Quimis Q318M.....	208
Quadro 27: Características da Estufa Microprocessada de Secagem - Q317M - 52.....	209
Quadro 28: Agitador magnético com aquecimento Fisatom 752A.....	210
Quadro 29: Moinho de bolas – Q298.....	211
Quadro 30: Características técnicas da centrífuga para Laboratório Cientec CT-4000.....	212

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise granulométrica das cinzas pesada e volante da Termelétrica de Candiota	49
Tabela 2 - Resultados de perda ao fogo publicadas.....	50
Tabela 3 - Valores de LOI de cinzas de carvão gaúchas .....	50
Tabela 4 - Resultados de perda ao fogo para diferentes frações granulométricas.....	51
Tabela 5 - Resultados da fusibilidade de cinza de diferentes procedências .....	51
Tabela 6 - Propriedades típicas dos aerogéis/xerogéis de sílica.....	62
Tabela 7 - Apresentação do resultado da análise FRX de sílica obtida de pedra-pomes .....	82
Tabela 8 - Grau de pureza da sílica obtida pelo processo sol-gel – análise de publicações.....	82
Tabela 9 - Resultados da análise BET de sílicas extraídas de resíduos via sol-gel.....	86
Tabela 10 - Identificação das frações submetidas à análise cristalográfica e de resistência à moagem .....	93
Tabela 11 - Análise do tempo de moagem no pré-tratamento da amostra .....	120
Tabela 12 - Resultado do ensaio de fusibilidade .....	122
Tabela 13 - Resultados da análise de Perda ao fogo da CPCM.....	123
Tabela 14 - Resultados da acidificação em diferentes pH.....	135
Tabela 15: Gasto energético e desempenho dos métodos testados .....	140
Tabela 16 - Teor de alumínio na sílica pela análise de espectrometria de absorção atômica com chama.....	141
Tabela 17 - Resultados do teor de SiO <sub>2</sub> por calcinação.....	142
Tabela 18 - Resultados da FRX da sílica gel. Análise de pastilha fundida – elementos majoritários.....	142
Tabela 19 - Resultados da FRX da sílica gel. Análise de pastilha fundida – elementos minoritários.....	142
Tabela 20 - Potencial Zeta das amostras analisadas no MEV .....	147
Tabela 21 - Valores numéricos da análise de área superficial.....	149
Tabela 22 - Estudos sobre a extração de sílica a partir de cinzas de resíduos agroindustriais	186
Tabela 23 - Composição granulométrica da CPCM.....	191
Tabela 24 - Resistência à moagem - diâmetro médio das partículas (µm) em função do tempo (min) .....	192
Tabela 25 - Produção de CPCM na Termelétrica de Presidente Médici Fase C (Candiota, RS) .....	196



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACAA	<i>American Coal Ash Association</i>
AMN	<i>Asociación Mercosur de Normalización</i>
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil)
BET	Método Brunauer, Emmett e Telle (para análise da superfície específica)
CCP	<i>Coal Combustion Product</i>
CEng	Centro de Engenharias (UFPel)
CGTEE	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul
CIPECAL	Cinza Pesada – Cal (tecnologia que envolve a cura em autoclave da mistura CPCM e hidróxido de cálcio)
CPCM	Cinza Pesada de Carvão Mineral (resíduo da produção de energia)
CPGq	Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (UFRGS)
CPRM	Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais
CRM	Companhia Rio-Grandense de Mineração
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DEQUIM	Laboratório de Análises Inorgânicas (CIENTEC)
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difratometria de Raios X (análise cristalográfica)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EPRI	<i>Electric Power Research Institute</i> (EUA)
FRX	Análise de Fluorescência de raio X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
GW	Gigawatt
IFSUL/Pelotas	Instituto Federal Sul-Rio-Grandense (Campus Pelotas)
LABMAT	Laboratório de Materiais e Técnicas Construtivas (UFPel)

LABELO	Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica Calibração e Ensaios (PUCRS)
LACA	Laboratório de Contaminantes Ambientais (IFSUL/Campus Pelotas)
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos (UFRGS)
LAMTAC	Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (UFRGS)
LAPOL	Laboratório de Materiais Poliméricos (UFRGS)
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral (UFRGS)
LARE	Laboratório de Águas e Resíduos (IFSUL/Campus Pelotas)
LASID	Laboratório de Siderurgia (UFRGS)
LEAMet	Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (UFRGS)
LOI	<i>Loss on ignition</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia (Brasil)
NBR	Norma Brasileira (ABNT)
PPGE3M	Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (UFRGS)
RS	Rio Grande do Sul
SEB	Sistema Elétrico Brasileiro
Si	Silício
SIN	Sistema Integrado Nacional (Rede de Distribuição de Energia Elétrica/Brasil)
TEOS	Ortossilicato de tetraetil
TG	Análise de termogravimetria
UFPel	Universidade Federal de Pelotas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UTE	Usina Termelétrica
WWCCPN	<i>World Wide Coal Combustion Products Network</i>

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 JUSTIFICATIVA.....	23
1.2 OBJETIVOS.....	24
1.3 INEDITISMO.....	25
1.4 ESTRUTURA E DELIMITAÇÃO DA PESQUISA.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 CINZAS DE CARVÃO.....	27
2.1.1 Manutenção do carvão na matriz elétrica.....	28
2.1.2 Produção de cinzas.....	31
2.1.3 Descarte final das cinzas de carvão mineral.....	39
2.1.4 Estudos de caracterização da cinza pesada de carvão mineral (CPCM) do Brasil.....	45
2.2 SÍLICA.....	58
2.2.1 Tipos de sílica.....	59
2.2.2 Sílica gel.....	62
2.3 PROCESSO SOL-GEL.....	65
2.3.1 Síntese sol-gel.....	68
2.3.2 Estudos sobre obtenção de sílica a partir de resíduos.....	70
2.3.3 Métodos de caracterização físico-química da sílica.....	79
3. ETAPA EXPERIMENTAL.....	90
3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CINZA (CPCM).....	91
3.1.1 Amostragem e preparação da amostra para ensaios de caracterização.....	91
3.1.1 Determinação do Teor de Umidade.....	93
3.1.2 Determinação da massa específica.....	94
3.1.3 Distribuição Granulométrica.....	94
3.1.4 Resistência à cominuição.....	96
3.1.5 Fusibilidade.....	96
3.1.6 Perda ao fogo.....	97
3.1.7 Análise química elementar (FRX).....	97
3.1.8 Estrutura cristalográfica.....	97
3.2 VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE SÍLICA A PARTIR DE CPCM.....	98
3.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO SOL-GEL.....	99
3.3.1 Pré-tratamento.....	100
3.3.2 Extração pelo Método 01: Extração convencional.....	102
3.3.3 Extração pelo Método 02: Extração em duas etapas.....	104
3.3.4 Extração pelo Método 03: Extração por ultrassom.....	106
3.3.5 Formação do gel.....	108
3.3.6 Processo de Lavagem.....	109
3.3.7 Processo de secagem e pesagem para cálculo do rendimento.....	110
3.3.8 Aplicação do processo sol-gel e avaliação da necessidade de pré-tratamento.....	110
3.4 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS TESTADOS.....	111
3.4.1 Rendimento.....	112
3.4.2 Consumo de energia.....	113
3.4.3 Qualidade da sílica obtida.....	113
3.5. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL OBTIDA.....	113
3.5.1 Composição elementar da sílica obtida.....	113
3.5.2 Determinação da superfície específica – BET.....	114
3.5.3 Análise da estrutura cristalográfica (DRX).....	114
3.5.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e potencial Zeta.....	115
4 DISCUSSÃO E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	116
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA (CPCM).....	116

4.1.1	Teor de Umidade .....	116
4.1.2	Massa específica .....	116
4.1.3	Distribuição Granulométrica .....	117
4.1.4	Resistência à cominuição .....	119
4.1.5	Fusibilidade .....	121
4.1.6	Análise de perda ao fogo.....	123
4.1.7	Análise elementar (FRX) .....	123
4.1.8	Estrutura cristalográfica.....	124
4.2	AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO .....	130
4.2.1	Viabilidade de Obtenção de Sílica da CPCM.....	130
4.2.2	Resultado individual de cada método de extração .....	131
4.2.3	Avaliação conjunta dos três métodos de extração.....	134
4.2.4	Interferência do pH no rendimento .....	135
4.2.5	Análise da necessidade de pré-tratamento.....	136
4.2.6	Análise da eficiência dos métodos em função do consumo de energia .....	139
4.2.7	Resultados de rendimento / análise da possibilidade de obter sílica e resíduos derivados do processo .....	140
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA OBTIDA .....	141
4.3.1	Determinação dos teores de impurezas na sílica gel obtida .....	141
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura da Sílica.....	143
4.3.3	Potencial Zeta.....	147
4.3.4	Análise de Difração de Raios X .....	148
4.3.5	Método BET e a determinação da superfície específica .....	149
5.0	CONCLUSÕES .....	150
5.1	CPCM na substituição do agregado .....	150
5.2	Utilização da CPCM para outros fins .....	150
5.3	Caracterização da CPCM .....	151
5.4	Produção de sílica a partir da CPCM pelo processo sol-gel.....	151
5.5	Extração (rendimento x gasto energético).....	152
5.6	Caracterização da sílica extraída.....	152
5.7	Observações finais.....	153
5.8	Sugestões para continuação .....	153
	Referências .....	154
	Índice de Apêndices.....	185
	APÊNDICE A: Estudos sobre extração de sílica a partir de resíduos.....	186
	APÊNDICE B: Cálculo para determinação da umidade .....	189
	APÊNDICE C: Cálculo de massa específica da CPCM.....	190
	APÊNDICE D: Cálculos e resultados da análise granulométrica da CPCM .....	191
	APÊNDICE E: Dados utilizados na montagem do gráfico com resultados de moagem .....	192
	APÊNDICE F: Cálculo dos resultados de perda ao fogo .....	193
	APÊNDICE G: rendimento máximo das extrações.....	194
	Índice de Anexos .....	195
	ANEXO A– Produção de cinza na termelétrica .....	196
	ANEXO B – Análise do carvão mineral pulverizado queimado.....	198
	ANEXO C – Análise da cinza da queima do carvão mineral.....	199
	ANEXO D – Propriedades do carvão bruto .....	200
	ANEXO E – Difractogramas (referências) da análise cristalográfica da cpcm.....	201

ANEXO F – Especificações dos reagentes utilizados - sílica p.a. ....	204
ANEXO G – Especificações do aparelho de ultrassom utilizado .....	206
ANEXO H – Especificações do aparelho de banho dubnoff.....	207
ANEXO I – Especificações da mufla adotada no experimento.....	208
ANEXO J – Especificações adotadas para calculoo gasto energético da estufa .....	209
ANEXO K – Especificações do agitador magnético com aquecimento para cálculo do consumo de energia .....	210
ANEXO L – Especificações adotada para determinação do gasto energético do processo de moagem .....	211
ANEXO M – Centrífuga Cientec CT 4000 .....	212
ANEXO N – Laudo da análise de Fluorescência de Raio X da CPCM .....	213
ANEXO O – Laudos da FRX da sílica obtida pelos métodos 01 e 02.....	214
ANEXO P – Laudo da sílica obtida pelos métodos 01 e 02 (% SiO <sub>2</sub> ) .....	215
ANEXO Q – Laudo da sílica obtida pelos métodos 01 e 02 (% alumínio).....	216
ANEXO R – Relatório BET da sílica gel obtida pelos métodos 01 (CV) e 02 (FS).....	217

## 1 INTRODUÇÃO

O apagão e a crise energética de 2001 colocaram o país em alerta, evidenciando a necessidade de investimentos no setor energético brasileiro. A situação gerou desconforto e apreensão por parte do governo e da população. As usinas termelétricas foram o escape que minimizou a crise energética e, desde então, são vistas como a opção no planejamento estratégico brasileiro, para complementar a produção de energia hidrelétrica no país (NATIONAL GEOGRAPHIC BRASIL, 2012; OINEGUE; SECCO, 2010). Tal evento fez ressurgir a discussão entre custo/benefício que envolve a geração de energia elétrica e, que permanece sendo o foco de muita discussão no governo/senado para definição dos leilões de energia e da matriz energética nacional (MANTOVANI *et al.*, 2016; MIRANDA; MARTINS; LOPES, 2019).

A partir do ano de 2004 o planejamento público buscou um incremento na geração de energia, para garantir a diversificação da matriz energética nacional, com fontes de energia alternativa e/ou pouco poluidoras, como a energia eólica e a energia solar, bem como a utilização de fontes convencionais que garantissem também, a complementariedade no Sistema Interligado Nacional (SIN), como é o caso da energia térmica proveniente do processamento do carvão gaúcho (EPE, 2015, EPE, 2018; PEREIRA, 2019). Desta forma a questão, visto que apesar dos impactos oriundos da extração de carvão e o investimento em fontes renováveis, há projetos em andamento para instalação de novas termelétricas a carvão mineral no país (ROHDE; MACHADO, 2016; SOUTO JR., 2019).

A contribuição das termelétricas para o setor elétrico pode ser verificada através dos gráficos da ANEEL, que mostram a evolução trimestral da participação de cada fonte geradora de energia no Brasil em 2017 (ANEEL, 2018), registrando a queda da participação de hidrelétricas e o consequente aumento da participação de fontes de recursos não-renováveis (gás natural e carvão) nos meses de estiagem (trimestre jul - set).

Os principais argumentos dos defensores do carvão são: a) o tamanho da reserva nacional, estimada em 32 bilhões de toneladas (ZANUZ, 2019); b) a dependência econômica da região sul, que detém 99,97% das reservas nacionais (ZANCAN, 2019); c) o potencial desenvolvimento da região com a expansão da termelétrica (SOUTO JR., 2019); e d) a segurança de não apresentar o potencial risco da energia nuclear, nem depender do clima, como acontece com outras fontes energéticas (CRM, 2019; SANTOS, 2016; VAMPIRO, 2019).

Contudo, o impacto ambiental da atividade carbonífera, ainda constitui um entrave à ampliação desta importante fonte energética, visto que o carvão é apontado como corresponsável pela poluição atmosférica, contaminação do solo e água em muitas regiões (ĆUJIĆ *et al.*, 2017; KRECHETOV *et al.*, 2019).

A usina termelétrica a carvão mineral gera, basicamente, três tipos de resíduos: o resíduo do filtro de gases e dois tipos de cinzas: a cinza pesada e a cinza volante. Ambas cinzas apresentam constituição química semelhante, compostas essencialmente de sílica, alumínio e ferro, porém, com granulometria e reatividade bastante distintas. A cinza volante é constituída de partículas extremamente finas que são carregadas durante o processo de combustão pelo fluxo de gases que saem pela chaminé, onde são capturadas por dispositivos específicos (filtros manga). A cinza pesada apresenta partículas maiores (granular) depositadas nas paredes e/ou no fundo da câmara de combustão sendo removida por jatos de água pressurizada (ROHDE *et al.*, 2006).

Dentre as cinzas, a cinza volante, em virtude de sua reatividade na presença de hidróxido de cálcio, é reconhecida como pozolana artificial na NBR 12653 (ABNT, 2014) e frequentemente utilizada em estudos de materiais aglomerantes alternativos (GRAY, 2019; RONG *et al.*, 2014). No Brasil as cinzas volantes são utilizadas na fabricação de cimentos convencionais como o cimento Portland pozolânico e cimento composto CP II-Z (ABNT, 2015), de modo que parte dessas cinzas é consumida pela indústria de cimento e parte é descartada (BAUER, 2014; PERON *et al.*, 2017).

A cinza pesada de carvão mineral (CPCM), apesar da grande similaridade de composição química, não apresenta o mesmo índice de pozolanicidade das primeiras (ABDULMATIN; TANGCHIRAPAT; JATURAPITAKKUL, 2018), sendo inteiramente descartada junto com o remanescente da cinza volante, em bacias de decantação ou na própria cava de extração de carvão, gerando custos tanto no transporte e armazenamento, como prejuízos ambientais; quando é descartada em locais inadequados (EING, 2018; KREUZ, 2002).

A questão ambiental do descarte e reaproveitamento das cinzas de carvão é um problema mundial, foco de muitas pesquisas e que permanece sem solução satisfatória, visto que a revisão bibliográfica sobre resíduos de termelétricas aponta aumento de interesse sobre o tema ao registrar que, até o ano de 2005, as universidades federais do Rio Grande do Sul (UFRGS) e Santa Catarina (UFSC) publicaram 06 (seis) dissertações de mestrado e 02 (duas) teses de doutorado sobre o tema. Enquanto que, entre 2006 e 2014 esse número dobrou: foram publicados 11 (onze) pesquisas de mestrado e 04 (quatro) doutorados, somente nestas duas

universidades. Também foram registrados o desenvolvimento de pesquisas de mestrado (NETO, 2006) e doutorado (KANNING, 2013) em universidades do Paraná. E, finalmente, nos últimos anos (2015 a 2021), essas universidades publicaram mais de 30 pesquisas, entre teses e dissertações, sobre o tema (cinzas de carvão mineral).

Nos Estados Unidos (EUA), onde esta questão é estudada há mais de 70 anos, os resíduos da queima de carvão são aproveitados por outras indústrias na produção de subprodutos especiais denominados *Coal Combustion Products* (CCPs) de modo que em 2016 foram recicladas 15,7 milhões de toneladas - correspondentes a apenas cinquenta e seis por cento dos resíduos sólidos oriundos da queima de carvão em usinas termelétricas, no ano (ACAA, 2017).

Segundo dados da Associação Brasileira de Carvão Mineral, em 2017, a produção nacional de carvão mineral foi 4,42 milhões de toneladas, das quais 83,42 % voltadas para a geração de eletricidade (ZANCAN, 2019). O volume de cinzas gerado no Brasil, apesar de bem menor do que o volume gerado nos Estados Unidos, torna-se cada vez mais preocupante, sobretudo com a previsão para implantação de novas termelétricas a carvão mineral para os próximos anos (SANTOS, 2020).

Esta pesquisa busca uma nova alternativa para aproveitamento das cinzas geradas em termelétricas de leito fluidizado, que atualmente não apresentam alternativa viável para reciclagem, sendo descartadas juntamente com o rejeito de mina, em Candiota/RS. Prática que apesar de juridicamente aceitável, representa um risco de contaminação do solo e do lençol freático, sendo constantemente questionada por ambientalistas. A alternativa proposta nesta pesquisa é utilizar as cinzas como fonte de obtenção de sílica (dióxido de silício), pelo processo sol-gel.

O processo comercial para obtenção de sílica a partir de cristais de quartzo (areia) envolve múltiplos passos e altas temperatura e pressão. Estes procedimentos implicam em um processo de grande impacto ambiental e de custo elevado (SHIM;VELMURUGAN; OH, 2015). O processo sol-gel constitui-se de um método alternativo, que tem sido aplicado, com sucesso, na extração de nano partículas de sílica gel a partir do produto da combustão de resíduos vegetais (cinzas). Assim, vem consagrando-se como uma alternativa para obtenção de nano partículas de sílica gel, com relativo grau de pureza e baixíssimo consumo de energia (PATEL; SHETTIGAR; MISRA, 2017).

O processo sol-gel provou eficiência na extração de sílica a partir de variados resíduos agrícolas como da produção de arroz (TANG; WANG, 2005), bagaço de cana-de-açúcar (NAZRIATI *et al.*, 2014), sabugo e palha de milho (OKORONKWO *et al.*, 2016), casca de



trigo (JAVED; SHAH; MANASHA 2011), entre outros. Contudo, apesar de bastante testada em resíduos de combustão vegetal, a adoção do processo para extração de sílica a partir de CPCM é inédita.

A sílica gel é um tipo de sílica artificial, obtida pelo método sol-gel. As características, como o tamanho, a morfologia e a forma podem ser controlados pela cinética da reação. Sua reatividade depende muito da superfície, mais precisamente do arranjo molecular das últimas duas camadas de cada partícula. (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018) Segundo ressaltam Prasad e Pandey (2012), as sílicas obtidas pelo processo sol-gel são particularmente conhecidos por sua alta área superficial específica (partículas nano), alta porosidade, baixa densidade aparente, alto valor de isolamento térmico, constante dielétrica ultra baixa e baixo índice de refração.

Asim *et.al* (2019) cita inúmeras aplicações para sílica obtida pelo processo sol gel, dentre os quais destaca-se como aditivo de cimento; na composição de dispositivos eletrônicos, adsorção e separação do óleo, material de enchimento para isolamento térmico; composição de fármacos. No caso específico de cinzas de resíduos industriais, existem pesquisas pontuais, com sílica gel de cinza de casca de arroz, que comprovaram a viabilidade de ser usada para cromatografia (SHAHNANI *et al.*, 2018).

Esta pesquisa tem por objetivo propor uma solução de reaproveitamento de CPCM, reduzindo custos e danos ambientais resultantes do descarte e tratamento deste resíduo. Para tanto, avaliar a viabilidade de extração de sílica a partir da CPCM e estudar metodologia para obtenção de nanossílica pura, com gasto energético mínimo. Desta forma, este estudo promoveria a valorização da CPCM, viabilizando sua adoção como fonte de sílica gel propriamente dita e/ou uma alternativa mais econômica de obtenção de sílica para a síntese de materiais avançados. E, em última análise, seria comercializada ao invés de descartada, podendo inclusive, contribuir para o reconhecimento das cinzas de carvão como o terceiro recurso mineral não-metálico do Estado do Rio Grande do Sul, conforme defendido por pesquisadores da área (KREBS *et al.*, 2013).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A presente pesquisa se justifica pela necessidade de reutilização da cinza pesada oriunda do processo de geração de energia elétrica na região Sul do Brasil que, atualmente, é descartada no meio ambiente (cava da extração do carvão). Essa necessidade pode ser mensurada pelo número de pesquisas buscam meios de viabilizar uso e controle ambiental das

cinzas de carvão, considerado fundamental para a manutenção do carvão mineral como combustível (KNISS *et al.*, 2019; KREUZ, 2002).

O beneficiamento da CPCM, além de ampliar as possibilidades de utilização deste resíduo, agrega valor ao produto, trazendo benefícios de ordem social, econômica e ambiental. Os benefícios sociais estão relacionados à importância da usina termelétrica para o município de Candiota e a valorização dos recursos minerais da região, além de abrir boas perspectivas de emprego e renda, com a comercialização do subproduto da produção de energia elétrica (PEREIRA; ALMEIDA, 2015). Os benefícios econômicos estão relacionados ao impacto financeiro da eventual extinção dos investimentos federais no setor termelétrico, frente a posição de abandono do combustível fóssil, considerado mais poluente (OINEGUE; SECCO; QUAGLIO, 2011; SIQUEIRA, 2018). Também são considerados custos econômicos o valor de mercado da sílica obtida e o baixo custo da extração, incrementado com a otimização do processo, cujo gasto energético pode ser reduzido, com a dispensa dos processos de pré-tratamento - secagem e moagem.

Por fim, os maiores benefícios são ambientais, visto que a contaminação do solo e das águas da região carbonífera é causada, pelo menos em parte, pela disposição final das cinzas (FLUES; HAMA; FORNARO, 2003; SOARES *et al.*, 2018), que pode ser agravado com a utilização de carvão importado e a possibilidade de lixiviação de substâncias potencialmente tóxicas, como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares conforme publicação da CIENTEC (ROHDE; MACHADO, 2016). Neste aspecto, salienta-se a viabilidade de aproveitamento integral da amostra bruta, o que evitaria o descarte no meio ambiente.

Ainda sob o ponto de vista ambiental, além dos benefícios diretos relacionados ao reaproveitamento do resíduo, deve ser considerado o ganho adicional da obtenção de sílica gel com baixos gastos energéticos e menos agressivo ao meio ambiente. O método tradicional de preparação industrial gera maior prejuízo ambiental, em função da grande quantidade de reagentes envolvidos, visto que para a produção de uma tonelada de sílica são necessários 0,23 t (CO<sub>2</sub>); 0,74 t de sulfato de sódio e 20 t de água residual, além de 0,51 t de ácido sulfúrico e de 0,53 t de carbonato de sódio – gerando emissão de grande quantidade de CO<sub>2</sub> (YADAV; CHATTOPADHYAY; SINGH, 2017).

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral da pesquisa é propor uma alternativa para o aproveitamento “integral” da CPCM, ou seja, todas as frações granulométricas do resíduo. Para tanto, é

testada a viabilidade de obtenção de sílica e estudada uma metodologia para obtenção de nano partículas de sílica gel relativamente pura, com gasto energético mínimo.

Em função deste objetivo geral, apresentam-se os seguintes objetivos específicos:

- a) caracterizar física e quimicamente a CPCM, registrando a diferença de comportamento entre frações de granulometrias distintas;
- b) avaliar a viabilidade técnica de extração de sílica da CPCM pelo processo sol-gel;
- c) estudar os principais parâmetros do processo de extração da sílica (temperatura, tempo e concentração de NaOH) com relação ao rendimento da sílica extraída;
- d) determinar o método de extração de melhor custo/benefício (menor consumo energético e melhor rendimento);
- e) determinar a qualidade da sílica extraída e fornecer dados para determinação do potencial da CPCM tornar-se matéria-prima para fabricação de um produto comercialmente rentável (nano partículas de sílica gel).

### 1.3 INEDITISMO

Esta pesquisa apresenta dois aspectos inéditos. O primeiro deles é a utilização do processo sol-gel para extrair sílica a partir de CPCM e obtenção de nano partículas de sílica gel de elevada pureza. O segundo aspecto é o desenvolvimento de um método para o reaproveitamento integral da amostra bruta de CPCM, com dispensa de pré-tratamento (moagem), reduzindo os custos do processo.

### 1.4 ESTRUTURA E DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Este trabalho está organizado em partes: introdução, revisão bibliográfica, metodologia, resultados e conclusão. No **Primeiro capítulo** é reservado à introdução, onde é apresentada a contextualização do tema, além da justificativa e os objetivos deste trabalho. A revisão bibliográfica, que se estende aos longo dos próximos três capítulos, organizada sob dois focos: a produção de grande quantidade de CPCM (o problema) e a solução (aproveitamento integral do resíduo na extração de grande quantidade de sílica com menor dispêndio de energia). O **Segundo capítulo** se detêm ao estudo da CPCM: termelétricas; perspectivas do setor energético; impactos da produção de cinza; características das cinzas, etc. O **Terceiro capítulo** apresenta o estudo geral sobre a sílica, voltado para o produto obtido

com o beneficiamento das cinzas: a sílica gel, suas características e aplicações. O **Quarto capítulo** encerra a revisão bibliográfica com o processo adotado para obter sílica: o processo sol-gel, onde são revistos estudos de extração de sílica a partir de cinzas de diferentes origens. O **Quinto capítulo** apresenta o método experimental utilizado. Finalmente, o **Sexto capítulo** é reservado para a discussão dos resultados e o **Sétimo capítulo** para as conclusões e sugestões para posteriores estudos. Ao final são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas, seguidas dos apêndices e anexos que complementam este trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir foi organizada com dois objetivos: aprofundar e embasar os argumentos que justificam a escolha do tema, bem como relatar avanços técnicos científicos que venham contribuir no desenvolvimento e aprofundamento da metodologia testada. Assim, este capítulo está subdividido em três partes: na primeira parte, denominada Cinzas de Carvão, são apresentados argumentos que embasam a ideia do grande volume de cinzas atualmente produzido que tende a crescer, junto com o aumento da demanda por eletricidade, apesar dos investimentos em energia renovável. A segunda parte aborda a sílica – produto desta pesquisa – com foco direcionado às características e possibilidades de aplicação. Por fim, é apresentado o processo sol-gel, com levantamento de estudos anteriores, que envolvem a extração de sílica a partir de resíduos agrícolas e de outras fontes minerais (argilo-minerais, rochas, etc.).

### 2.1 CINZAS DE CARVÃO

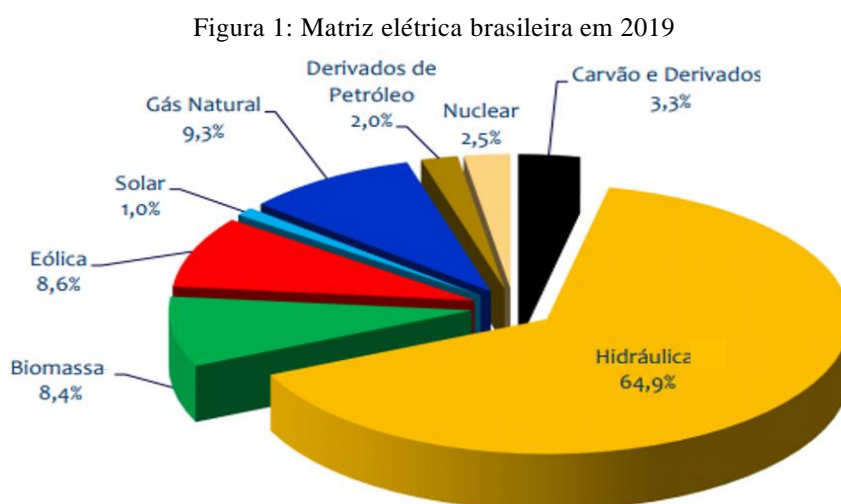
A denominação *coal ash* (cinza de carvão), em sentido amplo, é adotada internacionalmente para designar todo material sólido produzido a partir da queima de carvão para geração de eletricidade (ACAA, 2018). Neste conceito estão incluídos, além das cinzas (volantes e pesadas), todos os demais resíduos sólidos do processo de geração de energia a partir do carvão, como é o caso, por exemplo, da escória de caldeira e do resíduo do processo de dessulfurização de gás e outros compostos formados com gases de combustão capturados por controles de emissões atmosféricas. Porém, cabe a ressalva que, para esta pesquisa, o termo “cinzas de carvão” será restrito ao sólido obtido da combustão de carvão mineral pulverizado no interior do forno/caldeira da usina termelétrica, que em inglês, recebem a denominação de *fly ash* e *bottom ashes* e, nesta pesquisa serão chamadas de cinzas volantes e cinzas pesadas, respectivamente.

A CPCM, foco desta pesquisa é o produto da geração de energia elétrica em usinas termelétricas a carvão mineral. Assim, primeiramente apresentam-se questões relativas à manutenção do carvão na matriz energética nacional, o crescente consumo de energia elétrica e a aposta, por parte do governo, na diversificação da matriz energética. Estabelecida a longevidade do carvão como combustível, descreve-se o funcionamento da usina termelétrica, quantifica-se o volume de cinzas atualmente produzido e estima-se a geração de cinzas para os próximos anos, com a inauguração das termelétricas cujos projetos atualmente estão em

andamento. Por fim, são abordadas questões ambientais relativas ao descarte das cinzas, com foco voltado para estudos sobre o potencial de lixiviação do resíduo e o decorrente impacto ambiental proporcionado pelo descarte do mesmo. Finalmente, a caracterização das cinzas da Termelétrica de Presidente Médici, divulgada em estudos anteriores.

### 2.1.1 Manutenção do carvão na matriz elétrica

O Sistema Elétrico Brasileiro (SEB), que corresponde a todas as fontes de geração elétrica e a malha de transmissão do país, é composto pelo Sistema Interligado Nacional (SIN) e por sistemas isolados, localizados principalmente na Amazônia. Conforme é possível verificar a partir da Figura 1, a matriz brasileira é hidrotérmica, com a maior fonte de geração de energia hídrica e a segunda maior contribuição de energia termelétrica.



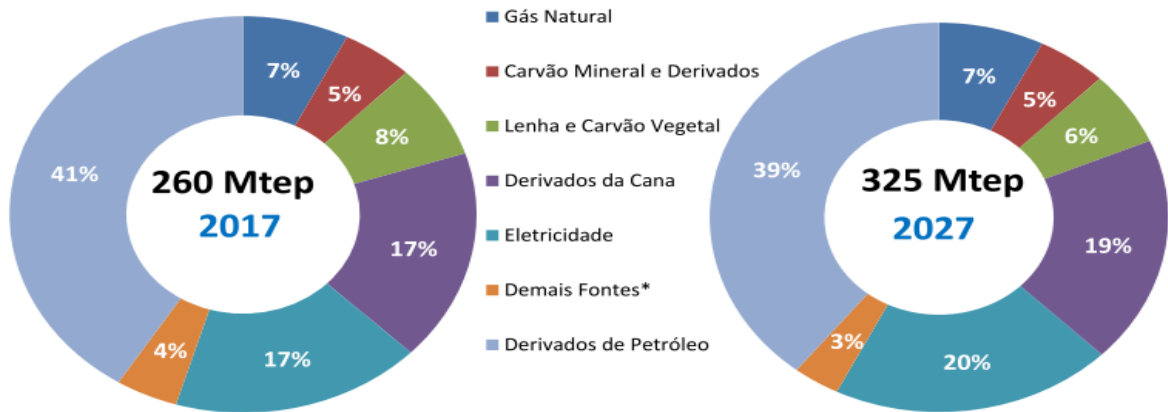
Fonte: Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2020, p.35)

Ferraz (2018) explica que a importância da termelétrica reside na segurança representada por este sistema, sobretudo frente ao aumento da participação de fontes renováveis intermitentes, caracterizadas pelo fluxo de produção inconstante, como é o caso de hidrelétricas sem reservatórios, fontes solares, eólicas, biomassa, etc. Segundo o autor, a imprevisibilidade da geração e o aumento do consumo de energia colocam as termelétricas a carvão mineral num papel necessário e importante para garantir o atendimento da demanda nacional.

A situação tende a ser mantida, uma vez que o carvão permanece no Plano de Expansão de Energia para 2029, com 5% de contribuição na matriz energética (BRASIL,

2019b). Os gráficos a seguir (Figura 2) ilustram as projeções de crescimento da demanda de energia elétrica entre 2017- 2027 em 25%<sup>1</sup>.

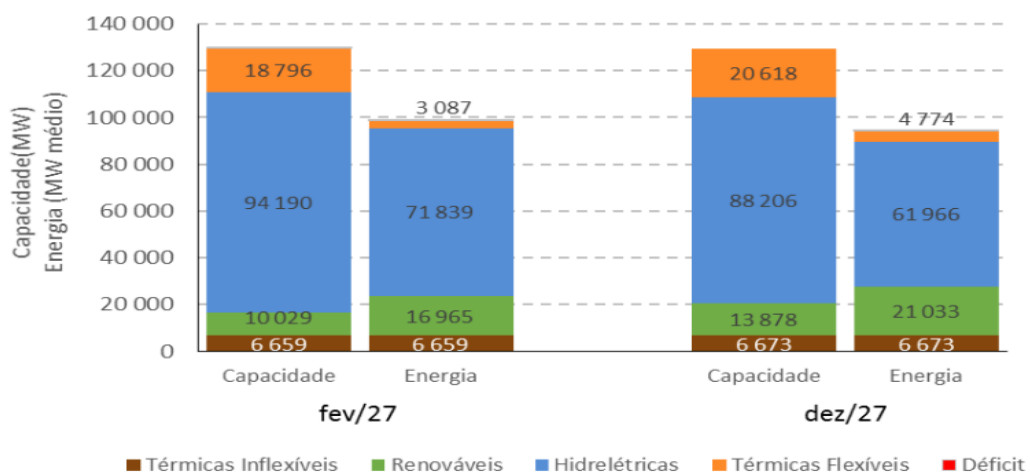
Figura 2: Projeção do consumo de energia por fonte para o decênio 2017-2027



Fonte: Plano Decenal de Expansão de Energia 2027 (BRASIL, 2018a, p.34)

A insegurança com relação a variabilidade da capacidade de geração de eletricidade das fontes renováveis em função do clima é sinalizada na Figura 3. Segundo a previsão do Ministério de Minas e Energia (MME), a contribuição do carvão mineral para o setor elétrico passaria dos 3,6 %, registrados em 2017, para 6,8 % no melhor cenário hidrológico (fevereiro/2027) e chegaria a 7 % no pior (dezembro/2027) (EPE, 2018).

Figura 3: Participação das fontes – média dos cenários hidrológicos projetados para 2027



Fonte: Plano Decenal de Expansão de Energia 2027 (BRASIL, 2018a, p.71)

<sup>1</sup>Segundo o Ministério de Minas e Energia, é previsto acréscimo de demanda em 25 % para 2029 (BRASIL, 2019b).

O governo sintetiza bem a situação do carvão no contexto nacional, ao considerá-lo uma alternativa para o gás natural, em função dos ganhos de segurança elétrica e energética, geração de emprego e desenvolvimento da economia local na região Sul do Brasil. Ao mesmo tempo em que revela cautela e ressalta a necessidade de ações que minimizem o impacto ambiental da geração de eletricidade (BRASIL, 2018b). Outro fator importante, que não pode ser desconsiderado, é a importância do carvão e, conseqüentemente, das termelétricas na economia regional (ZANCAM, 2019).

O Brasil encontra-se em 10º lugar em termos de reservas de carvão mineral, com 1 % do total mundial e  $3.799.000 \times 10^3$  toneladas de reserva lavrável (BRANCO, 2014; BRASIL, 2019a). Do volume de reservas de carvão mineral brasileiras, o Rio Grande do Sul possui a parte mais significativa do minério. Somente a Jazida de Candiota/RS possui 38 % de todo o carvão nacional, com um bilhão de toneladas mineradas a céu aberto, pela Companhia Rio-Grandense de Mineração (CRM, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2017b).

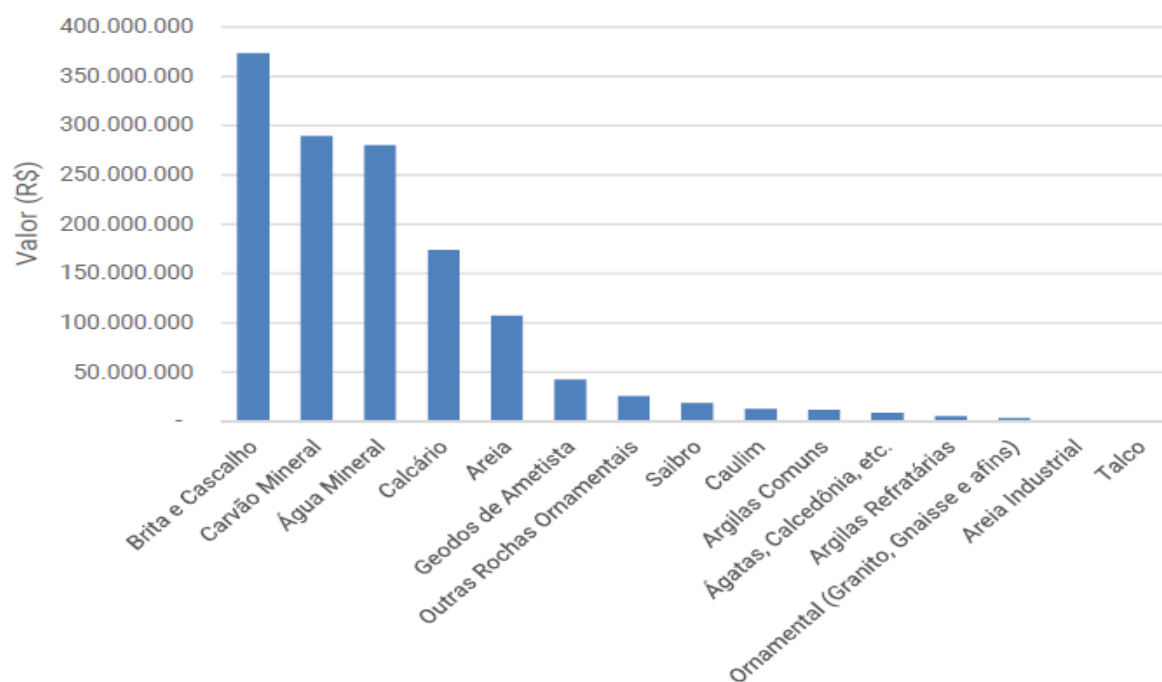
Apesar da enorme reserva natural, o carvão da jazida de Candiota é classificado de acordo com a ASTM como “Carvão Betuminoso de Alto teor Volátil C, não coqueificável (energético), com teor de cinzas em torno de 50 % e teor de enxofre inferior a 2 %” (ANDRIOTTI, 2014, p.7). Essas características refletem baixo custo de extração, uso industrial difícil e dispendioso, praticamente restrito à geração de energia elétrica e ao mercado nacional (CHAVES; RODRIGUES; ADE, 2018).

A relação direta entre a exploração de carvão mineral e a oscilação da demanda do setor de energia elétrica pode ser constatada pelos dados do Ministério de Minas e Energia referente ao ano de 2015. Segundo os dados do governo, a produção deste ano foi 13 milhões de toneladas, das quais 99,2 % foi destinado à geração de eletricidade, cuja queda de 11,1 % em relação ao ano anterior é atribuída à maior oferta de energia hídrica (ARAÚJO, 2018, p.38). Desta forma, evidencia-se que mesmo restrito ao setor de energia, o carvão contribui de maneira significativa para economia da região.

O gráfico apresentado na Figura 4 ilustra o ranking da comercialização de riquezas minerais gaúchas, no ano de 2017. Conforme publicado no Anuário Mineral do Rio Grande do Sul, o carvão mineral foi responsável pela movimentação de R\$ 289.312.452,00 no ano, sendo classificado como a segunda maior riqueza do estado (DUARTE; QUADROS, 2018).



Figura 4: Valor da Produção Comercializada no Rio Grande do Sul em 2017



Fonte: Anuário Mineral Estadual do RS (DUARTE; QUADROS, 2018, p.12)

### 2.1.2 Produção de cinzas

O Brasil possui, atualmente, 7.099 empreendimentos de geração de energia elétrica em operação, sendo que 42 % são usinas termelétricas, o que representa 25,9 % da potência total instalada no país. Além disso, estão em construção 29 empreendimentos de Usinas termoelétricas (UTES) (FERRAZ, 2018).

O carvão da mina de Candiota é destinado exclusivamente, a termelétrica de Presidente Médici, que consome 210 mil toneladas de carvão mineral mensais (DUARTE; QUADROS, 2018). Segundo estudos realizados na CIENTEC, em função da diferença de massa específica da CPCM, o volume de cinzas gerado em Candiota é compatível com o volume de carvão consumido, ou seja, para cada tonelada de carvão beneficiado consumido, obtém-se o mesmo volume em cinza (ROHDE *et al.*, 2006; ROHDE; MACHADO, 2016).

O grande volume de cinzas gerado diariamente e as questões ambientais envolvidas constituíram o tema central no IV Congresso Brasileiro de Produtores de Carvão Mineral, ocorrido em 2013, onde se defendeu a ideia da adoção das cinzas como co-produto da geração de energia, visto que, segundo seus defensores, as cinzas de carvão mineral constituem o “terceiro recurso mineral não-metálico do Estado do Rio Grande do Sul e o quarto em Santa Catarina (...), que além do extraordinário aspecto quantitativo, apresentaria versatilidade notável em aplicações como material de construção” (KREBS *et al.*, 2013, p. 40).

Apesar da versatilidade pregada pelos defensores do carvão, na termelétrica de Presidente Médici, praticamente toda cinza volante é absorvida pela indústria do cimento, enquanto aproximadamente 48 caminhões truck (~750 toneladas) de CPCM são diariamente descartadas (Anexo A). A necessidade de encontrar uma solução para a CPCM torna-se mais evidente a partir do prognóstico apresentado em 2016 pela CIENTEC, cujas previsões apontavam para o aumento exponencial da produção de cinzas em função do investimento, por parte do governo, na criação de novas termelétricas (Quadro 1).

Quadro 1: Projeção para produção de cinzas gaúchas divulgada em 2016

Situação	Unidades geradoras (UTES)	Potência Instalada em MW	Capacidade média de produção de cinzas (t/ano)	
			Volante	Pesada
Em operação	Presidente Médici Fases A, B e C	797 <sup>2</sup>	2.063.232	687.744
	TRACTEBEL	72	198.288	66.096
	<b>Sub total</b>	<b>869</b>	<b>2.261.520</b>	<b>753.840</b>
Projeto	UTE Pampa Sul	727	2.002.158	667.386
	Seival	600	1.652.400	550.800
<b>Total</b>		<b>2196</b>	<b>5.916.078</b>	<b>1.972.026</b>

Fonte: adaptado de Rohde e Machado (2016, p.13)

Passados alguns anos, apesar da potência da UTE Presidente Médici ter sido reduzida para 340 MW, em virtude do desligamento das fases A e B, as perspectivas atuais superam a previsão anterior, conforme divulgado.

Segundo a imprensa local, com a perspectiva de implementação de novas UTEs, a capacidade da produção de energia elétrica na região pode ser elevada a 3.957 MW. Além do complexo Ouro Negro, a ser implantado no município de Pedras Altas, a região possui mais quatro projetos termelétricos: a) a expansão da usina Pampa Sul; b) a térmica Seival I e II; c) Candiota 4 (KLEIN, 2018; KOLLING, 2018).

Dados mais atuais sobre a situação do carvão e das termelétricas brasileiras, em setembro de 2019, são ilustrados no Quadro 02. Apesar de não apresentar diagnóstico tão otimista como os da imprensa, confirma a tendência ao aumento da capacidade de produção de energia elétrica a partir do carvão mineral, com os resultados do Leilão de Energia A-

<sup>2</sup>As fases A e B foram desligadas, a potência atual da Presidente Médici é de 340 MW. Naturalmente o cálculo das cinzas produzidas deve reduzir, nesta unidade, pela metade.

6/2019 e confirmação do acréscimo de três UTEs a carvão mineral (1,6 GW) para o Rio Grande do Sul.

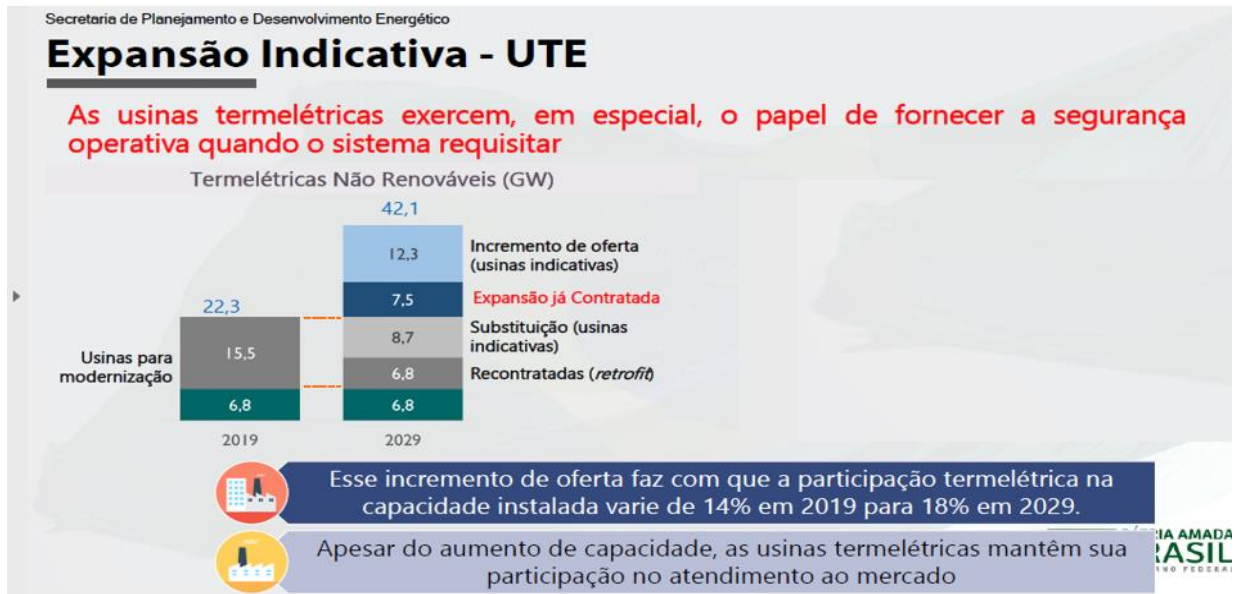
Quadro 2: Parque termelétrico a carvão Nacional em 2019

Parque desativado	Usina	Capacidade instalada	Idade (anos)
	Charqueadas	72	54
	Presidente Médici A	126	43
	Presidente Médici B	320	31
	São Jerônimo	20	63
	Figueira	20	55
	<b>Parque desativado</b>	<b>558</b>	<b>39</b>
Parque atual em atuação	Usina	Capacidade instalada	Idade (anos)
	Jorge Lacerda A ½	100	54
	Jorge Lacerda A ¾	132	46
	Jorge Lacerda B	262	40
	Jorge Lacerda C	363	22
	Presidente Médici C	350	8
	<b>Parque atual em atuação</b>	<b>1207</b>	<b>27</b>
Projetos em andamento	Empreendimento	Capacidade instalada	Status
	Norte Pioneiro	200	LP**
	USITESC	340	LI***
	Nova Seival I e II	727	TR*
	Pampa Sul II	340	LI***
	Ouro Negro	600	LP**
	<b>Projetos em andamento:</b>	<b>2207</b>	
* Termo de Referência (TR) - documentos que informam as diretrizes para a elaboração de Estudos de Impacto Ambientais / Relatórios de Impacto Ambientais (EIAs/RIMAs). ** Licença Prévia (LP) - Licença que deve ser solicitada na fase de planejamento da implantação, alteração ou ampliação do empreendimento. Aprova a viabilidade ambiental do empreendimento, não autorizando o início das obras. *** Licença de Instalação (LI) - Licença que aprova os projetos. É a licença que autoriza o início da obra/empreendimento. É concedida depois de atendidas as condições da Licença Prévia.			

Fonte: elaborado pela autora, baseado em Souto Jr. (2019)

Além dos dados concretos apresentados, nota-se sintonia entre a aposta no carvão para o desenvolvimento da região e sua contribuição para o setor energético brasileiro, conforme reafirmado na apresentação do Plano Decenal de Expansão de Energia 2029, em 11 de fevereiro de 2020 (Figura 5).

Figura 5: Expansão de termelétricas 2019-2029



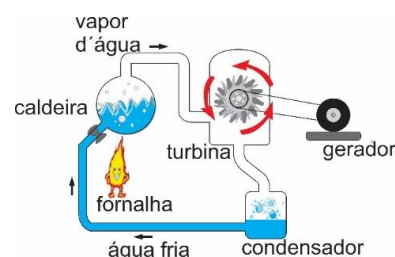
Fonte: adaptado de Santos (2020, p.20)

Desta forma, conclui-se que, mesmo que as UTEs previstas não entrem integralmente em funcionamento, a geração ampliada de grandes quantidades de cinzas de carvão é um fato que aponta para uma necessidade de soluções mais adequadas, a curto e médio prazo para a disposição final do resíduo.

### 2.1.2.1 Processo de geração de energia em termelétricas a carvão mineral

Uma termelétrica pode ser definida como uma instalação que produz energia elétrica a partir de vapor gerado pela queima de combustível em uma caldeira projetada para esta finalidade. O processo de geração de energia em usina termoelétrica, com carvão pulverizado percorre em três etapas, sintetizadas conforme ilustrado na Figura 6 (OLIVEIRA, 2019).

Figura 6: Esquema de funcionamento de usinas termelétricas.



Fonte: adaptado da apresentação do Eng. Francisco Porto<sup>3</sup>

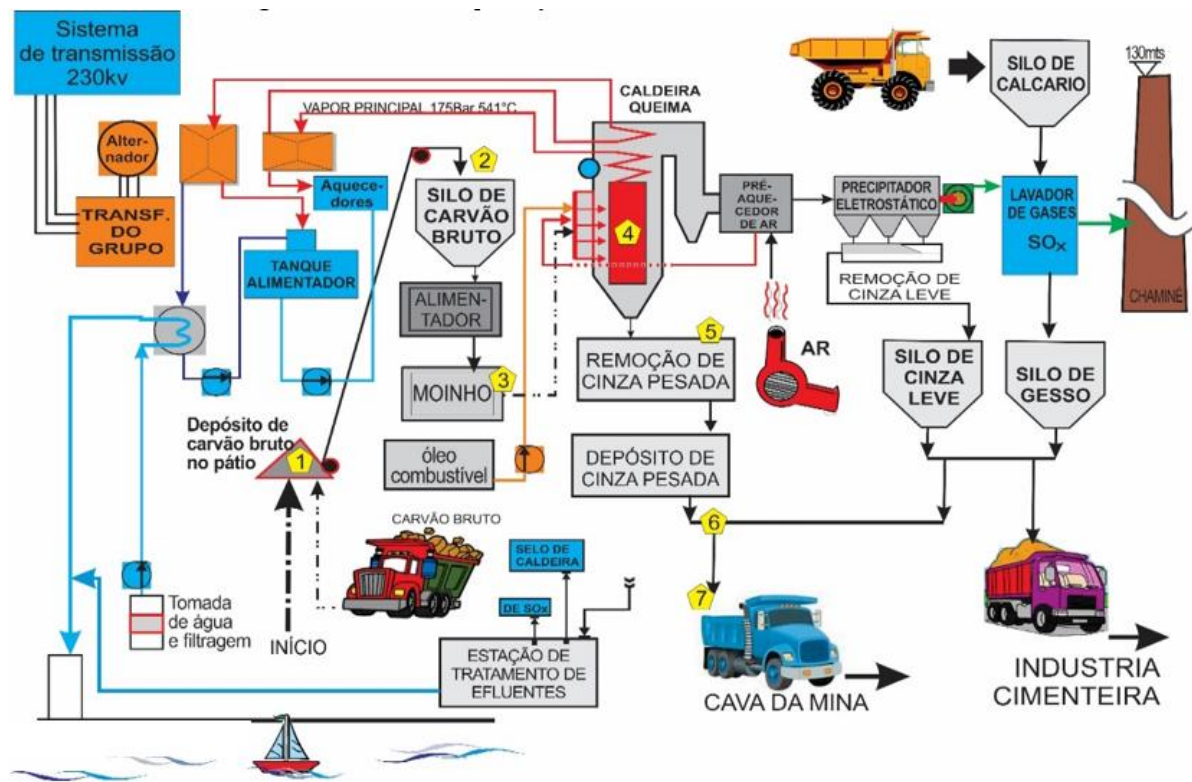
<sup>3</sup> Apresentação da CGTEE para o grupo do IFSUL/IFRGS, na visita técnica à empresa, realizada em novembro de 2013.

Na primeira etapa ocorre a queima de um combustível fóssil, como carvão, óleo ou gás, transformando a água em vapor com o calor gerado na caldeira. A segunda consiste na utilização deste vapor, em alta pressão, para girar a turbina, que por sua vez, aciona o gerador elétrico. Na terceira etapa, o vapor é condensado, e a água retorna à caldeira, completando o ciclo (FERRAZ, 2018; LIMA, 2016).

Durante o processo de geração de energia, a combustão do carvão pulverizado, se dá em altas temperaturas (geralmente entre 1200 e 1600 °C), em condições capazes de promover a fusão total ou parcial da matéria mineral. O processo gera dois tipos de resíduos sólidos: as cinzas volante (~ 80 %) e as cinzas pesadas (~ 20 %) (ADAMS, 2017; ACAA, 2018; EPRI 2009).

A Figura 7 ilustra o processo de geração de energia elétrica, na Usina de Candiota III, com ênfase no circuito da CPCM. A descrição do circuito está no Quadro 3.

Figura 7: Processo de produção de CPCM na usina Presidente Médici



Fonte: adaptado do fluxograma apresentado pela CGTEE/Candiota. Fase C<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Apresentação da empresa para o grupo do IFSUL/IFRGS, em visita técnica à empresa, realizada em novembro de 2013.

Quadro 3: Circuito da CPCM, da geração ao descarte

1	O carvão bruto chega de caminhão, da Mina.
2	O carvão bruto, após ser britado e transportado para os silos por meio de esteiras rolantes, é descarregado nas mesas alimentadoras nos moinhos, passando por um processo de moagem para melhor condição da queima do carvão.
3	O Carvão é moído duas vezes, até alcançar a finura necessária para total combustão e maior desempenho (gerar maior calor, entrar em combustão mais rápido), o pós-moído é disposto a uma classificação requerida para o processo e então é transportado através de dutos para os cantos da caldeira onde é queimado.
4	O carvão pulverizado é aspergido na caldeira, por dutos especiais, onde entra em combustão imediatamente, aquecendo o ar do interior da caldeira e a água que está contida nos dutos das paredes da caldeira. A água destes dutos se transforma em vapor. Este vapor move a turbina.
5	A CPCM, depositada no fundo da caldeira; abaixo da lâmina d'água constante, é retirada por um sistema constituído de cremona, correias e esteiras rolantes.
6	A CPCM é depositada diretamente no pátio e transferida ao caminhão.
7	O Caminhão carrega todos resíduos sólidos excedentes para depositar na cava da mina, de onde foi extraído o carvão.

Fonte: elaborado pela autora.

### 2.1.2.2 Aspectos Ambientais: deposição em locais inadequados

A crescente consciência ambiental e a conseqüente preocupação mundial com risco de danos ambientais causados pelo descarte de resíduos da combustão de carvão em locais inadequados favoreceu a criação e a proliferação de instituições internacionais que divulgam os avanços tecnológicos no setor e defendem esta matriz energética.

A Figura 8 ilustra organizações internacionais que defendem esta matriz energética, desenvolvendo e divulgando pesquisas relacionados ao tema (*World Wide Coal Combustion Products Network - WWCCPN*). Naturalmente, a WWCCPN é formada por representantes dos principais países produtores-consumidores de carvão. Países, como os Estados Unidos e China, cujo modelo energético está baseado no consumo de carvão mineral, apostam em pesquisas e investem em meios de diminuir os impactos recorrentes da utilização do carvão como fonte de energia.

A primeira preocupação ambiental no planejamento de aterros sanitários e locais de disposição final de resíduos é a lixiviação e a contaminação de águas subterrâneas e superficiais por substâncias tóxicas (HARTUTI *et al.*, 2018).

Figura 8: Instituições de tecnologias do carvão, membros da WWCCPN



Fonte: adaptado da apresentação dos membros da WWCCPN<sup>5</sup>.

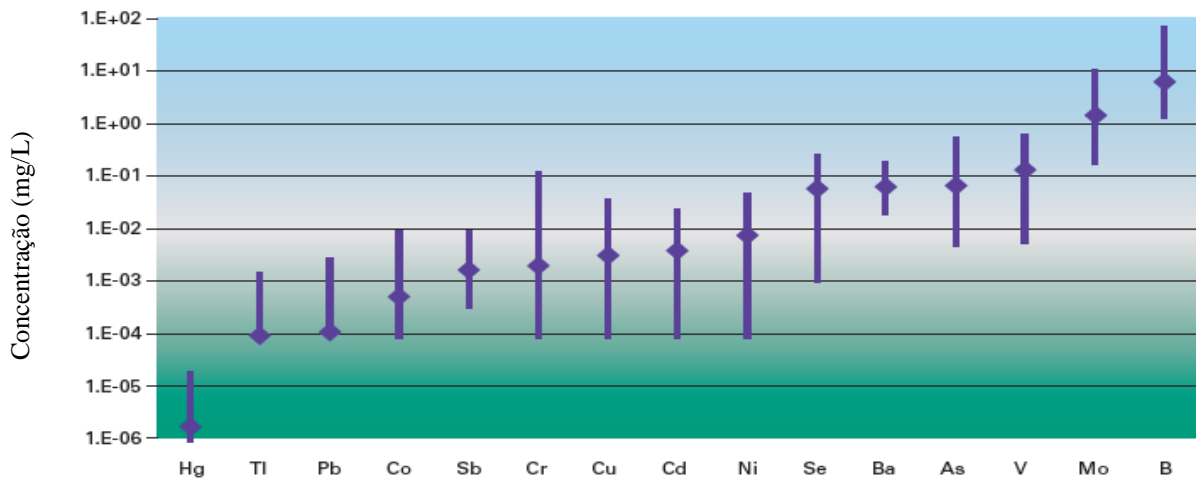
Neste contexto, segundo relato da *Electric Power Research Institute* (EPRI, 2009), uma das principais preocupações ambientais em grandes locais de armazenamento e descarte norte-americanos é a lixiviação e liberação de traços de constituintes nas águas subterrâneas e superficiais, visto que extensos testes comprovaram que cinza de carvão mineral raramente, ou nunca, excede os parâmetros determinados pela lei americana<sup>6</sup>, tanto no que se refere à lixiviação, como à toxicidade. Resultados compatíveis são obtidos nas cinzas brasileiras, geralmente classificadas como resíduo não inerte (LANGE, 2012; ROHDE *et al.*, 2006; ROHDE; MACHADO, 2014). Estes resultados deveriam tranquilizar quanto a riscos ambientais relacionados à disposição de cinzas de carvão em bota-fora ou em cavas de mina a céu aberto (expostas a intempéries). Contudo, há algum tempo estudos laboratoriais comprovaram que o processo de lixiviação é complexo e depende de um número de fatores, entre os quais destaca-se: as características químicas do componente, do pH da solução e da disponibilidade do componente para a lixiviação (ARGIZ; MORAGUES; MENÉNDEZ, 2018; EPRI, 2015; LADWIG *et al.*, 2005; SCHWARTZ *et al.*, 2018).

<sup>5</sup>Imagem que apresentava as organizações que faziam parte da Rede Mundial de Produtos de Combustão de Carvão, disponível no site da Rede Mundial de Produtos de Combustão de Carvão (World Wide Coal Combustion Products Network - <http://wwccpn.com/about.html>), em 15 de janeiro de 2015. Substituída e atualmente indisponível.

<sup>6</sup>*Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) promulgada na *Resource Conservation and Recovery Act* (EPRI, 2009, p.7)

Nos Estados Unidos são adotados estudos de lixiviação detalhados em condições controladas para elucidar os mecanismos que controlam a liberação de elementos tóxicos e fornecem a melhor indicação do potencial de risco ambiental das cinzas a longo prazo. Além das análises laboratoriais, estudos de campo complementam o diagnóstico com informações sobre a qualidade/potencial do material lixiviado sob condições ambientais reais (EPRI, 2015; EPRI, 2009). Um importante estudo de campo na área foi realizado por Patton (EPRI, 2006), que montou um banco de dados com a análise e caracterização de amostras de mais de 30 instalações de disposição final de resíduos oriundos da queima de carvão mineral norte-americanas (Figura 9), que servem de referência para novos projetos de área de deposição final de cinzas de carvão.

Figura 9: Concentrações de metais lixiviados para áreas de disposição final de cinzas de carvão (EUA).



Fonte: EPRI (2009, p.8)

Neste aspecto, o centro de pesquisas norte-americano faz ressalva de que o escoamento e a infiltração de lixiviados para a água subterrânea pode ser controlado por uma variedade de práticas padrão de engenharia, empregadas em instalações de aterros sanitários. Segundo a EPRI, dependendo das condições específicas do local, essas práticas podem incluir a utilização de revestimentos, sistemas de coleta de chorume, valas de desvio, encapsulamento e vegetação. Redes de monitoramento são utilizados para garantir o desempenho dos controles de engenharia para proteger os recursos hídricos subterrâneos e superficiais (EPRI, 2009).

Diante de todo o exposto, pode-se afirmar que as cinzas de carvão contêm contaminantes como mercúrio, cádmio e arsênico, prejudiciais ao meio ambiente e, sem um gerenciamento adequado, esses contaminantes podem poluir as vias navegáveis, as águas subterrâneas, a água potável e o ar, comprometendo o meio ambiente e afetando a saúde da população (SARMIENTO; ROESSLER; TOWNSEND, 2019).



### 2.1.3 Descarte final das cinzas de carvão mineral

As cinzas brasileiras estão concentradas na Região Sul, onde encontram-se as maiores jazidas carboníferas, bem como os maiores complexos termelétricos a carvão mineral do país. A Figura 10 identifica a posição do cinturão carbonífero sul brasileiro e a localização das termelétricas cujas cinzas têm sido foco de estudos, há décadas.

Figura 10: Usinas Termelétricas sul-brasileiras abastecidas com carvão mineral



Fonte: elaborado pela autora baseado em Baptista (1972. p.53).

Naturalmente, grande parte das pesquisas sobre o tema provêm de centros de pesquisas e universidades próximas aos complexos termelétricos, em funcionamento há mais de meio século, cujos resíduos sólidos seguem diferentes tratamentos e descarte, conforme comentado a seguir.

As cinzas de Figueiras foram por muito tempo descartadas, em “botas-fora” próximos à empresa, conforme registra a fotografia de Denise Fungaro (Figura 11) (SILVA, 2011). Embora publicações recentes afirmem que a Termelétrica de Figueira possua um sistema de disposição de cinzas com camadas de calcário e argila na base de seu aterro, a situação continua a requerer uma solução mais adequada pois, conforme estudos de Lange *et al.* (2011), a técnica de disposição adotada não é suficiente para evitar contaminação do solo que apresenta elementos tóxicos provenientes da lixiviação das cinzas.

Figura 11: Situação do Aterro 2 que serve à UTE Figueira em 2016



Fonte: Rohde; Machado (2014, p. 35)

No Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo (SC), o armazenamento dessas cinzas é diferenciado, conforme ilustrado nas Figuras 12 e 13.

As cinzas pesadas provenientes da UTE Jorge Lacerda, são tratadas e, após desmanche dos grumos, são bombeadas com água para as lagoas de decantação, onde permanecem até o completo preenchimento dessas lagoas, quando então são removidas e aplicadas em área de recuperação ambiental.

Figura 12: Despejo da cinza na lagoa



Figura 13: Retirada de amostras



Fonte: Andrade (2004, p. 44)

O grande custo com área de alocação (Figuras 14 e 15) e a necessidade de eliminação do resíduo, provavelmente, seja o grande diferencial do estado de Santa Catarina, em relação à situação gaúcha, uma vez que a cinza não volta para a cava.

Figura 14: Bacia 7, Unidade C do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC)



Fonte: Andrade (2004, p. 44)

Figura 15: Vista aérea do Complexo Jorge Lacerda (SC)



Fonte: Andrade(2004, p. 44)

No Complexo da UTE Candiota, conforme comentado anteriormente, quase a totalidade da cinza volante é entregue para a produção de cimento e, o eventual excedente, juntamente com toda a CPCM, é enviado para a cava de carvão, para compor o solo construído, junto com o rejeito de mina. Solos construídos é a denominação atribuída à mistura de cinzas e rejeitos de mina utilizados para preencher a lacuna a céu aberto deixada pelo processo de retirada do carvão.

O processo de mineração na Mina de Candiota ocorre em três etapas. Primeiramente ocorre a remoção das camadas de solo e rochas sotopostas a camada de carvão. Posteriormente esse carvão é retirado deixando aberta uma cava. A imagem apresentada na Figura 16 mostra a mina de Candiota em funcionamento e a Figura 17 ilustra o local da deposição final das cinzas, fornecendo uma ideia de escala (dimensões da cava) e exposição do material à ação do tempo.

Figura 16: Vista aérea da mina de Candiota em funcionamento



Fonte: Companhia Rio-Grandense de Mineração (CRM, 2019)<sup>7</sup>

Figura 17: Cava de exploração de carvão na Mina Candiota onde os rejeitos são depositados



Fonte: Moura (2019, np.)

<sup>7</sup> CRM. Mina de Candiota. Disponível em: <https://www.crm.rs.gov.br/midia/imagem/12161740-mina-de-candiota-jpg> Publicação: 12/06/2020

A lacuna criada pela retirada do carvão e das camadas superiores é preenchida por uma espessa camada de rejeito de mina<sup>8</sup> (espessura média superior a um metro) recoberta por uma fina camada de terra vegetal de espessura variante entre 30 a 50 cm, para recompor topograficamente a área minerada. Segundo Leidemer *et al.* (2015, 2019), eventualmente, entre a camada de estéril e a terra vegetal é colocada uma camada de argila (40-60 cm), proporcionando uma cobertura sobre a camada de estéril.

A seguir é apresentada uma síntese dos estudos que envolvem cinzas pesadas (CPCM). As publicações estudadas foram reunidas em dois grandes grupos: o primeiro grupo questiona a necessidade de rever o descarte final das cinzas, no sentido de avaliar o real risco de lixiviação do resíduo que, a princípio é enterrado, junto com o rejeito de mina (Candiota / RS) ou entre camadas de calcário, nas UTEs do Paraná. O segundo grupo reúne pesquisas que buscam evitar o descarte das cinzas, através do seu reaproveitamento na confecção de novos produtos.

No Brasil, a responsabilidade e fiscalização dos impactos ambientais referentes tanto à disposição final das cinzas como da poluição atmosférica, são bastante tímidos. Na termelétrica de Presidente Médici, após a queima para a geração de energia, as cinzas do carvão excedentes (não absorvidas pelas cimenteiras), retornam à cava de mineração, como anteriormente comentado. A cava é preenchida por camadas intercaladas de cinzas, arenito (solo) e rejeitos da cava seguinte.

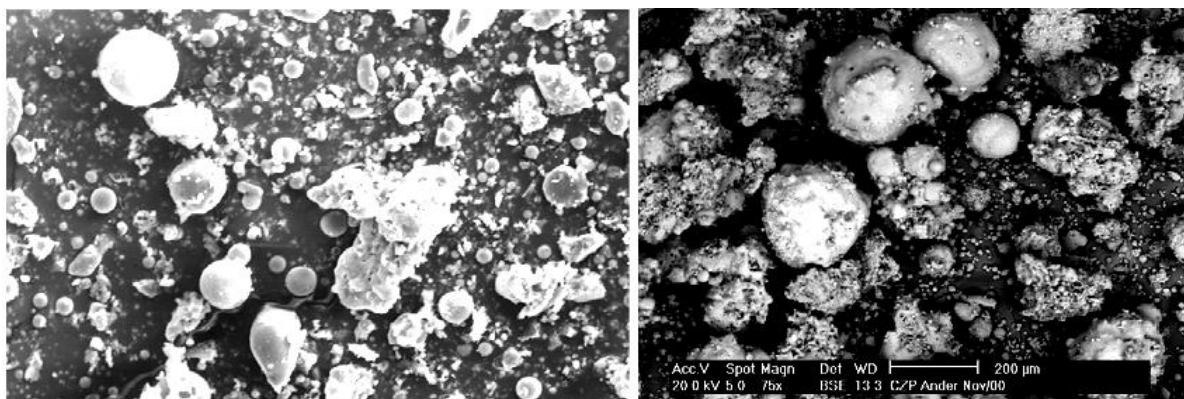
A possibilidade de lixiviação do rejeito de mina e das cinzas nas cavas de carvão vem sendo avaliada há algum tempo em pesquisas pontuais cujos resultados confirmam grande probabilidade de contaminação do solo. Os primeiros estudos relacionados à potencial toxicidade das cinzas analisaram a composição e a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos presentes nas mesmas. Dentre as publicações que comprovam a fragilidade das cinzas em função da lixiviação de metais pesados, merecem destaque estudos dos pesquisadores Sanchez *et al.*, (1994) e Teixeira *et al.* (1999) ainda com relação à alteração da partícula de CPCM em meio agressivo. Kreuz (2002), ilustra a tendência à degradação dos grãos através da análise de imagens de uma amostra recém coletada e da mesma amostra, após 12 meses de armazenamento (Figura 18). Observa-se que a cinza recém produzida (a esquerda) é constituída de várias partículas esféricas com superfície lisa, enquanto que na cinza

---

<sup>8</sup>Rejeitos de mina: material “estéril” oriundo de camadas de rochas sedimentares que recobrem o carvão e de material não aproveitado, retirado junto como carvão. No caso de Candiota, as cinzas e o resíduo do filtro de gases são misturados ao rejeito de mina, para recompor a topografia do terreno.

armazenada durante um ano com alto teor de umidade (à direita), apresenta muitas partículas bastante irregulares.

Figura 18: MEV da CPCM utilizada nos concretos. a) logo após a coleta na bacia b) armazenado durante 1 ano a uma umidade em torno de 45%



Fonte: Kreuz (2002, p.45)

Um sistema similar ao adotado em Candiota (RS), no Paraná recebe a denominação de tampão e, teoricamente funcionaria com uma reação química entre as cinzas e o calcário formando uma camada impermeabilizante, que impediria a oxidação e lixiviação do resíduo da mineração denominada drenagem ácida de mina - DAM<sup>9</sup> (LEIDEMER et al., 2015). Vale salientar que os rejeitos de mina geralmente contêm carvão piritoso misturado, bem como metais pesados passíveis de lixiviação. O ambiente favorece a acidificação e a mobilização dos metais pesados nas águas de drenagem, conseqüentemente, o comprometimento dos recursos hídricos próximos à área de mineração (OLIZ; SOUZA; NUNES, 2014). Infelizmente a cinza provou ser altamente desqualificada como tampão porque, além de lixiviar, apresenta baixa capacidade de neutralização da acidez e contribui para diminuir a eficiência do  $\text{CaCO}_3$  (LOPES JÚNIOR; BORMA, 2000; SOARES et al., 2006).

Além dos estudos específicos sobre o sistema tampão e o risco potencial de lixiviação das cinzas, algumas publicações analisam o solo da região próxima às termelétricas e atestam e/ou apresentam indícios de contaminação, tanto pelo descarte das cinzas em contato direto com solo como com relação à composição dos solos construídos, uma vez que tanto os resíduos do processo de queima (cinzas e o resíduo do filtro de gases), como os rejeitos de mina são passíveis de lixiviação (CAMARGO, 2005; FLUES et al., 2008; LEIDEMER et al., 2015, 2019; SALIM, 2018; SOARES et al., 2018). Por fim, ainda restam estudos que

<sup>9</sup> DAM – “Drenagem ácida de minas”- é a solução aquosa ácida gerada quando minerais sulfetados presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril) que reagem e oxidam na presença de água. Trata-se de um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração (WEILER, 2020).

registram alterações do ecossistema potencialmente causado pela presença das cinzas de carvão: Podgaiski (2009) identificou alteração na flora e na fauna, em áreas próximas à termelétrica de São Jerônimo (RS) e Vieira (2014) identificou alteração na saúde de animais (gado) nas pastagens de Candiota (RS). Deste modo, apesar da CPCM apresentar baixo potencial de lixiviação e ser classificada como resíduos classe II A (não-inertes), em virtude do volume de material descartado, a deposição na cava de carvão representa um potencial agente de degradação ambiental.

#### **2.1.4 Estudos de caracterização da cinza pesada de carvão mineral (CPCM) do Brasil**

Uma das dificuldades de determinar uma amostra representativa (característica) das cinzas pesadas de Candiota é justamente a falta de registro de caracterização sistemática do resíduo. Deste modo, com o intuito de construir um esboço das características das cinzas para embasar a discussão de resultados, foram reunidos resultados de caracterização do carvão queimado e da CPCM publicados no decorrer dos últimos anos, obtidos tanto nas pesquisas já relacionadas, como em informações fornecidas pela empresa CGTEE, este último apresentado nos Anexo B e C.

##### **2.1.4.1 Teor de umidade**

O teor de umidade da CPCM geralmente é muito alto, na ordem de 55 %, principalmente em função das características dos grãos (porosidade) e o método de remoção do resíduo da caldeira (ROHDE *et al.*, 2006). Muitas pesquisas, sobretudo as que estudam a utilização de CPCM em substituição ao agregado natural na confecção de argamassa e concreto, confirmam tanto a alta capacidade higroscópica da cinza (DUAILIBE, 2008; JANSEN, 2007), como a capacidade de inchamento, caracterizada pela variação de volume entre a amostra seca e a amostra úmida de aproximadamente 150 %, com umidade crítica variando entre 15 e 39 % (ANDRADE, 2004).

A maior parte dos estudos não quantificam o teor de umidade da amostra *in natura*. Na maioria dos casos registra-se que, em função do modo de armazenamento, o método usado para retirada do interior da caldeira e/ou transporte até a lagoa de decantação, o resíduo encontra-se com excesso de umidade e, antes de iniciar o processo de caracterização, a amostra é seca em estufa, com temperatura que varia em torno de  $100 \pm 10$  °C, por aproximadamente 24 hs (FROENER, 2016; SILVA, 2019a).

### 2.1.4.2 Massa Específica

Segundo afirmam Rohde e colaboradores, a massa específica da CPCM varia em função das características do carvão e das condições de queima (ROHDE *et al.*, 2006), ou seja, o tipo de processo industrial, sobretudo a granulometria do carvão antes da queima.

O Quadro 4, publicado no projeto Cipecal, desenvolvido pela CIENTEC, informa as massas unitárias e as massas específicas de amostras de cinzas de distintas origens (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003)

Quadro 4: Massa específica dos grãos e massa unitária dos grãos em estudos de CPCM

Procedência das cinzas	Massa específica dos grãos (kg/m <sup>3</sup> )	Massa unitária Kg/m <sup>3</sup>	Umidade durante o ensaio (%)
Copesul	2.280	700,0	24,0
Tubarão	2.120	800,0	24,5
Charqueadas	2.210	622,0	38,4
Riocell	2.090	703,0	44,0
Candiota	2.270	639,0	38,6

Fonte: Chies; Silva; Zwonok (2003, p.222)

Froener (2016, p.60), ao caracterizar a CPCM oriunda de uma termelétrica da região de Porto Alegre, determinou massa unitária de 860 Kg/m<sup>3</sup> e massa específica em 2.340 kg/m<sup>3</sup>. A diferença entre esses resultados e os apresentados no Quadro 4 é atribuída ao fato de Froener caracterizar apenas uma parcela da amostra<sup>10</sup> moída.

Outro aspecto que deve ser considerado é a heterogeneidade da CPCM. Segundo Mallmann (1996, p.66), na mesma amostra de CPCM encontram-se tanto grãos com baixas densidades, formados por cenosferas e plenosferas; bem como grãos formados por material cristalino (mulita) e magnético (hematita e magnetita) que apresentam baixo teor de sílica e altas densidades.

### 2.1.4.3 Granulometria

Com relação à análise granulométrica da CPCM, deve-se registrar algumas observações relevantes ao tema:

<sup>10</sup> As partículas maiores que 0,297mm foram descartadas.



a) Local de coleta da amostra: amostras coletadas em lagoas de decantação, canalizadas até o ponto de despejo são submetidas a peneiramento e moagem, antes de entrar na tubulação, para evitar danos no sistema (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003).

b) Armazenamento da amostra, desde a produção até a caracterização: As cinzas, ao serem lançadas dentro da lagoa, na ausência de sistema de homogeneização, tendem a estratificar e, com o tempo, a degradar, alterando as dimensões;

c) Quantidade de cinza volante adicionada: Há décadas, as cinzas volantes não aproveitadas são descartadas, junto com as cinzas pesadas. O aproveitamento das cinzas volantes tem crescido, juntamente com a produção de cimento e com o reconhecimento de suas características pozolânicas, de modo que há alguns anos atrás, a amostra descartada apresentava percentual maior de cinzas volantes do que atualmente, cujo valor tende a zero<sup>11</sup> (100% da cinza volante reaproveitada). O acréscimo de cinza volante impacta diretamente nos resultados de granometria, visto que toda a cinza volante passa na peneira 0,42mm e 40% fica retida na peneira 0,075 mm (MALLMANN, 1996, p.66).

d) Publicação de análises de amostras parciais: Grande parte das pesquisas analisa apenas uma fração da amostra, em função das características do experimento. Por exemplo, pesquisas que utilizam a CPCM em substituição à areia, na confecção de artefatos cimentícios (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003; DUAİLIBE, 2008; SANTOS, 2006), descartam as frações mais grossas ( $> 4,8$  mm); pesquisas que trabalham com argamassas e concreto (ANDRADE, 2004), também rejeitam as frações mais finas ( $< 0,075$  mm); pesquisas que trabalham com álcali-ativação e a viabilidade de utilizar as cinzas na confecção de geopolímeros (FROENER, 2016) descartaram as frações maiores de 0,3 mm.

Conforme pode ser observado na revisão das publicações (Quadro 5 e Figura 19), cinzas de diferentes procedências apresentam uma grande variação nas composições granulométricas. Contudo, estudos afirmam existir uniformidade textural para as cinzas de fundo procedentes de uma mesma unidade industrial, conforme revelam resultados obtidos pela CIENTEC, ao longo de 30 anos<sup>12</sup> (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003, p.220).

---

<sup>11</sup> Segundo informações da CGTEE.

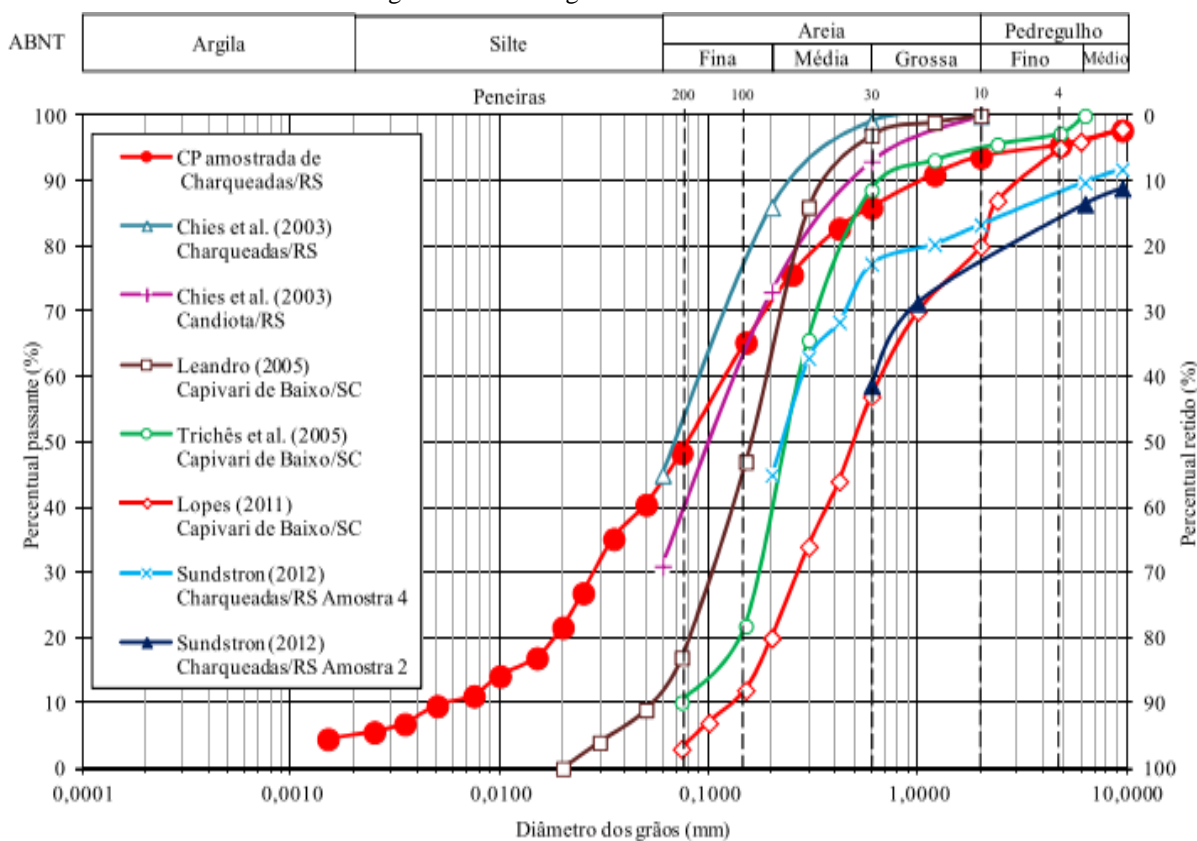
<sup>12</sup> A citação é de 2003, Chies refere-se aos estudos desenvolvidos pela CIENTEC, desde a década de 70.

Quadro 5: Análise granulométrica de amostras de CPCM de diferentes procedências.

Origem	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)			Pedregulho fino (%)
			Fina	Média	Grossa	
Candiota	1	30	42	20	7	-
Copesul	2	56	29	9	3	1
Charqueadas	1	44	41	13	1	-
Riocell	1	29	34	26	10	-
Tubarão	-	33	35	22	8	2
Dimensões(mm)	(0,0 – 0,002)	(0,002 – 0,06 )	(0,06 - 0,2)	(0,2 - 0,6 )	(0,6 – 2,0 )	(2,0 – 6,0)

Fonte: adaptado de Chies; Silva; Zwonok (2003, p.220).

Figura 19: Curvas granulométricas da CPCM



Fonte: Santarem *et al.* (2015, p.9)

A seguir, na Tabela 1, são apresentados resultados da granulometria das cinzas de Candiota, desenvolvidas há algum tempo, pela CIENTEC<sup>13</sup>.

<sup>13</sup> A revisão bibliográfica não encontrou caracterização granulométrica recente da CPCM proveniente da Termelétrica de Presidente Médici.

Tabela 1 - Análise granulométrica das cinzas pesada e volante da Termelétrica de Candiota

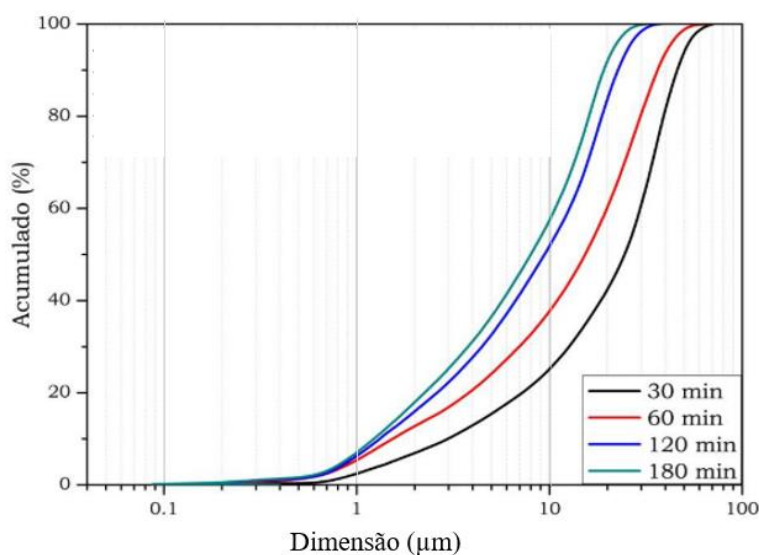
Características físicas		MALLMANN, 1996, p.66		ROHDE <i>et al.</i> , 2006, p.73
		Cinza volante	CPCM	CPCM
Análise Granulométrica (%)	> 4,8mm	0,0	0,0	0,0
	4,8 – 2,00 mm	0,0	4,0	7
	2,00 – 0,42 mm	0,0	10,0	20
	0,42 – 0,075 mm	40,0	56,0	42
	0,075– 0,005 mm	56,0	28,0	30
	< 0,005 mm	4,0	2,0	1

Fonte: adaptado de Mallmann (1996) e Rohde *et al* (2006).

#### 2.1.4.4 Resistência à cominuição

Dentre os estudos de moagem, destaca-se o estudo de Longhi (2015), que utilizou um moinho bolas de aço, com uma relação 1/10 (CPCM/bolas Ø 1 cm), para diferentes períodos, obtendo-se assim as curvas granulométricas da Figura 20.

Figura 20: Curvas granulométricas para diferentes tempos de moagem



	30 min	60 min	120 min	180 min
<b>Diâmetro (0,10)</b>	2,99	1,54	1,32	1,23
<b>Diâmetro (0,50)</b>	24,65	15,33	9,43	8
<b>Diâmetro (0,90)</b>	46	36,35	22,65	19,13
<b>Diâmetro médio</b>	24,47	17,38	10,95	9,31

Fonte: Longhi (2015, p.76)

Froener (2016) utilizou volumes semelhantes de bolas e CPCM, com relação mássica 200 g CPCM/1500 g de esferas de aço. Processo de moagem com duração de 90 minutos e redução do diâmetro médio de aproximadamente 85  $\mu\text{m}$  para 18  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.4.5 Perda ao fogo (LOI)

Os valores publicados por pesquisas nacionais, em termelétricas do Brasil, apresentados a seguir (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados de perda ao fogo publicadas

PESQUISA	RESULTADO (%)
MALLMANN, 1996	0,45
BRAGANÇA; ZIMMER; BERGMANN, 2008	0,02

Fonte: elaborado pela autora

Segundo técnicos da CGTEE, o fato de queimar carvão pulverizado diminui substancialmente o teor de carvão não-queimado, como apresentado na Tabela 3, que compara cinzas da termelétrica (Tractebel), com empresa de celulose (Celulose Riograndense - CMPC) e petroquímica (Braskem S/A).

Fonte: SABEDOT *et.al.* (2011, p.9)

Tabela 3 - Valores de LOI de cinzas de carvão gaúchas

AMOSTRA	BRASKEM		CMPC		TRACTEBEL (termelétrica)	
	Pesada	Leve	Pesada	Leve	Pesada	Leve
1	31,27	0,8	21,23	2,71	1,93	1,39
2	23,5	0,87	10,73	1,08	3,58	0,88

Froener (2016)<sup>14</sup> identificou a variação do resultado de perda ao fogo entre frações granulométricas diferentes. Os resultados apresentados pela autora são mostrados na Tabela 4.

<sup>14</sup>A autora não informa apenas tratar-se de cinzas pesadas oriundas de “termelétrica da região”, sem maiores detalhes sobre o local de coleta do resíduo ou empresa fornecedora.

Tabela 4 - Resultados de perda ao fogo para diferentes frações granulométricas

Peneira abertura (mm)	Retido (%)	Perda ao fogo (%)
9,6	0,31	14
4,75	0,67	11
2,36	2,90	16
1,18	8,91	20
0,6	8,78	20
0,297	8,96	12
FUNDO*	69,47	3

Fonte: Froener (2016, p. 59)

Segundo relata a autora, o ensaio de perda ao fogo foi realizado para cada fração do peneiramento seguindo a NM 18 (AMN, 2012)<sup>15</sup> e, o fato das partículas mais grosseiras exibirem uma maior perda ao fogo (até 20%) corrobora a presença do carvão remanescente na cinza (FROENER, 2016, p. 59).

#### 2.1.4.6 Fusibilidade

Os resultados referentes à fusibilidade da CPCM, divulgados pela CIENTEC, através do projeto CIPECAL e no livro lançado em 2006, são apresentados na Tabela 5 (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003; ROHDE *et al.*, 2006). Segundo divulgado, os procedimentos da análise seguiram a indicação da NBR 9164:1985<sup>16</sup> – Fusibilidade da cinza de carvão em microscópio de aquecimento com registro do ensaio por filmagem em vídeo e a preparação das amostras obedeceu à NBR 8292:1983<sup>17</sup>.

Tabela 5 - Resultados da fusibilidade de cinza de diferentes procedências

Procedência das cinzas	Copesul	Tubarão	Charqueadas	Riocell	Candiota
Temp. inicial de deformação (°C)	1.340	1.340	1.460	1.290	1.380
Temp. de amolecimento (°C)	1.360	1.370	1.470	1.340	1.420
Temp. de hemiesfera (°C)	1.440	1.400	1.580	1.450	1.480
Tempo de fluidez (°C)	1.460	1.400	1.580	1.490	1.520

Fonte: Chies; Silva; Zwonok (2003, p.224)

<sup>15</sup> Apesar da Norma NM18 apresentar três métodos para determinação da perda ao fogo, autora não especifica nem descreve o procedimento adotado.

<sup>16</sup> Esta Norma prescreve o método de determinação das temperaturas características de fusão de cinza. Norma cancelada em 25/10/2011. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9164: Carvão mineral - Determinação da fusibilidade das cinzas - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1985. Cancelada e substituída.

<sup>17</sup> Esta Norma fixa as condições exigíveis para a preparação de amostras para análises químicas e petrográficas, e ensaios físicos e físico-químicos. Norma cancelada em 30/12/1983. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8292: Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaios – Procedimento**. Rio de Janeiro, 1983.

### 2.1.4.7 Composição Elementar

O Quadro 6 reúne resultados da análise elementar (FRX) de amostras pontuais das cinzas da termelétrica de Presidente Médici, ao longo dos anos<sup>18</sup>.

Quadro 6: Resultado da FRX nas CPCM

	SANCHES <i>et. al.</i> , 1994	MALLMANN, 1996	PIRES; QUEROL, 2004	ROHDE <i>al.</i> , <i>et.</i> 2006	DEPOI, 2007			BRAGANÇA; ZIMMER; BERGMANN, 2008
					Valor Mínimo	Valor Máximo.	Valor Médio	
% SiO <sub>2</sub>	66,90	61,60	58,90	66,70	64,70	69,80	67,20	70,40
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,60	18,60	36,00	19,20	19,50	20,70	20,10	20,00
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,70	15,70	2,40	9,00	4,25	9,00	6,55	5,30
% TiO <sub>2</sub>	Nd	Nd	0,60	0,72	0,68	0,81	0,77	0,62
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nd	Nd	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06	0,04
% CaO	1,10	0,70	1,30	0,60	0,82	1,40	1,00	1,16
% MgO	0,70	0,50	0,20	0,30	0,75	0,96	0,84	0,50
% Na <sub>2</sub> O	0,30	<0,30	0,10	0,13	0,17	0,73	0,31	0,30
% K <sub>2</sub> O	1,90	Nd	0,60	1,20	1,61	1,86	1,79	1,62
%SO <sub>3</sub>	Nd	0,20	<0,10	0,34	0,08	1,10	0,31	Nd
%MnO	Nd	Nd	0,02	Nd	Nd	Nd	Nd	0,05

Fonte: elaborado pela autora.

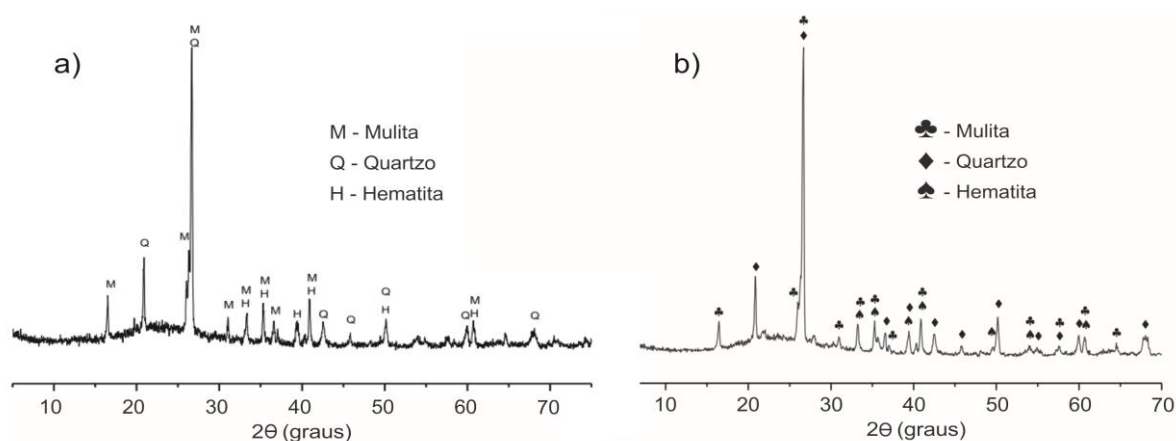
A CGTEE, em meados de 2014, encomendou um estudo para caracterização do carvão de Candiota e suas cinzas à então Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul e atualmente extinta CIENTEC. Os Quadros que compõe os anexos B e C que correspondem, respectivamente, aos resultados da caracterização do carvão pulverizado e de suas cinzas.

### 2.1.4.8 Composição cristalográfica

A imagem ilustrada na Figura 21 constitui os resultados da difração de raios X (DRX) de amostras de CPCM nos estudos de Longhi (2015) (Figura 21a) e Froener (2016) (Figura 21b), respectivamente.

<sup>18</sup> Cabe a ressalva que, nem sempre a amostra provem da fase C e que as fases A e B, foram desativadas.

Figura 21: DRX da CPCM determinadas por Longhi (a) e Froener (b)



Fonte: Froener (2016); Longhi (2015)

Segundo análise da autora, a cinza estudada é composta basicamente por óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, cujos minerais se apresentam na forma de picos cristalinos bem definidos, tais como a mulita, o quartzo e a hematita.

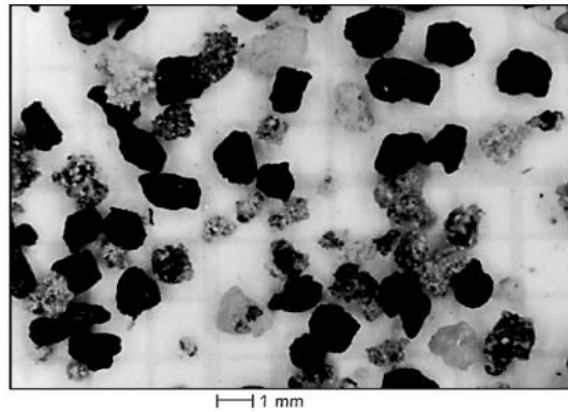
Ainda com relação à composição mineralógica, pesquisadores da CIENTEC analisaram cinzas da termelétrica de Presidente Médici e observaram que estudos mineralógicos realizados utilizando diferentes técnicas têm revelado uma predominância de materiais amorfos numa faixa entre 60 % e 75 %. Segundo estes pesquisadores, análises realizadas para determinação dos minerais cristalinos, através da difração de raios X, mostraram a presença de quartzo, mulita, óxidos de ferro, cristobalita, caulinita, calcita e feldspato. (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003, p.227)

#### 2.1.4.9 Morfologia dos grãos

Após análise dos grãos através de lupa binocular (Figura 22), Chies, Silva e Zwonok (2003) concluíram que as CPCM são constituídas por partículas de quatro tipos morfológicos principais:

- a) partículas transparentes, arredondadas, constituindo aglomerados de cores acinzentadas ricos em vesículas;
- b) partículas transparentes de forma irregular, geralmente subangulosas, com estrutura esponjosa;
- c) partículas opacas angulosas a subangulosas, de coloração cinza-chumbo a preta, caracterizadas pela presença de material carbonoso não calcinado;
- d) partículas opacas de formas esféricas, coloração cinza-chumbo, metálicas, de caráter magnético.

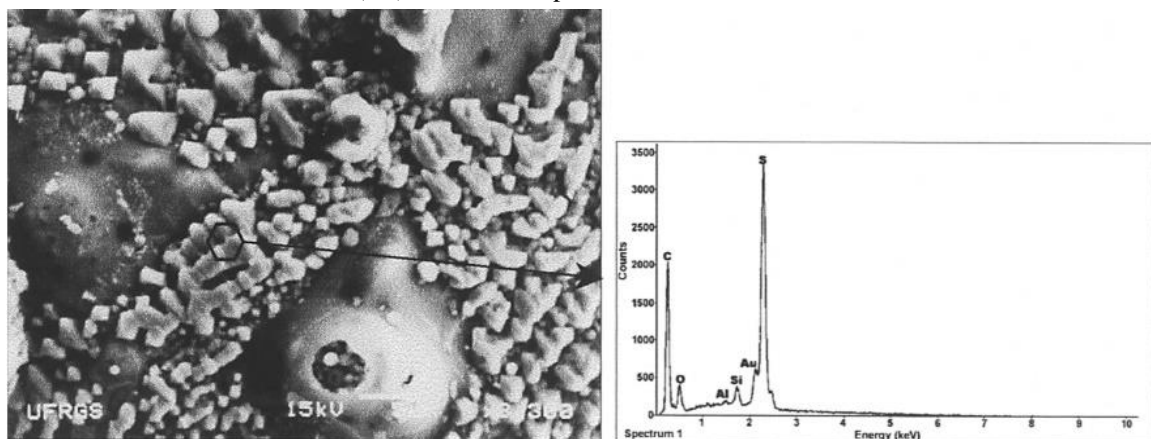
Figura 22: Análise das partículas de CPCM com lupa binocular.



Fonte: Chies; Silva; Zwonok (2003, p.220)

A equipe também analisou a cinza no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Segundo os autores, foram observados os seguintes tipos de estruturas: a) esferas de superfície lisa: normalmente de composição silicoaluminosa; b) esferas com textura “lunar”: partículas de composição silicoaluminosa mostrando-se localmente com um caráter esponjoso; c) esferas com partículas superficiais: as partículas superficiais são compostas de ferro e enxofre dispostos sobre uma base constituída de silício e alumínio, mostrada na Figura 23.

Figura 23: Microfotografia de partículas esféricas silicoaluminosas com grãos metálicos de enxofre na superfície de cinza de fundo de Tubarão (SC) e EDS correspondente

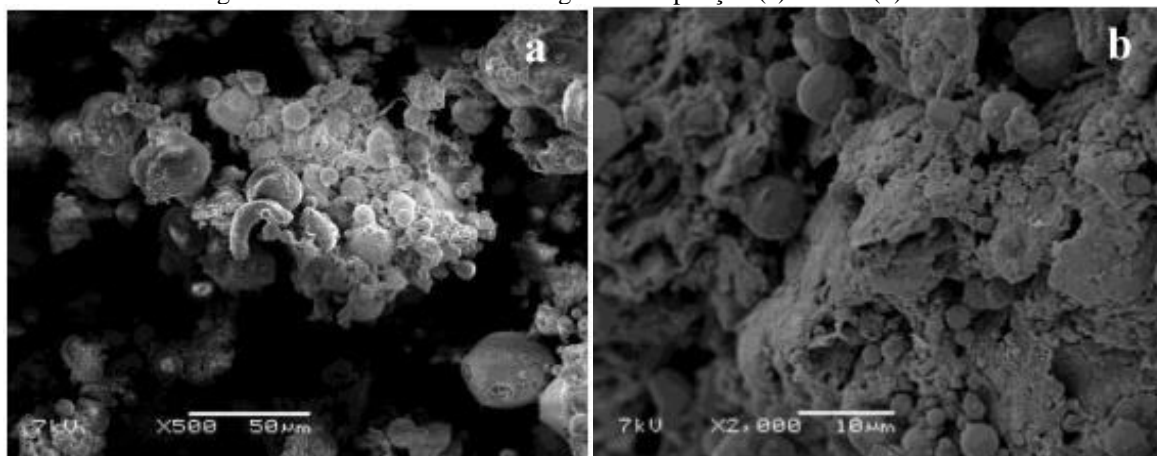


Fonte: Chies; Silva; Zwonok (2003, p.221)

Já Froener (2016) ressalta a predominância de grãos de formato irregular e partículas constituídas por uma série de unidades menores (Figura 24 a e b).



Figura 24: CPCM de termelétrica gaúcha ampliação (a)500 x e (b) 2000 x



Fonte: Froener (2016, p. 61)

Segundo Lopes (2011) os resultados da caracterização das cinzas pesadas podem ser resumidos como um material granular, cor cinza escuro, não plástico, de granulometria relativamente grossa, com granulometria semelhante às areias naturais, com predominância sílico-aluminosa amorfa, com pH variável de 7,5 a 12,1 e baixa atividade pozolânica atribuída à granulometria.

Froener (2016) reafirma a característica de heterogeneidade ao realizar a análise de perda ao fogo para cada fração de peneiramento e identifica significativa diferença entre os resultados. Segundo a autora, possivelmente há presença de partículas de diferentes tamanhos, morfologia e a coloração deve-se à presença de carvão não totalmente queimado.

### 2.1.5 Propostas para evitar o descarte das cinzas

Nos Estados Unidos, onde a produção de carvão é bem maior que no Brasil e, conseqüentemente, o impacto ambiental é mais contundente, as questões relativas ao descarte de cinzas e a busca pelo reaproveitamento das mesmas são discutidas há muito tempo, aparentemente sem resultado satisfatório. Apesar do incentivo governamental e dos investimentos, em 2016 os Estados Unidos comemoraram um recorde, ao reaproveitar 63,9 % da produção nacional, equivalente a 21.859.152 toneladas de cinza volante (ACAA, 2018).

Dentre as aplicações das cinzas americanas, destacam-se as aplicações como material pozolânico e obras de engenharia civil. A cinza volante é reaproveitada na produção de cimento, artefatos de concreto, utilizada na construção de estradas, pontes, edifícios, construção de aterros, estabilização e solidificação de resíduos e recuperação de minas. Já a CPCM, com menor aceitação, é absorvida por outros setores da indústria da construção civil,

como agregado, em misturas com cimento, em obras de movimentação de terra, aterros sanitários, solo-cimento, entre outros (GOSS, 2018).

Estes dados reforçam a aposta pela busca de novos usos para as cinzas brasileiras, sobretudo porque o custo do combustível, a infraestrutura do transporte e as distâncias entre a termelétrica e as grandes obras dificultam a utilização da CPCM em obras de engenharia, na substituição por agregado.

O Quadro 7 lista as principais propostas para reutilização das cinzas nacionais, desenvolvidas em centros de pesquisas e universidades brasileiras e na sequência os autores dos estudos.

Quadro 7: Classificação e abordagem das pesquisas brasileiras

Foco	Contribuição	Pesquisas
Pavimentação e solo-cimento	Utilização da cinza em base e subbase de pavimentos ou na construção de aterros, em função de sua reatividade com solo e/ou suas características físicas (granulometria) que contribuem para maior adensamento do solo e, conseqüentemente, maior resistência ao esforço de cisalhamento.	Dantas (2019); Henne <i>et al.</i> (2019); Vasconcelos <i>et al.</i> (2019); Souza, Soares e Elias (2019); Silveira, Guimarães e Castro (2019); Santarem <i>et al.</i> (2015); Camara (2011); Lopes (2011); Leandro e Fabbri (2009); Silva (2006); Farias (2005); Dias (2004); Thomé (1999).
Aglomerante e Pozolanas	Produção de cimentos alternativos, pozolanas artificiais e geopolímeros que a CPCM moída reage quimicamente com outros materiais formando compostos cimentantes.	Alves <i>et al.</i> (2016); Costa (2016); Froener (2016); Pilar <i>et al.</i> (2016); Boca Santa (2012); Pilar (2012); Stumpp (2003); Blissari <i>et al.</i> (2003); Mallmann (1996).
Agregado leve	Estudos de argamassas e concretos em que o agregado natural é substituído (parcialmente ou totalmente) por CPCM. Estes estudos devem contribuir tanto no conhecimento das propriedades da cinza, como sua caracterização física. Neste grupo também estão incluídos blocos de construção, como blocos CINPECAL e artefatos de concreto.	Pczieczek (2019); Silva, Barroso e Cabral (2019); Bilar (2016); Lopes (2011); Duailibe (2008); Mustelier (2008); Jansen (2007); Santos (2006); Silva e Machado (2005); Andrade (2004); Kreuz (2002); Margon (2002); Lenzi (2001); Mallmann (1996).
Carga	Utilização das CPCM e como carga de polímeros	Martins (2015, 2008).
	Material de preenchimento (inerte) em pavimentos asfálticos	Martins e Carpio (2015); Carreira <i>et al.</i> (2012); Weber (2010).

Quadro 7: Classificação e abordagem das pesquisas brasileiras (continuação)

Foco	Contribuição	Pesquisas
DAM	Tratamento da Drenagem Ácida de Mina (DAM)	Miranda (2019); Fallavena <i>et al.</i> (2018); Soares <i>et al.</i> (1997, 2006); Fungaro e Izidoro (2006)
Desenvolvimento de zeólitas	Aparentemente, com alguns processos químicos, a CPCM desenvolve capacidade de absorver determinados elementos químicos, potencialmente perigosos, como metais pesados. Espera-se que a análise mais aprofundada possa vir a contribuir, tanto no desenvolvimento da caracterização das cinzas, como na especulação de processos que potencializem sua reatividade pozolânica.	Bertolini (2019); Castanho (2019); Miranda (2019); Silva (2019b); Silva (2019c); Aquino (2018); Fallavena <i>et al.</i> (2018); Matsinhe (2017); Flores (2016); Rocha Jr. <i>et al.</i> (2012); Lopes (2011); Fungaro, Izidoro, Bruno (2009); Fungaro, Izidoro e Almeida (2005); Fungaro e Silva (2002).
Materiais cerâmicos	Algumas pesquisas avaliam a possibilidade de serem usadas no desenvolvimento de materiais vítreos e vitrocerâmicos, devido à presença de elevadas concentrações de alumino silicatos.	Gonçalves (2018); Matsinhe <i>et al.</i> (2015); Skoronski <i>et al.</i> (2015); Kniess (2005); Neves (2002); Kniess, Cabral e Gracher (2002).
Com pó-sitos	Produção de novos materiais	Thiesen, Schaeffer e Martins (2019).

Fonte: elaborado pela autora

Além dos trabalhos enumerados, merece destaque a revisão de Kniess *et al.* (2019), que apresenta uma análise da utilização de cinzas de usinas termelétricas nacionais na produção de novos materiais e a análise das patentes internacionais realizada por Carmo, Braum e Sá (2018) que confirma a descontinuidade dos saberes nas áreas que utilizam as cinzas de carvão. Após analisar estudos desenvolvidos com cinzas pesadas brasileiras alguns pontos podem ser citados:

- a) Apesar da constituição elementar próxima, as cinzas pesadas apresentam baixa reação pozolânica, quando comparada com as cinzas volantes;
- b) A baixa reatividade é substancialmente incrementada com a adição de 5 a 10 % de cálcio – mistura recomendada para pavimentação e obras de terra;
- c) A CPCM apresenta bom desempenho na substituição parcial do agregado em artefatos de cimento, desde que sejam tomados cuidados como utilizar cimento com alto teor de cálcio e sejam ajustadas a granulometria e a relação água/aglomerante;

d) A CPCM apresenta distribuição granulométrica irregular, com alta concentração de finos (< 0,30 mm). Quando utilizada em substituição do agregado natural (areia), as frações granulométricas mais grossas e muito finas são descartadas, de modo que dificilmente toda a amostra de CPCM é aproveitada;

e) Características higroscópicas da CPCM prejudicam o desempenho como agregado na produção de argamassas de revestimento (DUAILIBE, 2008);

f) A relação custo/benefício econômico na substituição pela areia geralmente não dificulta o reaproveitamento;;

g) Custo de transporte, que poderia ser contornado, no caso de fábricas de pré-moldados de concreto fossem implantadas nas proximidades da termelétrica, o que não acontece porque as termelétricas estão localizadas longe dos polos consumidores

h) Amostras de CPCM têm provado ser excelente matéria-prima na obtenção de vários tipos de zeólitas<sup>19</sup>;

i) Por fim, deve-se reconhecer que o volume de cinzas descartado diariamente na cava de carvão exige a busca por mais opções de uso, de modo a intensificar o reaproveitamento das mesmas.

## 2.2 SÍLICA

O silício é um dos elementos mais abundantes do planeta, compondo 27,7 % da crosta terrestre, sempre combinado com outros elementos (sob a forma de óxidos e silicatos<sup>20</sup>), participa da composição da maioria das rochas (PASTORE *et al.*, 2018). A denominação (latim) “silex” ou “silicis”, significa “pedra dura” e suas características, frequentemente citadas, são de um sólido duro, de cor cinza escuro, apresentando certo brilho metálico (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018; HARTMANN, 2009; NAKAMURA, 2018; RUNYAN, 2013).

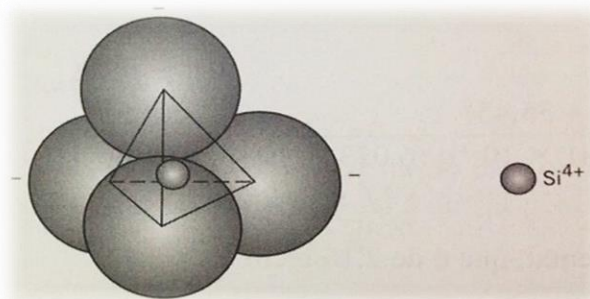
A designação “sílica” é termo genérico para a combinação silício-oxigênio (SiO<sub>2</sub> - dióxido de silício ou ortossilicato - SiO<sub>4</sub>), que pode ser apresentada sob mais de 12 arranjos

<sup>19</sup>“Zeólitas” são substâncias absorventes seletivas, obtidas a partir de processo hidrotérmico específico, de materiais ricos em silício e alumínio (como as cinzas de carvão), bastante utilizadas em estudos para remoção dos íons de Cd, Zn e do azul de metileno de soluções aquosas (FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005).

<sup>20</sup>“Silicato” é um termo usado para denotar um tipo de rocha que consiste de silício e oxigênio, um ou mais metais e possivelmente hidrogênio. A fórmula geral para silicatos é Si<sub>a</sub>ObX<sub>c</sub>, no qual X representa um ou mais cátions, tais como alumínio (aluminossilicatos), magnésio (talco), cálcio (wolastonita), magnésio e ferro (olivina) e muitos outros, além da presença quase constante do hidrogênio (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

distintos. Em todas essas formas, o silício é rodeado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 25 (CALLISTER JUNIOR, 2012).

Figura 25: Tetraedro silício-oxigênio



Fonte: Callister Junior (2012, p.310)

### 2.2.1 Tipos de sílica

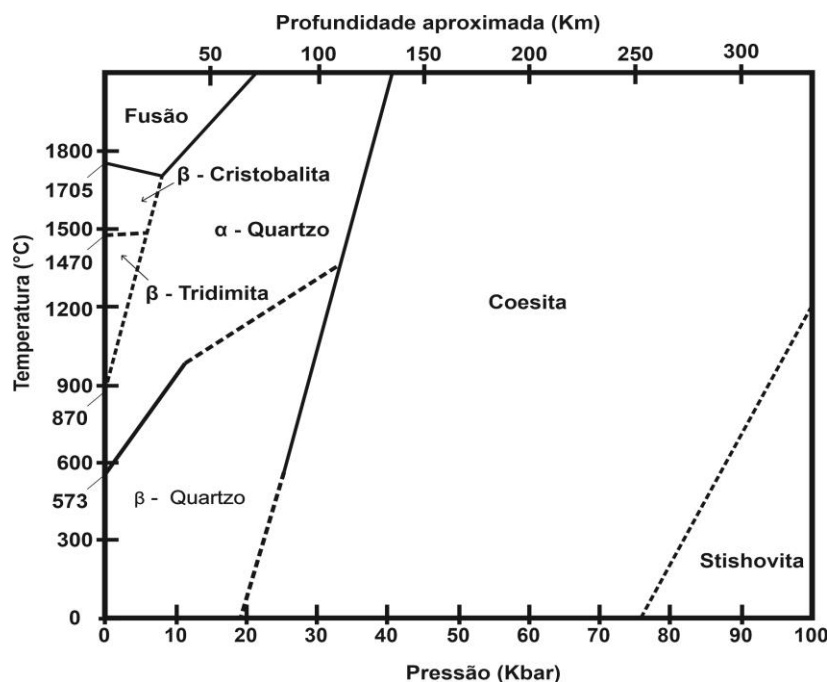
A sílica existe sob a forma cristalina e amorfa. Em ambas, a unidade estrutural básica é o tetraedro de  $SiO_4$ , tal como na Figura 25. Essa estrutura peculiar permite a formação de diferentes redes cristalinas tridimensionais através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos. Segundo Callister Junior (2012), a razão fundamental dessa capacidade que o tetraedro de  $(SiO_4)^{-4}$  tem de se ligar a outros tetraedros de maneiras tão diferentes é atribuído à valência eletrostática (medida da força da ligação que contribui para unir um determinado cátion a um ânion) entre o  $(SiO_4)^{-4}$  e o oxigênio é = 1. Segundo o autor, esse valor é exatamente a metade da força de ligação do íon oxigênio, por isso, possibilita ao tetraedro de silício ligar-se a outro tetraedro por meio de um oxigênio que funciona como "ponte", e permite a uma grande diversidade de combinações estruturais.

#### 2.2.1.1 Sílica Cristalina

Na sílica cristalina os átomos de oxigênio e silício são agrupados dentro de um padrão regular que abrange todo o cristal. Ou seja, cada cristal consiste em uma molécula gigante com uma fórmula estequiométrica média,  $SiO_2$ . (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

O polimorfismo<sup>21</sup> do dióxido de silício é apresentado na Figura 26, que ilustra a transformação nas redes cristalinas da sílica em diferentes condições de pressão e temperatura. Dentre as diferentes estruturas polimórficas ilustradas, o quartzo, a tridimita e a cristobalita são comercialmente importantes, sendo o quartzo o mais difundido, em virtude da quantidade e disposição (RAJAN *et al.*, 2020)

Figura 26: O diagrama de fases ilustra as condições nas quais os polimorfos de SiO<sub>2</sub> são estáveis



Fonte: adaptado de Cordeiro (2009, p.43) e Gomes (2018, p.1022)

Segundo Sampaio *et al.* (2019), esses minerais ocorrem, na natureza, como uma das formas polimórficas da sílica, coexistindo de maneira metaestável com a cristobalita (tetragonal) e a tridimita (hexagonal), ou sob a forma mais estável (quartzo), com estrutura cristalográfica de octaedro, formado pela composição de dois tetraedros de sílica. (SAMPAIO *et al.*, 2019).

O Brasil é detentor de grandes reservas mundiais de quartzo, com excelentes propriedades (SAMPAIO *et al.*, 2019). O quartzo é a matéria-prima mais utilizada para obtenção de silício metalúrgico, que destina-se, principalmente, às indústrias de ligas de alumínio para fundição, utilizadas nas indústrias automobilísticas, aeronáuticas; na indústria química para fabricação de resinas, silicones e lubrificantes (SAMPAIO *et al.*, 2019).

<sup>21</sup> O polimorfismo é a propriedade dos materiais existirem sob mais de uma forma cristalina, ou seja, é a ocorrência de substâncias minerais com mesma composição química e diferentes redes cristalinas (CORDEIRO, 2009, p.43).

### 2.2.1.2 Sílica amorfa

As sílicas amorfas, conforme o nome sugere, são caracterizadas pela ausência de ordem cristalográfica a longa distância. Didaticamente, as sílicas amorfas são subdivididas em sílicas amorfas naturais e sintéticas. Dentre as sílicas amorfas naturais encontram-se as terras diatomáceas<sup>22</sup>, sílicas biogênicas<sup>23</sup>, além da sílica vítrea ou a sílica fundida (vidro) que podem ser originadas a partir de fenômenos geológicos naturais. (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018)

As sílicas amorfas sintéticas são produzidas propositalmente, através do tratamento a temperaturas acima de 1723 °C e em seguida resfriadas rapidamente. Outros tipos como a sílica gel são produzidas sinteticamente. Dentre as sílicas amorfas artificiais encontra-se:

*Sílica vítrea* = subproduto da produção de silício grau metalúrgico, cujo processo é descrito por Sampaio e colaboradores (2019). Em virtude das excelentes propriedades ópticas, é muito usada na indústria de semicondutores e em fotônica. (GUERRA, 2013)

*Sílica pirogênica* (fumed sílica) - é obtida pelo processo da pirólise. Caracterizada por partículas esféricas, não porosas e extremamente finas, apresenta ampla gama de aplicações: a) cromatografia; b) utilizada como agente fortalecedor de compostos de silicone e polímeros orgânicos (ALAM et al., 2020; RAJAEI et al., 2019); c) utilizada na potencialização de propriedades reológicas (como a viscosidade) em formulação de tintas e cremes (LEE et al., 2019); e d) na produção de painéis isolantes especiais (NAYAK; BERA, 2009; SONNICK et al., 2019). As características de ser inofensiva à saúde, inodora, insípida e quimicamente inerte ainda favorece muito sua utilização na indústria alimentícia, como na adição a condimentos, aromatizantes, ervas e outros temperos, para evitar a formação de grumos após a abertura das embalagens. (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018)

*Sílica precipitada*, como a própria nomenclatura sugere, é um produto amorfo gerado por precipitação. O processo tradicional de obtenção de sílica tipo precipitada, inicia com a mistura de areia e carbonato de sódio ou soda cáustica, para formação do silicato de sódio. O silicato de sódio é tratado com ácido sulfúrico, até a precipitação da sílica. Por filtração eliminam-se os subprodutos e a sílica obtida é lavada, secada e armazenada (DURAIRAJ et al., 2019; ILLER, 1979; SONNICK et al., 2019). As condições de reação (velocidade de adição dos reagentes, concentração, agitação, temperatura e pH) determinam as propriedades da

---

<sup>22</sup> A terra diatomácea é um pó inerte proveniente de algas diatomáceas fossilizadas de mais de 12.000 espécies diferentes, que possui a sílica como principal componente (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018, p.1024).

<sup>23</sup> Sílica que é produzida em organismos vivos, tais como plantas (arroz, cana-de-açúcar, cactos, algas) e animais (exoesqueletos) denomina-se sílica biogênica (CHAVES et al., 2009).

sílica precipitada, nomeadamente, a dimensão das partículas. A sílica precipitada, dependendo das condições e do processo adotado, pode ser usada nos mais variados campos do conhecimento. As aplicações mais corriqueiras é para adsorção de impurezas em líquidos e gases, como aditivo em concretos e cerâmicas além de agente anti-aglutinante no setor de alimentos (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018; ILER, 1979). Neste contexto, merece especial atenção, a sílica precipitada identificada por muitos autores como sílica gel obtida pelo processo sol-gel (ASADI; NOROUZBEIGI, 2018; ASIM *et al.*, 2019; DURAIRAJ *et al.*, 2019; EBISIKE; OKORONKWO; ALANEME, 2020; NAKAMURA, 2018; OKORONKWO *et al.*, 2016).

### 2.2.2 Sílica gel

Segundo a definição de Prasad e Pandey (2012), a sílica gel é uma rede tridimensional rígida de sílica coloidal, obtida através do processo sol-gel, e em função de suas características, o gel recebe as seguintes denominações:

- a) Aquagel – constitui um gel úmido, cujos poros são preenchidos com água;
- b) Xerogel – gel desidratado (pó) obtido pela evaporação da fase aquosa nos poros do gel úmido;
- c) Aerogel – gel desidratado (pó) obtido pela remoção do solvente contido nos poros por extração supercrítica.

Deste modo, a sílica aquagel pode ser definida como um produto obtido em uma etapa intermediária, antes do processo de secagem. E as sílicas xerogel e aerogel como o produto final, obtidas após o processo com a desidratação do aquagel. As principais propriedades desses dois tipos de sílica gel (aerogel e xerogel) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades típicas dos aerogéis/xerogéis de sílica

Propriedade	Sílica xerogel	Sílica Aerogel
Área de superfície específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	65 - 633	500 - 1500
Porosidade (%)	< 90	> 80
Tamanho médio dos poros (nm)	2 - 12	12 - 40
Densidade a granel (g cm <sup>-3</sup> )	0,035 - 1.000	0,003 - 0,500
Condutividade térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	~ 0,04	~ 0,01
Índice de refração	1,18 - 1,40	1,00 - 1,24
Velocidade do som (m s <sup>-1</sup> )	90 - 170	90 - 130
Constante dielétrica	1,8 - 2,5	1,0 - 2,0

Fonte: Kaya e Deveci (2020, p.19)



### 2.2.2.2 Aplicações da sílica gel

Dentre as aplicações, Kaya e Deveci (2020) destacam a crescente utilização de ambos os tipos de sílica gel (xerogel e aerogel) como cargas para matrizes poliméricas, devido as suas características - estrutura porosa, baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta estabilidade térmica, boas propriedades acústicas e de hidrofobicidade. Outra aplicação muito frequente é a utilização como absorvente em aplicações de resfriamento por adsorção, desumidificação e dessalinização (ISLAM; PAL; SAHA, 2020).

No caso específico da sílica gel obtida de resíduos industriais, Asim *et.al* (2019) cita inúmeras aplicações para sílica gel a partir da casca de arroz, dentre as quais a utilização na preparação de micropartículas de aerogel de sílica biocompatível para liberação de fármaco (RAJANNA *et al.*, 2015); o uso como enchimento em resina de polímero, tintas e revestimentos (HALIM *et al.*, 2018) e na produção de isolantes térmicos (ZHU *et al.*, 2016). Pesquisas pontuais também comprovaram a viabilidade de ser usada para cromatografia (SHAHNANI *et al.*, 2018).

Ainda há a possibilidade de modificação da estrutura da sílica, o que amplia significativamente a gama de aplicações, conforme apontado em outro experimento, que utilizou a sílica gel da casca de arroz para produzir um absorvente de íons de chumbo em soluções metálicas e provou eficiência na substituição de produtos convencionais (YUSMANIAR *et al.*, 2017). Outro estudo provou eficácia como sorvente de íons de cádmio (CHAVES *et al.*, 2009).

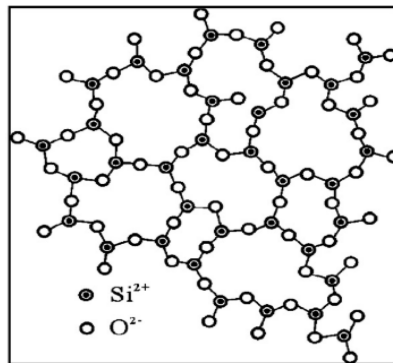
Outra aplicação, bastante interessante é o ramo da biomedicina. O doutorado de Nayak (2010) aborda métodos de obtenção/preparação de cerâmica amorfa bioativa à base de sílica de casca de arroz. Segundo o autor, o aerogel obtido a partir da cinza da casca de arroz pode ser usado como novo biomaterial de baixo custo para diferentes aplicações clínicas como; biosensor, administração de medicamentos, encapsulamento de proteínas, etc. (NAYAK, 2010).

A aplicação da sílica xerogel obtida da CPCM ainda não foi testada. Porém, relatos dos resultados obtidos com a sílica xerogel obtida com outros resíduos corroboram com a análise de Pode (2016) de que a sílica amorfa obtida da cinza de casca de arroz poderia se tornar um precursor de baixo custo para a produção de materiais baseados em sílica de valor agregado para aplicações práticas.

### 2.2.2.1 Características da sílica gel

Estruturalmente a sílica gel é constituída de uma rede de sílica coloidal, conectada a grãos muito pequenos de  $SiO_4$  hidratada que estão distribuídos aleatoriamente e unidos por pontes de siloxanos (Si-O-Si) no seu interior, conforme ilustrado na Figura 27. (CHAVES, 2008; COSTA, 2007; MOTA, 2019; PRADO; FARIA; PADILHA, 2005; WANG; WANG; OLIVEIRA, 2009; YEO; TAN; ABDULLAH, 2012).

Figura 27: Representação esquemática da rede estrutural da sílica-gel

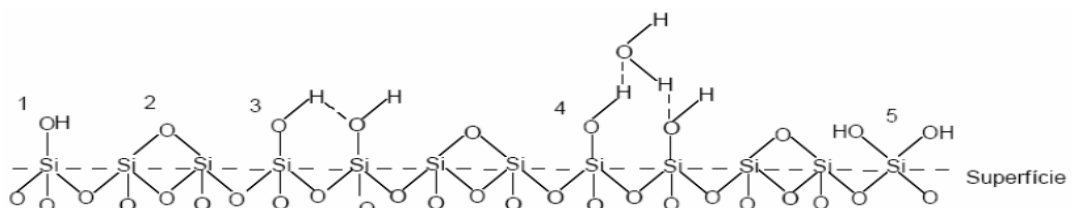


Fonte: Yeo; Tan; Abdullah (2012, p. 3356)

As características da sílica gel, em especial sua reatividade dependem muito da superfície das partículas. Segundo ressalta Chaves (2008) o arranjo apresenta neutralidade de cargas elétricas, porém, na superfície da partícula, onde existem átomos de oxigênio com apenas uma ligação química e átomos de silício ligados a apenas três átomos de oxigênio, formam-se pontos com cargas residuais. A existência de cargas geram reações de neutralização entre esses átomos e a água, em temperatura ambiente, propiciando a formação de grupos silanóis (-OH). Desse modo, a superfície da estrutura é formada de grupos siloxanos e grupos silanóis, de maior e menor reatividade. (CHAVES, 2008)

A Figura 28 ilustra a superfície da sílica, com os diferentes tipos de silanóis, em que [1] é um silanol livre ou isolado, [2] é um grupo siloxano, [3] e [4] são grupos silanóis vicinais da sílica desidratada e hidratada, respectivamente e [5] é um silanol germinal.

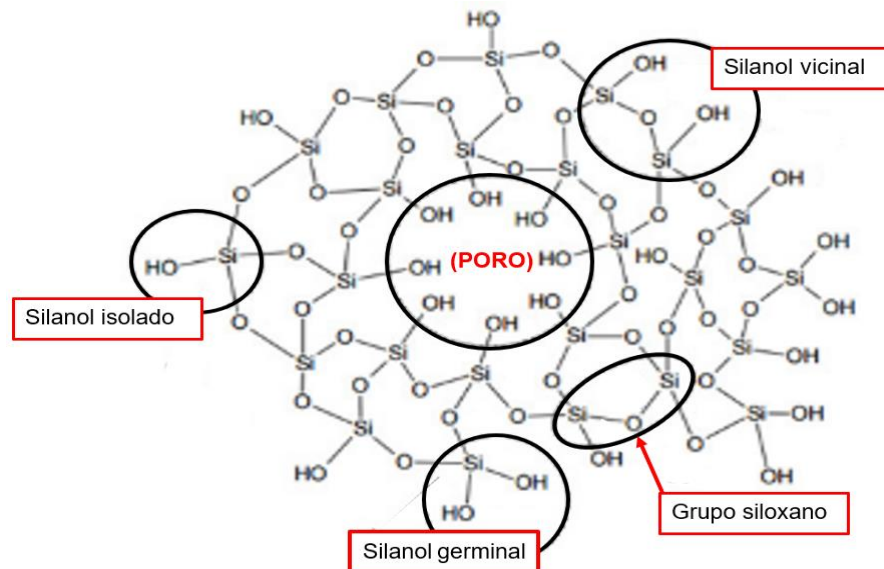
Figura 28: Representação esquemática da estrutura da superfície da sílica gel (corte/vista lateral)



Fonte: Chaves (2008, p.31)

A mesma situação é ilustrada por outros autores que optaram por representar a superfície da partícula em vista frontal, com representação do poro da partícula de sílica gel na parte central da estrutura, conforme apresentado na Figura 29 (COSTA, 2007; MOTA, 2019).

Figura 29: Representação esquemática da estrutura da superfície da sílica gel (vista frontal)



Fonte: adaptado de Mota (2019, p.19)

### 2.3 PROCESSO SOL-GEL

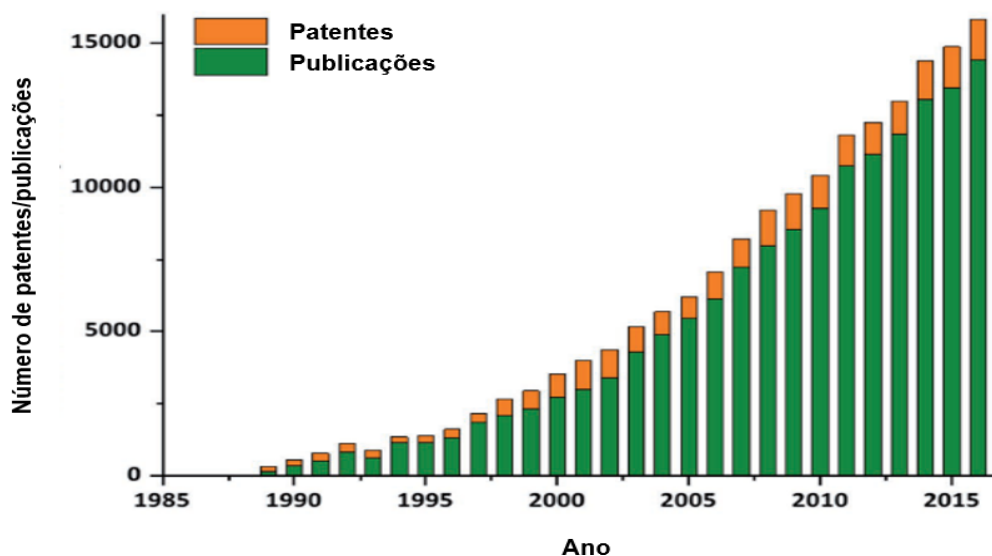
Sol-gel é por definição um processo de síntese de materiais que envolve a transição de um sistema sol para um gel. Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas (1 a 1000 nm) em um líquido. Um gel é uma rede sólida e porosa formada pela agregação das partículas coloidais de um sol com o líquido disperso no interior dos poros (BRINKER; SCHERER, 1990; ILLER, 1979).

Uma definição mais abrangente considera o método como uma rota coloidal de síntese com um estado intermediário envolvendo um sol, um gel ou ambos. Por essa definição, o processo sol-gel é considerado um conjunto de procedimentos que possibilita a obtenção de uma variedade de materiais a partir da mesma matriz (BERGNA; ROBERTS, 2005).

Os primeiros registros do processos sol-gel apontam para o químico J. B. van Helmont que, em 1640, descobriu ser possível dissolver areia em uma solução alcalina e recuperá-la, em temperatura ambiente, alterando o pH da mesma (FAUSTINI *et al.*, 2018).

O primeiro registro de patente sobre o método é de Roy e Dislich que demonstraram, por volta de 1970, a importância das reações em baixas temperaturas para obtenção do sólido final. A partir de então, o interesse pelo processo sol-gel e materiais híbridos cresceu exponencialmente e permanece em expansão, conforme ilustrado na Figura 30, divulgada em Faustini *et al.* (2018).

Figura 30: Publicações e patentes sobre materiais híbridos obtidos a partir do processo sol-gel

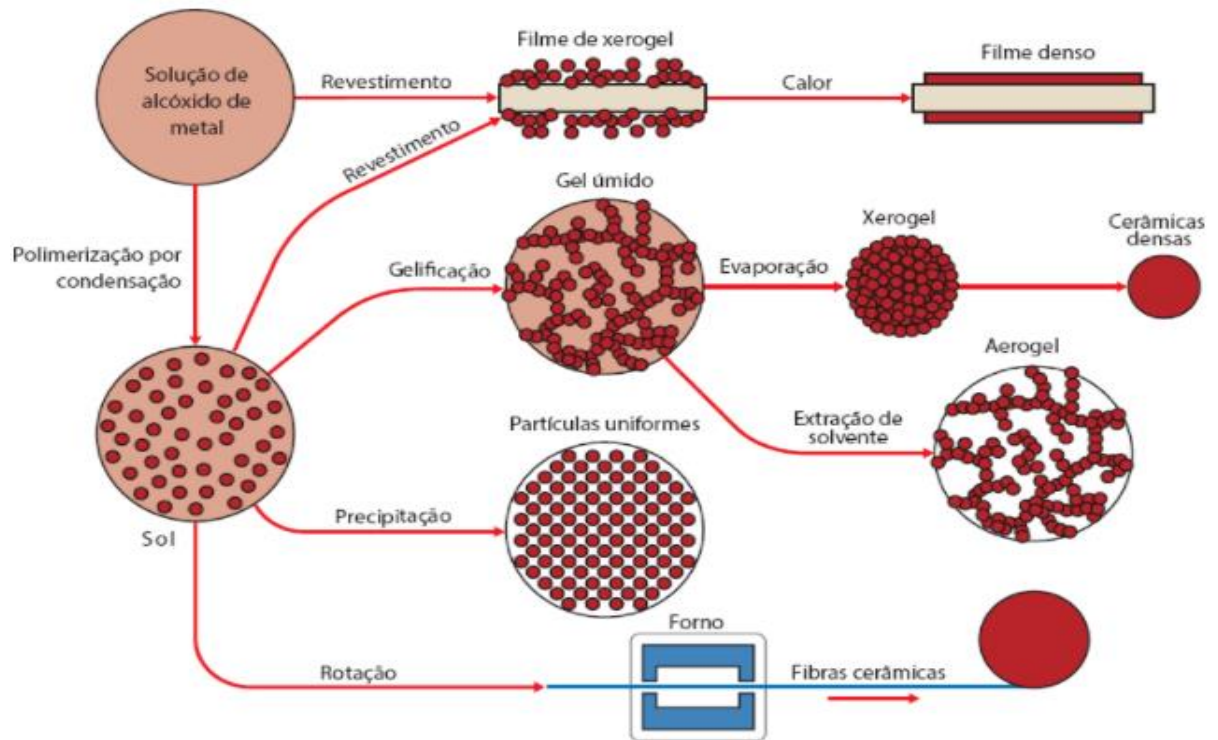


Fonte: adaptado de Faustini *et al.*(2018 p. 23).

Dentre as características, as qualidades mais divulgadas do processo sol-gel estão o baixo custo energético e sua versatilidade, marcada pela possibilidade de formar diferentes materiais, derivados tanto do sol, como do gel (TRINDADE, 2019).

Conforme ilustrado na Figura 31, a partir do sol é possível, por precipitação, obter-se desde filmes finos a fibras cerâmicas e pós de cerâmicas ultrafinas e uniformes. Da mesma forma, o gel, em virtude do processo de secagem e remoção do solvente produz materiais distintos. Quando o gel úmido é seco em condições normais de pressão e temperatura obtém-se um pó fino denominado xerogel. Porém, caso a secagem ocorra em autoclave e o gel seja submetido a condições supercríticas de pressão e temperatura, o processo gera o chamado aerogel. E, por fim, o produto originado da secagem do xerogel em autoclave é um material cerâmico, caracterizado por baixa densidade e alta porosidade. Os aerogéis de sílica produzidos pelo processo sol-gel têm sido considerados como integrantes do grupo dos dez mais importantes desenvolvimentos científicos e tecnológicos da atualidade (ASIM *et al.*, 2019; BRAMBILLA *et al.*, 2007).

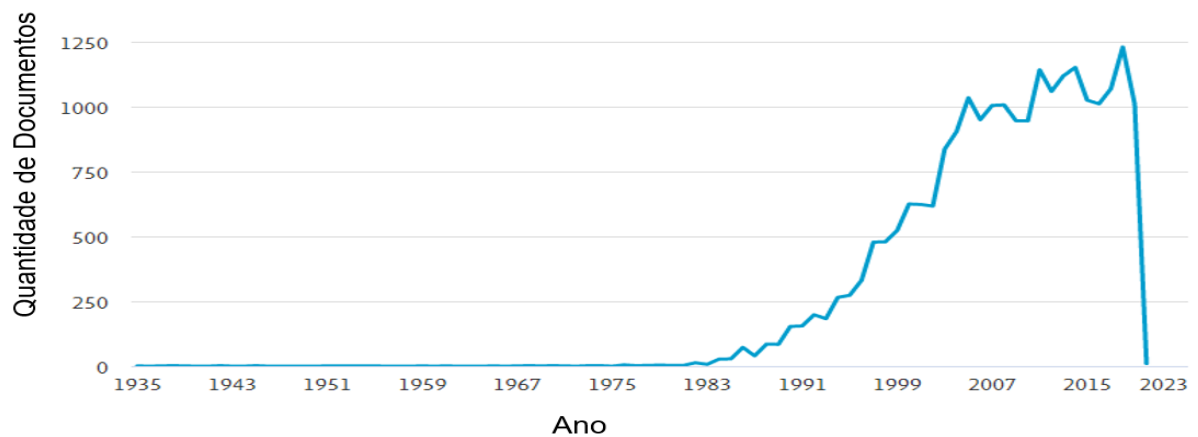
Figura 31: Esquema da formação de partículas durante o processo sol-gel



Fonte: Jespersen e Hyslop (2017, p.132)

Estudos sobre sol-gel despertam grande interesse até os dias atuais. Uma rápida prova disso pode ser obtida utilizando plataformas de busca de bibliografia científica como o Scopus (<https://www.scopus.com>). Uma busca simples cruzando os temas sol-gel e sílica no tópico dos trabalhos publicados resultam no número de 1208 trabalhos publicados em 2019 (Figura 32).

Figura 32: Resultados da busca por publicações científicas sob palavras-chave: “sílica+sol-gel”



Fonte: elaborado pela autora, baseado nos dados do Scopus

Dentre essas atuais pesquisas pode-se observar tanto trabalhos focados em aplicação, como trabalhos voltados à síntese e seus parâmetros para obtenção de materiais com características específicas. Dentre as diversas áreas estudadas, observa-se os mais diferentes tipos de sílicas e híbridos contendo sílica empregados para impressão molecular, cargas de reforço, liberação controlada de fármacos, catálise, recobrimentos, entre outras.

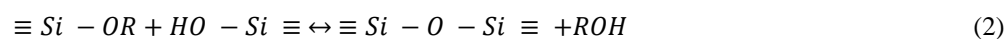
### 2.3.1 Síntese sol-gel

Para descrever a extração de sílica pelo processo sol-gel, geralmente são empregadas três reações, conforme equações 1, 2 e 3, onde R representa um grupo alquil (BENVENUTI, 2015; HENCH; WEST, 1990; SOUSA, 2003).

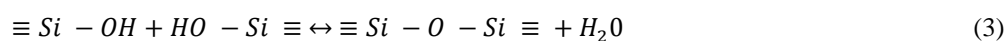
#### Hidrólise



#### Condensação alcoólica



#### Condensação aquosa



A reação de hidrólise troca grupos alcóxidos (OR) por hidroxilas (OH), com a formação de grupos reativos do tipo silanol (Si - OH). E as reações de condensação do grupo silanol, produzem ligações siloxano (O - Si - O), e liberam álcool (ROH) ou água como produtos (equações 3 e 4, respectivamente). As reações de condensação iniciam antes do término das reações de hidrólise, o que torna o mecanismo complexo de ser estudado (SOUSA, 2003).

A velocidade das reações dependem de muitos fatores, e em algumas condições, podem se desenvolver simultaneamente, quando a reação de condensação começar antes da hidrólise finalizar (SOUSA, 2003). De modo geral essas reações são consideradas lentas, em virtude da baixa polaridade da ligação Si-O nos alcóxidos de silício (CIRIMINNA *et al.*, 2013). A reação de hidrólise torna-se mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores (BRINKER; SCHERER, 1990). Segundo ressalta Mota (2019), a utilização de catalisadores, além de promover a melhoria da cinética das reações sol-gel, permite adaptar o

tamanho e a forma dos poros, afim de obter materiais com estruturas finais diferentes, conforme a natureza do catalisador adotado.

Catalisadores ácidos promovem reações em valores de pHs baixos, que estimulam principalmente processos de hidrólise dos grupos alcóxido. Dessa forma, partículas muito pequenas compõe uma rede tridimensional reticulada que pode ocupar todo volume reacional, formando um gel que por envelhecimento se tornará um monolito. Já um catalisador básico eleva o pH da reação e favorece principalmente as reações de condensação. Esse processo leva à rápida formação de partículas esféricas que são então precipitadas no meio reacional (CAPELETTI, 2014).

As propriedades do material formado pelo processo sol-gel são dependentes da taxa relativa entre as reações de hidrólise e condensação. Os fatores que influenciam essa taxa de reação devem ser, portanto, compreendidos e estudados para se poder ajustar as propriedades desejadas no material final (área específica, tamanho do grão, volume de poros, etc.). (TRINDADE; POLITI, 2019)

Dentre estes fatores que influenciam as reações de hidrólise e condensação, citam-se:

*a) O tipo de precursor*

Ramificações no grupo alcóxido ou aumento no tamanho da cadeia alteram a taxa de hidrólise de alcóxidos, pelo chamado efeito estérico. Os substituintes ligados ao átomo de silício também são importantes pois estabilizam ou desestabilizam os estados de transição durante as reações de hidrólise e condensação, o chamado efeito indutivo (BRINKER; SCHERER, 1990).

*b) A razão água/alcóxido*

O aumento do teor de água favorece a formação de grupos silanóis em relação a grupos Si-O-Si. Como regra geral, com razão água/alcóxido  $\gg 2$ , a reação de condensação será favorecida e se razão água/alcóxido  $\leq 2$ , a reação de hidrólise será favorecida (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

*c) O tipo de catalisador (pH)*

Os alcóxidos possuem baixa reatividade e, para tanto, catalisadores devem ser adicionados ao processo para acelerar as reações envolvidas. Quando adicionado um ácido (a chamada rota hidrolítica ácida), a hidrólise é favorecida e a condensação é a etapa limitante, levando à formação de um material com pequeno tamanho de poro e

com grupos Si-OH reativos. Em pH básico (rota hidrolítica básica), as reações de condensação são mais rápidas que as reações de hidrólise, com a formação de cadeias caracterizadas por partículas grandes e uniformes com grandes poros, ocorrendo a precipitação das partículas ao invés da gelificação (SCHUBERT; HOFMEIER; NEWKOME, 2006; TRINDADE; POLITI, 2019).

#### *d) O solvente*

Por serem a água e o alcoxisilano imiscíveis, um solvente mútuo tal como o álcool é geralmente utilizado como um agente de homogeneização. No entanto, os géis podem ser preparados a partir de misturas de água-alcoxisilano sem adição de solvente, dado que o álcool produzido como um subproduto da reação de hidrólise é suficiente para homogeneizar o sistema na fase inicial. A polaridade, momento dipolar, viscosidade e o comportamento prótico ou aprótico do solvente também influenciam as taxas de reação (TRINDADE; POLITI, 2019).

### **2.3.2 Estudos sobre obtenção de sílica a partir de resíduos**

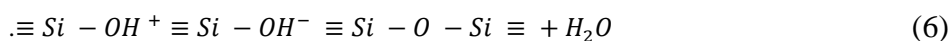
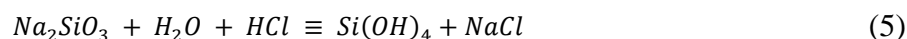
Nos últimos anos, o processo sol-gel tem sido bastante aplicado na obtenção de sílica a partir de resíduos agroindustriais. O método precursor de muitas pesquisas atuais, que adotam o processo sol-gel foi divulgado por Kalapathy e colaboradores (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000a, 2000b), que utilizaram a metodologia sol-gel para extrair sílica a partir da cinza da casca de arroz.

O processo sol-gel despertou o interesse em pesquisadores em todo o mundo e, desde então, vem sendo testado principalmente para obtenção de sílica a partir de cinzas de resíduos agroindustriais (PRASAD; PANDEY, 2012; ADEBISI *et al.*, 2019 a). No Apêndice A, a Tabela 21 relaciona pesquisas que adotaram o processo sol gel, com algum grau de sucesso e, através das quais, provou-se a viabilidade de produção de nano partículas de sílica, com alto grau de pureza, em condições brandas de temperatura e pressão, a partir de cinzas de diferentes origens.

Em geral, estas publicações constituem estudos de casos pontuais que adotam técnicas simples de sol-gel via precipitação, método livre de gabarito, que pode ser sintetizada conforme ilustram as equações 4, 5 e 6: sílica amorfa constituinte das cinzas são dissolvidas em uma solução de hidróxido de sódio durante o processo de extração (equação 4) e o silicato de sódio formado é utilizado como precursor da síntese de sílica.



Durante a acidificação da solução de silicato de sódio por ácidos minerais (equação 5), espécies de hidróxido de silício condensam e polimerizam ligado por pontes de siloxano (ligação -Si-O-Si-) (ZULKIFLI *et al.*, 2013).



A seguir são comentadas, de maneira sucinta e objetiva, as etapas do processo sol-gel e alguns pontos relevantes para o desenvolvimento da fase experimental deste estudo.

### 2.3.2.1 Pré-tratamento: lavagem e queima

Naturalmente, as características da cinza interferem no rendimento da extração e na qualidade da sílica obtida. De maneira geral, a maioria dos casos avaliados relatam etapas de lavagem, moagem e queima do resíduo, antes do processo de extração propriamente dito. Geralmente, o primeiro tratamento dado aos resíduos é a lavagem, que pretende remover barro e eventuais sujidades agregadas ao material. Entre os tratamentos de pré-lavagem, além da limpeza simples, com água deionizada, alguns estudos adotam lavagem ácida (JAVED; SHAH; MANASHA, 2011; SRIVASTAVA *et al.*, 2013, 2015).

Dentre os resíduos, pesquisas com casca de arroz e suas cinzas testaram e comprovaram a eficiência da lavagem ácida da casca (antes da queima) e das cinzas (SHIM; VELMURUGAN; OH, 2015). Um trabalho bastante citado, desenvolvido por Kalapathy, Proctor e Shultz (2000b), testou a lavagem com água deionizada e soluções de HCl, com pH 1, por 2 horas, com eficiência na remoção de Ca, Fe e Mn. Outro método que apresentou ótimos resultados foi descrito por Yalçın e Sevinç (2001), onde a casca de arroz foi submetida à lavagem ácida por refluxo, à temperatura de ebulição, em 3 % (v/v) HCl e 10 % (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por duas horas, com percentuais de 50 % cinza/líquido.

A lavagem ácida é recomendada para eliminação de impurezas metálicas, como comprovado em muitas pesquisas (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000b; LIU *et al.*, 2016). Porém, em virtude da constituição das impurezas, o banho ácido pode se mostrar ineficaz para outros resíduos, que não sejam casca de arroz, conforme relataram Affandi *et al.* (2009) em estudo com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

Ainda com relação à pré-lavagem com tratamento ácido, frequentemente são adotadas soluções de ácido clorídrico, apesar de haver relatos da utilização de soluções de ácido

sulfúrico (CUI *et al.*, 2015). No referente à utilização de outros ácidos, Selvakumar *et al.*(2014) desenvolveram estudo sobre o efeito da pré-lavagem de cinza de casca de arroz, com três tipos diferentes de ácido (sulfúrico, nítrico e clorídrico) e concluíram que o ácido clorídrico apresentou melhores resultados de rendimento (% sílica extraída), tanto com relação à cinza não tratada, como às amostras tratadas com ácidos sulfúrico ou nítrico.

### 2.3.2.2 Pré-tratamento: moagem e queima

A importância do pré-tratamento de queima e moagem do resíduo está diretamente relacionada à eficiência do processo de extração, visto que a temperatura de solubilidade da sílica em solução de hidróxido de sódio está relacionada à estrutura cristalográfica da mesma (SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). Por exemplo, para obtenção de bom rendimento de extração de sílica, a partir da cinza de casca de arroz, pelo processo sol-gel, a mesma deve ser calcinada em condições específicas para que a cinza seja composta essencialmente de sílica amorfa (PRASAD; PANDEY, 2012).

Alguns autores mencionam moagem e peneiramento, entre as etapas do processo de pré-tratamento. Entre eles Cui *et al.* (2015) registram que as cinzas da casca de trigo, depois de submetidas à lavagem ácida, foram moídas e peneiradas (250  $\mu\text{m}$ )<sup>24</sup>. Amin *et al.* (2016), trabalhando com cinza pesada de bagaço de cana-de-açúcar, relatam a lavagem (H<sub>2</sub>O), secagem, moagem e peneiramento (841  $\mu\text{m}$ )<sup>25</sup>. A argila, no estudo de Ayegba *et al.* (2015), de maneira similar, também foi moída e peneirada, ainda que com peneira de malha mais fina (250  $\mu\text{m}$ ). Por fim, a extração a partir de pedra-pomes, onde o material lavado e seco foi moído em almofariz e peneirado, sendo aproveitada a fração passante na peneira de abertura 180  $\mu\text{m}$  (MOURHLY *et al.*, 2015a). Em uma rápida análise sobre o tema percebe-se que há carência de detalhes referentes à moagem e à granulometria das cinzas submetidas à extração. Dentre os raros relatos que mencionam peneiramento das cinzas, há disparidade com relação à granulometria escolhida e nenhum estudo referente à granulometria ideal.

Além disso, alguns estudos mencionam a ativação térmica do resíduo, como última etapa do pré-tratamento. Dentre eles, Srivastava *et al.*(2013, 2015) descreve o pré-tratamento da perlita em três etapas: lavagem da pedra com água deionizada, secagem e calcinação em forno mufla, a 800 °C, por 3 horas. Pré-tratamento similar foi adotado para extração de sílica

---

<sup>24</sup> Os autores mencionam peneira com abertura de 60#

<sup>25</sup> Peneira com malha de abertura de 20#

a partir de pedra-pomes (MOURHLY *et al.*, 2015a, 2019), onde o material peneirado, lavado e seco foi termicamente ativado a 500 °C, por três horas.

As publicações não justificam a termo-ativação, nem mencionam estudos anteriores que determinem a temperatura e o tempo de mufla. Contudo, a interferência da temperatura de queima e o grau de amorfismo das sílicas contidas na cinza é comprovada por diversos estudos (CORDEIRO, 2009; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2002; PATEL; KARERA; PRASANNA, 1987).

### 2.3.2.3 Extração – Obtenção do Silicato

A extração de sílica pelo processo sol-gel está intimamente ligada aos mecanismos de dissolução da sílica e obtenção do ácido silícico  $Si(OH)_4$ . Em água pura e temperatura ambiente (25 °C), a solubilidade da sílica cristalina apresenta-se na ordem de 6 mg/L, enquanto a sílica amorfa anidra e não porosa apresenta solubilidade de 70 mg/L e sílicas amorfas em pó apresentam solubilidade entre 100 – 130 mg/L de  $SiO_2$ . Em soluções de pH superior a 10,7 a solubilidade da sílica amorfa chega a 876 mg/L (ALEXANDER; HESTON; ILLER, 1954).

O processo de extração consiste, basicamente, na dissolução da sílica amorfa constituinte das cinzas, em uma solução de base forte, usualmente hidróxido de sódio (NaOH), sob agitação e temperaturas constantes (PATEL; SHETTIGAR; MISRA, 2017). Além de hidróxido de sódio, testes com hidróxido de potássio (KOH) e resíduos da plantação de arroz, apresentaram bons resultados (HU; HSIEH, 2014; RAMBO, 2009). Contudo, o método de extração mais usual é com o aquecimento, em banho-maria, da mistura de uma solução de hidróxido de sódio e cinzas. A concentração da base, a temperatura do sistema e a duração do processo dependem da natureza do resíduo e do grau de amorfismo da sílica (condições de obtenção das cinzas) (PATEL; SHETTIGAR; MISRA, 2017; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). Assim, não é possível correlacionar os dados apresentados, de maneira direta e coerente para todo e qualquer tipo de cinza.

Entre os estudos com cinzas vegetais, destacam-se extrações da cinza da casca de arroz, com maior número de pesquisas sobre o assunto. Como referência pode-se citar Haq, Akhtar e Malik (2014), ao estudarem a aplicação do processo sol-gel para cinza da casca de arroz, determinaram as condições ideais para extração, com o aquecimento à temperatura de ebulição em sistema de refluxo, por 90 minutos, em 60 ml de solução NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e

razão de solvente por soluto na faixa de 0,01- 0,06 (Moles NaOH / gramas de cinza de casca de arroz).

Pesquisas com diferentes resíduos vegetais encontraram maior eficiência com concentrações maiores de hidróxido de sódio (AFFANDI *et al.*, 2009; MOHANRAJ *et al.*, 2012; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018). Amin *et al.* (2016), por exemplo, concluíram que o ponto ótimo para extração de sílica a partir de cinza pesada da queima do bagaço da cana-de-açúcar (10 g), à temperatura de 100 °C, por 90 minutos e em pressão ambiente, é uma solução NaOH 1,5 mol. L<sup>-1</sup>.

As pesquisas com resíduos da plantação de milho trabalharam com diferentes concentrações de NaOH e diferentes temperaturas, com concentrações de hidróxido de sódio que variam, desde NaOH 3 mol. L<sup>-1</sup> por 4 horas (MOHANRAJ *et al.*, 2012) a concentrações de 1 M (OKORONKWO; IMOISILI; OLUSUNLE, 2013).

Embora grande parte das experiências com resíduos vegetais parta dos parâmetros determinados para a casca de arroz (1 mol.L<sup>-1</sup>), ultimamente testado com folhas de bambu; e com folhas de cana de açúcar (DURAIRAJ *et al.*, 2019; KALIANNAN *et al.*, 2019), também são encontradas pesquisas que divulguem a adoção de concentrações maiores, como a desenvolvida com cascas e miolo de palmeira, cuja extração de silicato de sódio foi feita com solução de NaOH 3 mol. L<sup>-1</sup> e temperatura de ebulição, por duas horas (IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020).

Contudo, a análise das publicações sobre extração de sílica (apêndice A) permite afirmar que a extração de sílica a partir de cinzas de precursores minerais (solos e rochas) requer maior energia, exigindo maiores concentrações de NaOH. A extração a partir de argila divulgada por Ayegba *et al.* (2015), por exemplo, adotou solução NaOH 8 mol. L<sup>-1</sup>, moagem da amostra (250 µm) e 4 horas de extração, à temperatura de 80 °C. O mesmo é percebido em estudos com perlita, onde as melhores condições de extração assim definidas: com razão molar ( $n = n_{\text{NaOH}} / n_{\text{Sílica}}$ ) igual a 2,4; temperatura 120 °C e tempo de extração de uma hora (SRIVASTAVA *et al.*, 2013). Por fim, na extração de pedra pomes, a solução de NaOH 3 mol. L<sup>-1</sup> foi mantida aquecida (100 °C), sob agitação magnética constante (300 rpm) por 24 horas (MOURHLY *et al.*, 2015a). Recentemente este estudo foi revisto e, as melhores condições de extração foram ajustadas, de modo que o tempo de reação foi reduzido para 6 horas e razão a molar determinada em 17,5. O rendimento máximo conseguido nestas condições de extração foi 94,44 % (MOURHLY *et al.*, 2019).

Ainda com relação às variáveis relacionadas às condições de extração, percebe-se que a maioria das extrações ocorrem em sistema aberto e mantêm a razão molar água/substrato

maior que os grupos hidrolisáveis (TRINDADE; POLITI, 2019). Srivastava *et al.* (2013), confirmou maior eficiência do sistema fechado (tampado) sobre o sistema aberto e do sistema com refluxo acoplado já mencionada (HAQ; AKHTAR; MALIK, 2014; MOURHLY *et al.*, 2015a, 2019; PIJARN *et al.*, 2010).

Srivastava *et al.* (2013), após determinarem as melhores condições de extração de sílica em perlita, propuseram alterações do método de extração convencional (aquecimento em banho maria), pela extração por microondas que, segundo os autores, mostrou-se mais eficiente e mais rápida. Neste mesmo sentido, a extração por ultrassom foi testada, em experimento com ortossilicato de tetraetil (TEOS) e etanol, por Rao e pesquisadores (RAO *et al.*, 2005).

Entre os sistemas de extração, além do sistema de etapa única, adotado pela maioria das pesquisas, alguns trabalhos, inspirados nos sistemas hidrotérmicos para obtenção de zeólitas, avaliaram a “extração em dois tempos”, como uma alternativa para melhorar a eficiência no processo de extração (obtenção de maior teor de sílica) (PURNOMO; CASTELLO; FIORI, 2018). Neste sistema alternativo, na primeira etapa ocorre a ativação térmica<sup>26</sup>, que consiste na calcinação da mistura cinzas-hidróxido de sódio e na segunda etapa, o processo de hidrólise, com adição de água e agitação constante, durante um determinado período de tempo – que pode chegar a 24 horas. Dentre as pesquisas que testaram este sistema de extração encontram-se os estudos com cinza de bagaço de cana (HELENO; REIS; FUNGARO, 2015; PURNOMO; WIRAWAN; HINODE, 2019).

#### **2.3.2.4 Acidificação e formação do gel**

Conforme relatado anteriormente, os fatores condicionantes das características da sílica, na etapa de formação do gel são: pH, temperatura, presença de eletrólitos, concentração de SiO<sub>2</sub> e tamanho de partícula do sol. Dentre os condicionantes mencionados, geralmente são divulgados o pH da precipitação (BAN *et al.*, 2019), os reagentes envolvidos e o tempo de envelhecimento (MOTA, 2019). Em raras exceções, a temperatura do processo de geleificação (MOHANRAJ *et al.*, 2012). A concentração final da solução de silicato de sódio na etapa de precipitação não foi mencionada. A seguir serão relatadas informações relevantes com relação as condições de preparo, procedimentos e reagentes adotados no processo de formação do gel.

---

<sup>26</sup> A temperatura adotada para a “ativação térmica” varia, nas pesquisas, entre 500 e 800°C, bem como o tempo de mufla, entre 2 e 4 horas)

Grande parte dos estudos adotaram o ácido clorídrico (AMIN *et al.*, 2016; IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020), apesar de ter sido comprovada a viabilidade da adoção de outros ácidos, como o ácido sulfúrico (MOHANRAJ *et al.*, 2012; NASSAR; AHMED; RAYA, 2019; RUNGRODNIMITCHAI; PHOKHANUSAI; SUNGKHAHO, 2009), o ácido nítrico, o ácido cítrico, o oxálico (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002) e o ácido ortofosfórico (SHELKE; BHAGADE; MANDAVGANE, 2010).

Kalapathy, Proctor e Shultz (2002) procuraram relacionar a quantidade de impurezas - mais especificamente sódio - na sílica produzida ao pH e ao ácido utilizado na formação do gel. Os autores avaliam sílicas produzidas a partir de diferentes ácidos (clorídrico, cítrico e oxálico), em pH4 e pH7. Com relação ao rendimento, não foi registrada nenhuma diferença significativa, nem em relação ao tipo de ácido utilizado para a produção de sílica ou o pH de precipitação de sílica. Segundo os autores, a medida que o pH diminuiu de 7-4, a formação de gel foi muito lenta e os géis formados foram comparativamente menos densos. Esta variação foi atribuída a maior presença de ligações covalentes Si-O-Si na estrutura do gel, considerando que, comparativamente, em pH 4 as forças de atração Van der Waals e as pontes de hidrogênio são as principais forças que contribuem para a estrutura de gel (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000a, 2002).

Apesar de não ser identificada interferência direta do pH no rendimento de sílica obtida, a interferência do pH sobre as características da sílica é bastante estudada (PARMA *et al.*, 2012; RAFIEE *et al.*, 2012; RAHMAN *et al.*, 2015). Shim, Velmurugan e Oh (2015) avaliaram a interferência do pH na sílica extraída de resíduo da plantação de milho, concluindo que, em pH 7 a sílica produzida é predominantemente amorfa enquanto que em pH 10 apresenta-se cristalina. Recentemente Ban *et al.* (2019) estudaram os efeitos do pH (1 a 9) e da velocidade da acidificação no processo de geleificação e seus efeitos sobre a porosidade da sílica. Segundo os pesquisadores, a área específica da sílica aumentou à medida que o pH do sol diminuiu, evidenciando a interferência direta entre o pH do sol e a granulometria da sílica obtida (BAN *et al.*, 2019).

Além da regulação do pH, as propriedades da sílica obtida pode ser modificadas na etapa de formação do gel, com adição de determinadas substâncias à solução de silicato, controlando e alterando as características do produto final – a sílica (CHAVES, 2008; PRASAD; PANDEY, 2012). Algumas pesquisas avaliaram a adição de álcool nas fase de obtenção e formação do gel, no intuito de controlar o processo de gelificação e a uniformidade das partículas de sílica, com ótimos resultados (RAHMAN *et al.*, 2015). Segundo Jung *et al.* (2010), a alta miscibilidade do etanol acelera a penetração no precursor do

silicato, facilitando a formação de  $\equiv\text{Si-OH}$  e  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , induzindo a formação de partículas mais esféricas e maiores durante o processo de envelhecimento. O efeito da utilização de surfactante e solução de butanol para obtenção de sílica amorfa, de escala nanométrica e distribuição homogênea foi comprovado no estudo de Le *et al.* (2013). Resultado semelhante foi obtido por Rahman *et al.* (2015), que utilizaram polietilenoglicol (PEG) para obtenção de sílica mesoporosa com alta área superficial (aproximadamente  $656 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Pesquisas que propõe a modificação da superfície do gel para desenvolver características específicas na sílica são cada vez mais frequentes. Neste grupo encontram-se as pesquisas que propõe a lavagem do gel com 1% álcool polivinílico (MOHANRAJ *et al.*, 2012), adição de etanol antes da precipitação do gel (CUI *et al.*, 2015) e ainda, modificação da superfície do gel através de processo de troca de ácido e dupla mudança de pH (BAN *et al.*, 2019).

No processo de agregação do sol, as partículas coloidais se ligam formando cadeias ramificadas, resultando em uma rede tridimensional sólida que retém o líquido nos capilares. Este processo pode levar à formação de um gel fraco ou forte. O gel forte, rígido e com rede encolhida é obtido em um tempo de gelificação muito prolongado, lembrando que as reações químicas que provocam a gelificação podem ter seguimento mesmo quando se observa o ponto de gel (BRINKER; SCHERER, 1990; MOTA, 2019).

Entre as pesquisas analisadas, nem sempre há registro do tempo ou temperatura de envelhecimento. Os registros de tempo de envelhecimento variam bastante: desde minutos (HAQ; AKHTAR; MALIK, 2014; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018), a poucas horas (MOURHLY *et al.*, 2019; RAFIEE *et al.*, 2012; SRIVASTAVA *et al.*, 2015)<sup>27</sup> e dias (AFFANDI *et al.*, 2009; IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020)<sup>28</sup>, sendo o mais recorrente 18 horas, adotado por Kamath e Proctor (1998). A temperatura durante o envelhecimento é registrada em raros casos, sendo frequentemente determinado como em temperatura ambiente (AREFIEVA *et al.*, 2017; IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020; MOURHLY *et al.*, 2015, 2019; PATEL; SHETTIGAR; MISRA, 2017).

Concluindo o relato da etapa de geleificação, merecem destaque os estudos desenvolvidos por Kalapathy, Proctor e Shultz (2000a, 2000b, 2002) sobre a correlação entre o pH e a velocidade de geleificação registrada por alguns pesquisadores, que comprovaram que o pH da gelificação e a concentração de sílica da solução formadora de gel apresentam

---

<sup>27</sup> Trabalhos que adotaram envelhecimento de 1 a 6 horas.

<sup>28</sup> Trabalhos cujo tempo de envelhecimento durou de 24 a 72 horas.

efeitos significativos na densidade e na resistência mecânica dos xerogéis. Com relação ao ácido utilizada na precipitação, conclui-se que o tipo de ácido não interfere no percentual de sílica precipitada (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002).

### 2.3.2.5 Obtenção do xerogel limpo

Entre as principais impurezas da sílica obtida pelo método de precipitação alcalina, encontra-se o cloreto de sódio<sup>29</sup>, aprisionado na rede de gel de sílica (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002). O modo mais eficaz de eliminar o cloreto de sódio da sílica é a lavagem com água deionizada. Apesar de já estar estabelecido que lavar a sílica com água deionizada<sup>30</sup> é um modo eficaz de eliminar esse tipo de impurezas (cloretos e/ou sulfato de sódio), entre os estudos não há consenso sobre o método de lavagem, tampouco qual a etapa do processo em que a aplicação da lavagem é mais eficaz.

Assim, alguns autores adotam a lavagem com água deionizada após a etapa de envelhecimento, com a sílica ainda na fase aquagel. Depois de filtrado, o gel é gentilmente quebrado, lavado e centrifugado várias vezes (AFFANDI *et al.*, 2009; KALIANNAN *et al.*, 2019; KAMATH; PROCTOR, 1998). Outros simplesmente optaram por desidratar o aquagel e lavar o xerogel (OKORONKWO; IMOISILI; OLUSUNLE, 2013; RAFIEE *et al.*, 2012). Dentre os trabalhos que adotaram a lavagem do xerogel, alguns relatam a moagem, antes da lavagem (CHAVES, 2008; KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2002).

Além das impurezas recorrentes do processo de geleificação, um percentual menor de impurezas oriundas do processo de extração, constituem impurezas minerais solúveis, como Al, Ca, Fe e Mg, que dificilmente são eliminadas com a lavagem com água deionizada, por isso, além da lavagem do aquagel com água deionizada, alguns pesquisadores lavam o xerogel com solução ácida. Geralmente a lavagem do xerogel acontece em sistema de refluxo. (MOHANRAJ *et al.*, 2012; MOURHLY *et al.*, 2015a, 2019; SRIVASTAVA *et al.*, 2013, 2015) Entre estes estudos, o tempo, a concentração da solução e a temperatura de refluxo apresentam faixa de variação bastante ampla (1 a 5 horas / 1 a 6 M / 70 e 100°C). A lavagem ácida é seguida de repetidas lavagens com água deionizada, para eliminar resquícios da solução ácida.

---

<sup>29</sup> Naturalmente, em função do ácido e dos produtos utilizados na extração, podem apresentar variada constituição (sulfato de sódio, etc.)

<sup>30</sup> O termo “água deionizada” neste texto foi adotado no intuito de simplificar o entendimento e refere-se à água livre de íons. Neste grupo estão incluídas água ultra-pura; destilada, duplamente destilada; água desmineralizada, etc.



O tratamento de impurezas registrado por Mourhly *et al.* (2019) reúne grande parte dos processos de limpeza do gel adotados em trabalhos anteriores. Conforme relato, o aquagel foi envelhecido à temperatura ambiente por 4 h, filtrado, lavado com água deionizada para remover o excesso de sais e seco em estufa. O xerogel seco foi submetido ao processo de lavagem ácida (HCl 1M / 110 °C / 3h) sob sistema de refluxo, para eliminar minerais solúveis como Al, Ca, Fe e Mg. Depois de filtradas as partículas de sílica foram lavadas, muitas vezes com água deionizada, para então ser novamente seca em estufa (110 °C durante a noite). O gel limpo foi aquecido a 800° C por 2 h ( MOURHLY *et al.*, 2019).

Dentre as variações do método usual, merece destaque a pesquisa de Imosili e colaboradores (2020) que propõe alteração de pH e dupla precipitação, no intuito de eliminar impurezas retidas na malha do gel durante sua formação: o xerogel seco foi lavado sob refluxo (70 °C / HCl 3 M / 4 h) e repetidamente lavado com água deionizada. Depois da lavagem ácida o xerogel foi novamente dissolvido (NaOH 3 M) e precipitado (pH 7,5 – 8,5). A nanossílica reprecipitada foi lavada repetidamente usando água deionizada quente até a sílica ficar totalmente isenta de álcalis e foi seca por 48 h a 80 °C em uma estufa a vácuo.

### 2.3.3 Métodos de caracterização físico-química da sílica

As técnicas usuais para caracterização da sílica são: composição química; tamanho de partícula; área de superfície específica; porosidade; cristalinidade e reatividade da superfície:

Naturalmente, perante a diversidade de precursores (resíduos) e das condições variadas adotadas para síntese comentadas anteriormente, apesar das análises de caracterização se repetirem com frequência, as características do produto obtido apresentam valores distintos entre si.

No Quadro 8 são correlacionadas as técnicas de caracterização usuais, utilizadas para caracterização de sílica gel.

Quadro 8: Técnicas de caracterização de sílica gel

PESQUISA	FRX	EDX/ EDS	MEV	MET	DRX	Abs . N <sub>2</sub>	FTIR	TGA
(BRAHMI <i>et al.</i> , 2014)	X		X		X	X	X	
(RAHMAN <i>et al.</i> , 2015)			X		X	X	X	X
(MOURHLY <i>et al.</i> , 2015a)	X	X		X	X	X	X	X
(SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 2015)	X	X	X		X	X	X	
(SHIM; VELMURUGAN; OH, 2015)		X	X	X	X	X	X	
(VELMURUGAN <i>et al.</i> , 2015)		X	X	X	X		X	
(LIU <i>et al.</i> , 2016)					X		X	X

Quadro 8: Técnicas de caracterização de sílica gel (continuação)

PESQUISA	FRX	EDX/ EDS	MEV	MET	DRX	Abs .N <sub>2</sub>	FTIR	TGA
(AMIN <i>et al.</i> , 2016)	X		X		X		X	
(SANKAR <i>et al.</i> , 2016)		X	X	X	X	X	X	X
(OKORONKWO <i>et al.</i> , 2016)	X	X	X		X		X	
(MOR <i>et al.</i> , 2017)		X	X	X	X		X	
(SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018)	X				X	X	X	X
(MORSY; EL-SHEIKH; BARHOUM, 2019)	X			X	X		X	
(DURAIRAJ <i>et al.</i> , 2019)		X	X	X	X	X	X	
(ADEBISI <i>et al.</i> , 2019a)		X	X	X	X		X	
(MOURHLY <i>et al.</i> , 2019)	X	X	X	X	X	X	X	
(EBISIKE; OKORONKWO; ALANEME, 2020)	-	X	X		X		X	X
(IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020)	X	X	X	X	X	X	X	X

Fonte: elaborado pela autora

Entre as técnicas usuais referentes à avaliação da composição química, o percentual de pureza é frequentemente determinado através das análises de fluorescência de raios X (FRX) (ADEBISI *et al.*, 2019b) ou Espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS/EDX) (ADEBISI *et al.*, 2019a) embora haja estudos que adotem estequiometria (GU *et al.*, 2015)

A avaliação de dimensões das nano partículas, constitui uma análise mais complexa, geralmente baseada em mais de uma análise, envolve estudos de imagens e nos resultados da área de superfície específica das partículas (BET) ou de porosimetria (Absorção de N<sub>2</sub>). Entre as análises de imagens, as técnicas mais frequentes são a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020) e a microscopia de transmissão (MET) (ADEBISI *et al.*, 2019a).

A determinação da área específica, geralmente calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir dos resultados da análise de absorção de nitrogênio, que identifica características referentes à porosidade, como dimensões e volume dos poros (PURNOMO; WIRAWAN; HINODE, 2019). Já a estrutura cristalina da sílica é frequentemente determinada na análise de difração de raios-X (DRX) (ADEBISI *et al.*, 2019a). Por fim, a reatividade da superfície é verificada por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) (SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018)

Outros parâmetros podem ser avaliados para melhor compreender a sílica obtida como, por exemplo, sítios de modificação da superfície podem ser avaliados por ressonância magnética nuclear do <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H, densidade de silanóis e a quantidade de ligante imobilizado na superfície da sílica pode ser determinada através de análise elementar (CHNS) e termogravimetria (TG/DTA) (ADEBISI *et al.*, 2019b; BAKAR *et al.*, 2016; CHAVES *et*

*al.*, 2009; EBISIKE; OKORONKWO; ALANEME, 2020; IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020; LIU *et al.*, 2016b; MOR *et al.*, 2017; PINHEIRO, 2015; SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018).

A seguir são comentadas as técnicas mais utilizadas e alguns resultados das análises de sílica obtida a partir de outros resíduos, que devem embasar a discussão dos resultados deste estudo – sílica obtida a partir da CPCM.

### **2.3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X**

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos ( $Z > 10$ ) presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra (RIBEIRO *et al.*, 2017a; SKOOG *et al.* 2014).

A técnica consiste na irradiação da amostra por um feixe de raios X, o que ioniza os níveis internos dos átomos constituintes por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, este pode liberar o excesso de energia através da emissão de raios X fluorescente, cujo comprimento de onda é característico para cada elemento. Estes raios X são difratados por um cristal analisador e contados em um contador. Cada cristal apresenta características que permitem analisar os comprimentos de onda de determinados elementos. Logo, em uma análise é usado mais de um cristal analisador, obtendo-se contagens simultâneas dos vários elementos presentes na amostra. Os raios X característicos passam por um detector que tem a função básica de converter a energia dos fótons de raios X absorvidos em pulsos elétricos, permitindo assim a construção de um espectro de raios X versus intensidade dos picos, em contagens por segundo (Cps). A emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia que não são adequadamente identificadas. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente determinados por estequiometria (ANZOLIN, 2018).

O resultado final é convertido em porcentagem de óxidos de cada elemento, conforme exemplificado na Tabela 7, com resultados de FRX da sílica gel extraída de pedra-pomes.

A preparação de amostras de material sólido para análise por FRX pode ser feita seguindo dois métodos distintos: amostras prensadas e amostras fundidas. Na preparação da amostra prensada, o material é homogeneizado e pulverizado (tamanho de partícula médio inferior a 75  $\mu\text{m}$ ), para evitar ao máximo de imperfeições na superfície da pastilha e, a consequente interferência nos resultados (alteração do ângulo de reflexão do raio X

característico) (OLIVEIRA; ALCOVER, 2016). As pastilhas fundidas são consideradas mais precisas, uma vez que as pérolas fundidas obtidas podem ser consideradas vidros, onde os retículos cristalinos dos minerais formadores da amostra de sílica foram destruídos e os efeitos de matriz são minimizados. Adicionalmente, as pérolas fundidas apresentam maior homogeneidade dos elementos constituintes e superfícies completamente lisas, sem risco de descolamento de partículas dentro do espectrômetro (OLIVEIRA; ALCOVER NETO, 2018).

Tabela 7 - Apresentação do resultado da análise FRX de sílica obtida de pedra-pomes

Materials	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.F.
Resíduo de pedra-pomes	49,1	15,90	18,34	4,18	6,71	2,70	1,84	0,62	0,60
Sílica Amorfa	95,7	-	-	Traços	-	-	-	-	4,30

\* P.F.= Perda ao Fogo

Fonte: Mourhly *et al.* (2019)

Com relação aos resultados esperados, a Tabela 8 apresenta o percentual de pureza (% SiO<sub>2</sub>) da sílica gel obtida a partir de resíduos de diferentes origens. As publicações não informam o método de preparação das pastilhas ou a precisão da análise.

Tabela 8 - Grau de pureza da sílica obtida pelo processo sol-gel – análise de publicações

RESÍDUO PRECURSOR	% SiO <sub>2</sub>	FONTE
Bagaço de cana (bagásseash)	91,6 - 99,2	Affandi <i>et al.</i> (2009)
Bagaço de cana (bottomashof sugar)	96,0	Amin <i>et al.</i> (2016)
Casca de arroz (rice hull)	96,5 – 98,0	Rafiee <i>et al.</i> (2012)
Casca de arroz (rice husk)	92,1	Ban <i>et al.</i> (2019)
Palma (palm kernel shell ash)	54,4	Imoisili; Ukoba; Jen (2020)
Palma (palmash / Elaesisguineensis)	92,0	Faizul <i>et al.</i> (2013)
Pedra- pomes (rawpumice rocks)	95,7	Mourhly <i>et al.</i> (2015, 2019)
Solo / olivina (Olivine)	98,9	Lazaro <i>et al.</i> (2013)
Solo/rocha magmática (Perlite)	70,6 - 94,5	Srivastava <i>et al.</i> (2013, 2015)

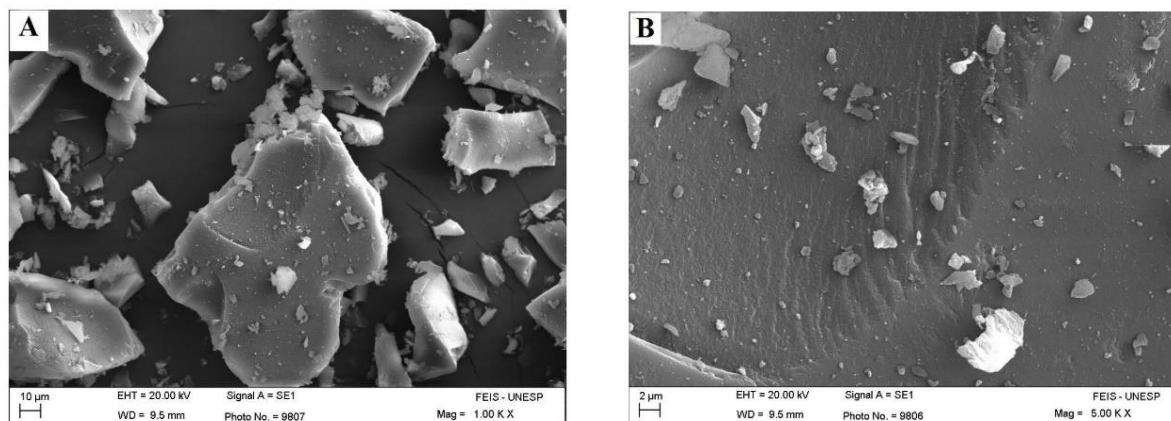
Fonte: elaborado pela autora.

### 2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de elétrons secundários

O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa, principalmente no que diz respeito a características superficiais e microestruturais de materiais sólidos.

A análise fornece imagens digitais da superfície da amostra, com alta resolução, conforme ilustrado na Figura 33.

Figura 33: Microscopia de sílica gel aumento de 1000x (A) e de 500x (B)



Fonte: Nakamura (2018, p.73)

O princípio do funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de diâmetro nanométrico para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a do feixe incidente por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que são coletados por detectores adequados e convertidos em sinal vídeo (HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014).

Dentre as principais vantagens da técnica MEV de elétrons secundários cita-se a necessidade de preparação mínima da amostra e a qualidade das informações sobre a estrutura da superfície (dimensões das partículas; rugosidade; porosidade, etc) por meio de imagens que permitem um maior entendimento do material sólido analisado (FERRARI *et al.*, 2019).

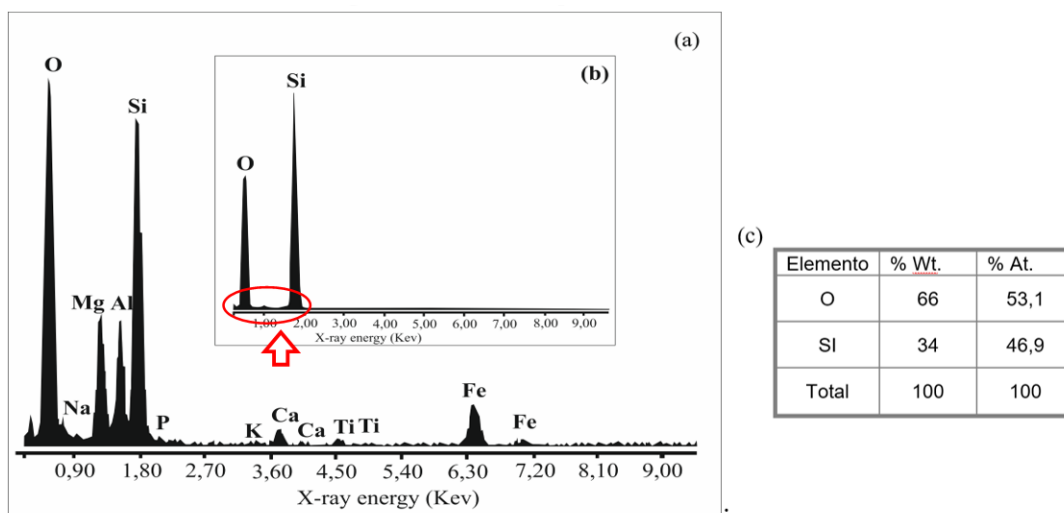
### 2.3.2.3 Espectrometria de raios-X por dispersão de energia EDS

Espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) é uma análise realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) que permite fazer uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa de amostras. A principal indicação da análise é a obtenção de dados qualitativos sobre a distribuição dos elementos na superfície das amostras (RODRIGUES *et al.*, 2017). Dentre as dificuldades frequentemente enumeradas

ressalta-se as análises de materiais heterogêneos, de superfície irregular e materiais com múltiplas fases (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2017).

A Figura 34 constitui os resultados de EDS e microscopia de transmissão (MET) de sílica obtidas a partir de pedra pomes (MOURHLY *et al.*, 2015a, 2019), onde são perceptíveis a presença de picos não identificados, reforçando a ideia de análise semi-quantitativa.

Figura 34: Referência para resultados EDS



(a) Análise de EDS da pedra pomes; (b) Análise EDS da sílica extraída; (c) Resultados dos gráficos.

Fonte: Mourhly (2015,p.04)

Os dados de EDS da pedra-pomes (Figura 34a) mostram a presença de diferentes elementos químicos. No perfil EDS das partículas de sílica gel (Figura 34b) apresenta reminiscência de alguns picos da análise anterior, desconsiderados da tabela de resultados. A existência de impurezas é confirmada no comentário dos autores que reconhecem que a razão entre oxigênio e silício foi 1,8, portanto, diferente da razão estequiométrica para sílica, que é igual a 2 (MOURHLY *et al.*, 2015a).

### 2.3.2.4 Análise DRX e a estrutura cristalográfica

A difração de raios X é a principal técnica de caracterização de materiais cristalinos em nível de estrutura cristalina (GOMES, 2016).

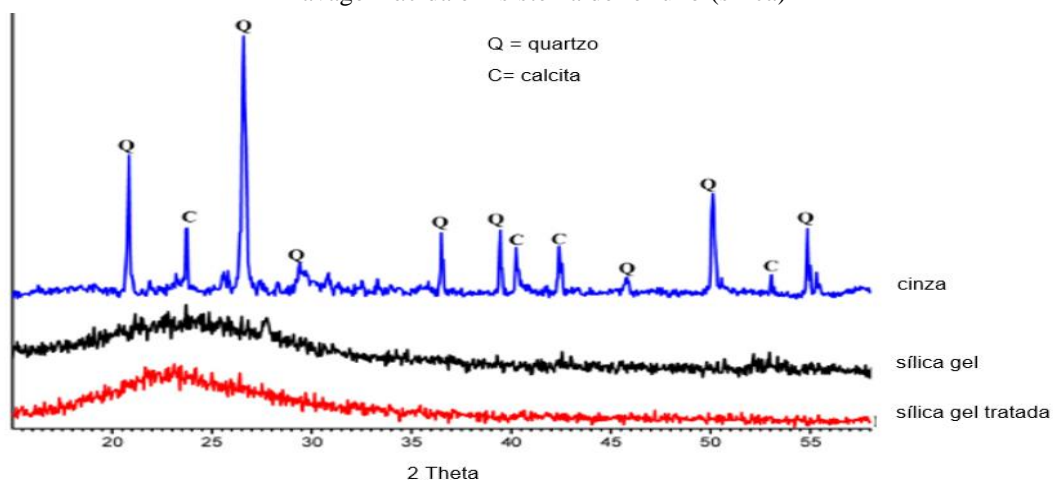
Os raios X, por possuírem comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas, podem sofrer difração pelos átomos de uma estrutura cristalina. A DRX baseia-se nessa difração sofrida pelo raio X, após o contato com a amostra, em duas direções principais. Essas direções correspondem ao prolongamento do feixe incidente e à reflexão

pelo plano. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física específica da substância cristalina, servindo para a identificação e estudo da estrutura dos minerais analisados (ANZOLIN, 2018).

Na análise de materiais em pó a identificação das substâncias cristalinas é feita através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo *JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra (GOBBO, 2009).

Em grande parte dos casos, a análise de DRX é usada como um método qualitativo, para identificar fases cristalinas da amostra, bem como constatar tratar-se de material amorfo, no caso da ausência de picos característicos das fases cristalinas, ilustrado na Figura 35.

Figura 35: Análise DRX do resíduo (perlita calcinada), da sílica gel e da sílica gel depois de tratamento com lavagem ácida em sistema de refluxo (sílica)



Fonte: adaptado de Mourhly *et al.*(2019)

Na linha azul do gráfico, correspondente ao resultado da difração de raios X da cinza (perlita calcinada), são identificados picos acentuados, que foram assinalados e identificados como cristais de quartzo e calcita ou seja, fases minerais constituintes da cinza (fase cristalina).

Os difratogramas, traçados em vermelho e preto, correspondem ao resultado de DRX de sílica amorfa, caracterizados pela ausência de picos cristalográficos e pela presença do halo característico, que constitui uma única ondulação, de crista suave e larga na base, situada

aproximadamente entre  $2\theta$   $15^\circ$  e  $40^\circ$ ) (IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020; MOR *et al.*, 2017; MOURHLY *et al.*, 2019).

### 2.3.2.5 Método BET e a determinação da superfície específica

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases. Um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001)

O método de BET ou ainda Teoria de Adsorção Multimolecular é uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material. (SKOOG *et.al*, 2014)

A seguir, na Tabela 9 são apresentados alguns dos resultados da análise BET em sílicas obtidas a partir do processo sol-gel.

Tabela 9 - Resultados da análise BET de sílicas extraídas de resíduos via sol-gel

Precursor (cinzas)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Referência
Arroz/ casca ( <i>rice hull ash</i> )	135,82 /142,41 284,61 / 317,51	Pijarn <i>et al.</i> (2010)
Arroz/casca ( <i>rice hull ash</i> )	100 - 120	Shelke; Bhagade; Mandavgane (2010)
Bambu/folhas ( <i>Bambusavulgarisleaves</i> )	60,40	Durairaj <i>et al.</i> (2019)
Cana de açúcar ( <i>bagásseash</i> )	204	Rahman <i>et al.</i> (2015)
Cana de açúcar ( <i>bagásseash</i> )	152,4 e 84,59	Affandi <i>et al.</i> (2009)
Cana de açúcar/ folhas ( <i>Saccharumofficinarumleaves</i> )	75,44	Kaliannan <i>et al.</i> (2019)
Milho/ sabugo ( <i>corncobash</i> )	39,9 e 56,5	Shim; Velmurugan; Oh (2015)
Palma/casca e miolo ( <i>palm kernel shellash</i> )	438	Imoisili; Ukoba; Jen (2020)
Pedra-pomes ( <i>pumice</i> )	422	Mourhly <i>et al.</i> , 2015 (2019)
Solo/rocha magmática ( <i>Perlite</i> )	98 e 104	Srivastava <i>et al.</i> (2013, 2015)
trigo/ casca ( <i>Wheat husk ash</i> )	8,23 – 21,28	Cui <i>et al.</i> (2015)

Fonte: elaborado pela autora



Nota-se variações significativas que, a princípio, não podem ser correlacionadas à natureza do precursor. Aparentemente a grande variação entre os resultados pode ser atribuídas a tratamentos específicos adotados com este propósito. Dentre as ações que influenciam estes resultados citam-se: pH da etapa de gelificação, uso da lavagem com refluxo, a adição de álcool e substâncias surfactantes na fase de formação do gel, entre outros.

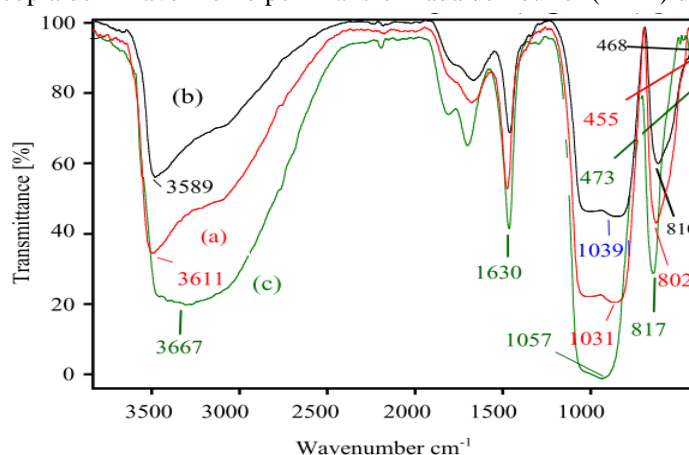
### 2.3.2.6 Reatividade da superfície

Dentre as técnicas de avaliação da reatividade da superfície da sílica, encontram-se a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a determinação do Potencial Zeta.

A técnica FTIR permite a análise estrutural e composicional de materiais inorgânicos e orgânicos (ANZOLIN, 2018). A técnica baseia-se na absorção de energia de diferentes comprimentos de onda de um feixe de raios infravermelhos, fazendo com que determinados grupos moleculares e ligações químicas reajam gerando movimentos vibracionais e rotacionais. Os resultados dessas interações do feixe de raios infravermelhos com o material analisado são plotados em um gráfico de intensidade de absorção versus número de onda (GRIFFITHS; HASETH, 2007).

A Figura 36 constitui o resultado FTIR da perlita in natura (a); xerogel seco (b); sílica gel<sup>31</sup> (c) (SRIVASTAVA *et al.*, 2015).

Figura 36: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da sílica obtida de perlita



Fonte: Srivastava *et. al* (2015, p.22)

<sup>31</sup>O gel de sílica seca (xerogel) foi aquecido com 15 ml de solução de HCl 1 N por microondas, aquecendo a 90 °C por 10 min a 150 W e depois lavado repetidamente com água desionizada para torná-lo livre de ácido. O xerogel limpo, depois de seco a 110 °C por 12 h, foi denominado “sílica amorfa” (AS), no caso, sílica gel – linha (c).

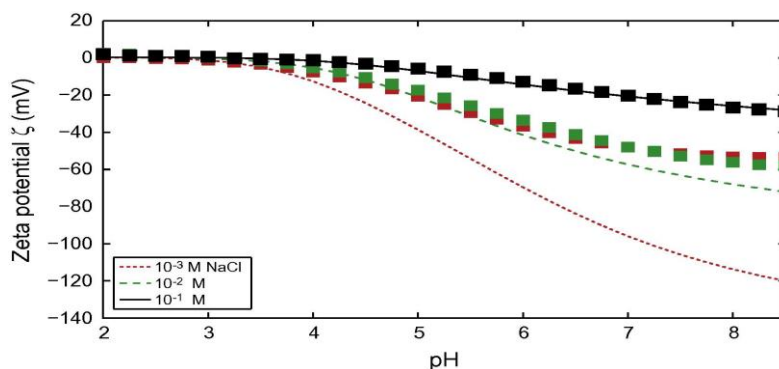
A espectroscopia FTIR é usada para identificar os principais grupos funcionais que indicam mudanças estruturais nas amostras. A interpretação do gráfico, realizada por Srivastava *et al.* (2015) identifica as inflexões e correlaciona com grupos funcionais da superfície da sílica:

“Uma banda larga na faixa de  $3670 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  responsável pelos grupos  $-\text{OH}$  de superfície e isolados de  $-\text{Si-OH}$ , enquanto a banda em  $1630 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de flexão ( $\bullet \text{HOH}$ ) - água. Os resultados indicam que a intensidade desses picos diminui após a calcinação, enquanto aumenta após a extração de sílica. O pico de absorvância predominante entre  $1200$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$  é associado à vibração de alongamento de banda assimétrica  $\text{Si-O-Si}$  e ao alongamento simétrico correspondente a  $\sim 802 \text{ cm}^{-1}$ . O pico intenso na faixa de  $470-450 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de flexão assimétrica  $\text{Si-O}$  da ligação  $\text{Si-O-Si}$ . Após a ativação térmica e a extração de sílica, a intensidade de todos esses picos é alterada para um número maior de ondas. A sílica produzida apresenta um pico relativamente forte em cerca de  $817 \text{ cm}^{-1}$  e pode ser distinguido da banda de silicato cristalino. A presença de vibrações de flexão de  $\text{Si-O-Si}$  mais pronunciadas a  $473 \text{ cm}^{-1}$  confirma a rede de sílica altamente condensada nos espectros de sílica amorfa (gráfico linha c).” (SRIVASTAVA *et.al*, 2015, p.22)

Outra técnica para avaliar a reatividade da superfície das partículas é a determinação do potencial Zeta. O potencial zeta, ou potencial eletrocinético, é o potencial na camada de cisalhamento de uma partícula coloidal em suspensão se movendo sob o campo. O potencial elétrico de uma superfície é a quantidade de trabalho que precisa ser feito para trazer uma carga positiva unitária do infinito para a superfície sem qualquer aceleração (BHATTACHARJEE, 2016).

As características superficiais da sílica gel são intimamente relacionadas ao pH, conforme ilustrado na Figura 37, que relaciona o pH e os resultados do potencial Zeta. (ZHAO *et al.*, 2018).

Figura 37: Potencial Zeta e pH para sílica amorfa precipitada em soluções de NaCl

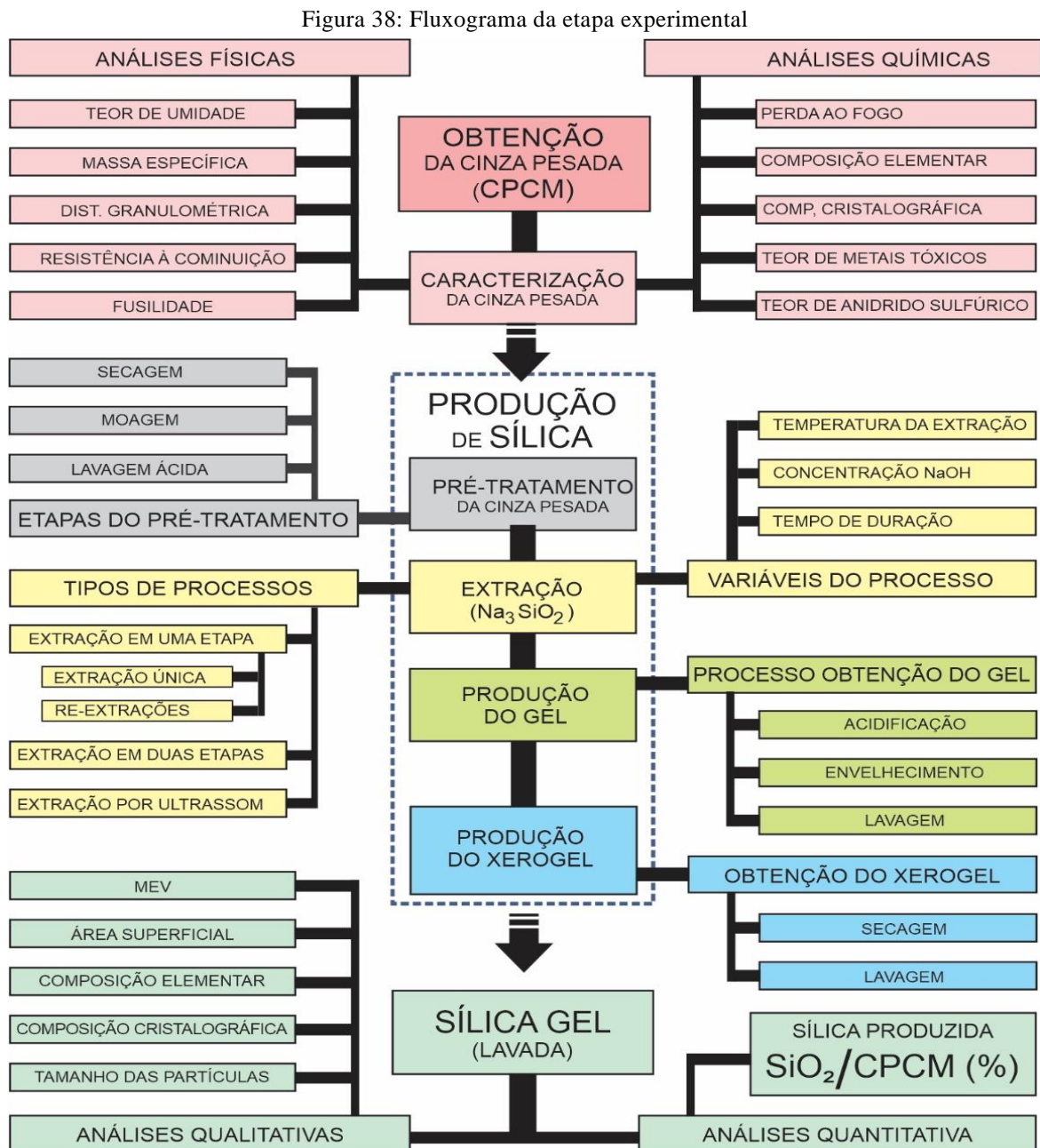


Fonte: Leroy *et al.*:(2013, p.90)

Segundo Vazquez e pesquisadores (2017), se todas as partículas em suspensão apresentarem grande potencial Zeta positivo ou negativo, a aglomeração das partículas será evitada. Uma linha de separação comum entre suspensões instáveis e estáveis é considerada como +30 ou -30 mV; partículas com potenciais Zeta além desses limites são geralmente consideradas como eletrostaticamente estáveis.

### 3. ETAPA EXPERIMENTAL

Para o alcance dos objetivos apontados anteriormente foi definido o programa experimental apresentado na Figura 38.



Fonte: elaborado pela autora

Inicialmente foram realizados ensaios de caracterização da cinza, com testes sobre a viabilidade de obtenção de sílica pelo processo sol-gel. A partir desses resultados, foram avaliadas três variações da técnica de extração: a) Método 01 ou Extração Convencional

constitui uma adaptação do método utilizado em grande parte das pesquisas (KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000b); Método 02 ou Extração Hidrotérmica, que apresentou resultados promissores em pesquisas com cinzas volantes (TERGOLINA, 2013); e Método 03 ou Extração por Ultrassom, que constitui um experimento inédito. O estudo adotou as seguintes variáveis: temperatura; relação NaOH/cinzas e tempo de extração. Foi escolhido o método que apresentou melhor custo/benefício, ou seja, maior rendimento com menor gasto de energia. Por fim, foi avaliada a necessidade de pré-tratamento da amostra, visto que os custos de secagem e moagem requerem grande dispêndio de energia (ROSA, 2019).

Os resultados são analisados sob aspectos quantitativo (rendimento) e qualitativo (pureza da sílica obtida), conforme discriminado. Para análise e avaliação dos processos, a CPCM foi caracterizada quanto à composição elementar (FRX), granulometria segundo NM 248 (AMN, 2001), teor de umidade de acordo com a NBR 8952 (ABNT, 2016), resistência à cominuição; composição cristalográfica e grau de amorfismo (DRX). As sílicas produzidas foram caracterizadas através das análises TG, BET, FRX, DRX e MEV, com intuito de oferecer embasamento para desenvolvimento de futuros trabalhos além de fornecer parâmetros de referência sobre a possibilidade de tornar a sílica um subproduto da geração de energia. A seguir estas etapas são discutidas.

### 3.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CINZA (CPCM)

#### 3.1.1 Amostragem e preparação da amostra para ensaios de caracterização

O método adotado para determinação da amostra característica utilizada nesta pesquisa consistiu na aquisição de um grande volume de amostra representativa, obtida a partir de condições específicas - correspondentes à caracterização do carvão precursor (fornecido pela empresa e apresentado no Anexo B). Assim, uma amostra de aproximadamente 250 kg de CPCM úmida foi coletada na esteira rolante da Unidade III da Usina Presidente Médici (Candiota - RS) e entregue pela própria termelétrica. A amostra foi considerada representativa e, a partir de então, foi adotado quarteamento em todos os procedimentos, conforme recomenda a NBR 10007 (ABNT, 2004).

No primeiro momento foi realizado o quarteamento manual, sobre uma lona e com auxílio de uma pá e uma enxada (Figura 39). A amostra foi reduzida até obtenção de amostras menores, passíveis de ser manuseadas em laboratório. Na sequência foram adotados quarteadores de laboratório (Figura 40).

Figura 39: Quarteamento manual



Fonte: registro da autora

Figura 40: Quarteador de laboratório

Fonte: Water Control (2020)<sup>32</sup>

A heterogeneidade da CPCM comentada na revisão bibliográfica (ROHDE *et al.*, 2006) e comprovada a partir da caracterização de diferentes faixa granulométricas (FROENER, 2016)<sup>33</sup>, foi identificada no primeiro contato com a amostra “in natura”, durante o processo de quarteamento.

A partir destes indícios, optou-se por subdividir a amostra representativa, de acordo com granulometria, conforme o apresentado no Quadro 9.

Quadro 9: Determinação e identificação das frações granulométricas

Abertura (mm)	ABNT / ASTM	TYLER / Mesh #	Classificação		Identificação na pesquisa	
75	3”	-	Agregado graúdo		PE / PR	
50,0	2”	-				
37,5	1 1/2”	-				
25,0	1”	-				
19,1	3/4”	-				
12,5	1/2 “	-				
9,50	3/8 “	-				
6,30	1/4 “	-	Agregado miúdo		AG	
4,75	4	4				Areia grossa
2,36	8	8				
2,00	10	9			Areia média	AF
1,18	16	14				
0,6	30	28			Areia fina	
0,43	40	35				
0,3	50	48	Material pulverulento		PO	
0,15	100	100				
0,075	200	200				

Fonte: elaborado pela autora

<sup>32</sup>WATER CONTROL. Quarteador tipo Jones. Imagem da internet. Disponível em: [https://www.agroads.com.br/quarteadores-tipo-johnes\\_74874.html](https://www.agroads.com.br/quarteadores-tipo-johnes_74874.html). Acesso em 05 set 2020.

<sup>33</sup> A autora caracterizou a CPCM moída e obteve densidade específica distinta entre frações granulométricas diferentes.

Assim, além da amostra representativa da CPCM foram submetidas às análises de resistência à moagem e estrutura cristalográfica amostras de cada frações granulométrica, conforme apresentado na Tabela 10:

Tabela 10 - Identificação das frações submetidas à análise cristalográfica e de resistência à moagem

Identificação	Características
TD	Amostra integral composta de todas as frações, amostra representativa do todo.
PE	Partículas da fração mais grossa, retidas na peneira 6,30 mm, composta de torrões friáveis, que desagregam com facilidade, nos primeiros minutos de moagem
PR	Partículas da fração mais grossa, retidas na peneira 6,30 mm, composta de partículas resistentes à cominuição, cuja moagem mostrou-se extremamente difícil
AG	Fração granulométrica correspondente à areia grossa (6,30 mm < AG > 2,00 mm)
AF	Fração granulométrica correspondente às areias média e fina (2,00 mm < AF > 0,30 mm)
PO	Partículas menores que 0,30 mm

Fonte: elaborado pela autora

A caracterização físico-química da amostra de CPCM, descrita a seguir, se ateu aos aspectos mais relevantes relativos tanto ao processo sol-gel, como em relação às principais alternativas propostas para o reaproveitamento do resíduo, segundo a revisão bibliográfica.

### 3.1.1 Determinação do Teor de Umidade

O ensaio para determinação da umidade total da CPCM foi realizado no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMet/UFRGS), seguindo o Procedimento B da NBR 16508 (ABNT, 2016). A análise consiste no balanceamento das massas úmida e seca, conforme ilustrado na equação 8, onde  $m_1$  corresponde à massa da bandeja vazia;  $m_2$  à massa da bandeja com amostra úmida e  $m_3$  à massa da bandeja com amostra seca, com todas massas expressas em grama.

$$\% UT_B = \left[ \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \right] \times 100 \quad (7)$$

A parcela analisada para teor de umidade foi extraída da amostra inicial (250 kg), respeitando as recomendações de normas de amostragem NBR 10007 (ABNT, 20004). Para

este ensaio foi utilizada massa inicial de aproximadamente 1,5 Kg, o ensaio foi realizado em triplicata, tempo de estufa de aproximadamente 24 hs e temperatura de 110 °C.

### 3.1.2 Determinação da massa específica

A amostra utilizada neste ensaio foi seca e moída por 4 horas, em moinho de bolas cerâmicas, descrito na análise de resistência à comnuição. O ensaio consiste na determinação do volume de uma quantidade específica do material, com auxílio de um recipiente graduado (Figura 41), onde é mensurado o volume de querosene inicial e o volume total, depois de adicionada a amostra, a temperatura do ensaio foi mantida a 20 °C (Figura 42),

Figura 41: Frasco de Chapman



Fonte: registro da autora

Figura 42: Manutenção da temperatura ambiente



Fonte: registro da autora

O ensaio de massa específica foi realizado no LAMTAC - Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído, da UFRGS, observando todas as orientações descritas na NM 23 (AMN, 2000), indicada para determinação de massa específica de materiais pozolânicos.

A determinação da massa específica da CPCM seguiu as recomendações da Norma “Cimento portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica” (NBR NM23: 2001). O resultado e o respectivo cálculo para determinação da massa específica são apresentados no Apêndice C.

### 3.1.3 Distribuição Granulométrica

A determinação da granulometria da CPCM foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS (LAPROM). A preparação das amostras para o ensaio consistiu no quarteamento e secagem do material em estufa, a 80 °C, por 24hs e posterior arrefecimento à temperatura e umidade ambiente.



A CPCM apresenta uma ampla faixa granulométrica, por isso optou-se por realizar o peneiramento em duas etapas. A Figuras 43 e a Figura 44 ilustram as peneiras utilizadas respectivamente na primeira e na segunda etapa de peneiramento.

Figura 43: Primeira etapa da análise granulométrica: agitador de peneiras de agregado graúdo



Fonte: registro da autora

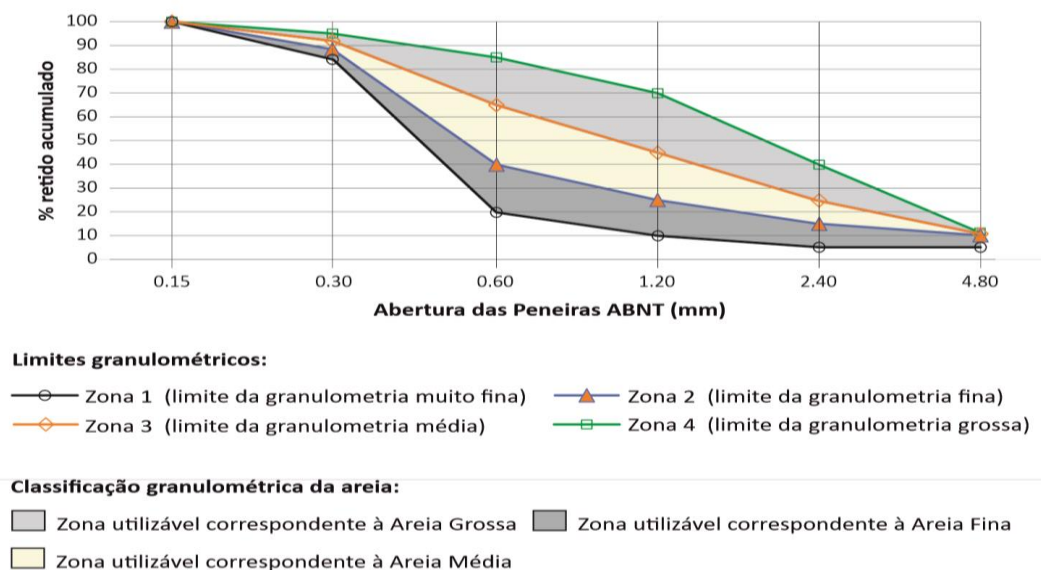
Figura 44: Agitador de peneiras de agregado miúdo



Fonte: registro da autora

A avaliação dos resultados e a caracterização granulométrica da cinza é feita com base nos parâmetros fornecidos pela NBR 7211 (ABNT, 2009 p.05), que define os limites granulométricos para caracterização e classificação do agregado para concreto. A partir destes dados foi montado o gráfico ilustrado na Figura 45, sobre o qual é traçada a curva característica da CPCM, de modo a auxiliar na discussão dos resultados.

Figura 45: Gráfico-base para classificação do agregado miúdo para uso em concreto (NBR 7211:2005)



Fonte: elaborado pela autora

### 3.1.4 Resistência à cominuição

A amostra de CPCM foi segregada de acordo com as frações granulométricas (Quadro 9) e o comportamento de resistência à moagem para cada fração granulométrica foi avaliado.

O processo de moagem em moinho de bolas cerâmicas (Figuras 46 e 47) teve duração de duas horas. As frações foram moídas separadamente e a cada 15 minutos e o material foi quarteado, para obtenção de amostra representativa da fração moída.

Figura 46: Moinho de bolas



Figura 47: Corpos moedores de cerâmica



Fonte: registro da autora

Todo o procedimento foi realizado no Laboratório de Materiais e Técnicas Construtivas (LabMat) do Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas. As amostras moídas e secas (100 °C, por 24hs) foram acondicionadas e enviadas para análise no laboratório LACER/UFRGS, em granulômetro laser Cilas 1800-L. A avaliação dos resultados é apresentada em um gráfico que relaciona granulometria x tempo de moagem, de modo que a resistência à cominuição é associada à angulação das linhas do gráfico.

### 3.1.5 Fusibilidade

O ensaio foi realizado no Laboratório de Siderurgia (LASID), do Departamento de Metalurgia -DEMET- da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, em Microscópio de Aquecimento – Leitz 1600. Condições do ensaio: Atmosfera – Ar / Taxa de aquecimento – 10K/min (a partir de 815 °C). O método seguiu o preconizado pelo laboratório, segundo as normas: ASTM D 2013 (ASTM, 2012); DIN 51730<sup>34</sup> e ISO 540:2008.

---

<sup>34</sup>. DIN 51730. Testing of solid fuels - Determination of fusibility of fuel ash.

A preparação das amostras seguiu as etapas descrita para ensaios anteriores (secagem em estufa; moagem à granulometria inferior a 200#; secagem final e acondicionamento). Durante o ensaio o material foi mantido em temperatura constante de 23 °C.

### **3.1.6 Perda ao fogo**

A perda ao fogo indica o teor de material que pode ser perdido pela amostra quando a mesma é queimada até 950 °C. A análise foi realizada em triplicata, no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM /UFRGS). A análise de perda ao fogo seguiu as orientações da NBR 15945(ABNT, 2011). A análise gravimétrica consistiu na calcinação de aproximadamente 15 gramas de amostra CPCM moída à temperatura de 1.075 °C por 2 horas (escala de temperatura: 375 °C ± 25 °C; 600 °C ± 25 °C; 1.075 °C ± 25 °C), com determinação de perda de massa por comparação da massa seca final frente a massa íntegra inicial.

### **3.1.7 Análise química elementar (FRX)**

Para determinação da composição elementar da CPCM, optou-se pela análise de fluorescência de raios-X de amostra de pastilha prensada, realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS). O ensaio utilizou equipamento SHIMADZU XRF 1800 (tubo de ródio). As amostras inicialmente secas foram moídas (passantes na peneira 200#), voltaram para a estufa a 100 °C por 24 horas, posteriormente, resfriaram no dessecador, até temperatura ambiente e foram acondicionadas em recipiente livre de umidade até a realização do ensaio.

### **3.1.8 Estrutura cristalográfica**

Análise de DRX foi realizada no LACER/UFRGS. O equipamento utilizado foi o *Philips*, com auxílio de software de análise de dados X'Pert HighScore, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{nm}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura na faixa de 10 a 70° de 2 $\theta$ . O tempo de medida de cada passo foi de 1 segundo com um intervalo de passo de 0,03° e velocidade de rotação de 15 r.p.m.

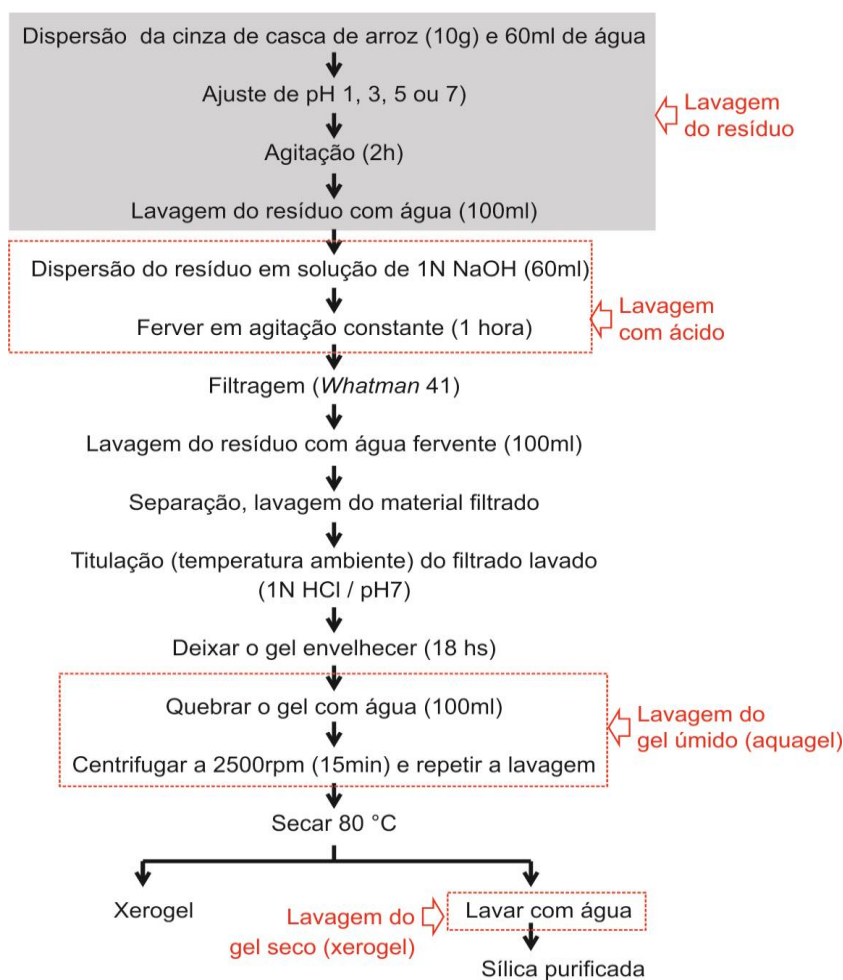
Nesta análise, foram avaliadas, além da mostra representativa da CPCM (TD), amostras de cada fração granulométrica relacionadas na Tabela 10 (PE, AG, AF, PO e PR). A preparação da amostra submetida à análise de DRX seguiu o mesmo procedimento descrito

para FRX. Os gráficos utilizados como referência para determinação dos picos cristalográficos dos difratogramas são apresentados no Anexo E.

### 3.2 VIABILIDADE DE OBTENÇÃO DE SÍLICA A PARTIR DE CPCM

A análise da viabilidade da extração de sílica a partir de CPCM seguiu a metodologia descrita por Kalapathy, Proctor e Shultz (2000b), ilustrada na Figura 48 e denominada neste trabalho como “Método Kalapathy”. Inicialmente a viabilidade de extração de sílica a partir da CPCM seguiu todos os procedimentos descritos, substituindo 10 g de cinza de casca de arroz por CPCM, com excessão da lavagem ácida, que foi realizada em 100ml de solução 1N HCl e sem ajuste de pH, por 60 minutos.

Figura 48: Metodologia para extração de sílica a partir da cinza de casca de arroz – Método Kalapathy



Fonte: adaptado de Kalapathy, Proctor e Shultz (2000b, p.259)

O processo sol-gel consiste na solubilização da sílica contida no CPCM por meio do contato com solução de NaOH, formando uma solução de silicato de sódio, que com a posterior titulação de HCl, torna-se uma mistura bifásica de sílica gel e solução de cloreto de sódio. Em função da diferença de densidade, as substâncias são facilmente separadas. O Pó de sílica (xerogel) é obtido por desidratação do gel. O sódio residual na sílica é eliminado por lavagem com água destilada. Didaticamente o processo sol-gel pode ser subdividido em quatro procedimentos: 1) preparação do resíduo; 2) extração da sílica; 3) obtenção do gel e 4) Lavagem e Secagem para obtenção do xerogel limpo.

Com base na revisão bibliográfica, constatou-se a possibilidade da relação NaOH/cinza indicada no Método Kalapathy ser insuficiente para extração de sílica a partir da CPCM (SANTANA COSTA; PARANHOS, 2018; SRIVASTAVA *et al.*, 2013). Optou-se por determinar a quantidade de hidróxido de sódio a partir da repetição do processo de extração, até o esgotamento.

Assim, as adaptações do Método Kalapathy testadas nesta fase foram referentes a: a) lavagem ácida - 100ml de solução 1N HCl e sem ajuste de pH, por 60 min; b) repetição do processo de extração, até o esgotamento; c) lavagem para obtenção da sílica - optou-se por não lavar o aquagel, limitando a lavagem ao estágio xerogel. Também na etapa de lavagem, foi introduzida a adoção de nitrato de prata como sinalizador da presença de sal, conforme detalhado na descrição da obtenção da sílica limpa (item 3.3.6 – Processo de Lavagem)

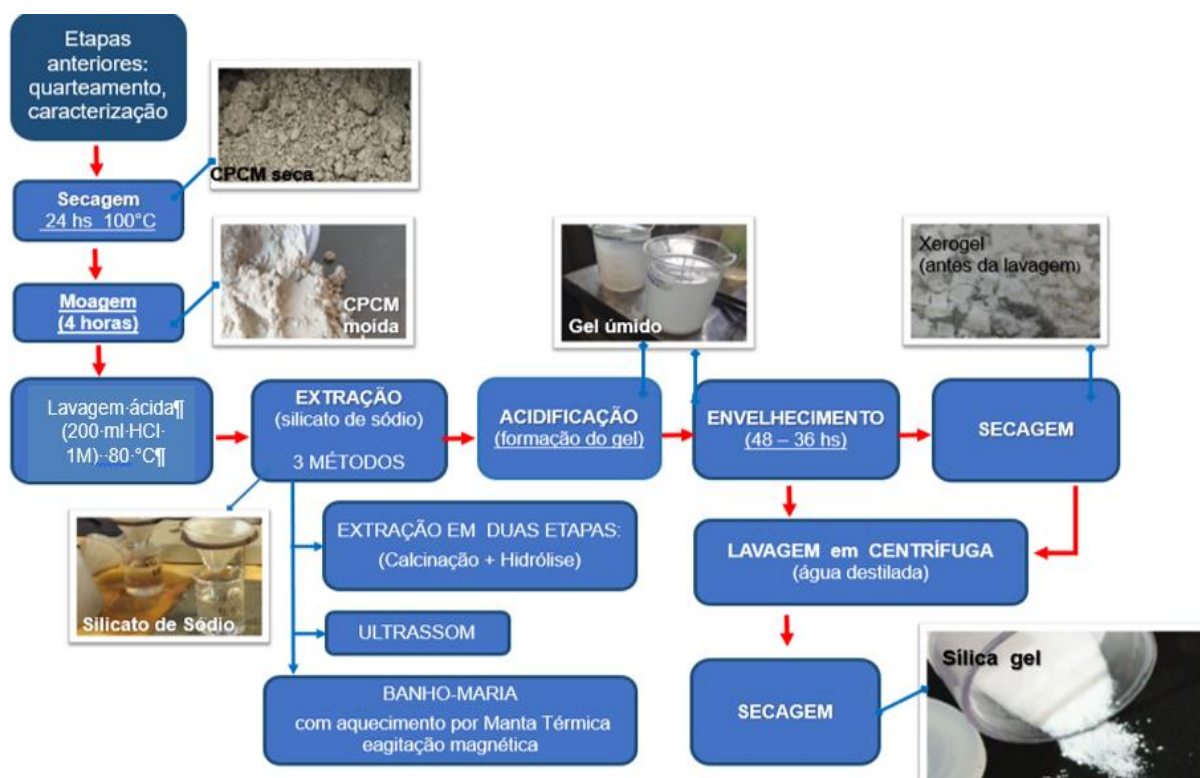
### 3.3 APLICAÇÃO DO MÉTODO SOL-GEL

Nesta pesquisa optou-se por priorizar o estudo da etapa de extração com o foco voltado para obtenção de maior rendimento e gasto mínimo de energia. No primeiro momento foram testados três metodologias de extração e em um segundo momento foi estudado uma otimização do método mais eficaz, nomeado Método 04, onde foi testada a extração da amostra bruta, eliminando a etapa de moagem.

Os resultados foram avaliados exclusivamente em função da quantidade de sílica obtida (rendimento), visto que as características morfológicas e a reatividade da sílica são muito influenciadas pelos processos de gelificação e secagem, que não constituíram o foco deste estudo. Assim, a caracterização da sílica deve ser considerada uma referência, para avaliação futura sobre as possibilidades de aplicação do produto resultante. Neste aspecto, salienta-se a possibilidade de alteração de tais características por meio de processos específicos, a posteriori.

As sílicas produzidas foram avaliadas por termogravimetria, evitando que a umidade ambiente interfira na avaliação. O fluxograma apresentado na Figura 49 ilustra as etapas do processo sol-gel, com os respectivos produtos desta proposta. Os processos foram realizados com reagentes de grau analítico e água destilada.

Figura 49: Análise para escolha do método de extração



Fonte: elaborado pela autora

### 3.3.1 Pré-tratamento

A preparação da amostra consistiu na homogeneização, quarteamento e secagem - conforme descrito anteriormente. A cinza seca foi moída e submetida a banho ácido (HCl), para diminuir o grau de impurezas (metais alcalinos) da sílica xerogel extraída. A Figura 50 e a Figura 51 ilustram, respectivamente, a CPCM secas na estufa e a amostra moída, presa nas laterais internas do jarro que compõe o moinho de bolas cerâmicas.

Figura 50: Amostra de CPCM antes da moagem



Figura 51: Cinza moída no interior do jarro (laterais)



Fonte: registro da autora

### 3.3.1.1 Secagem

A amostra foi seca em estufa, a temperatura de 100 °C, até a constância da massa. A amostra seca foi arrefecida e armazenada em dessecador. O processo de secagem foi repetido para cada ensaio, em virtude da característica higroscópica da cinza.

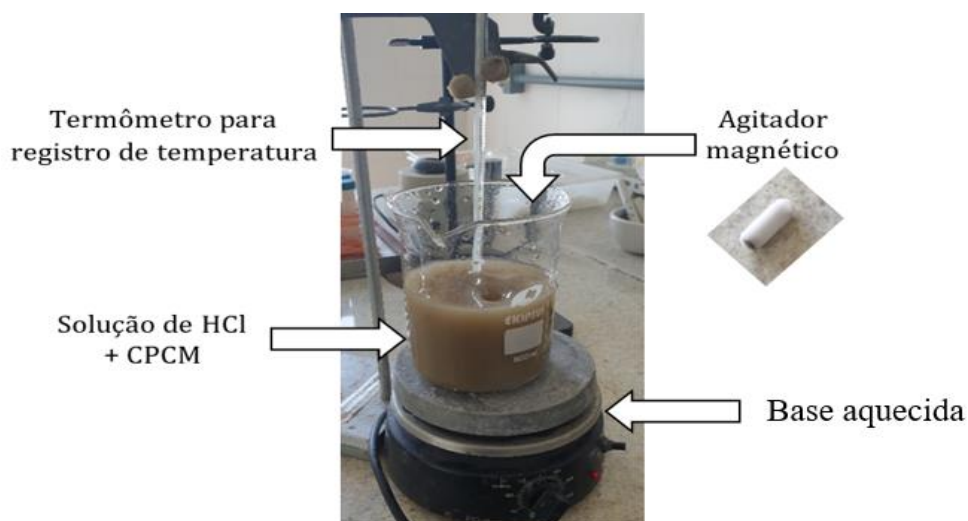
### 3.3.1.2 Moagem

Uma amostra de aproximadamente 10 Kg de CPCM foi moída, em moinho de bolas cerâmicas (Figuras 50 e 51), por 4 horas. O método foi embasado em POUÉY (2006, p.90), que determina relação massa dos corpos moedores (5kg) e a massa da cinza de casca de arroz (1kg), com velocidade de rotação de 40rpm e corpos moedores com diâmetro variante entre 10 e 20mm.

### 3.3.1.3 Banho ácido

O banho ácido consiste na mistura da CPCM com uma solução 3% v/v de ácido clorídrico, na proporção 10 ml.g<sup>-1</sup>. Pelo método de extração convencional, a mistura cinza – solução de HCl é aquecida a 80 °C e mantida sob agitação constante por 1 hora (Figura 52).

Figura 52: Banho ácido



Fonte: elaborado pela autora

Após a lavagem, a mistura foi resfriada naturalmente, a temperatura ambiente, para ser finalmente centrifugada a 3200 rpm por 5 min. O resíduo sólido da lavagem constitui a cinza “limpa”. O líquido (solução de HCl + impurezas) foi armazenado para posterior estudo de reciclagem.

### 3.3.2 Extração pelo Método 01: Extração convencional

Este é o método adotado pela maior parte das pesquisas com resíduos vegetais, em que a sílica é extraída a partir do aquecimento da mistura de uma determinada solução de hidróxido de sódio (NaOH) e cinza, por algum tempo, a certa temperatura (Figura 53).

Figura 53: Método 01 - extração em banho-maria e agitador magnético com aquecimento

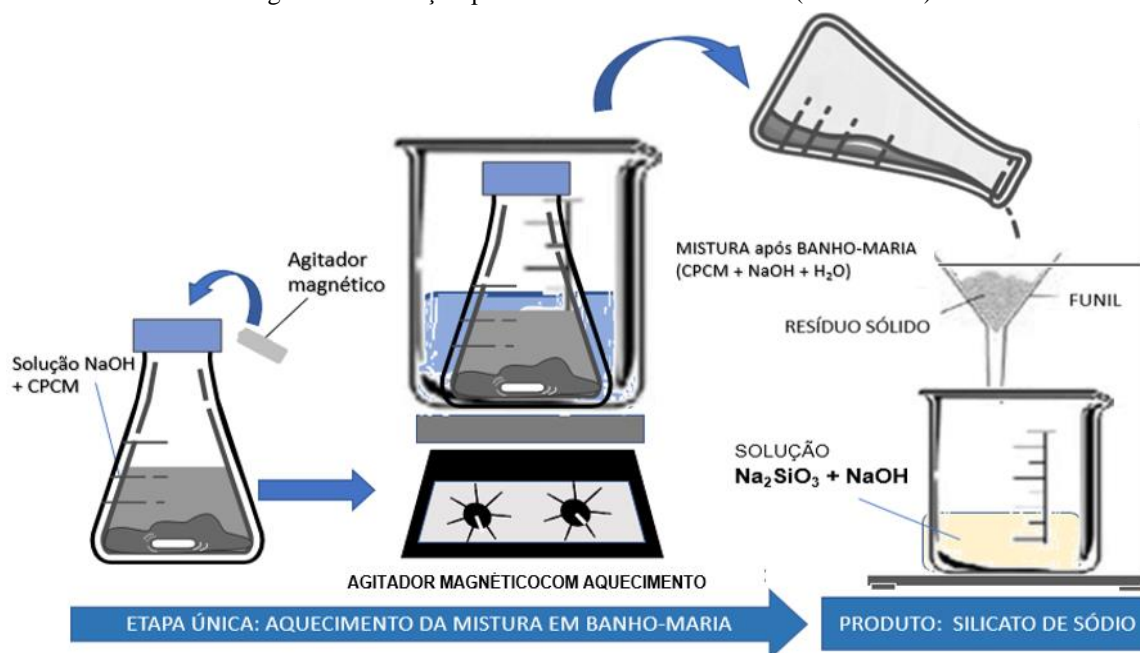


Fonte: registro da autora



O processo de extração 01 ilustrado na Figura 54 foi adaptado do método adotado por Srivastava *et al* (2013) consistiu no aquecimento (banho-maria) da mistura (solução NaOH+10g CPCM), em Erlenmeyer de 500 ml de polipropileno por 2 horas, tampado e sob agitação constante para dissolução completa da sílica e obtenção da solução de silicato de sódio. Após esse período, o material foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado e lavado com água deionizada. O resíduo sólido da filtração retornou ao processo até o esgotamento<sup>35</sup> (extrações sequenciais).

Figura 54: Extração pelo “método convencional” (Método 01)



Fonte: elaborado pela autora

Conforme aponta a revisão bibliográfica, os principais fatores que influenciam o rendimento durante o processo de extração são a temperatura e concentração de NaOH. Dado o ineditismo deste estudo e a consequente ausência de dados para extração de sílica a partir de cinzas de carvão mineral, optou-se por determinar as melhores condições para extração, pelo método convencional, mantendo a massa de amostra (10g), volume de solução NaOH (100ml) e a duração do banho-maria (120 minutos) fixos e estudar as seguintes variáveis:

a) Razão NaOH/CPCM. Nas primeiras extrações foi adotada solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> (razão molar: NaOH / CPCM = 0,4), bastante utilizada em pesquisas com resíduos de cinzas vegetais (Kalapathy; Proctor; Shultz, 2000). No segundo momento foi testada uma

<sup>35</sup> Até a solução filtrada (suposto “silicato de sódio”), depois de acidificada, não formar gel.

solução de NaOH mais concentrada, de 3 mol.L<sup>-1</sup> (razão molar NaOH / CPCM = 1,2), utilizada para extração a partir de cinza de sabugo (MOHANRAJ *et al.*, 2012).

b) Extração sequencial. O processo de extração é repetido até o esgotamento. A soma de rendimentos de 3 extrações de solução NaOH menos concentrada (razão molar NaOH / CPCM = 0,4) é comparada com o resultado da primeira extração da solução 3 mol.L<sup>-1</sup> (razão molar NaOH / CPCM = 1,2), que apresenta concentração três vezes maior. Desde modo é estudado o eventual ganho de rendimento com a redução da quantidade de reagente e repetição do processo ( $3 \times 0,4 \geq 1 \times 1,2$ ).

c) Temperatura (85 °C e 90 °C). Esta análise busca formas de avaliar o custo / benefício aumentando a temperatura de extração em 5 °C.

O Quadro 10 apresenta a relação das amostras e as condições ensaiadas. As melhores condições foram repetidas em triplicata, com extração múltipla, até o esgotamento.

Quadro 10: Estudo das variáveis do Método 01

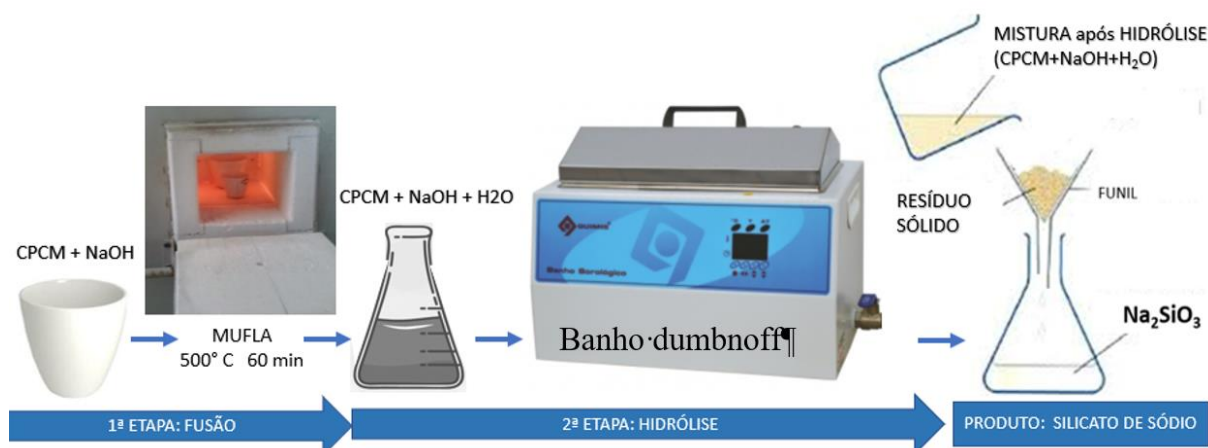
Variável	Amostra	Massa(g)	Extrações múltiplas	Temperatura indicada	Relação NaOH/CPCM	Tempo de extração
Menor NaOH/CPCM	A	10,0032	A1	90°C	0.4	02:00
			A2			02:00
			A3			02:00
Maior NaOH/CPCM	B	10,0004	B1	90°C	1.2	02:00
			B2			02:13
			B3			02:00
Menor temperatura	C	10,0147	D1	85°C	1.2	02:00
			D2			02:00
			D3			02:00

Fonte: elaborado pela autora

### 3.3.3 Extração pelo Método 02: Extração em duas etapas

O método de extração hidrotérmica adotada nesta pesquisa foi adaptada de Ferret e colaboradores (FERRET *et al.*, 1999), para observação das seguintes variáveis: relação cinza/NaOH, quantidade de água na mistura e tempo de dissolução. O método de adotado é ilustrado pela Figura 55:

Figura 55: Esquema da extração em duas etapas (Método 02)



Fonte: elaborado pela autora

A primeira etapa consiste na fusão entre a sílica e o hidróxido de sódio, através da calcinação da mistura (anidra) de hidróxido de sódio e cinza (CPCM). Assim, 10 gramas de CPCM foi adicionada e homogeneizada com uma quantidade de NaOH, em cadinho de porcelana e colocado em forno mufla. O forno foi ligado e ao atingir a temperatura estabelecida para o ensaio (550 °C), manteve a temperatura por 60 minutos. O forno é desligado e a amostra é resfriada em dessecador, para evitar a absorção da umidade ambiente.

No segundo momento, a amostra calcinada foi transferida para béquer de polipropileno (500 cm<sup>3</sup>), adicionada determinada quantidade de água destilada para início do processo de hidrólise, em banho dumbnoff, em temperatura de 30 °C, sob agitação constante, por um período de tempo (12 – 36 horas).

Concluída as duas etapas, a solução de hidróxido de sódio é filtrada e o resíduo descartado. Após a etapa de extração, o pH da solução de silicato de sódio foi reduzido para 7, pela adição de solução de ácido clorídrico 3 mol.L<sup>-1</sup>.

No estudo das variáveis deste método optou-se por manter as condições de calcinação fixas (500° C/1 hora), utilizar a mesma massa de amostra (CPCM) testada no estudo do Método 01 e adotar as seguintes variáveis: a) razão molar NaOH/CPCM; b) Volume de água utilizada no processo ( 80, 100 e 120 ml); c) tempo.

O Quadro 11 apresenta a relação entre as variáveis testadas. A avaliação dos resultados consiste em determinar as melhores condições para obtenção do maior rendimento entre as variáveis testadas.

Quadro 11: Planejamento para o processo de extração em duas etapas (Método 02)

ID	MISTURA	NaOH/CPCM	CPCM/ H <sub>2</sub> O/ (g/ml)	Tempo de dissolução	FOCO
FS1	10g cinza+12g NaOH+80 ml H <sub>2</sub> O	1,2	0,125	48hs	Relação & sólido/líquido NaOH/cinza
FS2	10g cinza+12g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	1,2	0,100	48hs	
FS3	10g cinza+12g NaOH+120 ml H <sub>2</sub> O	1,2	0,083	48hs	
FS4	10g cinza+10g NaOH+80 ml H <sub>2</sub> O	1,0	0,125	48hs	
FS5	10g cinza+10g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	1,0	0,100	48hs	
FS6	10g cinza+10g NaOH+120 ml H <sub>2</sub> O	1,0	0,083	48hs	
FS7	10g cinza+6g NaOH+80 ml H <sub>2</sub> O	0,6	0,125	48hs	
FS8	10g cinza+6g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,6	0,100	48hs	
FS9	10g cinza+6g NaOH+120 ml H <sub>2</sub> O	0,6	0,083	48hs	
FS10	10g cinza+8g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,8	0,100	56hs	Tempo de dissolução
FS11	10g cinza+8g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,8	0,100	56hs	
FS12	10g cinza+8g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,8	0,100	48hs	
FS13	10g cinza+8g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,8	0,100	31hs	
FS14	10g cinza+8g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,8	0,100	24hs	
FS15	10g cinza+8g NaOH+100 ml H <sub>2</sub> O	0,8	0,100	11hs	

Fonte: elaborado pela autora

•

### 3.3.4 Extração pelo Método 03: Extração por ultrassom

Dado o ineditismo do ensaio e as limitações do aparelho disponível, cuja temperatura máxima é de aproximadamente 60 °C, optou-se por adotar uma amostra de referência, denominada “corpo branco”, para avaliação do método. Neste caso, utilizou-se sílica gel P.A. (Nº. CAS: 7631-86-9), que constitui um material puro e amorfo, portanto, de mais fácil dissolução. As especificações da sílica utilizada são apresentadas no Anexo F. Assim, além das amostras de CPCM, foram submetidas ao mesmo processo de extração amostras de sílica P.A., adotadas como parâmetro de referência que, a princípio, deveriam apresentar 100% de rendimento.

O aparelho ultrassom utilizado apresenta as seguintes especificações: modelo USC 2500, com capacidade para 5,7 lts, potência ultrassônica 155W e 400 VA de consumo, com ondas ultrassônicas de 40 KHz, temperatura de 60 °C. Informações mais detalhadas são apresentadas no Anexo G. As Figuras 56 e 57 correspondem, respectivamente, ao aparelho de ultrassom utilizado na pesquisa e a sílica utilizada para composição do corpo branco.

Figura 56: Aparelho de ultrassom utilizado



Figura 57: Sílica gel (corpo branco)



Fonte: registro da autora

Na análise de avaliação do processo de extração por ultrassom, foram mantidas a temperatura de 60 °C, que constitui a potência máxima do aparelho disponível. Foram analisadas as variáveis:

- razão molar NaOH/CPCM. Foram testadas as razões: 0,4; 0,6; e 1,2;
- tempo de extração. Para a otimização do tempo de extração optou-se por 30 minutos para o primeiro conjunto de amostras e 45 minutos para segundo.

Os resultados da extração da solução submetida ao processo convencional foram comparadas com a extração em ultrassom, em condições mais brandas (menor tempo e menor temperatura). O terceiro parâmetro (concentração de NaOH), a concentração da solução base variou três vezes: 1 mol.L<sup>-1</sup>, 2 mol.L<sup>-1</sup> e 3 mol.L<sup>-1</sup>, conforme ilustrado na Figura 58.

Figura 58: Processo de extração por ultrassom (Método 03)



Fonte: elaborado pela autora

Após as extrações, a solução foi filtrada e o resíduo submetido a lavagem com água destilada. O resíduo sólido foi descartado e a solução de silicato de sódio reservada para a acidificação.

### 3.3.5 Formação do gel

A formação do gel ocorre quando o pH do silicato de sódio é reduzido para valores inferiores a 9, conforme apontado na bibliografia. No primeiro momento optou-se pela verificação da influência do pH nos resultados de rendimento do xerogel obtido.

Para estudar a eventual interferência da variação de pH no rendimento da sílica produzida, optou-se por produzir, a partir da mesma solução de silicato de sódio, sílicas com pH7, pH4 e pH1. A metodologia adotada para esta análise foi bastante simples: repetiu a extração pelo Método 01 (90 °C e relação NaOH/CPCM = 1,2). A solução ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) resultante foi transferida para um balão volumétrico e avolumada com água destilada a 750 ml, e depois dividida em três frações de 250 ml cada. O pH foi reduzido (HCl), respectivamente, a pH1, pH 4 e pH7. Depois de atingido o pH estipulado, as soluções foram deixadas em repouso, para formação do gel.

Este período de repouso, de aproximadamente 18 hs, é nomeado envelhecimento. As fotografias apresentadas nas Figuras 59 e 60 registram, respectivamente, as etapas de acidificação e o gel formado em pH7, após o tempo de envelhecimento, denominado *aquagel*. Após envelhecimento (período de 18 horas) o gel macio foi quebrado e centrifugado a 3200 rpm (força G 2000), durante 10 minutos. O sobrenadante foi descartado.

Figura 59: Formação do gel pela redução do pH.

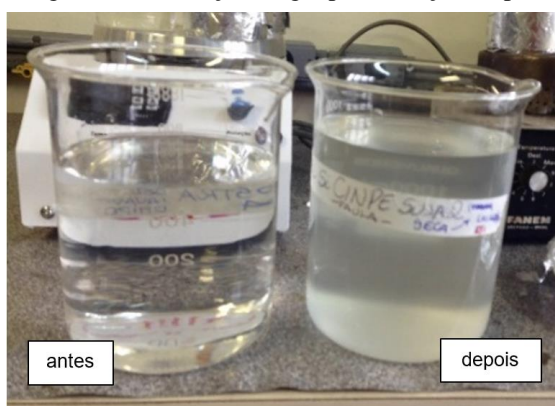
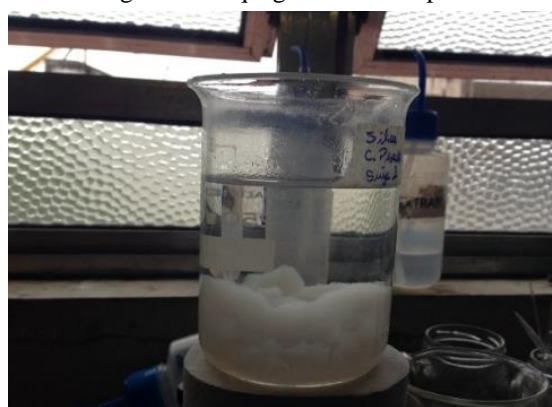


Figura 60: Aquagel obtido em pH7



Fonte: registro da autora.

### 3.3.6 Processo de Lavagem.

Neste estudo foram testadas lavagens da sílica em dois momentos: a lavagem aplicada no Método 01 foi a lavagem na fase xerogel, que seguiu o método de Affandi *et al.* (2009) modificada. A lavagem adotada no Método 04 foi realizada no gel úmido (aquagel), foi baseada em Pijarn *et. al* (2010), com algumas modificações.

Assim, no Método 01 o xerogel (Figura 61) foi lavado após a desidratação do gel em estufa (80°C, por 24 hs). O xerogel foi transferidos para tubos de centrífuga de 50ml (Figura 62), com adição de água deionizada e centrifugação (força G 2000), por 5 min. A água de lavagem foi quantificada e descartada. O processo foi repetido até a água de lavagem estar isenta de cloreto de sódio.

Figura 61: Sílica xerogel, antes da lavagem.

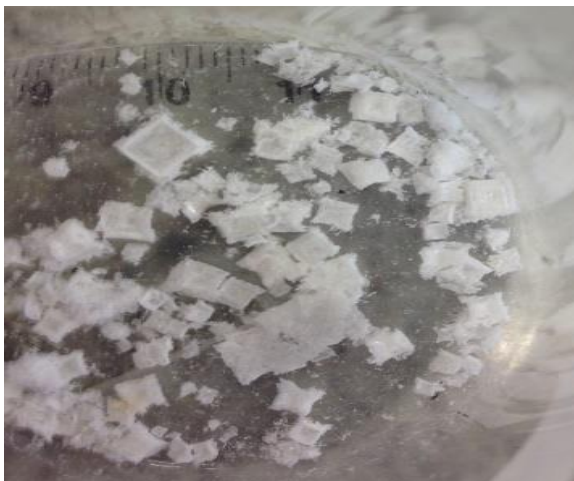


Figura 62: Sílica gel antes da lavagem.



Fonte: registro da autora

O nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$  CAS: 7761-88) age como agente sinalizador, reagindo e tornando a solução imediatamente turva quando na presença de íons cloreto (Figura 63). A centrífuga utilizada durante todo o processo de extração de sílica (Figura 64) apresenta as seguintes características: rotor 170 mm, com acomodação de 4 tubos de 50ml. Tempo de aceleração: 60 segundos; tempo de frenagem: 60 segundos. O tempo da centrifugação foi determinado caso a caso. No caso da lavagem, o tempo de centrifugação foi 10 minutos, com força G 2000.

Figura 63: Solução de nitrato de prata reage com o cloreto remanescente na água de lavagem.



Figura 64: Centrífuga utilizada no processo de lavagem



Fonte: registro da autora

### 3.3.7 Processo de secagem e pesagem para cálculo do rendimento.

A avaliação da massa de sílica é determinada por termogravimetria (TG), para evitar que a massa de água absorvida em função das características higroscópicas da sílica interfira na avaliação.

A análise de termogravimetria foi realizada no no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL/UFRGS), em analisador termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50, sob as seguintes condições: Faixa de temperatura: 35 a 900 °C; massa inicial de amostra de aproximadamente 10 mg; rampa de 20°C/min, atmosfera de nitrogênio.

O rendimento foi calculado a partir da massa da amostra de CPCM (Equação 8)

$$R_{\text{CPCM}} (\%) = \frac{m_1}{m_2} \quad (8)$$

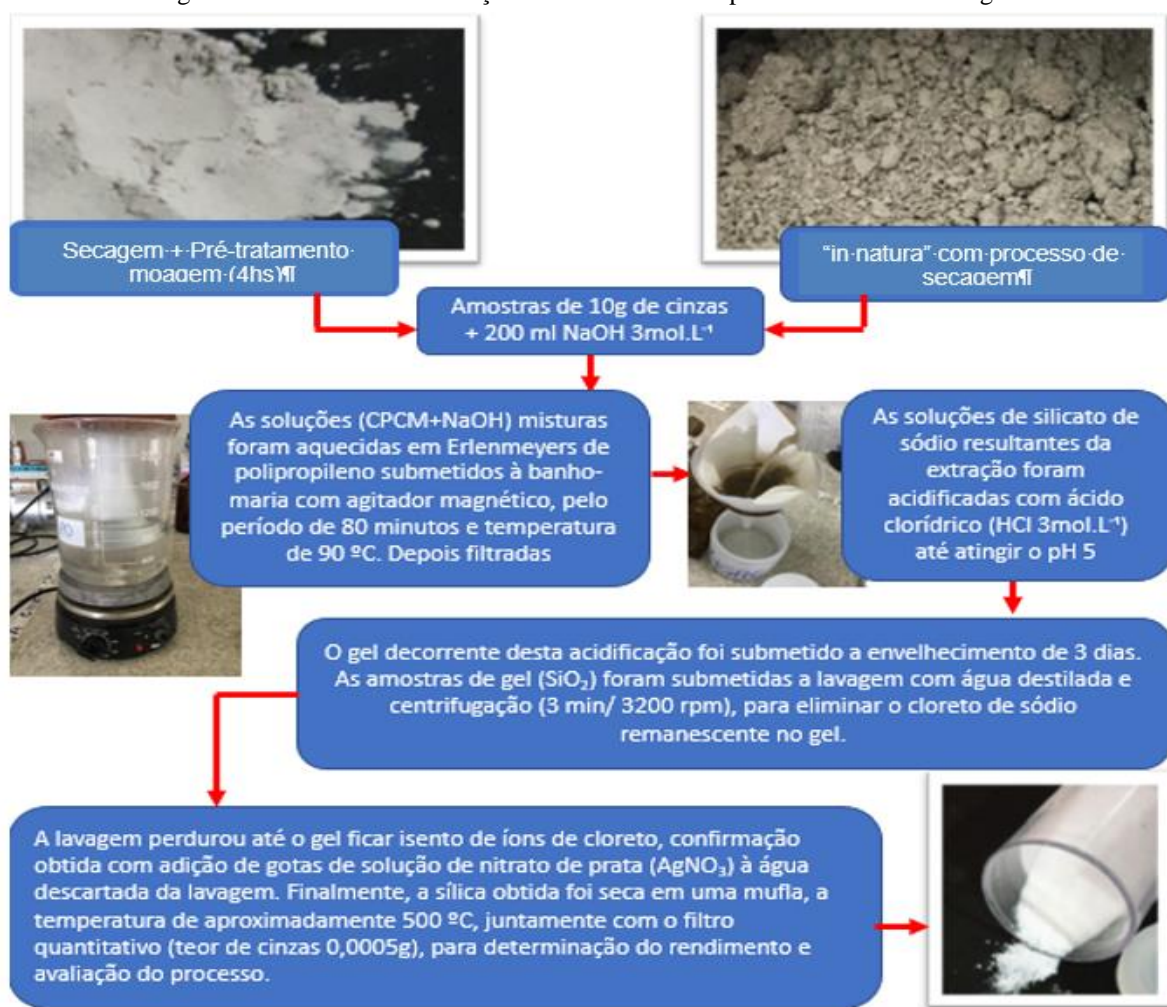
### 3.3.8 Aplicação do processo sol-gel e avaliação da necessidade de pré-tratamento.

Após a determinação do método de extração, estudou-se a possibilidade de eliminar a etapa de pré-tratamento, que envolve maior dispêndio de energia com processos de secagem e moagem do resíduo. Para tanto, repetiu-se o método sol-gel estudado na etapa anterior (IRIGON *et al.*, 2019), com pequenas adaptações, para avaliação da necessidade de moagem prévia do resíduo, avaliação do método de lavagem e avaliação do efeito de múltiplas extrações.

A Figura 65 descreve o processo desenvolvido no Laboratório de Águas e Resíduos do Curso Técnico de Química, nas dependências do IFSul/Campus Pelotas.



Figura 65: Processo de avaliação da necessidade de pré-tratamento de moagem.



Fonte: elaborado pela autora

Assim, o Método 04 foi desenvolvido com dois tipos de amostras CPCM: uma amostra “não tratada”, denominada amostra bruta; outra amostra “pré-tratada”, denominada amostra moída. A lavagem para eliminação do cloreto de sódio residual foi executada na fase gel. Ao invés de 3 extrações de 120 minutos optou-se por 5 extrações de 72 minutos<sup>36</sup>, com registro de temperatura em intervalos de 5 minutos.

### 3.4 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS TESTADOS

Na etapa experimental foram testados quatro variações do método de obtenção de sílica: a) Método 01 - Método de Extração Convencional, com aquecimento em banho-maria da mistura CPCM - solução NaOH, com agitação magnética; b) Método 02 - Método de

<sup>36</sup> Optou-se por avaliar eventual ganho de rendimento ao aumentar o número de extrações, mantendo o tempo total do processo.

Extração em Duas Etapas, com calcinação da mistura (anidra) CPCM - NaOH, seguida do processo de hidrólise; c) Método 03 - Método de Extração por Ultrassom; e, finalmente d) Método 04 - Método 01 modificado, com extração da sílica a partir da amostra CPCM bruta (sem pré-tratamento de moagem).

Na avaliação dos métodos de extração são focados três aspectos principais: a) quantidade de sílica produzida (rendimento); b) grau de pureza da sílica produzida (% SiO<sub>2</sub>) e c) Quantidade de energia envolvida no processo.

Na avaliação da necessidade de pré-tratamento de moagem os resultados da extração da amostra moída são comparados com os resultados da amostra bruta. A avaliação do pré-tratamento de lavagem ácida é baseada na comparação dos resultados (teor de SiO<sub>2</sub>) da sílica gel obtida pelo Método 01 e da sílica gel (amostra moída) obtida pelo Método 04.

### 3.4.1 Rendimento

Os resultados quantitativos são contemplados em dois momentos. A primeira análise é utilizada para determinar a eficiência dos métodos de extração, mais precisamente, para determinar o percentual de sílica em relação ao total de sílica contido na amostra, através da Equação 8. A segunda análise, representada na Equação 9 refere-se à eficiência do processo de extração, ou seja, para avaliar se foi possível extrair toda a sílica contida na CPCM utilizada no processo. Naturalmente, o percentual de sílica extraída não chega a 100% uma vez que parte da sílica contida na CPCM é cristalina.

$$R_{ext} (\%) = \frac{m_1}{m_2 \times SiO_2\%} \quad (9)$$

Onde:

$R_{ext}$	= rendimento da extração
$R_{CPCM}$	= rendimento do processo de extração a partir da CPCM
$m_1$	= massa de sílica extraída
$m_2$	= massa de CPCM
$SiO_2$ %	o percentual de sílica contida na cinza (FRX)

Segundo a revisão bibliográfica a CPCM de Candiota caracteriza-se pela predominância de materiais amorfos numa faixa entre 60% e 75% e fração cristalina presente a seguinte composição: 20 % mulita (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SiO<sub>2</sub>), 30 % quartzo (SiO<sub>2</sub>), 30 % óxidos de ferro (hematita e magnetita) e 2 % de mica e outros. (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003, p.227),

A partir desses dados e dos resultados da composição elementar da cinza (FRX), estimou-se a fração cristalina e a fração amorfa da sílica contida na CPCM (%). Conforme os cálculos apresentados no Apêndice G, o rendimento máximo para extração foi estimado entre 52,4 a 57,4 %, visto que o processo sol-gel limita-se à extração da fração amorfa da sílica.

### **3.4.2 Consumo de energia**

O método de extração mais adequado é aquele que apresenta maior rendimento e menor gasto de energia. O gasto de energia é calculado em função do gasto de energia elétrica ao longo do processo. Assim, o cálculo ficará limitado à etapa de extração, onde tem-se:

- potência do forno mufla;
- potência do aparelho “Dumbnoff water bath”;
- potência do agitador magnético com aquecimento;
- potência do ultrassom;

### **3.4.3 Qualidade da sílica obtida**

O quarto parâmetro utilizado para avaliação dos métodos – qualidade da sílica gel – é definido através dos resultados da caracterização descritos a seguir.

## **3.5. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL OBTIDA**

A caracterização usual da sílica gel, conforme aponta a revisão bibliográfica está baseada nos seguintes parâmetros: composição elementar, tamanho de partícula, área de superfície específica, porosidade, cristalinidade e reatividade de superfície. Neste estudo optou-se por focar a etapa de extração de sílica, dando maior ênfase à composição elementar (grau de pureza) e à classificação do material, em virtude do tamanho das partículas (micro/nano), conforme descrito a seguir.

### **3.5.1 Composição elementar da sílica obtida**

A análise de pureza da sílica obtida foi determinada, em um primeiro momento pelo Laboratório de Análises Inorgânicas – DEQUIM da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC), onde foram encaminhadas amostras e requisitados ensaios para determinação do teor de sílica e alumínio, apresentados nos Anexos Q e R, respectivamente.

O teor de alumínio foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama, enquanto os teores de perda por calcinação e sílica foram determinados segundo NBR NM 22 (ABNT, 2012).

As amostras foram submetidas à análise de FRX de pastilha fundida, junto com as amostras obtidas na última fase da etapa experimental, quando se analisou a necessidade de pré-tratamento da cinza.

A análise de FRX com pastilha fundida foi encomendada para o Centro de Caracterização de Minerais e Materiais FRX Service Ltda.

### 3.5.2 Determinação da superfície específica – BET

Segundo Quercia *et al.* (2013), a área superficial pode ser utilizada como referência para determinação do tamanho das partículas. Em amostras heterogêneas, que apresentem muitas partículas de tamanho micro, considera-se o limite máximo para “nano” material a área superficial de 35m<sup>2</sup>/g (CEN EN 13263–1+A1:2005 *op. cit.* QUERCIA *et al.*, 2013).<sup>37</sup>

A determinação da área de superfície específica da sílica foi realizada pelos Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica Calibração e Ensaio da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (LABELO/PUCRS).

A análise de Área Superficial Específica seguiu o protocolo do laboratório<sup>38</sup>, cujo relatório é apresentado no Anexo S. A análise foi realizada em Analisador de Área Superficial Micromeritics ASAP 2420, em temperatura ambiente e umidade relativa ambiente correspondentes, respectivamente, a 23 °C ± 5 °C e 55 % ± 25 %. As condições de processo relatadas foram: a) Temperatura de Desgaseificação: 60°C; b) Taxa de aquecimento: 10°C/min; c) Coleta de dados para equação de BET: 6 pontos equidistantes na faixa de 0,05 a 0,3 (P/Po) e d) “Setpoint” de pressão (Desgaseificação): 1 Pa.

### 3.5.3 Análise da estrutura cristalográfica (DRX)

A determinação da composição mineralógica (fases presentes) da sílica xerogel extraída foi determinada através de análise qualitativa por Difração de Raios X, no LACER/UFRGS. O equipamento utilizado foi o PANAnalytical X’pert PRO, com auxílio de

---

<sup>37</sup> CEN EN 13263–1+A1. Silica fume for concrete – Part 1: definitions requirements and conformity criteria. European Commission for Standardization (CEN); 2009. p. 1–29.

<sup>38</sup> Segundo o laudo do laboratório, o mesmo segue as orientações normativas da “U.S. Pharmacopeia – Capítulo <846> Specific Surface Area” e adota como documentos complementares: Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica – PE 7.01.06 – rev. 02 – Análise de Área Superficial. Porto Alegre, RS, Brasil, 2017.

software de análise de dados X'Pert HighScore, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{nm}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura na faixa de 10 a 70° de  $2\theta$ . O tempo de medida de cada passo foi de 1 segundo com um intervalo de passo de 0,03° e velocidade de rotação de 15 r.p.m.

### **3.5.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e potencial Zeta**

A análise MEV é utilizada para diferenciar materiais muito porosos de nanopartículas, a partir da área de superfície específica (BET). O potencial Zeta é um parâmetro de reatividade de superfície.

As análises MEV e de potencial Zeta foram realizadas na Cadeira de Físico-Química, da Universidade Técnica de Dresden, na Alemanha. Para a obtenção das imagens MEV, as soluções diluídas das amostras de sílica gel foram dispersas em água mili-Q e posteriormente vazados em suportes de amostras de alumínio revestidos com fita e secos por 14 horas. As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico Zeiss DSM 982 GEMINI. As medições do potencial zeta foram realizadas em dispersões diluídas em água mili Q usando um Malvern Zetasizer Nano ZSP.

## 4 DISCUSSÃO E AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

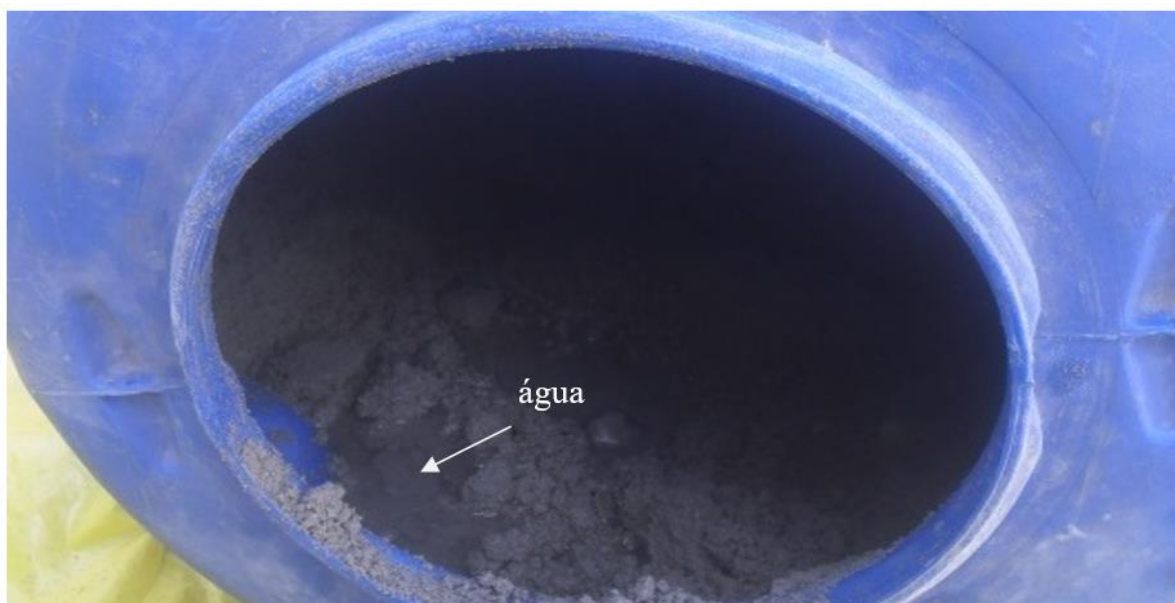
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA (CPCM)

#### 4.1.1 Teor de Umidade

A CPCM apresentou teor de umidade próximo a 40%, conforme os cálculos (APÊNDICE B), que aponta o teor de umidade em 39,75 %.

O alto teor de umidade é atribuído à água remanescente do processo de remoção da CPCM do interior da caldeira (Figura 66), de modo que o resultado é compatível com o esperado. O excesso de água foi identificado na abertura das bombonas, para o início do processo de quarteamento.

Figura 66: Umidade da amostra retirada da esteira no momento do recebimento.



Fonte: registro da autora.

#### 4.1.2 Massa específica

A massa específica determinada foi  $2,50 \text{ g/cm}^3$  - corroborando com os resultados do trabalho CIPECAL (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003), que registrou massa específica de  $2,27 \text{ g/cm}^3$ . Contudo, cabe a ressalva que as publicações anteriores sobre a caracterização da CPCM de Candiota foram feitas com a cinza “in natura” (não-móida). Neste aspecto, convém lembrar as características peculiares da CPCM que, como ressalta Mallmann (1996, p. 66), é

composta tanto por grãos com baixas densidades, formados por cenosferas e plenosferas como grãos formados por material cristalino de altas densidades.

Diferenças entre os resultados de massa específica da cinza “in natura” e do material moído foi registrada por Froener (2016, p.60), que caracterizou CPCM de uma termelétrica próximo a Porto Alegre e determinou 2,08 para os grãos<sup>39</sup> e 2,34 g/cm<sup>3</sup> para a amostra de CPCM moída.

#### 4.1.3 Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica da CPCM confirmou dados da revisão bibliográfica que apontou grande disparidade entre tamanho de partículas, conforme ilustra a Figura 67, onde visualiza-se desde partículas milimétricas a pedras de mão, com mais de 10 centímetros de comprimento.

Figura 67: Disparidade granulométrica apresentada pela CPCM



\*\*moeda de R\$0,50 utilizada como referência métrica

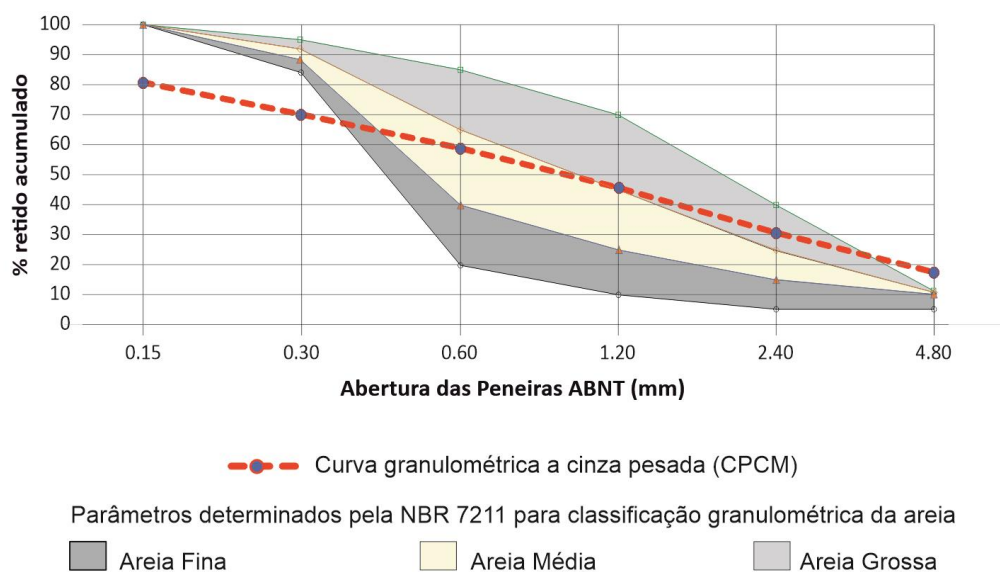
Fonte: registro da autora.

O gráfico da Figura 68 ilustra a distribuição granulométrica da cinza caracterizada neste estudo. A tabela e os cálculos referentes à distribuição granulométrica da CPCM estão no Apêndice D.

---

<sup>39</sup> A pesquisadora utilizou somente a fração passante na o material passante na peneira de abertura 0,297 mm.

Figura 68: Curva granulométrica das frações correspondentes ao agregado miúdo



Fonte: elaborado pela autora.

A análise granulométrica da CPCM comprovou larga variação granulométrica de grãos, com 16,98 % das partículas retidas na malha de 4,8 mm, chegando a dimensões de 10 x 15 centímetros; 13,59% grossa; 28,21% areia média; 32,74% areia fina e aproximadamente 8,41 % muito finas (material pulverulento), com dimensões inferiores a 0,15mm. Ainda com relação à distribuição granulométrica, apesar da ampla variação de dimensões, percebe-se que a CPCM não se enquadra em nenhuma das zonas de distribuição granulométrica estabelecidas para Areia Normal, indicada na norma NM 248:2003 para aplicação de argamassas e concretos.

A diferença entre a curva granulométrica da CPCM ilustrada na Figura 68 e os resultados anteriores, apresentados na revisão bibliográfica, é atribuída, pelo menos em parte, ao percentual cinza volante descartada juntamente com a CPCM e que vem paulatinamente diminuindo (ROHDE; MACHADO, 2016). Assim, os resultados apresentam-se compatíveis com o esperado, apesar de diferente dos resultados divulgados em pesquisas anteriores (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003; MALLMANN, 1996; ROHDE *et al.*, 2006)<sup>40</sup>.

Uma distribuição granulométrica irregular dificulta o aproveitamento da CPCM na substituição integral por areia, visto que a adequada distribuição granulométrica é essencial, tanto para o bom desempenho de estruturas de concreto, como para a estabilidade de obras de

<sup>40</sup>Rohde(2006) cita os resultados do Projeto CIPECAL (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003), que registra 73% de partículas passante pela peneira 0,6 das quais 42% menores que 0.40 mm e 30% passantes na peneiras 0.2 (finos). Mallmann elimina o percentual de grão maiores do que 4.8mm, alterando os resultados percentuais.



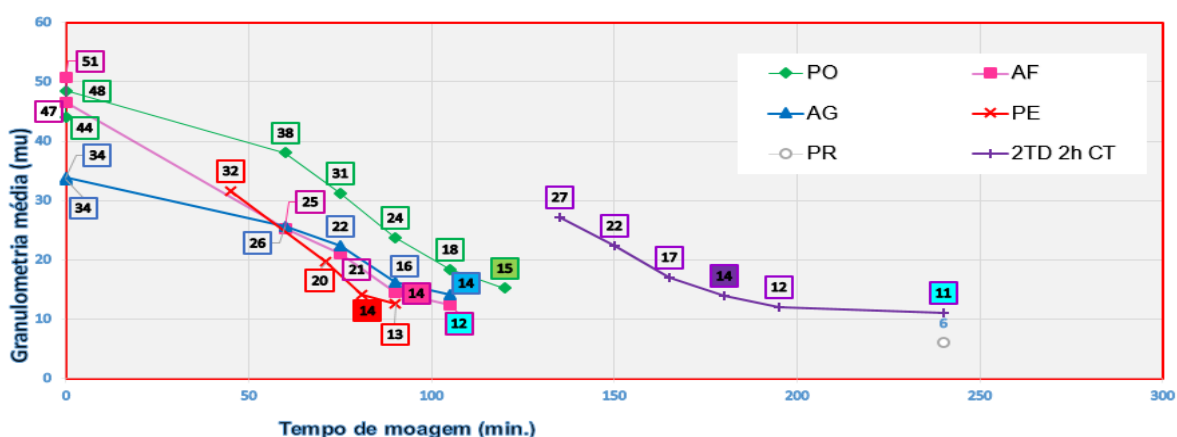
terra. Desta forma, justifica-se o fato de grande parte dos estudos limitarem-se à substituição parcial da areia por cinza, geralmente descartando as frações mais grossas e/ou mais finas e limitando a quantidade de areia fina (BRAGANÇA; ZIMMER; BERGMANN, 2008; MALLMANN, 1996; PIRES; QUEROL, 2004; ROHDE *et al.*, 2006; SANCHES *et al.*, 1994).

#### 4.1.4 Resistência à cominuição

Além da caracterização da resistência à moagem propriamente dita, também foi avaliado o tempo de moagem indicado para a etapa de pré-tratamento, na aplicação do método indicada na bibliografia (POUEY, 2006). Assim, no primeiro momento é apresentado o resultado de resistência à moagem da amostra integral e de cada fração granulométrica, separadamente. Na sequência é apresentado o resultado do estudo para a definição do tempo de moagem adotado na etapa de pré-tratamento.

As amostras foram moídas, separadamente, por 60 minutos<sup>41</sup>, a partir de então o processo foi repetido, para cada amostra, com intervalos de 15 minutos. O resultado da análise de granulometria a laser é ilustrado na Figura 69, que relaciona a granulometria média das partículas com o tempo de moagem, conforme os dados apresentado no Apêndice E.

Figura 69: Gráfico granulometria X tempo de moagem



Fonte: elaborado pela autora.

Nota-se grande disparidade com relação à resistência à cominuição entre as partículas de faixas granulométricas diferentes. Naturalmente, na primeira moagem, a fração que apresentou menor resistência à cominuição, foi a amostra (PE), composta de torrões friáveis

<sup>41</sup> A exceção foi a amostra TD (todas as granulometrias), em que a primeira moagem foi de 2 horas.

(desagregados com a ponta dos dedos), que ao término dos primeiros 60 minutos apresentou diâmetro médio das partículas desagregadas de 18,4  $\mu\text{m}$ . Separada a fração PR, seguindo o processo de moagem por mais 30 minutos, a fração apresentou 100% das partículas passante na peneira 200#, com diâmetro médio de grãos igual a 12,57  $\mu\text{m}$ . A fração resistente, separada a partir da primeira moagem correspondeu a 41 % da massa das partículas retidas na malha mais grossa (PE). A fração resistente, nomeada PR foi fragmentada manualmente, com auxílio de um martelo, e submetida novamente à moagem em moinho de bolas. O processo foi interrompido após 6 horas, com 96% da amostra passante na peneira 200#, diâmetro médio 6,65  $\mu\text{m}$ . Com relação às demais frações, ao término da primeira moagem, as frações com granulometria correspondente à areia, AF e AG, apresentaram diâmetros médio muito próximos (respectivamente 25,26 e 26,58  $\mu\text{m}$ ), enquanto que as partículas mais finas (PO), apresentam maior resistência à cominuição, quando comparado com as frações correspondentes ao agregado miúdo.

A revisão bibliográfica indica que as cinzas utilizadas na extração de sílica apresenta partículas muito finas<sup>42</sup>. Em virtude do gasto de energia necessário para atingir a granulometria sugerida na bibliografia, optou-se por estipular granulometria de 200 # como ponto de partida e avaliar o custo/benefício do processo de moagem para o tempo máximo de 8 horas. A determinação do tempo de moagem para a etapa de pré-tratamento foi feita a partir dos resultados apresentados na Tabela 11. O melhor rendimento do moinho de bolas foi obtido com 4 hs de moagem, com granulometria final de  $D_{\text{médio}} = 11,09\mu\text{m}$ .

Tabela 11 - Análise do tempo de moagem no pré-tratamento da amostra

	<b>Amostra 01</b>	<b>Amostra 02</b>	<b>Amostra 03</b>
Tempo de moagem	2 hs	4 hs	8hs
Massa retida na peneira 200# (g)	236,7	82,5	65,6g
Massa passante na peneira 200# (g)	923,4	799	1019,7g
Peso da amostra (g)	1160	881,5	1084g
Peso do corpo moedor (Kg)	5,801	4,408	5,420
Rendimento da moagem (% Passante)	79,6%	90,7%	94%

Fonte: elaborado pela autora.

<sup>42</sup> Srivastava (2013) registra que a perlita, pós tratamento térmico e moagem apresenta partículas com  $\Phi=3,2\mu\text{m}$ .

#### 4.1.5 Fusibilidade

O resultado do ensaio realizado no Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LaSid /UFRGS) é ilustrado no Quadro 12 (Figuras 70 à 74). A Tabela 12 apresenta os resultados utilizados como referência para avaliação dos resultados.

Quadro 12: Resultado da análise de fusibilidade

Figura 70: Corpo de prova a temperatura ambiente (20 °C)

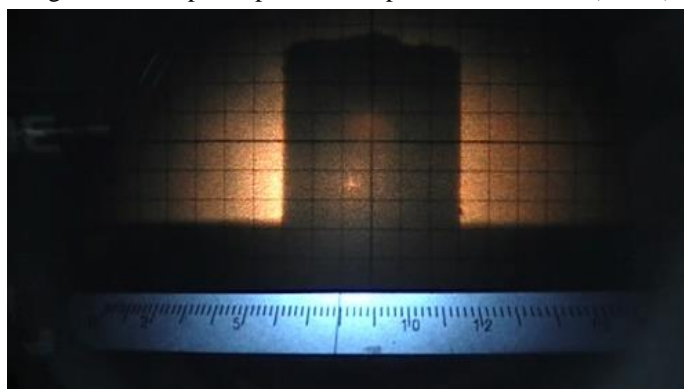


Figura 71: Temperatura de Deformação: 1280 °C

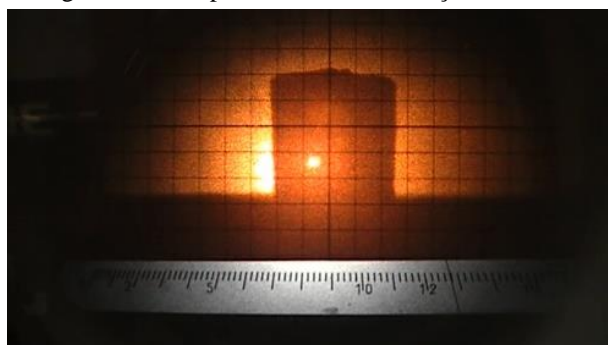


Figura 72: Temperatura de Amolecimento: 1440 °C

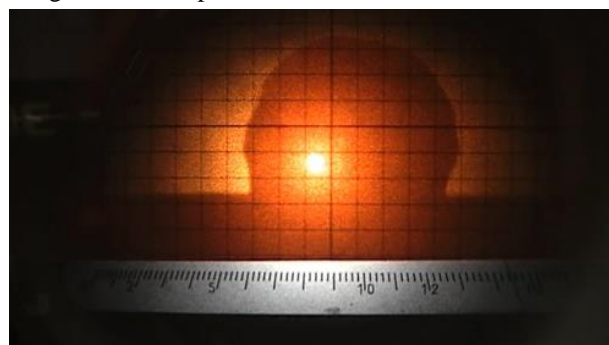


Figura 73: Temperatura de Hemisfera 1460 °C

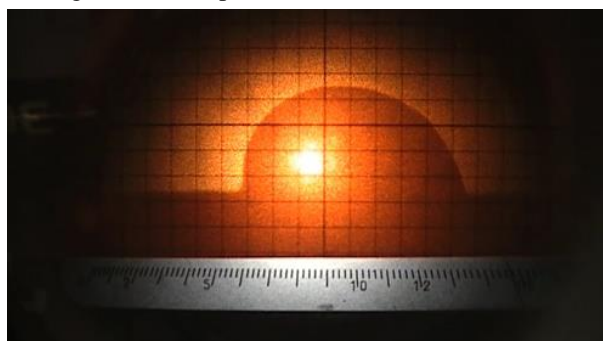
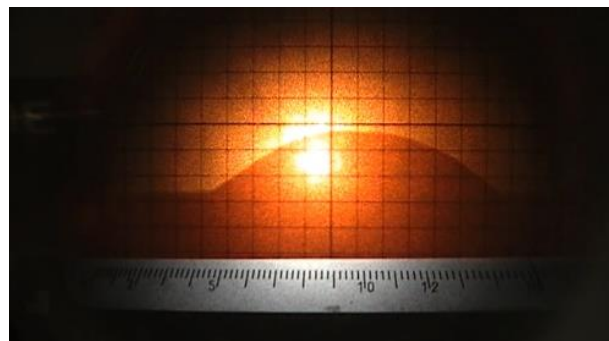


Figura 74: Temperatura de Fluidez: >1500 °C



Fonte: registro da autora

Tabela 12 - Resultado do ensaio de fusibilidade

	<b>Temp. Deformação</b>	<b>Temp. Amolecimento</b>	<b>Temp. Hemisfera</b>	<b>Temp. Fluides</b>
CIPECAL <sup>43</sup>	1380 °C	1420 °C	1480 °C	1520 °C
Média CGTEE <sup>44</sup>	1276 °C	1362 °C	1468 °C	1502 °C
<b>Resultados obtidos</b>	<b>1280 °C</b>	<b>1440 °C</b>	<b>1460 °C</b>	<b>1500 °C</b>

Fonte: adaptado de CIPECAL (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003) e dados fornecidos pela CGTEE (Anexo C).

Percebe-se pequena diferença na temperatura de deformação, com relação a caracterização de 2002. Em comparação com a média dos resultados do estudo de caracterização das cinzas realizado entre os anos de 2014 - 2015, pela CGTEE, os resultados estão em conformidade com o previsto (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003).

A temperatura de amolecimento que corresponde à deformação inicial relacionada às transformações minerais como reações sólido-sólido e amolecimento e fusão de fases minerais localizadas, é determinada pela composição do carvão queimado (CHAKRAVARTY *et al.*, 2015; SASI *et al.*, 2018; SCHWITALLA *et al.*, 2018; VASSILEV *et al.*, 1995). A diferença entre os resultados do projeto CIPECAL e a caracterização obtida no presente estudo pode ser atribuída à composição da CPCM que, conforme comentado anteriormente, apresentava alto teor de cálcio, o que poderia interferir nos resultados do teste de fusibilidade. Outro ponto que poderia favorecer a disparidade entre os resultados é a composição do carvão queimado que em função das características do veio explorado pode apresentar variações ao longo do tempo e da mina (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003); BAGATINI *et al.*, 2007; CHAKRAVARTY *et al.*, 2015).

Assim, conforme o esperado, os resultados apontam para um material com alto ponto de fusão, cuja alteração / deformação estrutural visível inicia em torno dos 1280 °C, fundindo completamente aproximadamente aos 1500 °C. Durante a fase de revisão bibliográfica percebeu-se a viabilidade técnica de utilizar a CPCM como matéria-prima para obtenção de clínquer, como elemento precursor de sílica, alumínio e ferro. Contudo, o ponto de fusão da CPCM é mais alto do que a temperatura usual do forno de clínquer, o que aumentaria o custo da produção do cimento, tornando a proposta economicamente pouco atrativa.

<sup>43</sup> Projeto CIPECAL (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003).

<sup>44</sup> Dados fornecidos pela empresa referente ao estudo realizado pela CIENTEC, em 2014-15, com coleta mensal de carvão e cinzas, durante 12 meses.

#### 4.1.6 Análise de perda ao fogo

A heterogeneidade da cinza foi mais uma vez confirmada pela diferença entre os resultados de frações diferentes, conforme observa-se os resultados da Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da análise de Perda ao fogo da CPCM

Amostra	TD4hP	TD4hR	TD2hP	TD2hR
Resultado	0,01%	0,05%	0,28%	0,03%

Fonte: elaborado pela autora

Os resultados de perda ao fogo da amostra integral (TD) apresentam-se baixos, porém mais próximos aos 0,45 % determinados no estudo de Mallmann, do que os 1,4 % registrados pela empresa para o ano de 2011 (MALLMANN, 1996). O baixo índice de perda ao fogo já era previsto em função do pré-tratamento de moagem e queima de carvão pulverizado que permite otimização do processo de combustão.

#### 4.1.7 Análise elementar (FRX)

Os resultados da Florescência de raios X são apresentados no Quadro 13, juntamente com dados da revisão bibliográfica, utilizados como referência para avaliação da representatividade da amostra.

Quadro 13: Resultado da caracterização elementar (FRX) da CPCM e referências

	RESULTADOS (deste estudo)	REFERÊNCIAS					
		DEPOI, 2007			BRAGANÇA; ZIMMER; BERGMANN, 2008	CGTEE (2014)	
		Min.	Máx.	Média		(2011)	(2013-2014)
% SiO <sub>2</sub>	68,01	64,7	69,8	67,2	70,4	64,65	66,34
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,91	19,5	20,7	20,1	20,0	21,88	20,10
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,16	4,25	9,0	6,55	5,3	4,98	6,17
% TiO <sub>2</sub>	0,81	0,68	0,81	0,77	0,62	0,71	0,65
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,06	0,06	0,06	0,04	<0,03	0,08
% CaO	3,22	0,82	1,40	1,00	1,16	2,01	1,76
% MgO	0,89	0,75	0,96	0,84	0,5	0,78	0,64
% Na <sub>2</sub> O	Nd	0,17	0,73	0,31	0,3	0,13	0,11
% K <sub>2</sub> O	1,85	1,61	1,86	1,79	1,62	1,88	1,80

Quadro 13: Resultado da caracterização elemental (FRX) da CPCM e referências (continuação)

	RESULTADOS (deste estudo)	REFERÊNCIAS					
		DEPOI, 2007			BRAGANÇA; ZIMMER; BERGMANN , 2008	CGTEE (2014)	
		Min.	Máx.	Média		(2011)	(2013-2014)
% SO <sub>3</sub>	Nd	0,08	1,10	0,31	Nd	1,57	1,08
% MnO	Nd	Nd	Nd	Nd	0,05	Nd	Nd

Fonte: elaborado pela autora

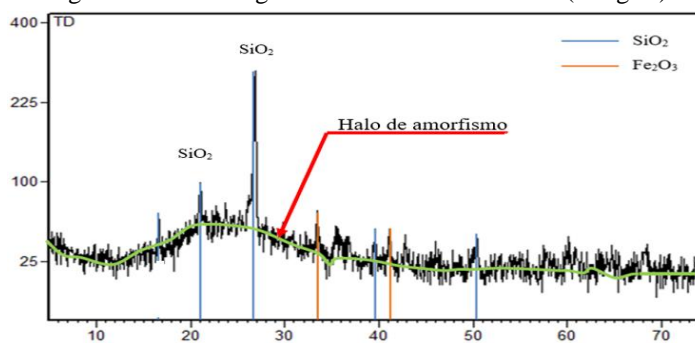
Os resultados são compatíveis com o esperado para CPCM. De modo geral, pode-se afirmar que a CPCM apresenta constituição elemental essencialmente formada de sílica (68%), alumina (17%) e óxido de ferro (8%), com menores teores de cálcio (3% CaO), potássio (1,85% K<sub>2</sub>O) e outros minerais ( $\Sigma=2,15\%$ ). O teor de ferro maior, em relação ao levantamento da CGTEE, bem como o teor de alumínio mais baixo é atribuído à a presença de cinzas volantes, uma vez que a caracterização das cinzas encomendada pela empresa não distingue cinzas volante de cinzas pesadas.

#### 4.1.8 Estrutura cristalográfica

A análise de DRX teve objetivo de avaliar a heterogeneidade da amostra, através da verificação das fases cristalina e confirmação de certo grau de amorfismo. Nesta análise, são avaliadas, além da mostra representativa da CPCM, amostras representativas de cada fração granulométrica listadas no Quadro 9 (PE, AG, AF, PO e PR).

Na Figura 75 é apresentado o difratograma da amostra utilizada na etapa experimental (TD), representativa da CPCM moída por 2 horas e, na sequência, são comparados e comentados os difratogramas de cada fração granulométrica.

Figura 75 - Difratograma CPCM. Amostra TD (integral)



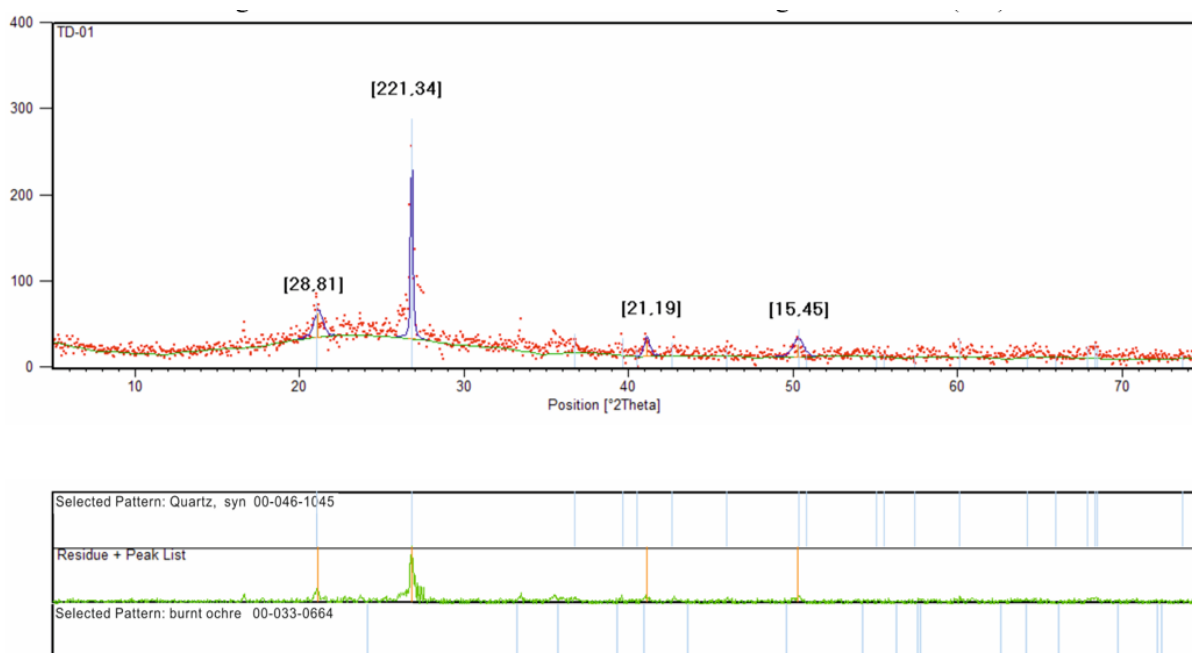
Fonte: elaborada pela autora.

O difratograma representativo da amostra de CPCM é caracterizado pelo halo de amorfismo e dois picos cristalográficos bem acentuados, um na posições  $2\theta$   $26,626^\circ$  e outro menor, na posição  $2\theta$   $21,1303^\circ$ , ambos correspondente à sílica. Também foram identificados picos de menor intensidade, correspondentes a cristais de óxido de ferro, conforme sinalizado na imagem (posição  $2\theta$   $33,782^\circ$  e  $2\theta$   $41,1061^\circ$ ). Apesar da análise elementar identificar a presença de alumínio e cálcio, não foram identificados cristais correspondentes.

O halo amorfo visualizado na imagem é associado, em parte, ao alumínio e ao cálcio presentes na amostra e não identificados por nenhum pico cristalográfico singular, mas particularmente à presença de sílica amorfa, dada a particular localização, entre as posições  $2\theta$   $12^\circ$  e  $2\theta$   $40^\circ$ , bastante característica, conforme relatado na revisão bibliográfica.

A Figura 76 ilustra o mesmo difratograma, com registro da intensidade dos picos de cristais de sílica (Anexo E, ficha 00-033-1161), de modo a facilitar a análise.

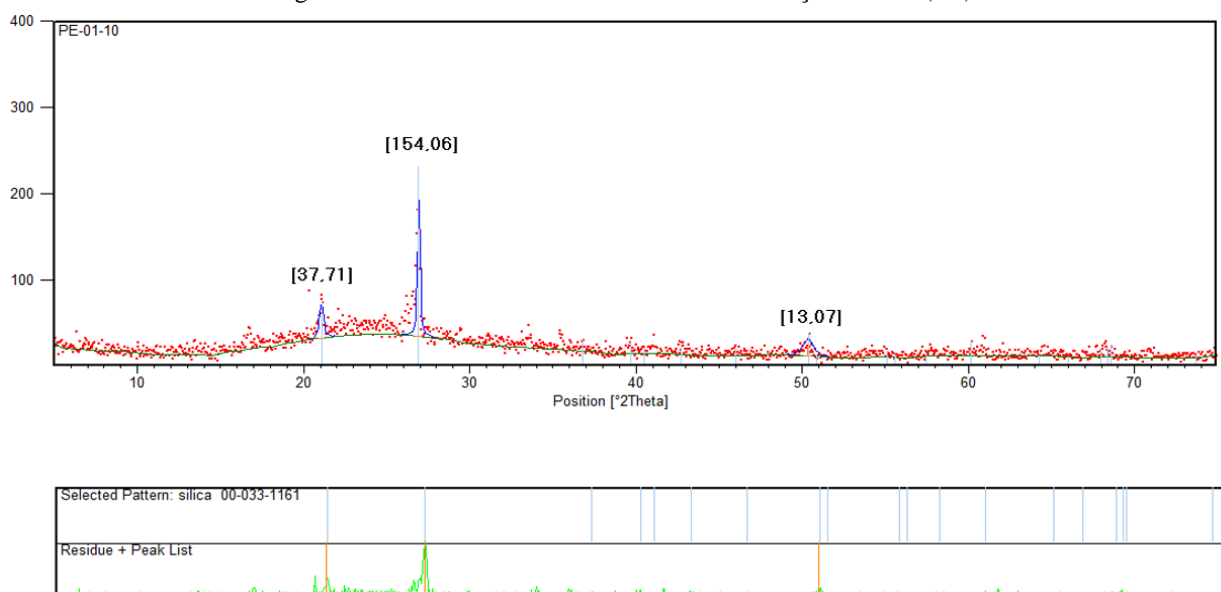
Figura 76: Resultado de DRX da amostra de integral da CPCM (TD)



Fonte: elaborado pela autora.

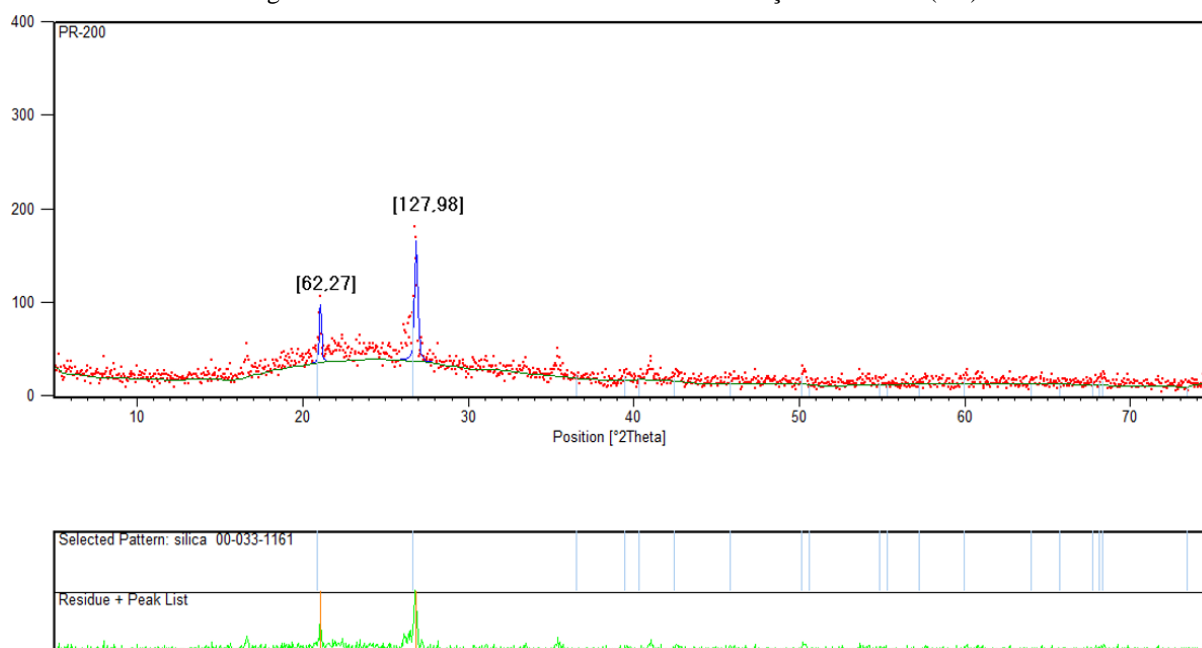
A fração granulométrica mais grossa da cinza, conforme discutido anteriormente, nos resultados da resistência à moagem, apresenta duas fases bem distinta: uma bastante friável, outra extremamente resistente à cominuição. Para melhor avaliação optou-se analisar cada fração separadamente. Assim, o difratograma da fração friável (PE) é apresentado ns Figura 77 e o da fração resistente (PR) é apresentados na Figura 78.

Figura 77: Resultado de DRX da amostra de fração friável (PE)



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 78: Resultado de DRX da amostra de fração resistente (PR)



Fonte: elaborado pela autora.

Na análise da parcela resistente da fração granulométrica mais grossa (PR) foram detectados somente cristais de sílica. Não sendo detectados picos cristalográficos de alumínio, ferro e cálcio, admite-se que os minerais estão presentes na fase amorfa. Apesar de terem sido identificados picos cristalográficos, a presença de sílica amorfa na amostra é sinalizada pelo halo de amorfismo característico, bem marcado, já comentado na análise DRX da amostra

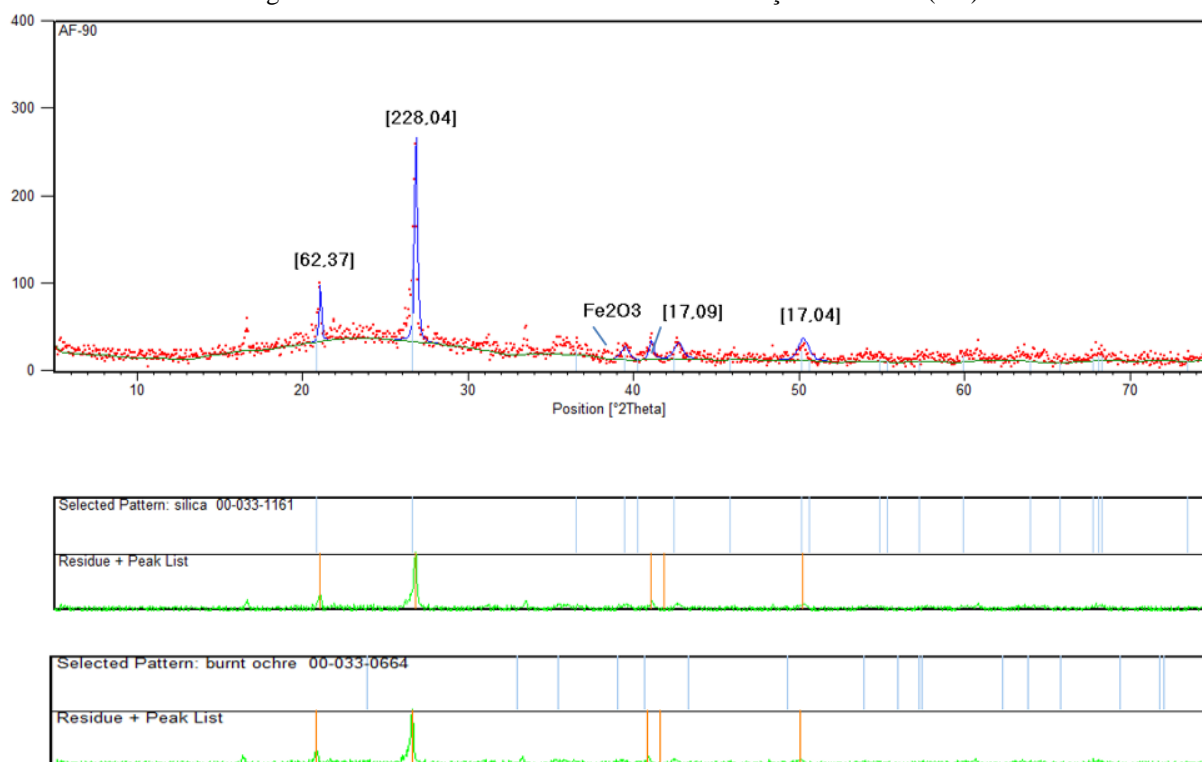


integral (TD) da CPCM, que constitui a ondulação formada aproximadamente entre a posição  $2\theta$   $12^\circ$  e  $2\theta$   $40^\circ$ .

Os resultados referentes ao difratograma PE são semelhantes ao da fase PR, com o halo de amorfismo característico e dois picos associados à presença de cristais de sílica. A diferença mais marcante entre os dois gráficos é a intensidade dos picos cristalográficos, menos intensos na fração resistente (PR).

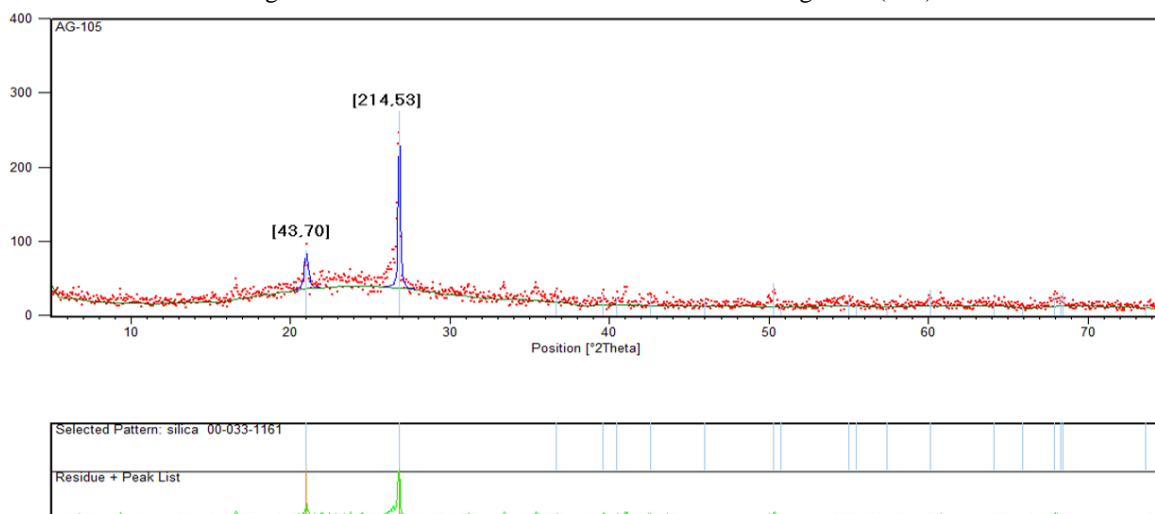
Os resultados da análise de DRX das frações granulométricas correspondentes ao agregado miúdo (AF e AG) apresentam-se dispostos nas Figura 79 e 80, respectivamente. Os gráficos são muito próximos, com semelhança, tanto na intensidade dos picos cristalográficos como no perfil do halo característico de sílica amorfa. Em ambos os casos são identificados picos cristalográficos de sílica, sendo que no difratograma AF também foi identificado pequeno sinal correlacionados a cristais de óxido de ferro, conforme identificado.

Figura 79: Resultado de DRX da amostra de fração areia fina (AF)



Fonte: elaborado pela autora.

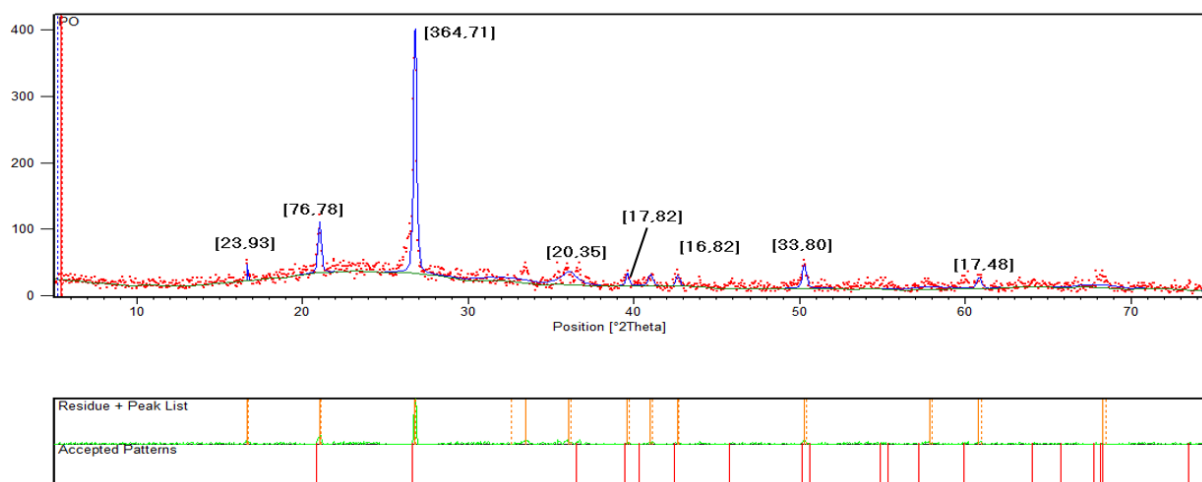
Figura 80: Resultado de DRX da amostra de areia grossa (AG)



Fonte: elaborado pela autora.

Por fim, a análise da fração pulverulenta (PO), resulta no difratograma apresentado na Figura 81, semelhante aos demais por apresentar picos cristalográficos e halo de amorfismo característicos de sílica. Porém, comparando os resultados anteriores, percebe-se sinal cristalográfico mais intenso e a identificação de cristais de calcita, até então não identificado.

Figura 81: DRX da fração granulométrica passante na peneira 100 (amostra PO)



Fonte: elaborado pela autora.

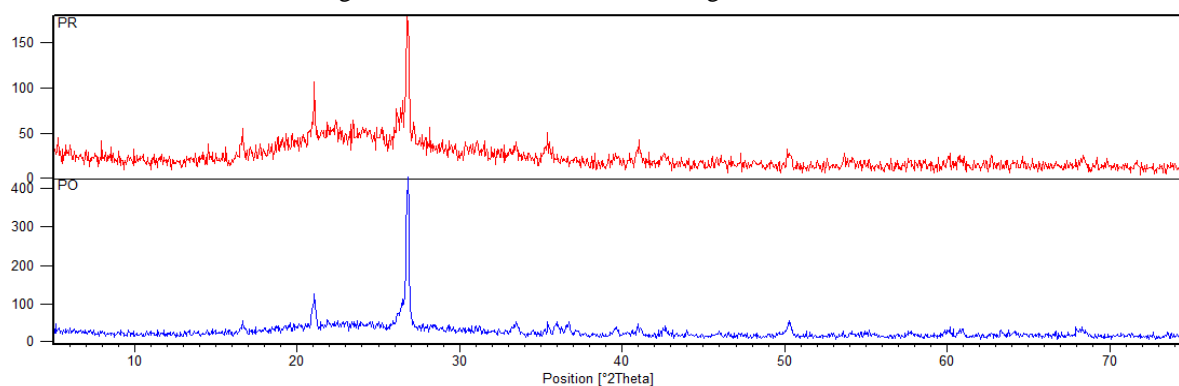
Os difratogramas analisados permitem afirmar a variação entre a composição cristalográfica das diferentes frações granulométricas. Porém não foi possível visualizar correlação entre o grau de cristalinidade e a resistência à cominuição.

Assim, apesar da amostra com maior resistência à cominuição (PR) apresentar pico cristalino de menor intensidade, o diagrama que apresentou maior pico cristalino foi o

correspondente à fração granulométrica PO, que apresentou resistência relativamente alta. Contudo, as amostras correspondentes à granulometria de areia (AF e AG) apresentaram resistência à cominuição e intensidade dos picos cristalográficos próximos.

A diferença entre a intensidade dos sinais cristalográficos bem como do halo referente à sílica amorfa é ilustrado na Figura 82, que apresenta os perfis cristalográficos mais díspares (PR e PO). Aparentemente, a fração PR apresenta grau de amorfismo maior que as demais frações, visto que apresenta picos cristalográficos menos acentuados.

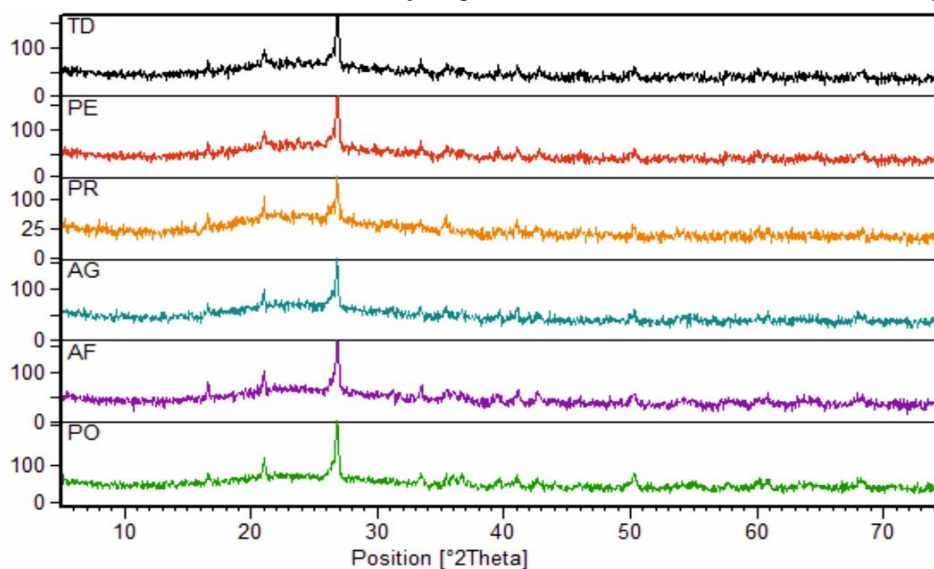
Figura 82: Alinhamento dos difratogramas PO e PR



Fonte: elaborado pela autora.

A figura 83 apresenta o conjunto de difratogramas, alinhados, favorecendo a análise comparativa entre os resultados das diferentes faixas granulométricas.

Figura 83: Resultado DRX das amostras das frações granulométricas diferentes e da amostra integral (TD)



Fonte: elaborado pela autora

Em análise geral, as amostras apresentam certo grau de amorfismo atribuído aos teores de alumínio, ferro e cálcio cujos picos característicos não foram detectados<sup>45</sup> e de silício, identificado pelo halo de amorfismo característico da presença de sílica amorfa. A presença de cristais de sílica é marcada em todas as amostras, por um sinal forte na posição  $\approx 2\theta$  26,6 e outro, menos intenso, na posição  $\approx 2\theta$  20,9, além de outros pontos, com sinais mais fracos. Por fim, ressalta-se a diferença entre a intensidade de picos entre frações granulométricas distintas, que reafirma a heterogeneidade do material, também mensurada nos resultados de resistência à moagem.

## 4.2 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DO SILICATO DE SÓDIO

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos estudos de extração testados. No primeiro momento é apresentado o resultado do estudo da viabilidade de extração de sílica (Método Kalapathy) seguido pelos resultados do Método 01 (Kalapathy modificado/ Método de Extração Convencional), Método 02 (extração em 2 etapas), Método 03 (ultrassom) e 04 (Método 01 modificado), com suas respectivas variáveis.

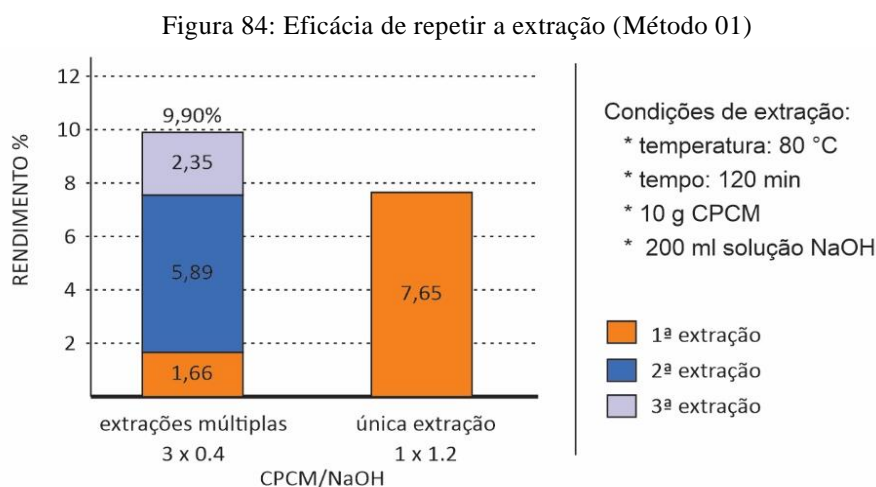
### 4.2.1 Viabilidade de Obtenção de Sílica da CPCM

No primeiro momento, foi aplicado o método adotado por Kalapathy, Proctor e Shultz (2000b), mantendo a temperatura em 80 °C e a relação NaOH/Cinza = 0,4. A viabilidade de obtenção de sílica a partir da CPCM foi comprovada, porém, o rendimento foi considerado muito baixo. No intuito de determinar o percentual máximo de extração possível (nas condições testadas), optou-se por repetir o processo de extração até o esgotamento, registrando a quantidade de hidróxido de sódio necessária para obtenção do melhor rendimento.

A Figura 84 ilustra os resultados obtidos. A primeira coluna corresponde aos resultados obtidos de 3 extrações da mesma amostra de sílica (“extração sequencial”), com solução 1N NaOH (NaOH/Cinza = 0,4). O rendimento das três extrações somados foi 9,90 %. A segunda coluna constitui o resultado da “extração única”, ou seja, uma única extração, com

---

concentração três vezes maior (NaOH/Cinza = 1,2), cujo resultado aponta rendimento de 7,75%.



Fonte: elaborada pela autora

Os resultados registram que, as amostras submetidas a uma única extração, com solução de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH (NaOH/cinza = 1,2), apresentaram rendimento médio aproximadamente 23% menor, apontando que a extração múltipla é mais eficaz que a extração única. A eficiência da extração múltipla pode ser atribuída, pelo menos em parte, ao tempo de extração (três vezes maior).

Apesar do experimento apontar meios de incrementar a extração (extração múltipla), os rendimentos apresentados foram considerados tímidos, dado os resultados de DRX que sinalizam bom percentual de sílica amorfa e os cálculos apresentados no Apêndice G estimaram rendimento máximo superior a 50%<sup>46</sup>.

## 4.2.2 Resultado individual de cada método de extração

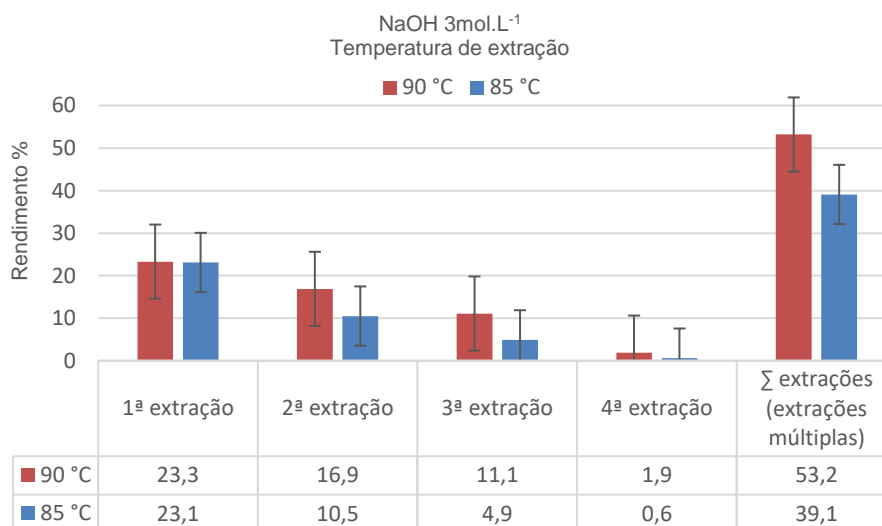
### 4.2.2.1 Extração pelo Método 01: Extração convencional (aquecimento em banho-maria com agitação eletromagnética)

Os resultados apresentados pelo Método 01 apontam incremento do rendimento, com o aumento das seguintes variáveis: temperatura, relação NaOH/CPCM e tempo de extração (adoção da extração múltipla), em relação aos resultados anteriores (Método Kalapathy), justificando o ajuste dessas variáveis para extração de sílica a partir da CPCM.

<sup>46</sup> O percentual de sílica amorfa da cinza foi estimada entre 53,6% e 59,7%.

Os resultados dos ensaios de extração da sílica, realizados em duplicata, até o esgotamento (extrações múltiplas), em temperaturas superiores 80 °C é apresentado na Figura 85, onde a relação entre rendimento e temperatura é avaliada e confirmada. Percebe-se que a diferença de 5 °C (85 – 90°C) implicou em aumento de rendimento superior a 35% (39 – 53%).

Figura 85: Extração convencional (Método 01), solução NaOH (NaOH/CPCM = 1.2)



Fonte: elaborado pela autora.

O rendimento de 53,2% foi considerado compatível com o rendimento máximo possível, considerando 60 a 75% de amorfismo dos minerais constituintes da CPCM (CHIES; DA SILVA; ZWONOK, 1994, p.227) e o percentual de 68% SiO<sub>2</sub> da amostra, determinados na etapa de caracterização da CPCM (FRX). Segundo os cálculos apresentados no Apêndice G, o rendimento máximo deveria variar na faixa entre 53,6 e 59,7%. Contudo, deve-se considerar o grau de pureza foi em torno de 90%.

#### 4.2.2.2 Extração pelo Método 02: Extração em duas etapas

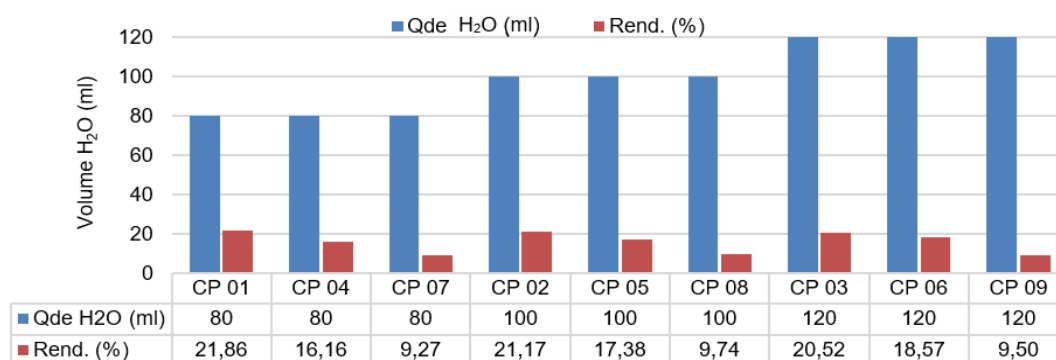
O método extração hidrotérmica (Método 02), usualmente adotado em estudos de zeólitas (AQUINO, 2018; FERRET, 2004), já foi testado em outros tipos de cinza, com sucesso (HELENO; REIS; FUNGARO, 2015; PURNOMO; CASTELLO; FIORI, 2018; TERGOLINA, 2013), e identificado por alguns autores de “método de extração em duas etapas” porque apresenta dois momentos, bem definidos.

Os resultados experimentais do método de extração em duas etapas é apresentado nas Figuras 86, 87 e 88, que correlacionam, respectivamente, as variáveis a) quantidade de água

disponibilizada para hidrólise b) tempo de hidrólise e c) massa de hidróxido de sódio (NaOH/CPCM) com os resultados de rendimento.

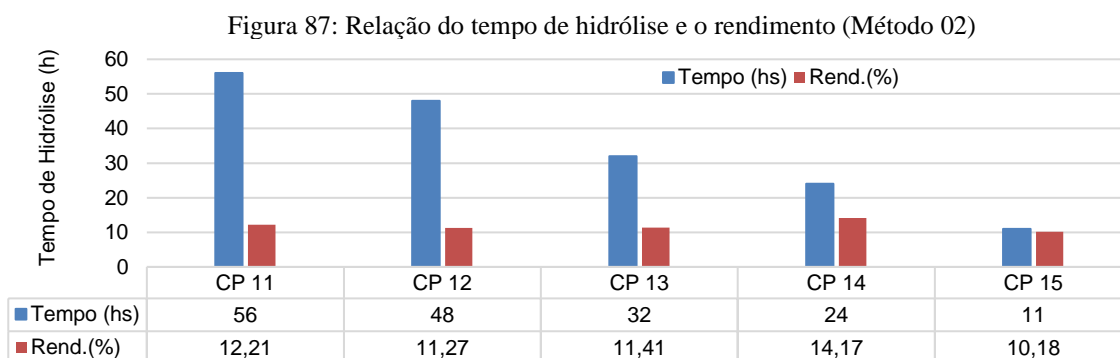
A análise dos resultados ilustrados na Figura 86 permite afirmar que 80 ml foi suficiente para a hidrólise, visto que o aumento do volume de água não interferiu no rendimento da extração, nas condições do ensaio.

Figura 86: Relação entre o volume de água utilizada na hidrólise e o rendimento (Método 02)



Fonte: elaborado pela autora.

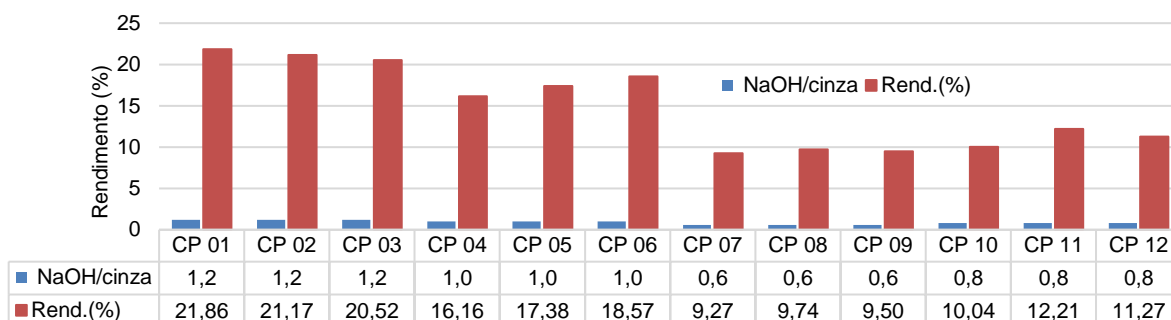
Conclusão semelhante foi obtida com relação , o gráfico apresentado na Figura 87, onde foi analisado o tempo de hidrólise. O gráfico aponta que o tempo mínimo analisado (24 horas) é suficiente para a hidrólise completa, uma vez que não foi identificada correlação entre o aumento do tempo de hidrólise e o incremento do rendimento.



Fonte: elaborado pela autora.

Por fim, no gráfico da Figura 88 é possível identificar relação direta entre o incremento de rendimento e o aumento da concentração de hidróxido de sódio na extração.

Figura 88: Resultados da análise extração em duas etapas (Método 02)



Fonte: elaborado pela autora.

Dentro das condições analisadas, o melhor rendimento (22%) foi obtido com relação NaOH/CPCM = 1,2; 24 hs de hidrólise e 80 ml de água.

#### 4.2.2.3 Extração pelo Método 03: Extração por ultrassom

A revisão bibliográfica apontou a viabilidade de extrair sílica com aparelho de microondas (RUNGRODNIMITCHAI; PHOKHANUSAI; SUNGKHAHO, 2009; SRIVASTAVA *et al.*, 2015), porém no caso do ultrassom, apesar da tecnologia ter sido testada nas etapas de lavagem e em estudos de modificação da superfície da sílica (RAO *et al.*, 2005), não foram encontradas publicações que apliquem a tecnologia na etapa de extração. Por isso este experimento é considerado inédito.

A experiência com extração por ultrassom não deu resultados positivos para CPCM, uma vez que não houve extração (formação de silicato de sódio/ obtenção de gel com a acidificação). Contudo, algum percentual da amostra de referência (sílica P.A.) foi obtido. Desta forma, percebe-se que a solubilização da sílica e formação de silicato de sódio, com instrumento de ultrassom é possível, apesar de não ser comprovada a viabilidade do processo de extração a partir da CPCM, nas condições testadas.

#### 4.2.3 Avaliação conjunta dos três métodos de extração

Esta experiência demonstrou a viabilidade de extrair sílica da CPCM pelo Método 01 e pelo Método 02, cujos melhores rendimentos alcançados foram, respectivamente 52% e 22%. O método de extração por ultrassom, com o aparelho disponível, não apresentou eficácia. Contudo, o fato de solubilizar parcialmente a sílica gel PA, utilizada como referência, sinalizou a necessidade de testar condições mais severas, ou seja, utilização de aparelho mais potente, por mais tempo.



Com relação ao consumo de energia, os resultados estão apresentados no Quadro 14, que aponta o Método 01 como o de melhor custo/benefício.

Quadro 14 - Gasto energético para métodos de extração 01 e 02

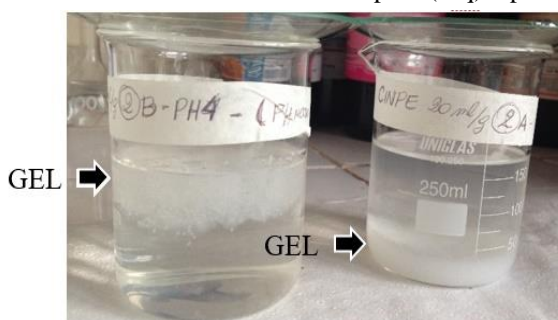
Método	Aparelho	Potência (Watts)	Tempo (horas)	Energia (Wh)	Dispêndio Energético (KW)		Melhor rend. SiO <sub>2</sub> /CPCM
Método 01 extração múltipla	Agitador magnético (3x120 min)	650	6	3900	3,90		53 %
Método 01 extração única	Agitador magnético	650	2	1300	1,30		23 %
Método 02	Mufla 800°C	3720	1	3720	3,72	16,97	22 %
	Dumbdof 30°C	552	24	13248	13,25		

Fonte: elaborado pela autora

#### 4.2.4 Interferência do pH no rendimento

A Tabela 14 apresenta os resultados do rendimento de sílica produzidos a partir da mesma solução de silicato de sódio e acidificados, respectivamente em pH 1, pH4 e pH 7. A diferença detectada é que a formação do gel em pH mais baixos mostrou-se mais lenta e o gel foi formado na superfície da solução, enquanto o gel produzido em pH mais alto é formado instantaneamente e apresentou densidade superior ao da solução de cloreto de sódio, depositando-se no fundo do recipiente, conforme ilustrado na Figura 89.

Figura 89: Géis de sílica formados com pH4 (esq) e pH 7 (dir)



Fonte: registro da autora.

Tabela 14 - Resultados da acidificação em diferentes pH.

pH da acidificação	Rendimento %
pH 1	11,71
pH 7	10,595
pH 4	11,71

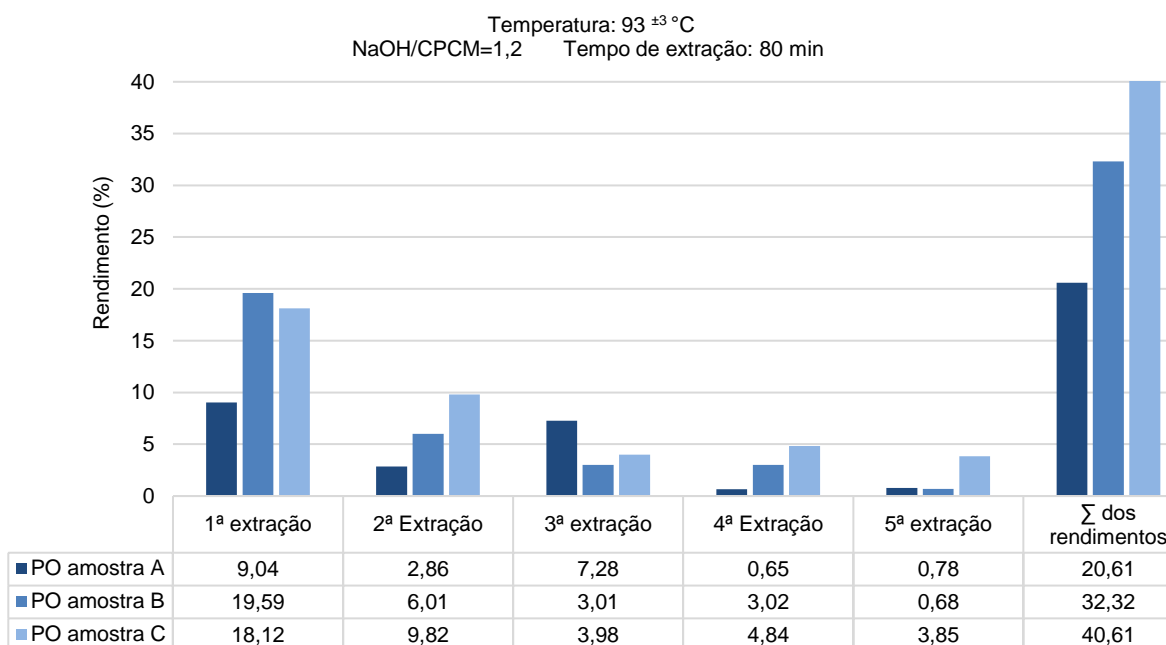
Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.2.5 Análise da necessidade de pré-tratamento

As Figuras 90 e 91 apresentam, respectivamente, os resultados de rendimento obtidos com extração múltipla da CPCM moída (diâmetro médio 12  $\mu\text{m}$ ) e CPCM “in natura” nas seguintes condições: temperatura média de aproximadamente 93 °C; tempo de extração de 80 min (5 x 80min) relação NaOH/CPCM = 1,2..

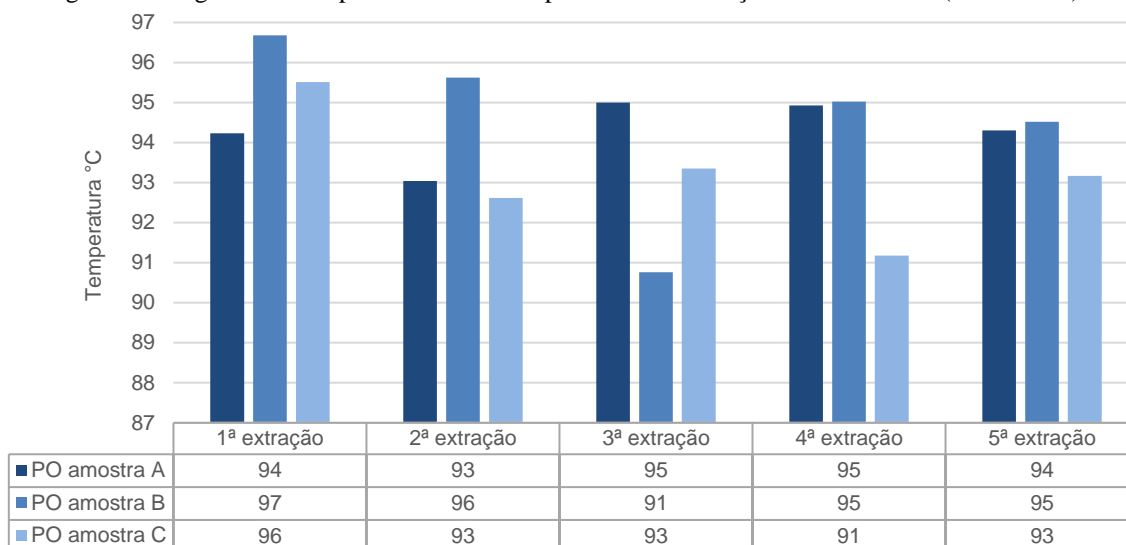
O primeiro gráfico, com os resultados da extração da CPCM moída é apresentado na Figura 90, cujo maior rendimento alcançado foi de aproximadamente 38%. A correlação entre a temperatura e rendimento é nítida na análise conjunta da Figura 90 e Figura 91. Percebe-se que na primeira extração, a amostra POA foi a que apresentou menor temperatura e menor rendimento. Enquanto que a amostra POB, foi submetida a maior temperatura e apresentou melhor rendimento. Esta relação se repete ao longo de todo experimento, como por exemplo, a primeira extração das amostras POA e POB, onde pequena variação entre a temperatura de extração dessas amostras (94 °C - 97° C) implicou em uma diferença de rendimento de aproximadamente 10,6 % (8,3 % - 18,4 %).

Figura 90: Resultado do rendimento da extração de amostras CPCM moída (Método 04)



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 91: Registro da temperatura média do processo de extração CPCM moída (Método 04).

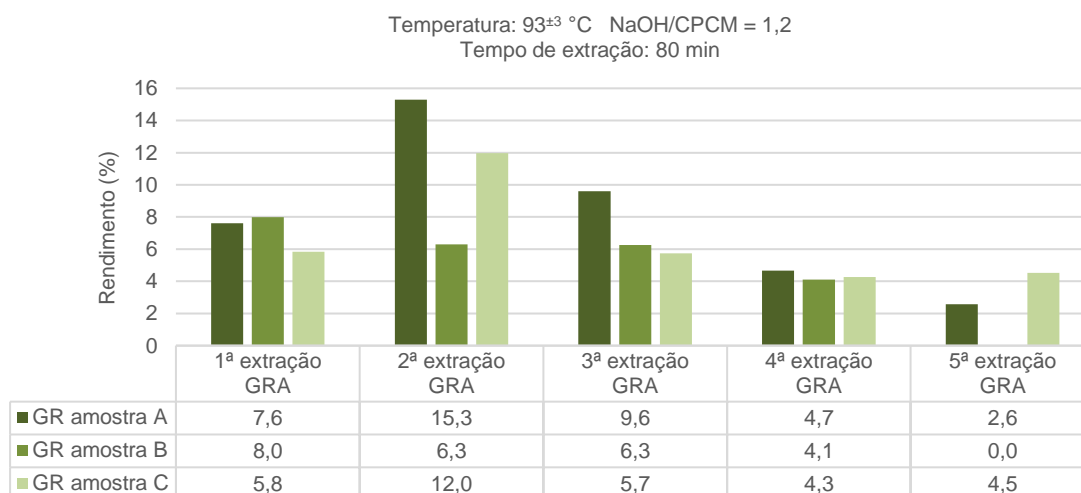


Fonte: elaborado pela autora.

Os resultados de rendimento da extração de sílica da amostra de CPCM “in natura” são apresentados através do gráfico ilustrado na Figura 92, com o registro da temperatura média de cada extração ilustrada na Figura 93.

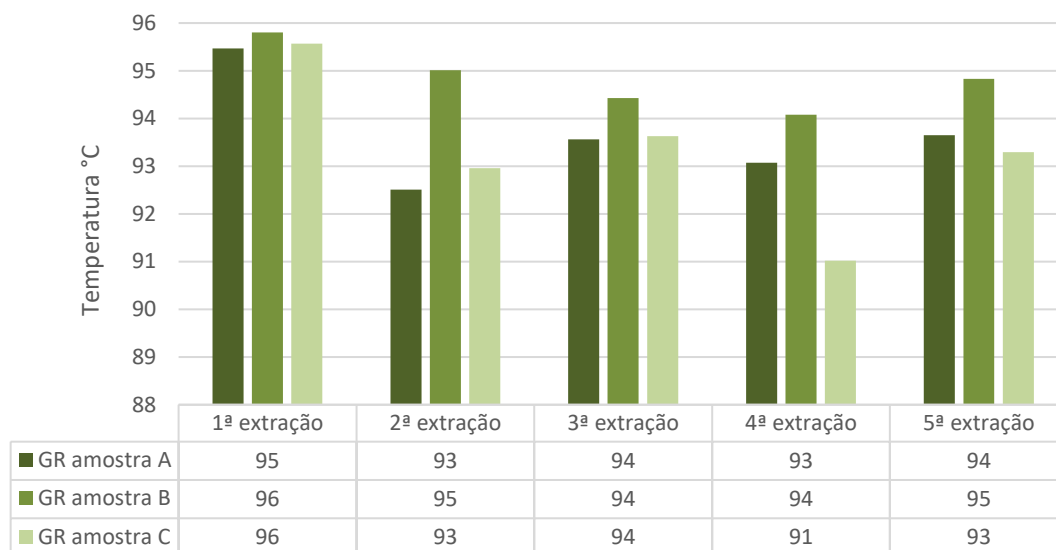
O melhor rendimento, nas condições de extração analisadas foi o da amostra GRA, que obteve rendimento, somatório de cinco extrações, próximo a 48%. A amostra de sílica referente à quinta extração da amostra B (“5GRB”) foi perdida, de modo que não pode-se quantificar o o rendimento total da amostra B. Novamente os resultados apontam a interferência direta da temperatura na variação do rendimento.

Figura 92: Resultado do rendimento da extração de amostras da CPCM “in natura” (Método 04)



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 93: Registro da temperatura média do processo de extração da CPCM “in natura” (Método 04)



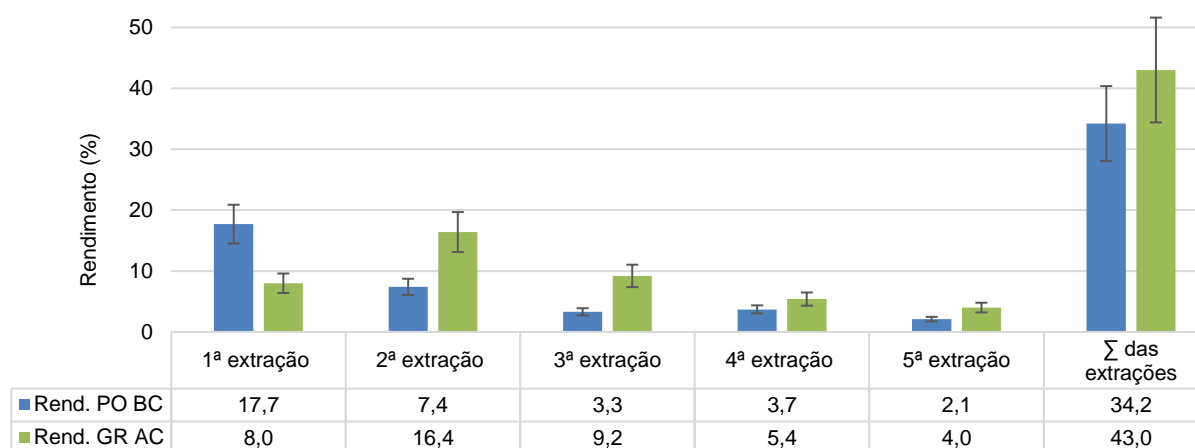
Fonte: elaborado pela autora.

O gráfico apresentado na Figura 94 tem o intuito de facilitar a análise comparativa e avaliar o rendimento entre amostras moídas (PO) e amostras “in natura” (GR).

Na montagem do gráfico optou-se por excluir os resultados díspares, de modo que foram descartadas as amostras POA e GRB. A primeira porque a temperatura das primeiras extrações foi mais baixa e a segunda porque uma amostra foi perdida.

Figura 94: Resultado do rendimento da extração (Método 04) de amostras moídas (PO) x “in natura”(GR)

Temperatura: 93<sup>±3</sup> °C NaOH/CPCM = 1,2  
Tempo de extração: 80 min



Fonte: elaborado pela autora.

Percebe-se que, na primeira extração, o rendimento das amostras moídas é bem superior ao das amostras “in natura”; e ao longo das extrações seguintes, os números

invertem, de modo que o rendimento total das amostras “in natura” (GR) foi superior ao da amostra moída (PO). Este comportamento pode ser atribuído, pelo menos em parte, à irregularidade da superfície da cinza moída, que no primeiro momento apresenta maiores imperfeições, o que facilita a lixiviação. Na sequência, com a reação altera-se a superfície da amostra “in natura”, de modo que a situação aparentemente se equilibra e, ao fim das extrações, o rendimento total da amostra não-tratada é, aparentemente, maior.

Por fim, a avaliação do método de extração múltiplas, comparando os rendimentos de 5 extrações de 80 minutos com os resultados da extração múltipla do Método 01 (3 extrações de 120 min), percebe-se que fracionar as extrações, diminuindo o tempo do processo e aumentando o número de repetições resultou na perda de rendimento. A perda de rendimento pode ser atribuída à perda de material, com aumento das repetições.

#### 4.2.6 Análise da eficiência dos métodos em função do consumo de energia

O Quadro 15 apresenta os gastos energéticos calculados para cada etapa e para as variáveis testadas.

Quadro 15: Avaliação dos processos de extração: rendimento x dispêndio de energia

ETAPA	MÉTODO	APARELHO	POTÊNCIA (Watts)	TEMPO (horas)	ENERGIA ELÉTRICA (KW)		MELHOR RENDIMENTO SiO <sub>2</sub> /CPCM
PRÉ TRATAMENTO	Métodos 01, 02 e 03	Estufa (secagem)	550	24,00	13,20		-
		moagem	150	4,00			
	Método 01	Banho ácido	650	1,00	1,03		
		Lavagem/ centrifuga (3x5 min)	1500	0,25			
MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	Método 01- extração múltipla	Agitador magnético (3 x 120 min)	650	6,00	3,90		51
	Método 01 extração única	Agitador magnético	650	2,00	1,30		23
	EXTRAÇÃO Método 02	Mufla	3720	1,00	3,72	16,97	22
		Dumbdof (30°C)	552	24,00	13,25		
	EXTRAÇÃO Método 03	Ultrassom	70	0,25	0,02		-
EXTRAÇÃO Método 04	Agitador magnético (5x80 min)	650	6,67	4,33		43	
LAVAGEM FINAL	XEROGEL Métodos 01, 02 e 03	Obtenção Xerogel (Estufa)	550	48,00	26,40	27,65	-
		lavagem (10 centrif.s)	1500	1,00	1,25		
	AQUAGEL Método 04	lavagem (16 centrif.)	1500	1,33	2,00		
SECAGEM FINAL (Métodos 01,02,03 e 04)		Estufa	550	48,00	26,40		

Fonte: elaborado pela autora

Diante o exposto, percebe-se que a etapa de pré-tratamento (secagem, moagem e banho ácido) foi responsável por 43,67% da energia elétrica consumida pelo método de melhor rendimento (Método 01 com 3 extrações).

Ainda com relação à análise “gasto energético versus eficiência”, apesar da lavagem na fase xerogel apresentar maior eficiência (eliminação do sódio em 10 centrifugações, enquanto na lavagem do aquagel são necessárias 16 centrifugações), a quantidade de energia elétrica utilizado na lavagem do xerogel (27,65 KW) é muito superior do que a necessária para lavagem do aquagel (2,13 KW), o que torna o primeiro processo mais dispendioso. A Tabela 15 apresenta um resumo, relacionando os gastos energéticos com os rendimentos de cada método testado.

Tabela 15: Gasto energético e desempenho dos métodos testados

Método	Rendimento	Gasto Energético
Método 01 com extração única	23%	69,58 KW
Método 01 com extração múltipla	51%	72,18 KW
Método 02	22%	84,22 KW
Método 04	43%	32,73 KW

Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.2.7 Resultados de rendimento / análise da possibilidade de obter sílica e resíduos derivados do processo

O Quadro 16 apresenta cálculos do volume de sílica que poderia ser produzido caso o volume de CPCM descartado diariamente pela empresa fosse utilizado na extração de sílica gel. Os números referentes à produção de CPCM foram fornecidos pela CGTEE, retirados da planilha de controle de produção da Fase C da Termelétrica de Presidente Médici, apresentada no Anexo A.

Quadro 16: Volume de CPCM descartado – potencial produção de sílica

MÉDIA Caminhão CPCM/h (caminhões trucks)	Cálculo da produção MÉDIA de CPCM	MÉDIA CPCM para carvão total	Rendimento de sílica gel
47,42(unidade/h)	31,22 t/h ~750 toneladas diárias 24 h x 31,22 t/h = 749,28 toneladas média é de aprox. 750 toneladas por dia	11,51%	43% da cinza seca

Fonte: elaborado pela autora.

Se a média da produção de CPCM é 750 t por dia, considerando aproximadamente 40% de umidade, a produção diária de CPCM é de 450 toneladas. Os resultados da primeira etapa apontam que, com pré-tratamento e 3 extrações de 120 minutos, com rendimento alcançado (51% ) poderiam ser produzidas, diariamente, 229,5 toneladas de sílica. Mesmo a extração a partir da CPCM “in natura”, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento, considerando rendimento médio de 43 %, seria possível a extração de 193,5 toneladas diárias de sílica.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA OBTIDA

#### 4.3.1 Determinação dos teores de impurezas na sílica gel obtida

A análise da sílica gel obtida foi determinada em dois momentos distintos. No primeiro momento, para avaliação dos métodos de obtenção de silicato de sódio, a determinação do percentual de pureza das amostras obtidas pelos método de extração 01 (convencional/aquecimento em banho-maria com agitação magnética) e método de extração 02 (extração hidrotérmica em 2 etapas) foram encomendadas para a CIENTEC, que determinou teores de sílica e alumínio por gravimetria.

Os resultados apresentados na Tabela 16 correspondem à determinação do teor de alumínio, realizado por meio de espectrometria de absorção atômica com chama.

Tabela 16 - Teor de alumínio na sílica pela análise de espectrometria de absorção atômica com chama

<b>Análise:</b>	<b>Método de extração 01 (amostra CV 16)</b>	<b>Método de extração 02 (amostra FS 20)</b>
Alumínio (Al), %	2,98	4,80
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	5,63	9,07

Fonte: elaborado pela autora

Os resultados apontam que o teor de alumínio na amostra de sílica obtida pelo Método 01 (8,61%) é menor que o contido na amostra obtida a partir do Método 02 (13,87%). A primeira possibilidade para o maior teor de alumínio poderia ser a de que o método de extração 02, por adotar maior quantidade de energia, teria maior capacidade de extração, favorecendo a solubilização de maior quantidade do alumínio contido nas CPCM, quando comparado ao método de extração 01. Contudo, deve-se considerar que o Método 01, a etapa de pré-tratamento, além da secagem e moagem envolve lavagem em ácido clorídrico, o que

provavelmente contribuiu para a diminuição do teor de impurezas na sílica gel obtida. Os resultados da determinação do teor de sílica são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados do teor de SiO<sub>2</sub> por calcinação

Análise	Método 01 (amostra SiCV)	Método 02 (amostra SiFS)
Perda por calcinação (950 ± 50 °C), %	12,92	16,49
Sílica – Dióxido de Silício (SiO <sub>2</sub> ), %	89,04	82,5

Fonte: elaborado pela autora

Conforme o esperado, o Método 01, cuja CPCM foi submetida a pré-tratamento de lavagem ácida, apresenta maior teor de sílica quando comparado com o método de extração em duas etapas. Os teores de sílica obtidos são maiores que o esperado, uma vez que superam os primeiros resultados para perlita bem como resultados de estudos recentes com resíduos de palma, conforme aponta a revisão bibliográfica (IMOISILI; UKOBA; JEN, 2020; SRIVASTAVA *et al.*, 2013).

As Tabelas 18 e 19 apresentam os resultados da análise realizada no segundo momento, para avaliação do grau de pureza da sílica gel obtida de amostras de CPCM sem pré-tratamento de lavagem ácida, obtidas no estudo sobre a necessidade de moagem. Além das amostras da sílica gel obtidas da cinza moída (SiPO) e granular (SiGR), foram analisadas uma amostra remanescente da extração em duas etapas (SiFS) e uma amostra de “sílica gel comercial” (SiCO). O laudo das análises compõe os anexos O, P, Q e R.

Tabela 18 - Resultados da FRX da sílica gel. Análise de pastilha fundida – elementos majoritários

ID	Origem	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O
SiFS	Método 02	84,92	4,36	2,82	0,11	0,02	0,34
SiPO	Método 04	70,99	14,79	4,16	0,74	0,07	0,13
SiGR	Método 04	75,50	14,27	4,90	0,47	0,06	0,19
SiCO	Sílica comercial	88,94	3,08	2,82	1,16	2,19	0,59

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 19 - Resultados da FRX da sílica gel. Análise de pastilha fundida – elementos minoritários

ID	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Umidade 105°C	LOI 1000°C
SiFS	0,11	< 0,01	0,06	0,01	8,47	4,29
SiPO	< 0,1	< 0,01	0,15	0,01	0,16	0,43
SiGR	< 0,1	< 0,01	0,05	< 0,01	8,67	8,97
SiCO	0,47	< 0,01	< 0,01	< 0,01	6,02	0,43

Fonte: elaborado pela autora.



A variação entre os resultados de perda ao fogo é atribuída à manipulação da amostra, devido à característica higroscópica da sílica gel. Esses percentuais correspondem a moléculas de água presas e grupos OH na superfície reativa da partícula.

Os resultados referentes à composição elementar confirmam as análises anteriores, apontando que as maiores impurezas das sílicas oriundas da CPCPM correspondem à presença de alumínio e sódio. A presença de alumínio é atribuída à composição da CPCPM, enquanto o sódio seria remanescente do processo de lavagem do gel.

Ainda com relação à presença de impurezas, percebe-se que o teor de sílica apresentado na Tabela 17 referente à amostra submetida à lavagem ácida (89,04 %) é próximo ao da sílica comercial (88,94%). Considerando que os métodos de análise foram distintos e a comparação direta poderia incorrer em erro, os resultados foram considerados muito promissores. Da mesma forma, o teor de óxido de alumínio significativamente menor (5,63 % x 14,79%) apontam prováveis benefícios do processo de lavagem ácida na redução de impurezas da sílica gel obtida.

Ainda com relação à lavagem ácida, deve-se ressaltar que o foco deste estudo foi essencialmente quantitativo, direcionado à obtenção de maior quantidade de sílica gel, com menor gasto de energia. Assim, os resultados promissores obtidos pela lavagem ácida são interpretados como indicativos da possibilidade de obtenção de sílica com alto grau de pureza, a partir de estudo adequado. Neste sentido aponta-se os excelentes resultados nos estudos com perlita (SRIVASTAVA *et al.*, 2015), em que a sílica gel obtida (70,6 % SiO<sub>2</sub>) foi submetida a processo de lavagem ácida com refluxo, atingindo teor final de sílica de 94,48%.

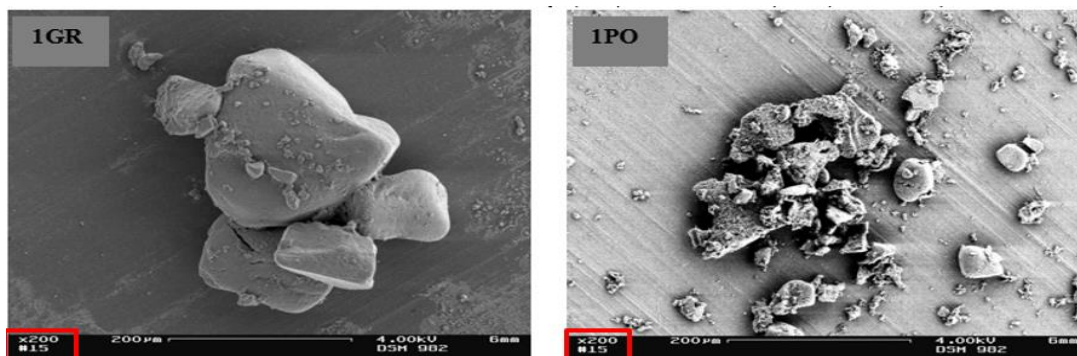
Ao contrário da lavagem ácida, o processo de moagem, aparentemente, não contribuiu para aumentar o valor comercial da sílica gel obtida, uma vez que a sílica gel obtida a partir da CPCPM moída apresentou teor de impurezas ligeiramente superior ao da sílica gel obtida a partir de CPCPM “in natura”.

#### **4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura da Sílica**

Os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em amostras de sílica obtida a partir da CPCPM moída (PO) e da CPCPM “in natura” (GR) são apresentados a seguir.

As imagens ilustradas nas Figuras 95 e 96 constituem a análise da primeira extração de cada amostra, conforme indicação no canto superior esquerdo. Os resultados são apresentados lado a lado, agrupados em função da escala adotada, para favorecer a comparação.

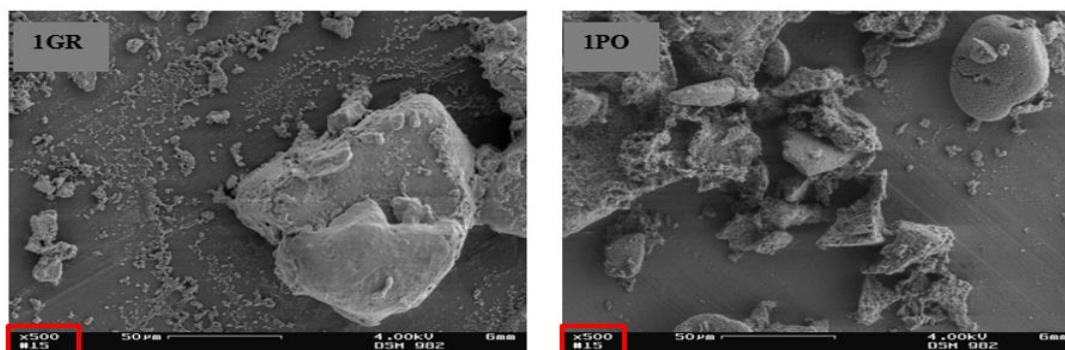
Figura 95: MEV da sílica da 1ª extração CPCM, GR (não tratada) x PO (moída) com ampliação 200x.



Fonte: elaborado pela autora

A sílica obtida na primeira extração da CPCM moída (1PO) apresenta dimensões gerais menores do que as partículas de amostras não tratadas (1GR). Contudo, as partículas apresentam grande similaridade entre si, com grãos de cantos boleados, dimensões muito variadas e certo grau de agregamento.

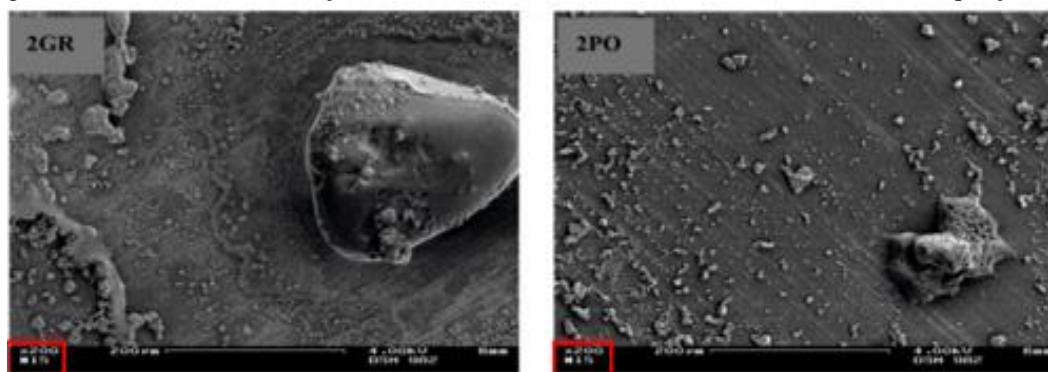
Figura 96: MEV da sílica da 1ª extração CPCM, GR (não tratada) x PO (moída) com ampliação 500x.



Fonte: elaborado pela autora.

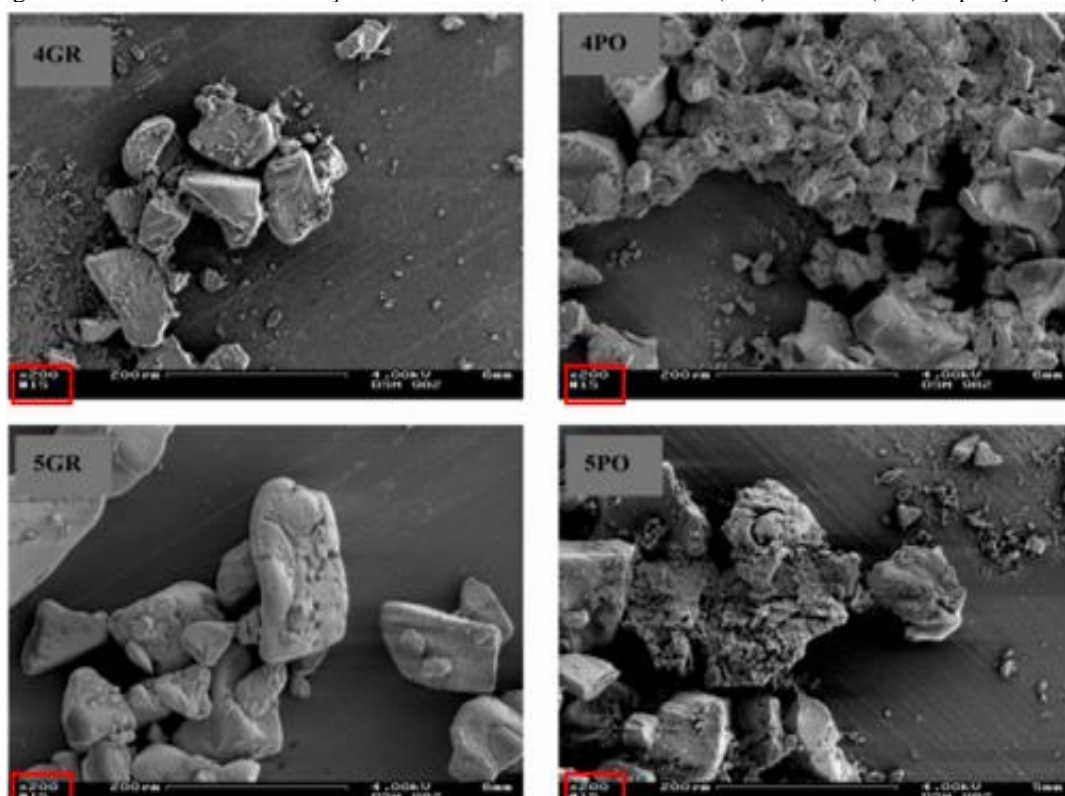
As imagens referentes às amostras de sílicas obtidas nas extrações subsequentes, das mesmas amostras de CPCM, são apresentadas na Figura 97 e Figura 98.

Figura 97: MEV de várias extrações da sílica da CPCM não tratada (GR) e moída (PO) ampliação 200x



Fonte: elaborado pela autora.

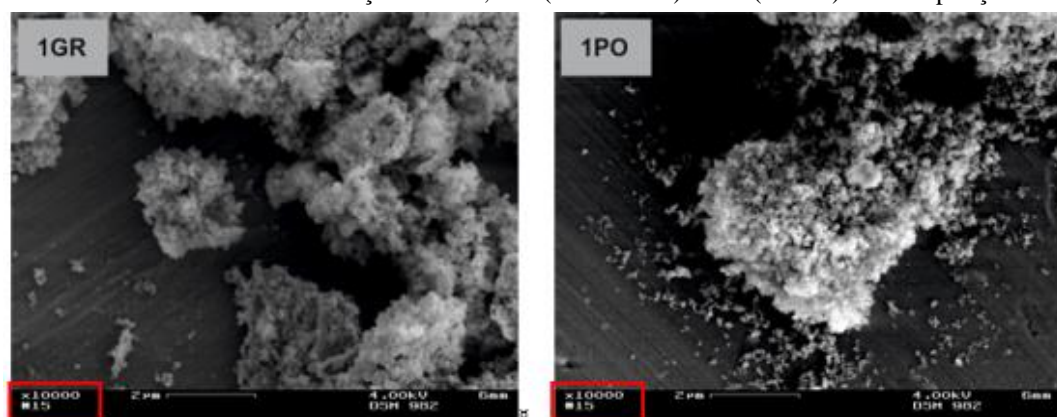
Figura 98: MEV de várias extrações da sílica da CPCM não tratada (GR) e moída (PO) ampliação 200x



Fonte: elaborado pela autora.

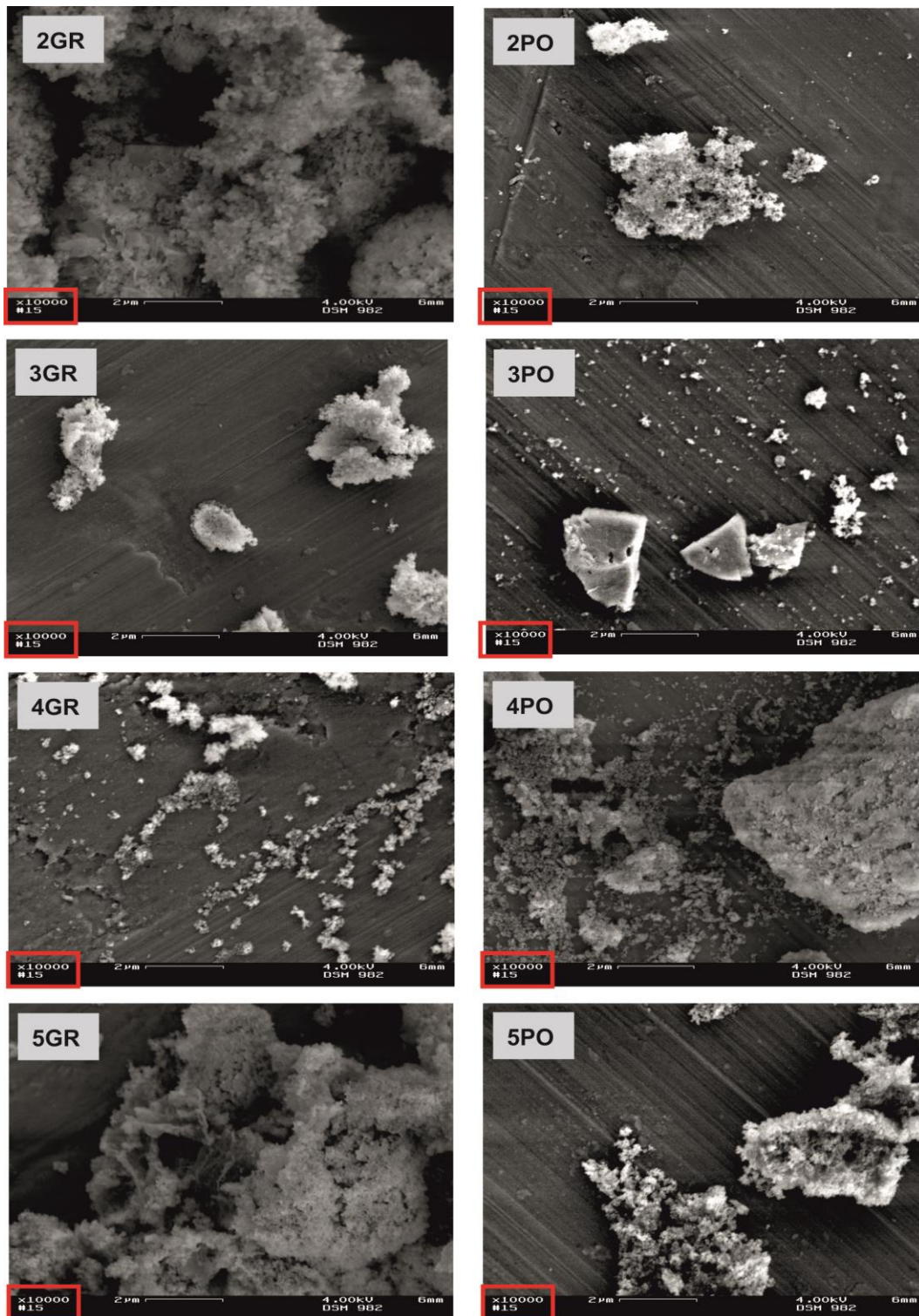
A análise comparativa das extrações subsequentes sugere diminuição gradual das partículas de sílica. No entanto, aumentando a ampliação, percebe-se que as partículas maiores constituem um aglomerado de subpartículas, conforme sugere as imagens, apresentadas na Figura 99, com ampliação original de cinco vezes (1000x).

Figura 99: MEV da sílica da 1ª extração CPCM, GR (não tratada) x PO (moída) com ampliação 10000x.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 100: MEV da sílica obtida da CPCM, GR (não tratada) x PO (molda) com ampliação 10000x



Fonte: elaborado pela autora

### 4.3.3 Potencial Zeta

A Tabela 20 apresenta os resultados do potencial Zeta das amostras analisadas, conforme o esperado, compatíveis com análise de sílica.

Tabela 20 - Potencial Zeta das amostras analisadas no MEV

<b>Nº</b>	<b>Análise</b>	<b>Identificação da Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>
1	Zeta	1POC 1	-30,4
2	Zeta	1POC 2	-31,2
3	Zeta	1POC 3	-30,2
4	Zeta	2POC 1	-29,8
5	Zeta	2POC 2	-30,2
6	Zeta	2POC 3	-28,9
7	Zeta	3POC 1	-31,0
8	Zeta	3POC 2	-33,0
9	Zeta	3POC 3	-31,1
10	Zeta	4POC 1	-23,4
11	Zeta	4POC 2	-23,4
12	Zeta	4POC 3	-22,2
13	Zeta	5POC 1	-31,3
14	Zeta	5POC 2	-29,9
15	Zeta	5POC 3	-31,1
16	Zeta	1GRA 1	-31,2
17	Zeta	1GRA 2	-33,7
18	Zeta	1GRA 3	-34,3
19	Zeta	2GRA 1	-35,7
20	Zeta	2GRA 2	-36,2
21	Zeta	2GRA 3	-35,4
22	Zeta	3GRA 1	-30,7
23	Zeta	3GRA 2	-29,3
24	Zeta	3GRA 3	-31,7
25	Zeta	4GRA 1	-33,3
26	Zeta	4GRA 2	-35,1
27	Zeta	4GRA 3	-32,6
28	Zeta	5GRA 1	-33,2
29	Zeta	5GRA 2	-32,4
30	Zeta	5GRA 3	-33,4

Fonte: elaborado pela autora.

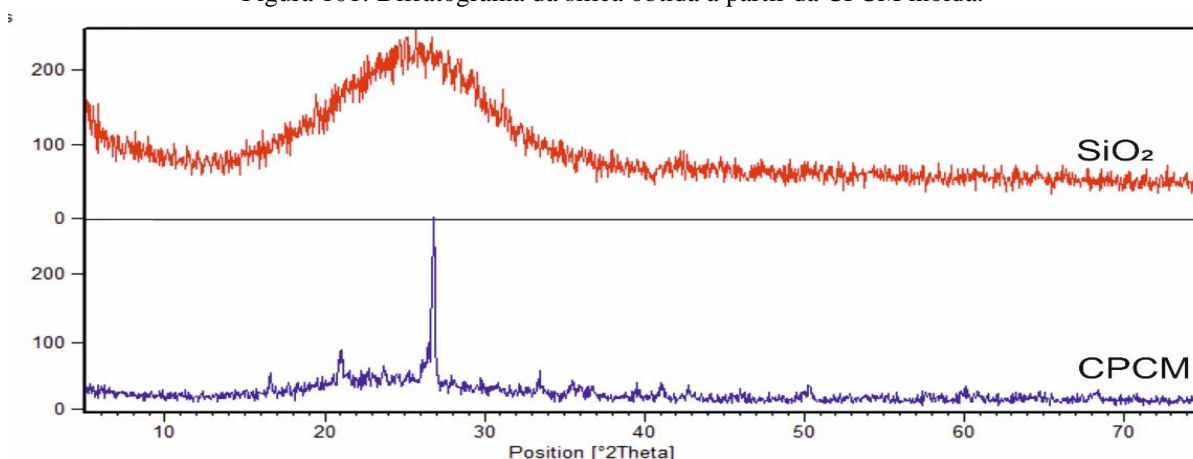
Conforme citado na revisão bibliográfica, o pH é intimamente relacionado à reatividade da superfície, logo interfere nos resultados de potencial Zeta (VAZQUEZ *et al.*, 2017). Assim, a variação entre os valores apresentados foi, pelo menos em parte, atribuída à possibilidade de haver pequena diferença de pH (casas decimais) das amostras, cujo o valor (pH 5) foi aferido visualmente (fitas reagentes).

Com relação ao sinal, valores de potencial Zeta negativos para nano partículas de sílica eram esperados em conformidade com os resultados de Belini (2012, p.39), que obteve valores próximo a -35 mV, para soluções em pH 10 e Zhao *et. al* (2018, p.387) cujos valores variaram de -15 mV para -45 mV quando o pH aumentou de 8 para 11. Por fim, ressalta-se que o valor médio dos resultados do potencial Zeta das amostras, determinado em -31,18 mV, é compatível com o valor de -0.29 mV, para sílica obtida de folhas de bambu<sup>47</sup> (DURAIRAJ *et al.*, 2019).

#### 4.3.4 Análise de Difração de Raios X

A imagem na Figura 101 permite comparar o difratograma da amostra representativa da CPCM com o difratograma da sílica obtida a partir da cinza moída. Ao contrário do difratograma da CPCM, no gráfico referente à sílica gel (SiO<sub>2</sub>) não é possível identificar nenhum pico cristalográfico.

Figura 101: Difratograma da sílica obtida a partir da CPCM moída.



Fonte: elaborado pela autora

<sup>47</sup> *Bambusa vulgaris*, constitui uma espécie de bambu muito popular na China e Japão

O difratograma das nano partículas de sílica gel é caracterizado por amplo halo, constituído de uma única curva situada entre as posições 15° e 50° (2 $\theta$ ) é atribuído à fase amorfa da sílica. A largura do halo amorfo indica que as partículas de sílica extraída são de dimensões nanométricas, informação compatível com os resultados obtidos nas análises MEV.

#### 4.3.5 Método BET e a determinação da superfície específica

A Tabela 21 apresenta os resultados da análise BET das sílicas obtidas durante a análise dos métodos de extração: método de extração 01 - extração em uma etapa (amostra CV16) e método de extração 02 – extração em duas etapas (amostra FS20).

Tabela 21 - Valores numéricos da análise de área superficial

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Incerteza de Medição (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
Sílica obtida pelo Método 01 (CV16) – réplica 1	153,5	2,1	0,999
Sílica obtida pelo Método 01 (CV16) – réplica 2	151,9	2,0	0,999
Sílica obtida pelo Método 02 (FS 20) – réplica 1	147,4	1,9	0,999
Sílica obtida pelo Método 02 (FS 20) – réplica 2	150,1	1,9	0,999

Fonte: elaborado pela autora.

A superfície específica das amostras de sílica obtidas em ambos os métodos de extração apresentam dimensões compatíveis à nanossílica, similar aos resultados determinados para perlita e a alguns resultados publicados recentemente, com folhas de bambu e de cana de açúcar (DURAIRAJ *et al.*, 2019); KALIANNAN *et al.*, 2019; (SRIVASTAVA *et al.*, 2013, 2015).

## 5.0 CONCLUSÕES

A CPCM é uma consequência inevitável da produção de energia elétrica a partir de termelétricas a carvão mineral. Atualmente a produção diária média de CPCM é de 750 toneladas e a produção tende a crescer, nos próximos anos, com o aumento da demanda de energia elétrica e a previsão de manutenção dessa matriz energética.

O potencial de lixiviação da CPCM é relativamente baixo, de modo que apesar de conter metais pesados e elementos prejudiciais à saúde é classificada como de potencial de toxicidade relativamente leve, sendo classificada como resíduos classe II A (não-inertes). Todavia, em função do volume e da produção contínua, são responsáveis, pelo menos em parte, pelo impacto ambiental da produção de energia elétrica a partir do carvão mineral;

Termelétricas a carvão são consideradas uma segurança, dentro da matriz energética nacional, cuja demanda está em crescimento, com o governo investindo na ampliação de produção, na criação de novas termelétricas e no melhoramento tecnológico de termelétricas de baixa eficiência.

### 5.1 CPCM na substituição do agregado

As pesquisas que estudam o reaproveitamento da CPCM na substituição pela areia, para a produção de argamassas e concreto não utilizam a amostra integral, geralmente eliminam as partículas maiores e a fração pó. Dentre os fatores que dificultam o reaproveitamento integral da amostra estão:

- Distribuição granulométrica muito ampla;
- Baixa reação pozolânica.
- Custo/benefício econômico na substituição pela areia;
- Custo de transporte, que poderia ser contornado, no caso de fábricas de pré-moldados de concreto fossem implantadas nas proximidades da termelétrica, o que não acontece porque as termelétricas estão localizadas longe dos polos consumidores;

### 5.2 Utilização da CPCM para outros fins

Aparentemente, a reação pozolânica da CPCM, na presença de hidróxido de cálcio, mesmo pequena, é muito positiva e deveria constituir um grande incentivo para adição de cinzas na construção de leitos e subleitos de estradas de pavimentos e em obras de terra.



Contudo, percebe-se que, novamente, as distâncias e os custos com transporte dificultam essa prática, quando o recurso natural (solo/areia) é abundante e acessível;

A produção de zeólita é positiva, mas absorve uma fração muito pequena da produção diária de CPCM, com perspectiva de aumentar, segundo o planejamento energético nacional previsto para os próximos 20 anos.

### **5.3 Caracterização da CPCM**

A CPCM é um dos resíduos sólidos obtidos da queima de carvão mineral em usinas termelétricas, cujas características físicas e morfológicas são marcadas pela variedade, conforme pontuado a seguir:

- A CPCM constitui um resíduo heterogêneo, com ampla distribuição granulométrica. A amostra analisada nesta pesquisa é composta de 8,4% das partículas pulverulentas, 32,7% areia fina; 28,3% areia média; 13,6% grossa e aproximadamente 17% de pedregulhos. Porém, ressalta-se que a relação entre as quantidades de cinza volante e cinza pesada produzidas variam com as condições de queima do carvão, o que deve ser estendido à composição granulométrica da CPCM.

- De modo geral, pode-se afirmar que a CPCM apresenta constituição elementar essencialmente formada de sílica (68%), alumina (17%) e óxido de ferro (8%), com menores teores de cálcio (3% CaO), potássio (1,85% K<sub>2</sub>O) e outros minerais ( $\Sigma=2,15\%$ ).

- Com relação à composição cristalográfica e a resistência à cominuição, pode-se afirmar que a amostra testada apresenta resistência à cominuição bastante variada, bem como diferenças significativas entre o percentual de sílica amorfa constituinte das frações analisadas. A fase cristalina é essencialmente formada por cristais de sílica, e uma pequena fração de cristais de ferro. A fase amorfa apresenta alto teor de sílica e alumínio, além de ferro e outros minerais, de menor significância. Dentre as frações analisadas, a fração PR, composta pelo núcleo resistente das partículas maiores, destacou-se por apresentar singular resistência à cominuição e acentuado grau de amorfismo.

### **5.4 Produção de sílica a partir da CPCM pelo processo sol-gel**

Dentre os aspectos positivos para a utilização da CPCM na obtenção de sílica gel está o reaproveitamento integral do resíduo. A produção de sílica a partir da CPCM pelo processo sol-gel provou-se viável, a custos muito baixos, quando comparado aos métodos

convencionais. Portanto, a obtenção de produto comercial, que em virtude de sua versatilidade, constitui matéria-prima de muitas indústrias, além de gerar recursos e movimentar a economia da região é um ganho significativo.

Para estudar a viabilidade de extração de sílica da CPCM, optou-se por focar aspectos quantitativos do processo, ou seja, no volume de sílica produzido. O rendimento da extração de sílica está intimamente relacionado à temperatura da reação, tempo de reação e razão molar (NaOH/CPCM). No entanto, deve-se salientar que o processo apresenta inúmeras variáveis e todas interferem na qualidade da sílica gel resultante.

### **5.5 Extração (rendimento x gasto energético)**

Foram avaliadas três formas de extração e concluiu-se que a extração através do aquecimento da mistura de CPCM moída e solução de hidróxido de sódio, em 3 repetições (extração múltiplas) de 120 minutos de duração cada, temperatura próxima a 95 °C e relação NaOH/CPCM = 1,2 apresentou melhor rendimento, em torno de 51%, com gasto energético de 72,18 KW.

Com relação ao dispêndio de energia, observou-se que é possível extração de sílica da CPCM “in natura”, ou seja, não é necessário o processo de pré-tratamento, que implica na lavagem ácida, secagem e moagem da sílica, para alcançar o rendimento de 43% e gasto energético correspondente a 32,73KW.

### **5.6 Caracterização da sílica extraída**

Os melhores resultados, relacionado ao percentual de pureza da sílica gel, foram alcançados pelo método de extração convencional (Método 01), no qual a CPCM foi submetida ao pré-tratamento que envolveu processo com lavagem ácida (HCl 3 mol.L<sup>-1</sup>/ 80 °C/ 60 min). O teor de sílica determinado por gravimetria foi 89,04%, ligeiramente superior ao teor determinado na análise de FRX para uma amostra de sílica comercial (88,94% SiO<sub>2</sub>).

Assim, apesar de não incrementar o rendimento, o processo de lavagem ácida mostrou eficiência na redução de impurezas, de modo que a avaliação da relação custo-benefício deve ser revista em função da aplicação da sílica gel, visto que o maior percentual de impurezas é atribuído à presença de alumínio.

## 5.7 Observações finais

Este trabalho constituiu o primeiro passo para o desenvolvimento de um estudo mais abrangente, sobre as condições ideais de extração de sílica gel da cinza pesada de termelétricas a carvão mineral, bem como as interferências do pH nas características da sílica produzidas.

Com relação à aceitação da sílica obtida no mercado (comercialização), a revisão bibliográfica permite afirmar que a sílica obtida, pode ser utilizada tanto como matéria-prima para fabricação de materiais compósitos, como para todas as aplicações de sílica precipitada. Neste sentido, a amostra produzida neste trabalho foi utilizada para pesquisa de TCC de alunos do Curso Técnico em Mecânica, do IFSul/Pelotas, comprovando eficiência na aplicação como inibidor da corrosão de metais.

## 5.8 Sugestões para continuação

Este trabalho apresentou os resultados da aplicação do processo sol-gel para obtenção de sílica a partir da CPCM enfocando, além dos aspectos técnicos, resultados da viabilidade ambiental e econômica da aplicação deste resíduo como precursor de nano partículas de sílica gel.

Para tanto o desenvolvimento do estudo e obtenção de sílica gel não foram utilizados solventes ou outro tipo de aditivo modificadores de superfície. É possível melhorar as propriedades da sílica-gel obtida a partir de estudos específico e utilização desse tipo de substância.

A partir dos resultados e conclusões obtidas, são oferecidas algumas sugestões para a continuidade deste trabalho:

- a) otimização do processo de extração sem pré-tratamento, aproveitando a umidade da amostra;
- b) otimização do processo de lavagem ácida (sistema de refluxo);
- c) estudo da interferência da velocidade da acidificação, temperatura e tempo de envelhecimento na reatividade da sílica gel obtida.

## REFERÊNCIAS

ABDULMATIN, A.; TANGCHIRAPAT, W.; JATURAPITAKKUL, C. An investigation of bottom ash as a pozzolanic material. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 155–162, Oct. 2018.

ABIDIN, A.; PURNOMO, C. W.; CAHYONO, R. B. Hydro-char production from press-mud wastes of the sugarcane industry by hydrothermal treatment with natural zeolite addition. *In: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS*, 2018. **Anais** [...] American Institute of Physics publishing, 2018. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5065009>>. Acesso em: 01 jun. 2020.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2009. 9p.

\_\_\_\_\_. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 21p.

\_\_\_\_\_. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos – Requisitos – Versão corrigida. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 6p.

\_\_\_\_\_. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15945**: Minério de Alumínio - Determinação da perda ao fogo por calcinação a 1075°C - Método gravimétrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. 5p

\_\_\_\_\_. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16508**: Matérias-primas para fundição - Carvão mineral - Método de ensaio para determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 6p.

\_\_\_\_\_. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8952**: Coleta e preparação de amostras de materiais pozolânicos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. 3p.

ACAA. AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION. **Beneficial use of coal combustion products**, 2017.

\_\_\_\_\_. AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION. **2016 Coal combustion product (ccp) production e use survey report**, 2016. Disponível em: <<https://www.acaa-usa.org/Portals/9/Files/PDFs/2016-Survey-Results.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2020.

\_\_\_\_\_. AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION. Beneficial use of coal combustion products: an american recycling success story. **Ash at Work**, n. 2, p. 59–64, 2018.

ADAMS, T. H. **Coal ash recycling reaches record 56 percent amid shifting production and use patterns**. Washington, D.C.: [s.n.], 2017. Disponível em: <[www.acaa-usa.org](http://www.acaa-usa.org)>. Acesso em: 26 maio 2020.

ADEBISI, J. A. *et al.* Green production of silica nanoparticles from maize stalk. **Particulate Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–9, Mar. 2019a.

ADEBISI, J. A. *et al.* Extraction of silica from sugarcane bagasse, cassava periderm and maize stalk: proximate analysis and physico-chemical properties of wastes. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 3, p. 617–629, Mar. 2019b.

AFFANDI, S. *et al.* A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash. **Advanced Powder Technology**, v. 20, n. 5, p. 468–472, 2009.

AMN. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NBR NM 22**: Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos - Análise química - Método de arbitragem. Rio de Janeiro: NM, 2012. 18p.

\_\_\_\_\_. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro: NM, 2012. 4p.

\_\_\_\_\_. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: NM, 2003. 12p.

\_\_\_\_\_. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NM 27**: Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. Rio de Janeiro: NM, 2000. 7p.

\_\_\_\_\_. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NM 45**: Agregados - Determinação de massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: NM, 2002. 8p.

\_\_\_\_\_. ASOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NM 23**: **Cimento portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica**. Rio de Janeiro: NM, 2000. 5p.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Parte III - Fontes não Renováveis**. Brasília: [s.n.], 2002. Disponível em: <[http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf)>. Acesso em: 15 maio 2020.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Eficiência Energética: A busca da articulação entre ações de incentivo**. 1 ed. 2013.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Boletim de Informações Gerenciais - março 2018**. Brasília, 2018. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletim+de+Informações+Gerenciais+-+1º+trimestre+2018/01298785-3069-c0e7-d9c8-a2cca07cddd9>>. Acesso em: 14 maio 2020.

ALEXANDER, G. B.; HESTON, W. M.; ILER, R. K. The solubility of amorphous silica in water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 453–455, June 1954.

ALVES, C. V. *et al.* Avaliação da resistência mecânica em geopolímeros a base de cinza pesada mediante otimização de cura térmica. *In*: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE CONSTRUÇÕES SUSTENTÁVEIS, 5. 2016, Passo Fundo. **Anais [...]** Disponível em: <[https://www.imed.edu.br/Uploads/5\\_SICS\\_paper\\_34.pdf](https://www.imed.edu.br/Uploads/5_SICS_paper_34.pdf)>. Acesso em: 14 ago. 2020.

AMIN, N. *et al.* Synthesis and characterization of silica from bottom ash of sugar industry.

**Journal of Cleaner Production**, v. 117, p. 207–211, Mar. 2016.

ANDRADE, L. de B. **Metodologia de avaliação para uso de cinzas pesadas de termelétrica como agregado natural para concreto**. 2004. 268f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

ANDRIOTTI, J. L. S. **Carvão Nacional: Potencial, limitações e perspectivas de aproveitamento**. In: POTENCIAL E PROJETOS DE MINERAIS ESTRATÉGICOS E CRÍTICOS, 11., 2014.

ANTUNES, S. UTE Pampa Sul e as melhorias para Candiota e Hulha Negra. **Tribuna do Pampa**, 8 jun. 2019. Disponível em: < <http://www.tribunadopampa.com.br/ute-pampa-sul-e-as-melhorias-para-candiota-e-hulha-negra/>>. Acesso em: 17 jul. 2019.

ANZOLIN, H. de M. **Multigerações de apatitas no carbonatito Três Estradas, sul do Brasil: significado físico-químico e implicações para a qualidade do minério fosfático**. 2018. 101f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

AQUINO, T. F. de. **Síntese de zeólitas do tipo X a partir de cinzas volantes e de fundo de carvão mineral para a captura de CO<sub>2</sub>**. 2018. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

ARAÚJO, L. P. de O. Carvão Mineral. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. In: **Sumário Mineral 2016**. v 36. Brasília: DNPM/MME., jun. 2018. Disponível em: <<http://antigo.anm.gov.br:8081/portal/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016/view>>. Acesso em: 26 set. 2020.

AREFIEVA, O. D. *et al.* Processing methods of alkaline hydrolysate from rice husk. **Rice Science**, v. 24, n. 4, p. 235–240, July 2017.

ARGIZ, C.; MORAGUES, A.; MENÉNDEZ, E. Use of ground coal bottom ash as cement constituent in concretes exposed to chloride environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 25–33, Jan. 2018.

ASADI, Z.; NOROUZBEIGI, R. Synthesis of colloidal nanosilica from waste glass powder as a low cost precursor. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 22692–22697, Dec. 2018.

ASIM, N. *et al.* Biomass and industrial wastes as resource materials for aerogel preparation: opportunities, challenges, and research directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.

ASTM. **ASTM D2013/D2013M-12. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis**. West Conshohocken: ASTM, 2013. 12p.

AWIZAR, D. A. *et al.* Nanosilicate extraction from rice husk ash as green corrosion inhibitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 2, p. 1759–1769, 2013.

AYEGBA, C. O. *et al.* Production of silica gel from clay. **International Journal of Materials and Chemistry**, v. 5, n. 6, p. 123–126, 2015.

BAGATINI, M. C. *et al.* Estudo da fusibilidade das cinzas de carvões em função da composição química e mineralógica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 4, p. 52–58, 2007.

BAKAR, R. A. *et al.* Production of high purity amorphous silica from rice husk. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 189–195, 2016.

BAN, G. *et al.* Effect of acidity levels and feed rate on the porosity of aerogel extracted from rice husk under ambient pressure. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 300, Feb. 2019.

BAPTISTA, Benjamim Mário. Conjuntura do carvão nacional. In SANTIAGO, A.A. *et al.* **Brasil Potência**. São Paulo: Unidas.1972. 153 p.

BAUER, F. **Materiais de Construção**. 5 ed., v. 01. LTC, 2014.

BENVENUTI, J. **Sílicas híbridas com impressão molecular para adsorção de compostos de taninos**. 2015. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BENVENUTTI, E. V. *et al.* Materiais híbridos a base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química nova.**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and applications**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

BERTOLINI, T. **Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente**. 2019. 171f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

BILAR, M. M. **Análise do ciclo de vida de um sistema vertical de vedação com adição de cinza pesada**. 2016. 198f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

BLISSARI, E. S. *et al.* Geopolímeros obtidos a partir de cinzas de carvão mineral. In: SEMINÁRIO DE PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO DO IF-SC. 1., 2003, Criciúma. **Anais [...]** Criciúma: 2003, p. 111-112.

BLISSETT, R. S.; SMALLEY, N.; ROWSON, N. A. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. **Fuel**, v. 119, p. 236-239, Mar. 2014.

BOCA SANTA, R. A. A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina,

Florianópolis, 2012.

BOCA SANTA, R. A. A. **Síntese de geopolímeros a partir de cinzas pesadas e metacaulim para avaliação das propriedades de solidificação/imobilização de resíduos tóxicos**. 2016. 189f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

BOEIRA, N. E. S.; IRIGON, P.; SANCHES FILHO, P. J. **Estudo da necessidade de moagem de CPCM para obtenção de SiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel**. 12<sup>a</sup> Jornada de Iniciação Científica do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense. Pelotas: IFSul, 2019.

BOEIRA, N. S. **Estudo da necessidade de moagem de CPCM para obtenção de SiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Saneamento Ambiental). Curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental (Campus Pelotas). Instituto Federal Sul-Rio-Grandense. Pelotas, RS. 2020. 35 fls.

BRAGANÇA, S. R.; ZIMMER, A.; BERGMANN, C. P. Use of mineral coal ashes in insulating refractory brick. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 49, n. 4, p. 320–323, July 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2018: Ano Base 2017. Ministério de Minas e Energia**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, 2018a. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoesdadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-397/Relatório Síntese 2018-ab 2017vff.pdf>>. Acesso em: 24 jul. 2020.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2019: Ano base 2018**. Rio de Janeiro, 2019b.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2029**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, 2020b.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Relatório Síntese do Balanco Energético Nacional 2020 – Ano base 2019**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, 2020a.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2015: Ano Base 2014**. Rio de Janeiro: 2015.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2018: Ano Base 2017**. Rio de Janeiro: 2018.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. **Boletim do Setor Mineral**. Brasília: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2019a.

\_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2027**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, 2018b.



BRAHMI, D. *et al.* Preparation of amorphous silica gel from Algerian siliceous by-product of kaolin and its physico chemical properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10499–10503, Aug. 2014.

BRAMBILLA, R. *et al.* Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol–gel methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156–158, p. 413–420, May 2007.

BRANCO, P. de M. **Carvão Mineral**. 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Carvao-Mineral-2558.html>>. Acesso em: 10 fev. 2020.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. 1 ed. San Diego: Academic Press, 1990.

CAI, X. *et al.* Synthesis of silica powders by pressured carbonation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 380–386, 2009.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMARA, L. Estudo do comportamento de materiais alternativos e suas aplicações na engenharia geotécnica (Aplicação de cinzas de carvão como condicionadores de solo). In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CINÉTICA DA PUC-RIO. 19., 2011, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2011.

CAMARGO, I. M. C. de. **Estudo da influência do coeficiente de partição de metais no solo de Figueira, Paraná, no cálculo de risco à saúde humana, utilizando o modelo C-Soil**. 2005. 156f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Univeridade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CAMPANER, V. P. **Geoquímica de drenagens ácidas de mina em atividades carboníferas, município de figueira (PR)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CAPELETTI, L. B. **Sílicas híbridas: potencialidades de ajuste da atividade de moléculas encapsuladas por meio da natureza do organosilano**. 2014. 164f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

CARMO, H. M. O.; BRAUM, L. M. S.; SÁ, E. V. Descontinuidade tecnológica em patentes envolvendo o uso de cinzas de carvão. **Revista Metropolitana de Sustentabilidade**, v. 8, n. 2, p. 49–66, 2018

CASTANHO, D. H. de M. **Desenvolvimento de material zeolítico de alta pureza a partir de cinzas de carvão para aplicação na captura de dióxido de carbono**. 2019. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Univeridade de São Paulo, São Paulo, 2019.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Relatório Final do Contrato de Gestão**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. 135fls. Disponível em: <<https://www.cgee.org.br/documents/10182/37781/rel-cg-2008.pdf>>. Acesso em 29 set. 2020.

CGTEE. Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica. Descrição do Sistema de Pulverização. 2010. 46 lâminas. Apresentação.

CHAKRAVARTY, S. *et al.* Composition, mineral matter characteristics and ash fusion behavior of some Indian coals. **Fuel**, v. 150, p. 96–101, June 2015.

CHAKRAVERTY, A.; KALEEMULLAH, S. Conversion of rice husk into amorphous silica and combustible gás. **Energy Conversion and Management**, v. 32, n. 6, p. 565–570, 1991.

CHAVES, H. A. F.; RODRIGUES, R.; ADE, M. V. B. Geochemical characterization of coal deposits of candiota coalfield rio bonito formation (eo-permian) of paraná basin, south Brazil. **Journal of Sedimentary Environments**, v. 3, n. 1, p. 19–35, Mar. 2018.

CHAVES, M. R. M. *et al.* Biogenic modified silica as a sorbent of cadmium ions: Preparation and characterization. **Environmental Technology**, v. 30, n. 7, p. 663–671, June 2009.

CHAVES, M. R. M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. 2008. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W. da; ZWONOK, O. Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão. **Coletânea Habitare: Utilizao de resíduos na construo habitacional**, v. 4, n. 1978, p. 22, 1994.

CHIES, F.; SILVA, N. I. W. da; ZWONOK, O. **Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL**. Porto Alegre, 2003.

CIRIMINNA, R. *et al.* The sol–gel route to advanced silica-based materials and recent applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6592–6620, Aug. 2013.

CIRINO, M. A. G. **Estudo de pastas de cimento Portland com adies de cinzas de carvão mineral para uso na cimento de poços de petróleo**. 2016. 132 f. Dissertao (Mestrado em Engenharia Civil: Estruturas e Construo Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

CISESKI, T. M. B. **Influência da moagem da cinza pesada obtida da queima em termoelétrica no compósito cinza-20fe**. 2013.85f.Dissertao (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduao em Engenharia De Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CLASEN, L. F. **Metodologia para caracterizao de depósitos de cinzas em caldeiras a carvão pulverizado**. 2007. 74f. Dissertao (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduao em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

COSTA, E. B. da. **Aproveitamento de cinza pesada e lodo de anodização do alumínio para a produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico**. 2016. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

COSTA, J. R. d. **Novos Agentes Sililantes Contendo Nitrogênio e Enxofre como Precursores para a Síntese de Sílica Gel e de Sílicas Mesoporosas Modificadas**. 2007. 135f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

COUTO, F. Confirmada nova usina em Candiota. **Minuano**, p. 1–2, 8 dez. 2014

CRM. Companhia Rio-Grandense de Mineração. 2019. Disponível em: <<https://www.crm.rs.gov.br/minas>>. Acesso em: 29 set. 2020.

CUI, J. *et al.* Preparation of low surface area SiO<sub>2</sub> microsphere from wheat husk ash with a facile precipitation process. **Materials Letters**, v. 156, p. 42–45, Oct. 2015.

ĆUJIĆ, M. *et al.* Reprint of “Environmental assessment of heavy metals around the largest coal fired power plant in Serbia”. **Catena**, v. 148, p. 26–34, 2017.

DANTAS, D. T. Estudo da utilização de cinzas pesadas de termelétricas para aplicação em microrrevestimento asfáltico a frio. 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1 ed. Porto Alegre: IDEIAPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2019.

DELLA, V. . P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, n. 4, p. 818–821, Dec. 2002.

DEPOI, F. dos S. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas**. 2007. 71 fls. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

DIAS, C. R. C. **Estudo de misturas de areia-asfalto e cinza cal**. 2004. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/rio-grande-do-sul /anuario-mineral-estadual-rio-grande-do-sul-2017-ano-base-2016>>. Acesso em 29 set. 2020.

DSYSLAB. **DSYSLAB**. Disponível em: <<https://www.dsyslab.com.br/equipamentos>>. Acesso em: 20 dez. 2020.

DUAILIBE, G. J. **Avaliação de propriedades hidrodinâmicas em materiais granulares e argamassas com cinza pesada e agregado reciclado**. 2008. 158f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

DUARTE, J. E. da C.; POLLACK, D. **Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul**. Brasília, DF: [s.n.]. 2016.

DUARTE, J. E. da C.; QUADROS, T. F. P. de. **Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul**. Brasília, DF: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/rio-grande-do-sul/anuario-mineral-estadual-rio-grande-do-sul-2018-ano-base-2017/view>>. Acesso em: 29 set. 2020.

DURAIRAJ, K. *et al.* Sol-gel mediated synthesis of silica nanoparticle from Bambusa vulgaris leaves and its environmental applications: kinetics and isotherms studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 90, n. 3, p. 653–664, June 2019.

EBISIKE, K.; OKORONKWO, A. E.; ALANEME, K. K. Synthesis and characterization of Chitosan–silica hybrid aerogel using sol-gel method. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 1, p. 550–554, Jan. 2020.

EING, M. A. **Análise da incorporação de cinza volante e pesada em dosagens de misturas asfálticas densas**. 2018. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenheiro de Infraestrutura). Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2018.

ENGIE. Engie Brasil Energia. **Pampa Sul - Perguntas & Respostas**. [21--?]. Disponível em: <<https://pampasul.engie.com.br/perguntas-e-respostas.html>>. Acesso em: 30 set. 2020.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional - BEN 2015**. 2015. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2015.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf)>. Acesso em: 18 ago. 2019.

\_\_\_\_\_. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2018**. 2018. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-397/Relatório Síntese 2018-ab 2017vff.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2019.

EPRI. Electric Power Research Institute. **An Assessment of Mercury Emissions from U.S. Coal-Fired Power Plant**. 2000. Disponível em: <<https://www.epri.com/research/products/00000000001000608>>. Acesso em: 04 out. 2021

\_\_\_\_\_. Electric Power Research Institute. **Assessment of Radioactive Elements in Coal Combustion Products**. 2015. Disponível em: <<http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=000000003002003774>>. Acesso em: 13 set. 2019.

\_\_\_\_\_. Electric Power Research Institute. **Characterization of Field Leachates at Coal**

**Combustion Product Management Sites: Arsenic, Selenium, Chromium and Mercury Speciation.** 2006. Disponível em: <[https://www.scirp.org/\(S\(lz5mqp453edsnp55rrgjt55\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1294443](https://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgjt55))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1294443)>. Acesso em: 13 set. 2019.

\_\_\_\_\_. Electric Power Research Institute. **Coal Ash: Characteristics, Management and Environmental Issues.** 2009. Disponível em: <[https://obamawhitehouse.archives.gov/sites/default/files/omb/assets/oira\\_2050/2050\\_meeting\\_101609-2.pdf](https://obamawhitehouse.archives.gov/sites/default/files/omb/assets/oira_2050/2050_meeting_101609-2.pdf)>. Acesso em: 13 set. 2019.

EQUIPNET. **Equipnet.** Disponível em: <<https://www.equipnet.com/pt/centr%C3%ADfuga-para-laborat%C3%B3rio-cientec-ct-4000-listid-601846/>>. Acesso em: 02 jan. 2021.

ESTELLA, J. *et al.* Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, n. 1–3, p. 274–282, May 2007.

FAIZUL, C. P. *et al.* Extraction of silica from palm ash using organic acid leaching treatment. **Key Engineering Materials**, v. 594–595, p. 329–333, Dec. 2013.

FALLAVENA, V. L. V. *et al.* Evaluation of zeolite/backfill blend for acid mine drainage remediation in coal mine. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 2, p. 2019–2027, Feb. 2018.

FARIAS, E. R. de. **A utilização de misturas solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico e ambiental dissertação.** 2005. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FAUSTINI, M. *et al.* History of organic-inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 27, p. 1704158, July 2018.

FENG, Q. *et al.* Synthesis of high specific surface area silica aerogel from rice husk ash via ambient pressure drying. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, p. 399–406, 20 fev. 2018.

FERRARI, T. C. *et al.* Microscopia eletrônica aplicada em nanomateriais: catalisador sol-gel CUO/ZNO/AL2O3. **Brazilian Applied Science Review**, v. 3, n. 6, p. 2718–2738, 2019.

FERRAZ, V. C. **Termelétricas- uma visão geral: combustíveis , ciclos térmicos , eficiência.** 2018. 119f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

FERREIRA, C. P. *et al.* Metal bioaccumulation, oxidative stress and antioxidant responses in oysters *Crassostrea gásar* transplanted to an estuary in southern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 332–344, Oct. 2019.

FERRET, L. S. *et al.* Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern ' s Brazil candiota coal. INTERNATIONAL ASH UTILIZATION SYMPOSIUM, 1999, Lexington. **Anais [...].** Lexington: University of Kentucky, 1999. 6f.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** 2004. 154f. Tese (Mestrado em

Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FIORE, C. L. Sílica gel para uso magistral. **Revista Técnica do Farmacêutico**, p. 14–16, jan. 2013.

FISATOM EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS LTDA. **Fisatom**. Disponível em: <<http://www.fisatom.com.br/produtos.html>>. Acesso em: 20 dez. 2020.

FLORES, C. G. **Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. 2016. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

FLUES, M. *et al.* Avaliação da influência da operação da termoeétrica a carvão na concentração dos metais e as no solo de Figueira, PR - Brasil. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 25–30, 2008.

FLUES, M.; HAMA, P.; FORNARO, A. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão (Figueira, PR- Brasil). **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 301–304, 2003.

FROENER, M. S. **Valorização de cinza de fundo por meio da síntese de ligantes geopoliméricos**: otimização de traços em pasta e avaliação dos sistemas em argamassas. 2016. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

FUNGARO, D. A. *et al.* Evaluation of radionuclide contamination of soil, coal ash and zeolitic materials from Figueira Thermoelectric Power Plant. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 7, n. 2A, Fev. 2019.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, n. 2, p. 31–35, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 45–50, 2009.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. de C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735–740, 2006.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. de. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1081–1085, 2002.

FUZINATTO, M. D.; SANCHES FILHO, P. J.; IRIGON, P. I. de. Uso das cinzas de casca de arroz da região de Pelotas para obtenção de sílica pelo processo sol-gel. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS, 17, 2020, Poços de Caldas. **Anais [...]** Poço de Caldas: 2020.

GOBBO, L. D. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. 2009. 273f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOMES, L. B. **Estudo da formação do AlNbO<sub>4</sub> no sistema (x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1-x Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) por técnicas de difração de Raios X e microscopia eletrônica em função da composição e temperatura de tratamento térmico**. 2016. 181f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

GOMES, L. da S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. de. Silica and its Peculiarities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.

GONÇALVES, C. da S. **Simulação computacional e avaliação da influência da temperatura e composição nas propriedades físicas de vidro obtido a partir de cinza pesada de carvão mineral**. 2018. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

GOSS, D. Fifty years of ash management and reuse. **Ash at work**, n. 2, p. 78, 2018.

GRIFFITHS, P. R. ; HASETH, J. A de. **Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier**. John Wiley & Sons, 2007.

GU, S. *et al.* A novel two-staged thermal synthesis method of generating nanosilica from rice husk via pre-pyrolysis combined with calcination. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 1–6, 2015.

GUERRA, Christiano Pereira. **Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. 2013. 88 p. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 2013

HAO, P. *et al.* Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagásse for high performance supercapacitor electrode. **Nanoscale**, v. 6, n. 20, p. 12120–12129, 2014.

HAQ, I. U.; AKHTAR, K.; MALIK, A. Effect of experimental variables on the extraction of silica from the rice husk ash. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 36, n. 3, p. 382–387, 2014.

HARTMANN, F. Basic principles of a silicon detector. *In*: HARTMANN, F. **Evolution of silicon sensor technology in particle physics**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. p. 1–96.

HARTUTI, S. *et al.* Chemical stabilization of coal fly ash for simultaneous suppressing of As, B, and Se leaching. *In*: **Coal fly ash beneficiation - treatment of acid mine drainage with coal fly ash**. Gifu: InTech, 2018, cap. 3, p. 679.

HELENO, R. A.; REIS, T. V.; FUNGARO, D. A. Estudo comparativo de métodos para síntese de sílica gel a partir das cinzas de resíduo de biomassa da cana-de- açúcar. *In*:

INTERNATIONAL WORKSHOP - ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 5., 2015, São Paulo. **Anais [...]** São Paulo: Cleaner Production Towards a Sustainable Transition, 2015.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, Jan. 1990.

HENNE, R. A. *et al.* Avaliação do uso de cinzas de carvão mineral advindas de usina termelétrica no estado do ceará na construção de pavimentos sustentáveis. **Revista Árvore**, v. 43, n. 1, p. 1865–1876, 2019.

HESSIEN, M. M. *et al.* Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw. **Materials Science and Engineering: B**, v. 162, n. 1, p. 14–21, May 2009.

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. Microscopia eletrônica de varredura a baixo vacuo. *In*: HINRICHS, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS, 2014. cap. 7, p. 93–106.

HOPPE FILHO, J. *et al.* Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DtG). **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 10 ago. 2017.

HU, S.; HSIEH, Y. LO. Preparation of activated carbon and silica particles from rice straw. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 4, p. 726–734, Apr. 2014.

ILER, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley and Sons. Chichester: 1979.

IMOISILI, P. E.; UKOBA, K. O.; JEN, T. C. Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol-gel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 307–313, Jan. 2020.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 540**: Hard coal and coke - Determination of ash fusibility. ISO, 2008. 10p.

IRIGON, P. I. de *et al.* Caracterização de cinza de casca de arroz como precursor de sílica. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS, 17, 2020, Poços de Caldas.

IRIGON, P. I. de *et al.* Extraction of Silica from the residue of thermoelectric power plants. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 10, n. 3, p. 103–113, Jul. 2019.

ISLAM, M. A.; PAL, A.; SAHA, B. B. Experimental study on thermophysical and porous properties of silica gels. **International Journal of Refrigeration**, v. 110, p. 277–285, Feb. 2020.

IVASSECHEN, J. do R. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3- hidrazino-5-mercapto-1 , 2 , 4-triazole e aplicação na adsorção de Cu ( II ), Cd ( II ), Ni ( II ), Pb ( II ) e Co ( II ) em amostras aquosas**. 2016. 77f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.



JANSEN, G. H. **Caracterização microestrutural e determinação de propriedades higrotérmicas de argamassas com adição de cinzas pesadas**. 2007. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

JAVED, S. H.; SHAH, F. H.; MANASHA, M. Extraction of amorphous silica from wheat husk by using KMnO<sub>4</sub>. **Journal of Faculty of Engineering & Technology**, v. 18, n. 1, p. 39–46, 2011.

JESPERSEN, N. D.; HYSLOP, A. **Química: a natureza molecular da matéria**. 7<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. v. 2, 2017.

JUNG, C. Y. *et al.* One-step synthesis of structurally controlled silicate particles from sodium silicates using a simple precipitation process. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5456–5461, Apr. 2010.

KAFRUNI, S. **Usinas a carvão farão parte da expansão da matriz energética , diz ministro**. Correio Braziliense, p. 3–7, 28 maio 2019. Disponível em: <<https://www.diariodepernambuco.com.br/noticia/politica/2019/05/usinas-a-carvao-farao-parte-da-expansao-da-matriz-energetica-diz-mini.html>>. Acesso em: 6 ago. 2020.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, p. 257–262, July 2000b.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 3, p. 285–289, dec. 2002.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and silica concentration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 75, n. 6, p. 464–468, June 2000a.

KALIANNAN, D. *et al.* A novel approach to preparation of nano-adsorbent from agricultural wastes (*Saccharum officinarum* leaves) and its environmental application. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5305–5314, Feb. 2019.

KAMATH, S. R.; PROCTOR, A. Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization. **Cereal Chemistry Journal**, v. 75, n. 4, p. 484–487, July 1998.

KAYA, G. G.; DEVECI, H. Synergistic effects of silica aerogels/xerogels on properties of polymer composites: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 89, p. 13–27, set. 2020.

KLEIN, J. **Fases A e B de Candiota não serão religadas**. Jornal do Comércio, 26 jan. 2018.

KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. 2005. 279f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

KNIESS, C. T. *et al.* Utilização do resíduo resultante da combustão de carvão mineral em usinas termelétricas na produção de novos materiais: uma análise a partir de artigos científicos e de patentes. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 76–93, maio 2019.

KNIESS, C. T.; CABRAL, N.; GRACHER, H. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 926–930, 2002.

KOLLING, G. **Perspectivas 2019**: Brasil ganhará mais uma usina a carvão. *Jornal do Comércio*, v. 4, 14 dez. 2018.

KRAVCHENKO, J.; LYERLY, H. K. The impact of coal-powered electrical plants and coal ash impoundments on the health of residential communities. **North Carolina Medical Journal**, v. 79, n. 5, p. 289–300, Sep. 2018.

KRECHETOV, P. *et al.* Environmental changes due to wet disposal of wastes from coal-fired heat power plant: A case study from the Tula Region, Central Russia. **Applied Geochemistry**, v. 105, n. April, p. 105–113, June 2019.

KREUZ, A. L. **Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos**. 2002. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

LADWIG, K. *et al.* **Speciation and attenuation of arsenic and selenium at coal combustion by-product management facilities**. Palo Alto, 2005. 63p. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/860442/>>. Acesso em: 07 jul. 2016.

LANGE, C. N. **Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão**. 2012. 165f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

LANGE, C. N. *et al.* Avaliação da Lixiviação de Mo, Cd, Zn, As e Pb de cinza de carvão oriunda da termelétrica de Figueira, Paraná. *In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION*, 3., 2011, São Paulo. **Anais [...]** São Paulo, 2011.

LAZARO, A. *et al.* Synthesis of a green nano-silica material using beneficiated waste dunites and its application in concrete. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 03, n. 03, p. 41–51, 2013.

LE, V. H. *et al.* Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 58, 2013.

LEANDRO, R. P.; FABBRI, G. T. P. **Aproveitamento da cinza pesada de carvão mineral na construção de bases sub-bases de pavimentos flexíveis**, 2009. 12f. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/267697606\\_APROVEITAMENTO\\_DA\\_CINZA\\_PESADA\\_DE\\_CARVAO\\_MINERAL\\_NA\\_CONSTRUCAO\\_DE\\_BASES\\_E\\_SUB-BASES\\_DE\\_PAVIMENTOS\\_FLEXIVEIS](https://www.researchgate.net/publication/267697606_APROVEITAMENTO_DA_CINZA_PESADA_DE_CARVAO_MINERAL_NA_CONSTRUCAO_DE_BASES_E_SUB-BASES_DE_PAVIMENTOS_FLEXIVEIS)>. Acesso em: 14 ago. 2013.

LEE, Y. C. *et al.* Combination of colloidal silicon dioxide with spray-dried solid dispersion to facilitate discharge from an agitated dryer. **AAPS PharmSciTech**, v. 20, n. 5, p. 182, July 2019.

LEIDEMER, J. D. *et al.* Mineralogia e química de solos construídos na área de mineração de Candiota-RS. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO: O Solo e suas múltiplas funções*, 35., 2015, Natal. **Anais [...]** Natal, 2015.

LEIDEMER, J. D. *et al.* Predição de acidificação do estéril no solo construído em futura área de mineração de carvão de Candiota-RS. *In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 28., 2019, Capão do Leão. **Anais [...]** Capão do Leão, 2019.

LEMLY, A. D. Environmental hazard assessment of coal ash disposal at the proposed Rampal power plant. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 24, n. 3, p. 627–641, 2018.

LENZI, E. J. **Influência do uso de cinzas da Combustão de Carvão Mineral em Argamassas de Revestimento**. 2001. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

LEROY, P. *et al.* Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, p. 81–93, Nov. 2013.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, n. 3–4, p. 269–281, Jan. 2009.

LIMA, E. H. S. de. **Geração termelétrica baseada em carvão com alto teor de cinzas pelo processo FSIG/GT: efeito do diâmetro médio de partículas alimentadas, diâmetro hidráulico do gáseificador e vazão mássica de ar injetado no gáseificador**. 2016. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

LIMA, L. M.; IRIGON, P.; SANCHES FILHO, P. J. **Estudo de viabilidade de obtenção de sílica a partir de sucata de vidro**. 12<sup>a</sup> Jornada de Iniciação Científica do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense. **Anais [...]**. Pelotas: IFSUL, 2019. Disponível em: <<https://moodle.ifsul.edu.br/reitoria/mod/folder/view.php?id=3204>>. Acesso em: 05 jul. 2020.

LIN, L. *et al.* Cooperative effect of polyethylene glycol and lignin on SiO<sub>2</sub> microsphere production from rice husks. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 172–174, Dec. 2012.

LINHARES, T.; AMORIM, M. T P.; DURÃES, L. Silica aerogel composites with embedded fibres: A review on their preparation, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 40, p. 22768–22802, 2019.

LINK, L. R. T.; SALDANHA, R.; MARTINS, J. P. **Avaliação da ação inibidora de corrosão sobre aço ASTM A20 utilizando sílica extraída de cinza pesada de carvão**.

2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Mecânica), Instituto Federal Sul-Rio-Grandense de Educação e Tecnologia, Pelotas, 2017.

LIU, X. *et al.* A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 2, p. 893–913, Feb. 2016a.

LIU, X. *et al.* Rice husk ash as a renewable source for synthesis of sodium metasilicate crystal and its characterization. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 4, p. 3887–3903, Apr. 2016b.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. 2015. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LOPES JÚNIOR, D. Q.; BORMA, L. D. S. Estudo sobre a velocidade de oxidação em estéreis de minas e sedimentos de dragagem ricos em sulfetos de Fe. *In*: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 08., 2000. **Anais [...]** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

LOPES, L. dos S. E. **Análise do comportamento mecânico e ambiental de misturas solo-cinzas de carvão mineral para camadas de base de pavimentos louise dos santos erasmi lopes análise do comportamento mecânico e ambiental de misturas solo-cinzas de carvão mineral para camadas**. 2011. 206f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

LOTHENBACH, B. *et al.* Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, Dec. 2011.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials NRCC-53922. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244–1254, 2010.

MA, X. *et al.* A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. **Powder Technology**, v. 217, p. 497–501, Feb. 2012.

MALLMANN, E.; ZWONOK, O. **Panorama dos Resíduos da Combustão do Carvão Mineral e Características Químicas e Físicas das Cinzas de Fundo das Usinas do Rio Grande do Sul**, 2009. 12 lâminas. Apresentação.

MALLMANN, J. E. C. **Estabilização pozolânica de cinzas volante e pesada com cal dolomítica hidratada e areia, curadas pelos processos de autoclavagem e câmara a temperatura constante**. 1996. 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

MALSCHITZKY, I. H. **RIMA - Relatório de Impacto Ambiental do Complexo Termelétrico Norte Pioneiro**. Curitiba, 2016. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/2016\\_EIA\\_RIMA/RIMA\\_COMPLEXO\\_TERMOELTRICO\\_NORTE\\_PIONEIRO\\_WEB.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/2016_EIA_RIMA/RIMA_COMPLEXO_TERMOELTRICO_NORTE_PIONEIRO_WEB.pdf)>. Acesso em: 18 jul. 2019.

MANTOVANI, P. R. A. *et al.* Matriz energética brasileira: em busca de uma nova alternativa.

**Revista Interdisciplinar de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 4, n. 1, p. 303–314, 2016.

MARGON, P. V. **Influência do uso das cinzas de carvão mineral de termelétricas em argamassas de revestimento: dosagem por curvas granulométrica**. 2002. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MARTINS, F. M. **Purificação de cinzas de cascas de castanha de caju para obtenção de sílica orgânica de alta pureza**. 2015. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MARTINS, M. A. P. M. **Desenvolvimento de um compósito de material polimérico PE com a cinza pesada resultante da queima do carvão mineral**. 2008. 93f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MARTINS, T. M.; CARPIO, J. A. V. D. **Viabilidade técnica e ambiental de misturas asfálticas com adição de cinza pesada**. 2015. 36f. Artigo (Bacharel em Engenharia Civil), Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2015.

MATSINHE, J. V. *et al.* Uso de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral na formulação de materiais vítreos: efeito de fundentes. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 20., 2015, São Paulo. **Anais [...]** São Paulo, 2015.

MATSINHE, J. V. **Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de cinzas pesadas de carvão mineral e aplicação na adsorção de tiofeno**. 2017. 156f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MERCK KGAA. **Merck**. Disponível em: <[https://www.merckmillipore.com/BR/pt/products/vMqb.qB.GdEAAAE\\_Mhd3.Lxj,nav](https://www.merckmillipore.com/BR/pt/products/vMqb.qB.GdEAAAE_Mhd3.Lxj,nav)>. Acesso em: 04 jan. 2021.

MIRANDA, C. da S. **Avaliação do tratamento de efluente líquido gerado em usina termelétrica usando zeólita de cinzas de carvão**. 2018. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área da tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

MIRANDA, R. L. de; MARTINS, E. M.; LOPES, K. A potencialidade energética da biomassa no Brasil. **Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 5, n. 1, p. 94, maio 2019.

MITTAL, D. Silica from ash. **Resonance**, v. 2, n. 7, p. 64–66, July 1997.

MOHANRAJ, K. *et al.* Preparation and characterization of nano SiO<sub>2</sub> from corn Cob Ash by precipitation method. **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications**, v. 6, n. 3–4, p. 394–397, 2012.

MONTEIRO; SABIONI; COSTA. Preparação de mulita a partir do mineral topázio. **Cerâmica**, v. 50, p. 318-323, 2004.

MOR, S. *et al.* Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1284–1290, Feb. 2017.

MORSY, F. A.; EL-SHEIKH, S. M.; BARHOUM, A. Nano-silica and SiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> nanocomposite prepared from semi-burned rice straw ash as modified papermaking fillers. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, Nov. 2014.

MOTA, T. L. R. **Influência de condições de síntese de sílica sol-gel sobre sua estrutura mesoporosa e comportamento de adsorção de azul metileno**. 2019. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

MOURA, T. R. Seival Sul Mineradora começa operação em Candiota. **Jornal Minuano**, ano 26, n° 6562, março 2019. Disponível em: <<http://www.jornalminuano.com.br/noticia/2019/03/21/seival-sul-mineradora-comeca-operacao-em-candiota>> Acesso em: 02 set. 2019.

MOURHLY, A. *et al.* Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design. **Microchemical Journal**, v. 145, n. July 2018, p. 139–145, 2019.

MOURHLY, A. *et al.* The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO<sub>2</sub> from local pumice rock. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 5, p. 35, Dec. 2015.

MUSTELIER, N. L. **Estimativa do comportamento de paredes no ensaio de penetração de água de chuva através das propriedades de transferência de umidade dos materiais constituintes**. 2008. 356f. Tese (Dourado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MYRVÅGNES, V. **Analyses and characterization of fossil carbonaceous materials for silicon production**. 2008. 248f. Thesis (Doctorate in Philosophy), Norwegian University of Science and Technology, 2008.

NAKAMURA, A. P. R. **Síntese e caracterização de sílica gel funcionalizada com 2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para aplicações adsorptivas e voltamétricas**. 2018. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2018.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; RAYA, M. A. A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 282, p. 251–263, maio 2019.

NATIONAL GEOGRAPHIC BRASIL. **Especial Energia**. São Paulo: Brazil Fox Latin American Channels do Brasil Ltda., 2012.

NAYAK, J. J. *et al.* Why fumed and precipitated silica have different mechanical behavior: Contribution of discrete element simulations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 524, p. 119646, Nov. 2019.

NAYAK, J. P. **Preparation and characterization of bioactive silica-based ceramics derived from rice husk ash**. 2010. 160f. Dissertação (Doctorate in Philosophy), National Institute of Technology, 2010.

NAZRIATI, N. *et al.* Using bagásse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 400, p. 6–11, Sept. 2014.

NEVES, E. **Obtenção de material vidrocerâmico a partir de cinza pesada de carvão mineral**. 2002. 125f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

OINEGUE, E.; SECCO, A. **Análise Energia: anuário 2010**. São Paulo: Brasil Análise Editorial, 2010.

OINEGUE, E.; SECCO, A.; QUAGLIO, S. **Análise Energia: anuário 2011**. São Paulo: Brasil Análise Editorial, 2011.

OKORONKWO, E. A. *et al.* Development of silica nanoparticle from corn cob ash. **Advances in Nanoparticles**, v. 05, n. 02, p. 135–139, 2016.

OKORONKWO, E. A.; IMOISILI, P. E.; OLUSUNLE, S. O. O. Extraction and characterization of amorphous silica from corn cob ash by sol-gel method. **Chemistry and Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 68–73, 2013.

OLIVEIRA, D. C. de. **Licenciamento ambiental de termelétrica a carvão e o controle jurisdicional**. 2019. Dissertação (Mestrado Profissional em Energia e Ambiente) -Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2019.

OLIVEIRA, J. V. de; ALCOVER NETO, A. Estudo da preparação de amostras de calcários por fusão para análise química instrumental utilizando espectrômetro de fluorescência de raios X. *In: Jornada do Programa de Capacitação Institucional*, 7., 2018, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro (RJ): Centro de Tecnologia Mineral, 2018.

OLIVEIRA, J. V. de; ALCOVER, A. Estudo sistematizado da preparação de rochas para caracterização química utilizando Espectrômetro de fluorescência de raios-X. *In: Jornada do Programa de Capacitação Interna*, 6., 2016, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2016.

OLIZ, C. M.; SOUZA, R. C. de; NUNES, W. A. Influência do lançamento de efluentes da atividade de mineração de carvão no Arroio Candiota/RS. **Vetor**, v. 24, n. 1, p. 115–123, 2014.

PALASH, M. L. *et al.* Surface energy characterization of different particulate silica gels at infinite dilution. **Colloids and Surfaces A**, v. 603, n. June, p. 1-8, out. 2020.

PAPADAKIS, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems. Part II. High-calcium fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1647–1654, 2000.

PARMA, A. *et al.* Structural and magnetic properties of mesoporous SiO<sub>2</sub> nanoparticles impregnated with iron oxide or cobalt-iron oxide nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 36, p. 19276, 2012.

PASTORE, H. O. *et al.* A estrutura dos silicatos. **Revista Chemkeys**, n. 10, p. 1–20, set. 2018.

PATEL, K. G.; SHETTIGAR, R. R.; MISRA, N. M. Recent advance in silica production technologies from agricultural waste stream–review. **Journal of Advanced Agricultural Technologies**, v. 4, n. 3, p. 274–279, 2017.

PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANNA, P. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, v. 22, n. 7, p. 2457–2464, July 1987.

PCZIECZEK, A. *et al.* Statistical analysis of mechanical properties of mortars with fly ash and waste tire rubber. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 12, n. 4, p. 790–811, ago. 2019.

PEREIRA, N. X. **Desafios e perspectivas da energia solar fotovoltaica no brasil: Geração distribuída vs geração centralizada.** 2019. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual Paulista (UNESP), Sorocaba, 2019.

PEREIRA, V. C.; ALMEIDA, J. Relações entre a atividade carbonífera e o rural em Candiota, RS, Brasil: análises sobre representações sociais em um contexto de dilemas sobre a energia. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 53, n. 1, p. 127–142, mar. 2015.

PERMATASARI, N.; SUCAHYA, T. N.; NANDIYANTO, A. B. D. Review: Agricultural wastes as a source of silica material. **Indonesian Journal of Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 82–106, 2016.

PERON, D. V. *et al.* Síntese de zeólita do tipo ZSM-5 a partir de cinzas volantes de carvão mineral de Candiota - RS. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL. 5., 2017, Criciúma. Anais [...]* Criciúma: CBCM, 2017.

PIJARN, N. *et al.* Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 462–468, nov. 2010.

PILAR, R. **Avaliação da atividade pozolânica da cinza pesada moída em pastas de cimento Portland.** 2012. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

PILAR, R. *et al.* Avaliação de pastas de cimento Portland contendo cinza pesada moída. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 1, p. 92–104, mar. 2016.

PINHEIRO, S. C. **Influência de sílica gel e de partículas micro e sub micrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação, reologia, estrutura de poros e comportamento mecânico de pastas de cimento.** 2015. 292f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa da Pós Graduação em Engenharia Civil,



Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v. 60, n. 1, p. 57–72, 2004.

PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 1 jan. 2016.

PODGAISKI, L. R. **Decomposição Foliar de espécies pioneiras e macrofauna de solo em ecossistemas degradados pela deposição de cinzas e extração do carvão**. 2009. 163f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

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

PRADO, A. G. S. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 3823–3826, Nov. 2002.

PRADO, A. G. S.; MIRANDA, B. S.; JACINTHO, G. V. M. Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface. **Surface Science**, v. 542, n. 3, p. 276–282, Sept. 2003.

PRASAD, R.; PANDEY, M. Rice husk ash as a renewable source for the production of value added silica gel and its application: an overview. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 1–25, June 2012.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, July 2014.

PURNOMO, C. W.; SALIM, C.; HINODE, H. Preparation and characterization of activated carbon from bagasse fly ash. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 257–262, May 2011.

PURNOMO, C. W.; WIRAWAN, S. K.; HINODE, H. The utilization of bagasse fly ash for mesoporous silica synthesis. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 543, n. 1, p. 011001, June 2019a.

PURNOMO, C. W.; WIRAWAN, S. K.; HINODE, H. The utilization of bagasse fly ash for mesoporous silica synthesis. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 543, n. 1, p. 012040, June 2019b.

PURNOMO, C.; CASTELLO, D.; FIORI, L. Granular activated carbon from grape seeds hydrothermal char. **Applied Sciences**, v. 8, n. 3, p. 331, Feb. 2018.

QU, Y. *et al.* A novel mesoporous lignin/silica hybrid from rice husk produced by a sol–gel method. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 21, p. 8402–8405, Nov. 2010.

QUERCIA, G. C. *et al.* Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 44, p. 77–92, Nov. 2013.

QUIMIS APARELHOS CIENTÍFICOS. **Quimis**. Disponível em: <<http://www.quimis.com.br/home>>. Acesso em: 20 dez. 2020.

RAFIEE, E. *et al.* Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). **International Nano Letters**, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2012.

RAHMAN, N. A. *et al.* Synthesis of mesoporous silica with controlled pore structure from bagásse ash as a silica source. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 476, p. 1–7, 2015.

RAJAEI, P. *et al.* Effect of styrene-butadiene rubber and fumed silica nano-filler on the microstructure and mechanical properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester resin. **Composites Part B: Engineering**, v. 173, Sept. 2019.

RAJANNA, S. K. *et al.* Silica Aerogel Microparticles from Rice Husk Ash for Drug Delivery. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 3, p. 949–956, 28 jan. 2015.

RAMADHANSYAH, P. J. *et al.* Thermal analysis and pozzolanic index of rice husk ash at different grinding time. **Procedia Engineering**, v. 50, p. 101–109, Jan. 2012.

RAMBO, M. K. D. **Aproveitamento da casca de arroz para produção de xilitol e sílica xerogel**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

RAO, K. S. *et al.* A novel method for synthesis of silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 1, p. 125–131, Sept. 2005.

RASHIDIAN-DEZFOULI, H.; RANGARAJU, P. R. Role of ground glass fiber as a pozzolan in Portland cement concrete. **Transportation Research Record**, v. 2629, n. 1, p. 33–41, 2017. Disponível em:<<https://journals.sagepub.com/doi/10.3141/2629-06>>. Acesso em: 30 set. 2020.

REBELO, M. M.; NASCIMENTO, L. D.; CORRÊA, J. A. M. Sílica gel obtida de escória de alto forno: Marabá, Pará. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 359–366, set. 2015.

RIBEIRO, B. T. *et al.* Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 3, p. 245–254, jun. 2017a.

RIBEIRO, P. B. *et al.* Caracterização da fração leve do alcatrão de hulha obtido da gáseificação do carvão mineral de Candiota/RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5., 2017, Criciúma. **Anais [...]** Criciúma: CBCM, 2017b.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. *et al.* Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras:

caracterização física, química e mineralógica. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, 2012.

RODRIGUES, A. da C. *et al.* Análise química por espectroscopia de raio-X por dispersão energia (EDS): Adaptação aplicada à raízes de dendezeiro (*Eleais guineensis* JACQ.). In: Seminário de Iniciação Científica da Embrapa Amazônia Oriental. 21., 2017, Belém. **Anais [...]** Belém: Embrapa, 2017.

RODRIGUEZ-IRURETAGOIENA, A. *et al.* Fate of hazardous elements in agricultural soils surrounding a coal power plant complex from Santa Catarina (Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 508, p. 374–382, 2015.

ROHDE, G. M. Cinzas, a outra metade do carvão fóssil – nova estratégia para a termelétricidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 4, 2013, Criciúma. **Anais [...]** Criciúma: Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina - SATC, 2013, p. 40-54.

ROHDE, G. M. *et al.* **Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos técnicos e ambientais.** 1ª ed. Porto Alegre: Cientec, 2006.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. de S. **Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil.** Porto Alegre: Cientec, 2016. 44 f. Boletim Técnico.

RONDA, L. *et al.* Immobilization of proteins in silica gel: biochemical and biophysical properties. **Current Organic Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 1653–1668, Aug. 2015.

RONG, Z. D. *et al.* Effect of silica fume and fly ash on hydration and microstructure evolution of cement based composites at low water-binder ratios. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 446-450, Jan. 2014.

ROSA, A. C. **Método para estimativa do consumo específico de energia de itabiritos em moinhos de remoagem a seco.** 2019. 126f. Tese (Doutorado em Ciência), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

RUNGRODNIMITCHAI, S.; PHOKHANUSAI, W.; SUNGKHAHO, N. Preparation of silica gel from rice husk ash using microwave heating. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 19, n. 2, p. 45–50, 2009.

RUNYAN, W. R. Silicon. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.** Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., v. 2, p. 1–22, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/0471238961.1621180518211425.a01.pub3>>. Acesso em: 27 set. 19.

SABEDOT, S. *et al.* Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. In: CONGRESSO DE CARVÃO MINERAL, 3., 2011, Porto Alegre. **Anais [...]** Porto Alegre, 2011. Disponível em: <[https://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es\\_B4\\_B5\\_B6/B6\\_ARTIGO\\_01.pdf](https://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_01.pdf)> Acesso em: 30 set. 2020.

SABEDOT, S. *et al.* Tecnologia mineral para cinzas da combustão de carvão mineral da região carbonífera do Baixo Jacuí-RS. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 12, n. 3, p. 244–250, 2015.

SAKAI, E. *et al.* Hydration of fly ash cement. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1135–1140, 2005.

SALIM, L. A. **Radônio em área de extração de carvão mineral no município de Figueira (PR)**. 2018. 149f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2018.

SAMPAIO, R. S. *et al.* **Silício grau solar - uma revisão das tecnologias de produção**. 1 ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2019.

SANCHES, J. C. D. *et al.* Estudos da concentração e da moabilidade dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeletrica de candiota. **Geochimica Brasil**, v. 8, n. 1, p. 41–50, 1994.

SANJUÁN, M. Á.; QUINTANA, B.; ARGIZ, C. Coal bottom ash natural radioactivity in building materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 319, n. 1, p. 91–99, Jan. 2019.

SANKAR, S. *et al.* Biogenerated silica nanoparticles synthesized from sticky, red, and brown rice husk ashes by a chemical method. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4875–4885, Mar. 2016.

SANTANA COSTA, J. A.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, n. 4, p. 688–697, Aug. 2018.

SANTAREM, L. M. S. *et al.* Viabilidade técnica, econômica e ambiental para o aproveitamento de cinzas pesadas de carvão geradas em termelétricas, para a construção de bases e sub-bases de pavimentos rodoviários. *In: EXPOPAVIMENTAÇÃO*, 4., 2015, Foz do Iguaçu. **Anais [...]** Fox do Iguaçu, 2015.

SANTOS, F. I. G. **Avaliação de propriedades higrotérmicas das argamassas: estudo de caso com as cinzas pesadas**. 2006. 185f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SANTOS, R. B. dos. **Apresentação do Plano Decenal de Expansão de Energia 2029**. Brasília: DFMME, 2020. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/78404/0/Apresenta%C3%A7%C3%A3o+PDE+2029+-+REIVE+BARROS/e6df4e97-f42f-9214-e24f-e122b4e0863d>>. Acesso em: 30 set. 2020.

SANTOS, S. F. dos; MOREIRA, L. D. A.; SILVA JUNIOR, L. A. Análise experimental da influência da cinza de casca de arroz sem queima controlada como adição mineral ao concreto. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 1, p. 51911586, jan. 2020.

SARMIENTO, L. M.; ROESSLER, J. G.; TOWNSEND, T. G. Trace element mobility from coal combustion residuals exposed to landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 962–970, Mar. 2019.

SASI, T. *et al.* Prediction of ash fusion behavior from coal ash composition for entrained-flow gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 176, p. 64–75, July 2018.

SCHÖLER, A. *et al.* Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374–382, 2015.

SCHUBERT, U. S.; HOFMEIER, H.; NEWKOME, G. R. **Modern terpyridine chemistry**. 2nd. Wiley-VCH, 2006.

SCHWARTZ, G. E. *et al.* Ranking coal ash materials for their potential to leach arsenic and selenium: relative importance of ash chemistry and site biogeochemistry. **Environmental Engineering Science**, v. 35, n. 7, p. 728–738, July 2018.

SCHWITALLA, D. *et al.* Ash and slag properties for co-gásification of sewage sludge and coal: An experimentally validated modeling approach. **Fuel Processing Technology**, v. 175, p. 1–9, June 2018.

SELVAKUMAR, K. V. *et al.* Extraction of silica from burnt paddy husk. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, n. 9, p. 4455–4459, 2014.

SERODIO, L. M. **Estado da arte da obtenção de silício grau solar**. 2009. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SHAHNANI, M. *et al.* Silica microspheres from rice husk: A good opportunity for chromatography stationary phase. **Industrial Crops and Products**, v. 121, n. April, p. 236–240, 2018.

SHELKE, V. R.; BHAGADE, S. S.; MANDAVGANE, S. A. Mesoporous silica from Rice Husk ash. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 63–67, 2010.

SHIM, J.; VELMURUGAN, P.; OH, B. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 249–253, 2015.

SILVA, A. J. da. **Estudo da viabilidade da utilização de cinza pesada em adição ao concreto compactado com rolo (CCR)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SILVA, E. dos S. *et al.* Rheological and mechanical characterization of poly (methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO<sub>2</sub>) composites. **Materials Research**, v. 17, n. 4, p. 926–932, Aug. 2014.

SILVA, K. da C. **Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019b.

SILVA, L. S. da. **Utilização de zeólitas provenientes das cinzas leves do carvão mineral de Candiota-RS como peneiras moleculares para a desidratação do etanol**. 2019. 53f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química), Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019a.

SILVA, M. V. da. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água**. 2011. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, V. M. da; MACHADO, L. A. Testes de resistência em misturas solo/cinza pesada visando a aplicabilidade em pavimentação. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., 2005, Porto Alegre. **Anais [...]** Porto Alegre: Engenharias, 2005, p. 325.

SILVA, W. B. C.; BARROSO, S. H. de A.; CABRAL, A. E. B. Avaliação da aplicação de cinzas pesadas de termelétrica em blocos intertravados de concreto para pavimentos. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 7, p. 11017–11043, 2019.

SILVEIRA, V. L.; GUIMARÃES, A. C. R.; CASTRO, C. D. Estudo da aplicação da cinza de caldeira a coque nas camadas de base e sub-base de pavimentos. **Transportes**, v. 27, n. 2, p. 194–208, Aug. 2019.

SINGH, L. P. *et al.* Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17–37, Dec. 2014.

SIQUEIRA, L. S. de C. **Análise da competitividade de fontes renováveis de energia elétrica ao acesso a capital de bancos de desenvolvimento: o papel dos padrões de sustentabilidade**. 2018. 83f. Dissertação (Mestrado em Gestão para a Competitividade) - FAESP - Escola de Administração de Empresas de São Paulo, São Paulo, 2018.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 9 ed. Cengage Learning, 2014.

SKORONSKI, E. *et al.* Avaliação das propriedades físicas de revestimentos cerâmicos produzidos com resíduo da indústria cerâmica (cinza pesada de carvão mineral). **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 1, p. 239–244, mar. 2015.

SOARES, E. R. *et al.* Cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 1, p. 171–181, dez. 2006.

SOARES, E. R. *et al.* Drenagem ácida em materiais provenientes da mineração de carvão, de Candiota RS. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 67–72, 1997.

SOARES, J. O. *et al.* Caracterização físico-química do solo: comparativo de áreas circunvizinhas da termelétrica de candiota e regiões (RS). In: **SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO**, 10., n. 2, mar. 2020. Disponível em: <<https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/100301>>. Acesso em:

SOARES, L. G. L. *et al.* Beneficiamento e caracterização de quartzo para obtenção de silício grau metalúrgico. **Holos**, v. 5, p. 3, out. 2012.

SOLTANI, N. *et al.* Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, Mar. 2015.

SONNICK, S. *et al.* Correlation of pore size distribution with thermal conductivity of precipitated silica and experimental determination of the coupling effect. **Applied Thermal Engineering**, v. 150, p. 1037–1045, Mar. 2019.

SOUSA, A. P. G. de. **Preparação, caracterização e aplicação de aerogéis e xerogéis, de paládio, platina e rutênio-estanho dispersos em sílica, como catalisadores em reações de interesse ambiental**. 2003. 224f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

SOUZA, H. P. de; SOARES, A. B.; ELIAS, D. de S. Ensaio de infiltração em modelos experimentais de coberturas secas utilizando cinzas de carvão mineral da Termelétrica do Pecém. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 4, 2019.

SOUTO JR, Levi. Energia para o Desenvolvimento Sustentável: Geração Termelétrica a Carvão. In: 2º. SEMINÁRIO GERAÇÃO ELÉTRICA A CARVÃO E OUTROS USOS. 2019, Brasília, DF. **Workshops 2019**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético (MME), 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/workshops-2019-1/fontes-energeticas-no-planejamento-de-longo-prazo/geracao-eletrica-e-outros-usos/apresentacoes/02-levi-souto-copelmi-energia.pdf/view>>. Acesso em 24 fev. 2021.

SRIVASTAVA, K. *et al.* A facile method for production of amorphous silica from perlite under microwave irradiation. **International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research**, v. 4, n. 1, p. 18–24, 2015.

SRIVASTAVA, K. *et al.* Pure silica extraction from perlite: its characterization and affecting factors. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 7, p. 2936–2942, 2013.

STREETS, D. G. *et al.* Historical releases of mercury to air, land, and water from coal combustion. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 131-140, Feb. 2018.

SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 25, p. 5861–5877, Dec. 2001.

TEIXEIRA, E. C. *et al.* Environmental assessment and characterization of residues from coal processing and steel industry activities. **Fuel**, v. 78, n. 10, p. 1161–1169, Aug. 1999.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, dez. 2001.

TERGOLINA, H. M. **Síntese de zeólitas e extração de sílica amorfa a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

THIESEN, G. T. da S.; SCHAEFFER, L.; MARTINS, V. Compósitos de cinza pesada e ferro

como meio suporte de biofilme em filtro biológico percolador em pós-tratamento de efluentes. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 6, p. 7155–7171, 2019.

THOMÉ, A. **Comportamento de fundações superficiais apoiadas em aterros estabilizados com resíduos industriais**. 1999. 266f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

THUADAIJ, N.; NUNTIYA, A. Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 35, n. 1, p. 206–211, 2008.

TRINDADE, F.; POLITI, M. J. Sol-gel chemistry—deals with sol-gel processes. **Nano Design for Smart Gels**, p. 15–34, 2019.

UNIQUE. **Unique**. Disponível em: <<http://www.unique.ind.br/empresa.html>>. Acesso em 30 dez. 2020.

VAIBHAV, V.; VIJAYALAKSHMI, U.; ROOPAN, S. M. Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles. **Spectrochimica acta - part a: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 139, p. 515–520, 2015.

VAMPIRO, L. F. **Política fiscal e impactos no carvão catarinense**. Associação Brasileira de Carvão Mineral. Criciúma, 2019. Disponível em: <[http://www.carvaomineral.com.br/interna\\_noticias.php?i\\_conteudo=719](http://www.carvaomineral.com.br/interna_noticias.php?i_conteudo=719)>. Acesso em: 20 set. 2019.

VARGÁS, A. S. de. **Cinzas volantes álcali-ativadas para a obtenção de aglomerantes especiais**. 2006. 225f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VASCONCELOS, S. D. *et al.* Avaliação do uso de cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica na construção de pavimentos. **Transportes**, v. 27, n. 2, p. 73–88, ago. 2019.

VAZQUEZ, N. I. *et al.* Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol-gel as nanocontainer for future drug delivery applications. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 3, p. 139–145, maio 2017.

VASSILEV, S. V. *et al.* Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility. **Fuel Processing Technology**, v. 45, n. 1, p. 27–51, Oct. 1995.

VELMURUGAN, P. *et al.* Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous silica from corn cobs by sol-gel method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 298–303, 2015.

VIALLI, A. **Com produção concentrada, custo logístico dificulta a reciclagem do vidro**. Seminários folha, 2016. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/seminariosfolha/2016/06/1784354-com-producao-concentrada-custo-logistico-dificulta-a-reciclagem-do-vidro.shtml>>. Acesso em: 15 abr. 2019.



VIEIRA, T. R. **Bovinos como bioindicador de qualidade ambiental em região sob influência da usina termelétrica**. 2014. 46f. Monografia (Graduação em Medicina Veterinária), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

WANG, L. W.; WANG, R. Z.; OLIVEIRA, R. G. A review on adsorption working pairs for refrigeration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 3, p. 518–534, apr. 2009.

WANG, T. **The leaching behavior of arsenic, selenium and other trace elements in coal fly ash**. 2007. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade de Missouri, Rolla, 2007.

WEBER, R. C. **Cinzas pesadas geradas na região carbonífera do Rio Grande do Sul: uso em misturas asfálticas a quente**. 2010. 79f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

WEBER, R. C. *et al.* **Uso de cinzas pesadas em misturas asfálticas a quente**. São Paulo: SINICESP - Sindicato da indústria da construção pesada do estado de São Paulo, 2012. Boletim Técnico. Disponível em: <<http://sinicesp.org.br/materias/2012/bt11a.htm#:~:text=Com%20os%20resultados%20dos%20ensaios,adequadas%20para%20uso%20em%20rodovias>>. Acesso em 28 set. 2020.

WEILER, J. **Dessulfurização, redução do potencial de geração de drenagem ácida e aproveitamento em solos fabricados dos rejeitos de carvão mineral da Região Carbonífera de Santa Catarina**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

WU, X.; ROY, D. M.; LANGTON, C. A. Early stage hydration of slag-cement. **Cement and Concrete Research**, v. 13, n. 2, p. 277–286, March. 1983.

YADAV, S.; CHATTOPADHYAY, K.; SINGH, C. V. Solar grade silicon production: A review of kinetic, thermodynamic and fluid dynamics based continuum scale modeling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 1288–1314, 2017.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, v. 27, n. 2, p. 219–224, 2001.

YE, G.; HUANG, H.; VAN TUAN, N. **Rice husk ash**. In: De Belie N., Soutsos M., Gruyaert E. (eds) properties of fresh and hardened concrete containing supplementary cementitious materials. RILEM State-of-the-Art Reports, Springer, Cham, v. 25, p. 283–302, 2018.

YEO, T. H. C.; TAN, I. A. W.; ABDULLAH, M. O. Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3355–3363, June 2012.

YUSMANIAR *et al.* Adsorption of Pb(II) using silica gel composite from rice husk ash modified 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)-activated carbon from coconut shell. AIP Conference Proceedings. **Anais...American Institute of Physics Inc.**, 17 mar. 2017.

YUVAKKUMAR, R. *et al.* High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 3, p. 272–281, Mar. 2014.

ZAKY, R. R. *et al.* Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. **Powder Technology**, v. 185, n. 1, p. 31–35, June 2008.

ZANCAM, Fernando Luiz. Carvão Mineral – A Indústria. SEMINÁRIO GERAÇÃO ELÉTRICA A CARVÃO E OUTROS USOS. 2019, Brasília, DF. **Workshops 2019**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético (MME), 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/workshops-2019-1/fontes-energeticas-no-planejamento-de-longo-prazo/geracao-eletrica-e-outros-usos/apresentacoes/01-fernando-luiz-zancam-abcm.pdf/view>>. Acesso em 24 fev. 2021.

ZANUZ, Marcio. Carvão Mineral. In: 2º. SEMINÁRIO GERAÇÃO ELÉTRICA A CARVÃO E OUTROS USOS. 2019, Brasília, DF. **Workshops 2019**. Brasília: Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético (MME), 2019. <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/planejamento-e-desenvolvimento-energetico/workshops-2019-1/fontes-energeticas-no-planejamento-de-longo-prazo/geracao-eletrica-e-outros-usos/apresentacoes/03-marcio-zanuz-abcm.pdf/view>>. Acesso em 24 fev. 2021.

ZHAO, M. *et al.* A Study on Preparation and Stabilizing Mechanism of Hydrophobic Silica Nanofluids. **Materials**, v. 11, n. 8, p. 1385–1394, 8 ago. 2018.

ZHU, P. *et al.* A Novel Environmental Route to Ambient Pressure Dried Thermal Insulating Silica Aerogel via Recycled Coal Gangue. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 1–9, 2016.

ZULKIFLI, N. S. C. *et al.* A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4559–4567, 2013.

**ÍNDICE DE APÊNDICES**

APÊNDICE A: Estudos sobre extração de sílica a partir de resíduos .....	186
APÊNDICE B: Cálculo para determinação da umidade .....	189
APÊNDICE C: Cálculo de massa específica da CPCM .....	190
APÊNDICE D: Cálculos e resultados da análise granulométrica da CPCM.....	191
APÊNDICE E: Dados utilizados na montagem do gráfico com resultados de moagem...	192
APÊNDICE F: Cálculo dos resultados de perda ao fogo .....	193
APÊNDICE G: Cálculo do rendimento máximo das extrações .....	194

## APÊNDICE A: ESTUDOS SOBRE EXTRAÇÃO DE SÍLICA A PARTIR DE RESÍDUOS

Tabela 22 - Estudos sobre a extração de sílica a partir de cinzas de resíduos agroindustriais

Precursor	Referência	Ano
Casca de arroz	YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. <b>Ceramics International</b> , v. 27, n. 2, p. 219–224, 2001.	2001
Casca de arroz	KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. <b>Bioresource Technology</b> , v. 85, n. 3, p. 285–289, dec. 2002.	2002
Casca de arroz	CHAVES, M. R. de M. <b>Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos</b> . 2008. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.	2008
Casca de arroz	THUADAIJ, N.; NUNTIYA, A. Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method. <b>Chiang Mai Journal of Science</b> , v. 35, n. 1, p. 206–211, 2008.	2008
Casca de arroz	ZAKY, R. R. <i>et al.</i> Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash. <b>Powder Technology</b> , v. 185, n. 1, p. 31–35, June 2008.	2008
Bagaço de cana	AFFANDI, S. <i>et al.</i> A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash. <b>Advanced Powder Technology</b> , v. 20, n. 5, p. 468–472, 2009.	2009
Casca de arroz	HESSIEN, M. M. <i>et al.</i> Controlling the synthesis conditions for silica nanosphere from semi-burned rice straw. <b>Materials Science and Engineering: B</b> , v. 162, n. 1, p. 14–21, May 2009.	2009
Casca de arroz	RUNGRODNIMITCHAI, S.; PHOKHANUSAI, W.; SUNGKHAHO, N. Preparation of silica gel from rice husk ash using microwave heating. <b>Journal of Metals, Materials and Minerals</b> , v. 19, n. 2, p. 45–50, 2009.	2009
Casca de arroz	PIJARN, N. <i>et al.</i> Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions. <b>Powder Technology</b> , v. 203, n. 3, p. 462–468, Nov. 2010.	2010
Casca de arroz	QU, Y. <i>et al.</i> A novel mesoporous lignin/silica hybrid from rice husk produced by a sol–gel method. <b>Bioresource Technology</b> , v. 101, n. 21, p. 8402–8405, Nov. 2010.	2010
Casca de arroz	MA, X. <i>et al.</i> A recyclable method for production of pure silica from rice hull ash. <b>Powder Technology</b> , v. 217, p. 497–501, Feb. 2012.	2012

Tabela 21 - Estudos sobre a extração de sílica a partir de resíduos industriais

(continuação)

Precursor	Referência	Ano
Pedra-pomes	MOURHLY, A. <i>et al.</i> The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO <sub>2</sub> from local pumice rock. <b>Nanomaterials and Nanotechnology</b> , v. 5, p. 35, Dec. 2015.	2015
Perlita (solo)	SRIVASTAVA, K. <i>et al.</i> A facile method for production of amorphous silica from perlite under microwave irradiation. <b>International Journal of IT, Engineering and Applied Sciences Research</b> , v. 4, n. 1, p. 18–24, 2015.	2015
Rochas sedimentares (solo)	AYEGBA, C. O. <i>et al.</i> Production of silica gel from clay. <b>International Journal of Materials and Chemistry</b> , v. 5, n. 6, p. 123–126, 2015.	2015
Sabugo de milho	SHIM, J.; VELMURUGAN, P.; OH, B. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. <b>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</b> , v. 30, p. 249–253, 2015.	2015
Sabugo de milho	VELMURUGAN, P. <i>et al.</i> Extraction, characterization, and catalytic potential of amorphous silica from corn cobs by sol-gel method. <b>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</b> , v. 29, p. 298–303, 2015.	2015
Bagaço de cana; Casca de arroz Espigas de milho;	PERMATASARI, N.; SUCAHYA, T. N.; NANDIYANTO, A. B. D. Review: Agricultural wastes as a source of silica material. <b>Indonesian Journal of Science and Technology</b> , v. 1, n. 1, p. 82–106, 2016.	2016
Casca de arroz	LIU, X. <i>et al.</i> Rice husk ash as a renewable source for synthesis of sodium metasilicate crystal and its characterization. <b>Research on Chemical Intermediates</b> , v. 42, n. 4, p. 3887–3903, Apr. 2016b.	2016
Cinza de bagaço de cana	AMIN, N. <i>et al.</i> Synthesis and characterization of silica from bottom ash of sugar industry. <b>Journal of Cleaner Production</b> , v. 117, p. 207–211, Mar. 2016.	2016
Sabugo de milho (cinzas de)	OKORONKWO, E. A. <i>et al.</i> Development of silica nanoparticle from corn cob ash. <b>Advances in Nanoparticles</b> , v. 05, n. 02, p. 135–139, 2016.	2016
Casca de arroz	PATEL, K. G.; SHETTIGAR, R. R.; MISRA, N. M. Recent advance in silica production technologies from agricultural waste stream–review. <b>Journal of Advanced Agricultural Technologies</b> , v. 4, n. 3, p. 274–279, 2017.	2017
Casca de arroz (cinzas de)	MOR, S. <i>et al.</i> Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology. <b>Journal of Cleaner Production</b> , v. 143, p. 1284–1290, Feb. 2017.	2017

Tabela 22 - Estudos sobre a extração de sílica a partir de resíduos industriais

(conclusão)

Precursor	Referência	Ano
Casca de arroz	SANTANA COSTA, J. A.; PARANHOS, C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. <b>Journal of Cleaner Production</b> , v. 192, n. 4, p. 688–697, Aug. 2018.	2018
Bagaço de cana Casca de batata doce Caule de milho	ADEBISI, J. A. <i>et al.</i> Extraction of silica from sugarcane bagasse, cassava periderm and maize stalk: proximate analysis and physico-chemical properties of wastes. <b>Waste and Biomass Valorization</b> , v. 10, n. 3, p. 617–629, Mar. 2019b.	2019
Bagaço de cana,	PURNOMO, C. W.; WIRAWAN, S. K.; HINODE, H. The utilization of bagasse fly ash for mesoporous silica synthesis. <b>IOP Conference Series: Materials Science and Engineering</b> , v. 543, n. 1, p. 011001, June 2019a.	2019
Bambu (folhagem)	DURAIRAJ, K. <i>et al.</i> Sol-gel mediated synthesis of silica nanoparticle from <i>Bambusa vulgaris</i> leaves and its environmental applications: kinetics and isotherms studies. <b>Journal of Sol-Gel Science and Technology</b> , v. 90, n. 3, p. 653–664, June 2019.	2019
Bambú, Bagaço de cana de açúcar; Casca e palha de arroz; Casca de trigo; entre outros	ASIM, N. <i>et al.</i> Biomass and industrial wastes as resource materials for aerogel preparation: opportunities, challenges, and research directions. <b>Industrial and Engineering Chemistry Research</b> , v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.	2019
Casca de arroz	MORSY, F. A.; EL-SHEIKH, S. M.; BARHOUM, A. Nano-silica and SiO <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub> nanocomposite prepared from semi-burned rice straw ash as modified papermaking fillers. <b>Arabian Journal of Chemistry</b> , v. 12, n. 7, Nov. 2019.	2019
Palha de milho	ADEBISI, J. A. <i>et al.</i> Green production of silica nanoparticles from maize stalk. <b>Particulate Science and Technology</b> , v. 0, n. 0, p. 1–9, Mar. 2019a.	2019
Pedra-pomes	MOURHLY, A. <i>et al.</i> Highly efficient production of mesoporous nano-silica from unconventional resource: Process optimization using a Central Composite Design. <b>Microchemical Journal</b> , v. 145, n. July 2018, p. 139–145, 2019.	2019
Bambu	EBISIKE, K.; OKORONKWO, A. E.; ALANEME, K. K. Synthesis and characterization of Chitosan–silica hybrid aerogel using sol-gel method. <b>Journal of King Saud University - Science</b> , v. 32, n. 1, p. 550–554, Jan. 2020.	2020
Cinza de casca e miolo de palma	IMOISILI, P. E.; UKOBA, K. O.; JEN, T. C. Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol–gel. <b>Journal of Materials Research and Technology</b> , v. 9, n. 1, p. 307–313, Jan. 2020.	2020

## APÊNDICE B: CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

Quadro 17: Cálculos de teor de umidade da amostra no momento do recebimento

Amostra A	Amostra B	Amostra C
Bandeja: 217,50 g	Bandeja: 219,00 g	Bandeja: 218,30 g
<b>CPCM<sub>úmida</sub></b> + bandeja: 3660,00g	<b>CPCM<sub>úmida</sub></b> + bandeja: 5550,50g	<b>CPCM<sub>úmida</sub></b> + bandeja: 4700,16g
<b>CPCM<sub>úmida</sub></b> : 1470,51 g	<b>CPCM<sub>úmida</sub></b> : 5331,50 g	<b>CPCM<sub>úmida</sub></b> : 4481,86 g
<b>CPCM<sub>seca</sub></b> + bandeja: 3080,20 g	<b>CPCM<sub>seca</sub></b> + bandeja: 3420,00 g	<b>CPCM<sub>seca</sub></b> + bandeja: 2913,02 g
$UT_B = \frac{(3660-3080,2)}{1470,5} \times 100\%$	$U = \frac{(5550,50-3420,0)}{5331,50} \times 100\%$	$U = \frac{(4700,16-2913,02)}{4481,86} \times 100\%$
$UT_B = 39,43 \%$	$U = 39,96\%$	$U = 39,87\%$
Média: 39,96%		

Fonte: elaborado pela autora.

## APÊNDICE C: CÁLCULO DE MASSA ESPECÍFICA DA CPCM

Quadro 18: Determinação da massa específica da CPCM moída

Preparo da mostra: CPCM moída 4hs, passante na peneira 200#

\*Reagente: querosene

\*Massa de amostra: 111g

\*Temp.do ensaio: 20,1°C

$$\rho = \frac{m}{V_1 - V_2},$$

onde

$\rho$  = massa específica (g/cm<sup>3</sup>)

m = massa da amostra (g)

v<sub>1</sub> = volume de reagente (cm<sup>3</sup>)

v<sub>2</sub> = volume de amostra + reagente (cm<sup>3</sup>)

O ensaio foi realizado em duplicata:

$$\rho_1 = \frac{47,23g}{19,35 - 0,45} = 2,49894g/cm^3$$

$$\rho_2 = \frac{5,16}{360,05 - 309,89} = 2,502g/cm^3$$

$$\rho_{cinza} = \frac{2,49894 + 2,502}{2} = 2,50047g/cm^3$$

Fonte: elaborado pela autora.



**APÊNDICE D: CÁLCULOS E RESULTADOS DA ANÁLISE  
GRANULOMÉTRICA DA CPCM**

Tabela 23 - Composição granulométrica da CPCM

Abertura Peneiras (mm)	material retido		% massa			
	M1 (g)	M2 (g)	M1 (%)	M2 (%)	Média (%)	acumulado
>4,8	371	326,8	17,27	16,69	16,98	16,98
2,4	288,2	269,6	13,42	13,77	13,59	30,58
1,2	327,4	281,7	15,24	14,39	14,81	45,39
0,6	311,5	243	14,50	12,41	13,46	58,85
0,3	465	434,2	21,65	22,18	21,91	69,68
0,15	244,5	201,2	11,38	10,28	10,83	80,51
fundo	140,5	201,3	6,54	10,28	8,41	88,92
<b>TOTAL</b>	<b>2148,1</b>	<b>1957,8</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>M Finura</b>	<b>3,96</b>

## APÊNDICE E: DADOS UTILIZADOS NA MONTAGEM DO GRÁFICO COM RESULTADOS DE MOAGEM

Tabela 24 - Resistência à moagem - diâmetro médio das partículas ( $\mu\text{m}$ ) em função do tempo (min)

Fração	Tempo	60`	75`	90`	105`	120`	135`	150`	165`	180`	195`
PO		38,06	31,26	23,73	18,42	15,24					
AF		25,26	21	14,48	12,41						
AG		26,58	22,3	16,18	14,18						
PE		18,24	14,05	12,57							
TD							27,33	22,42	17,1	13,91	12,09

## APÊNDICE F: CÁLCULO DOS RESULTADOS DE PERDA AO FOGO

Quadro 19: Desenvolvimento do ensaio de perda ao fogo

<b>Cadinho 15: amostra moída 2horas, retida 200#, seca e calcinada.</b>	
Peso da amostra não calcinada: 1,5599g	Peso da amostra calcinada: 1,5594
Peso do cadinho para calcinação: 34,8115g	
Peso do cadinho + amostra não-calcinada: 36,3675g	
Peso do cadinho + amostra calcinada: 36,3709g	
<b>Perda ao fogo: 0,0321%</b>	
<b>Cadinho 2: amostra moída 2horas, passante na peneira 200# , seca e calcinada.</b>	
Peso da amostra não calcinada: 1,5347g	Peso da amostra calcinada: 1,5304
Peso do cadinho para calcinação: 40,3713g	
Peso do cadinho + amostra seca não-calcinada: 41,9022g	
Peso do cadinho + amostra calcinada: 41,9017g	
<b>Perda ao fogo: 0,28%</b>	
<b>Amostra 26: amostra moída por 4horas, retida na peneira 200#, seca e calcinada.</b>	
Peso da amostra não calcinada: 4,6873 g	Peso da amostra calcinada: 4,685 g
Peso do cadinho para calcinação: 38,0698g	
Peso do cadinho + amostra não-calcinada: 42,7571g	
Peso do cadinho + amostra calcinada: 42,7548g	
<b>Perda ao fogo: 0,049%</b>	
<b>Amostra T: amostra retida na peneira 19,1mm. Moída &lt;200# , seca e calcinada.</b>	
Peso do cadinho de umidade: 15,4450g	Peso do cadinho para calcinação (CAD 04): 33,3716g
Peso cadinho+amostra úmida: 17,2354g	Peso cadinho + amostra não-calcinada: 50,7528g
Peso cadinho + amostra seca: 17,2349g	Peso do cadinho + amostra calcinada: 50,6901g
Teor de unidade da amostra T:	não-calcinada: 17,3812
<b>Perda ao fogo: 0,3607%</b>	calcinada: 17,3185
<b>Amostra L: amostra retida na peneira 9#. Moída &lt;200# , seca e calcinada</b>	
Peso do cadinho de umidade: 13,1918g	Peso do cadinho para calcinação (CAD 06): 38,0698g
Cadinho + amost. úmida: 14,5485g	Cadinho + amost. não-calcinada: 42,6057g
Peso cadinho + amostra seca: 14,5475g	Peso do cadinho + amostra calcinada: 42,5982g
Teor de unidade da amostra L:	não calcinada: 4,5359
<b>Perda ao fogo: 0,1654%</b>	calcinada: 4,5284
<b>Amostra C: amostra passante na peneira 100#.</b>	
Peso do cadinho de umidade: 17,3g	Cadinho para calcinação (CAD 06): 38,0698g
Peso do cadinho + amostra úmida: 14,5485g	Cadinho + amostra não-calcinada: 42,6057g
Peso do cadinho + amostra seca: 14,5475g	Peso do cadinho + amostra calcinada: 42,5982g
Teor de unidade da amostra L:	Não calcinada: 4,5359
<b>Perda ao fogo: 0,1654%</b>	Calcinada: 4,5284

Fonte: Elaborada pela autora

## APÊNDICE G: RENDIMENTO MÁXIMO DAS EXTRAÇÕES

A fração cristalina estimada para a cinza pesada de Candiota, segundo a revisão bibliográfica (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003), varia na faixa de 25% a 40% da CPCM<sup>48</sup>, composta de 20% mulita ( $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ), 30% quartzo ( $SiO_2$ ), 30% óxidos de ferro (hematita e magnetita) e 2% de mica e outros.

Neste estudo, além das informações obtidas em Chies, Silva e Zwonok (2003), adotou-se os parâmetros de Monteiro, Sabioni e Costa (2004), segundo o qual o percentual de sílica na mulita varia entre 16% e 30%<sup>49</sup>.

O percentual de sílica da fase cristalina da CPCM foi determinada a partir da soma da sílica presente nos cristais de mulita e nos cristais de quartzo:

- Fração cristalina: 25% a 40% da CPCM
- Mulita: 20% da fração cristalina da CPCM
- Quartzo: 30% da fração cristalina da CPCM
- Sílica cristalina: (entre 16% e 30% da mulita)+ (100% do quartzo)

Cálculo da sílica proveniente da mulita na fração cristalina da CPCM

$$16\% \text{ de } 20\% = 0,16 \times 0,2 = 0,032 - 3,2\%$$

$$30\% \text{ de } 20\% = 0,30 \times 0,2 = 0,06 - 6\%$$

- Sílica cristalina: entre 3,2% e 6% (mulita) + 30% (quartzo);

Sílica compõe entre 33,2% e 36% da fração cristalina da CPCM. A fração cristalina participa na faixa de 25% a 40% da CPCM

25 % da CPCM	40% da CPCM
$0,332 \times 0,25 = 0,083$	$0,332 \times 0,40 = 0,1328$
$0,36 \times 0,25 = 0,09$	$0,36 \times 0,40 = 0,144$

Sílica cristalina compõe entre 8,3% e 14,4% da CPCM. Considerando que a composição elementar da CPCM apresentou 68%  $SiO_2$ , descontou-se a fração cristalina e o **percentual de sílica amorfa da cinza foi estimada entre 53,6% e 59,7% - rendimento máximo possível.**

<sup>48</sup> Os autores determinam o percentual de cristais amorfos na faixa de 60 a 75% da amostra (CHIES; SILVA; ZWONOK, 2003, p.227).

<sup>49</sup> A Mulita termodinamicamente estável apresenta 70,5 a 74,0 % em peso de  $Al_2 O_3$ ; Mulita metaestável apresenta percentual de  $Al_2 O_3$  entre 74 e 83,6% (MONTEIRO; SABIONI; COSTA, 2004),

**ÍNDICE DE ANEXOS**

ANEXO A – Produção de cinza na termelétrica .....	196
ANEXO B – Análise do carvão mineral pulverizado queimado.....	198
ANEXO C – Análise da cinza da queima do carvão mineral.....	199
ANEXO D – Propriedades do carvão bruto .....	200
ANEXO E – Difractogramas (referências) da análise cristalográfica da cpcm.....	201
ANEXO F – Especificações dos reagentes utilizados - sílica p.a. ....	204
ANEXO G – Especificações do aparelho de ultrassom utilizado .....	206
ANEXO H – Especificações do aparelho de banho dubnoff.....	207
ANEXO I – Especificações da mufla adotada no experimento.....	208
ANEXO J – Especificações adotadas para cálculo do gasto energético da estufa .....	209
ANEXO K – Especificações do agitador magnético para cálculo do consumo de energia ...	210
ANEXO L – Especificações adotada para determinação do gasto energético de moagem ...	211
ANEXO M – Centrífuga Cientec CT 4000 .....	212
ANEXO N – Laudo da análise de Fluorescência de Raio X da CPCM .....	213
ANEXO O – Laudos da FRX da sílica obtida pelos métodos 01 e 02.....	214
ANEXO P – Laudo da sílica obtida pelos métodos 01 e 02 (% SiO <sub>2</sub> ) .....	215
ANEXO Q – Laudo da sílica obtida pelos métodos 01 e 02 (% alumínio).....	216
ANEXO R – Relatório BET da sílica gel obtida pelos métodos 01 (CV) e 02 (FS).....	217

## ANEXO A- PRODUÇÃO DE CINZA NA TERMELÉTRICA

Tabela 25 - Produção de CPCM na Termelétrica de Presidente Médici Fase C (Candiota, RS)

<b>Data</b>	<b>Geração (MW)</b>	<b>CPCM (trucks)</b>	<b>CPCM (t/h)</b>	<b>CPCM para carvão total (%)</b>
01/01/2013	349,69	56	36,87	11,77%
02/01/2013	352,85	62	40,82	13,04%
03/01/2013	343,38	56	36,87	11,92%
04/01/2013	341,50	60	39,50	12,61%
05/01/2013	345,13	62	40,82	12,99%
06/01/2013	350,03	67	44,11	13,95%
07/01/2013	326,94	53	34,89	11,67%
08/01/2013	304,72	43	28,31	10,29%
09/01/2013	349,45	60	39,50	12,80%
10/01/2013	350,56	55	36,21	11,95%
11/01/2013	349,44	49	32,26	10,49%
12/01/2013	312,59	42	27,65	10,07%
13/01/2013	330,49	60	39,50	13,79%
14/01/2013	319,49	47	30,94	10,77%
15/01/2013	325,39	52	34,23	11,79%
16/01/2013	274,98	16	10,53	4,23%
17/01/2013	308,21	38	25,02	9,19%
18/01/2013	304,67	42	27,65	10,27%
19/01/2013	263,95	23	15,14	6,45%
20/01/2013	262,11	22	14,48	6,26%
21/01/2013	273,06	32	21,07	8,66%
22/01/2013	270,19	49	32,26	12,87%
23/01/2013	255,21	41	26,99	11,54%
24/01/2013	342,45	70	46,08	15,26%
25/01/2013	345,51	61	40,16	13,10%
26/01/2013	352,78	67	44,11	14,28%
27/01/2013	339,25	52	34,23	11,36%
28/01/2013	254,92	28	18,43	7,97%
29/01/2013	347,72	69	45,43	15,01%
30/01/2013	341,89	68	44,77	14,73%
31/01/2013	350,97	68	44,77	14,89%

Tabela 25 - Produção de CPCM na termelétrica de Presidente Médici Fase C (Candiota, RS) (conclusão)

<b>Data</b>	<b>Geração (MW)</b>	<b>CPCM (trucks)<sup>50</sup></b>	<b>CPCM (t/h)</b>	<b>CPCM para carvão total (%)</b>
05/02/2013	202,29	20	13,17	7,67%
07/02/2013	275,04	40	26,33	10,57%
08/02/2013	352,16	74	48,72	15,71%
15/02/2013	352,67	69	45,43	14,67%
16/02/2013	351,74	69	45,43	14,65%
17/02/2013	350,41	76	50,03	16,40%
18/02/2013	294,62	51	33,58	12,99%
21/02/2013	278,22	42	27,65	11,19%
22/02/2013	231,58	24	15,80	7,35%
23/02/2013	300,32	33	21,73	8,20%
24/02/2013	95,81	27	17,78	22,23%
02/03/2013	307,47	57	37,53	13,95%
03/03/2013	352,63	68	44,77	14,79%
04/03/2013	336,45	53	34,89	12,00%
09/03/2013	272,89	52	34,23	14,59%
10/03/2013	149,67	24	15,80	13,29%
13/03/2013	176,36	26	17,12	12,45%
14/03/2013	263,40	54	35,55	16,12%
16/03/2013	348,53	65	42,79	14,75%
17/03/2013	346,64	69	45,43	15,84%
18/03/2013	346,89	61	40,16	13,65%
19/03/2013	320,11	59	38,84	13,93%
20/03/2013	325,20	67	44,11	15,04%
23/03/2013	282,37	41	26,99	11,18%
24/03/2013	320,97	56	36,87	13,46%
27/03/2013	300,15	44	28,97	11,25%
28/03/2013	334,20	70	46,08	15,72%
29/03/2013	339,13	66	43,45	15,18%
30/03/2013	311,67	55	36,21	13,55%
<b>MÉDIA</b>	<b>308,57</b>	<b>51,37</b>	<b>33,82</b>	<b>10,25%</b>

Fonte: CGTEE Candiota FASE C

<sup>50</sup> Um caminhão tem capacidade para 15,8 toneladas

## ANEXO B – ANÁLISE DO CARVÃO MINERAL PULVERIZADO QUEIMADO

Quadro 20: Análises da composta mensal de carvão pulverizado na Termelétrica de Presidente Médici (Fase C)

PARÂMETROS		AMOSTRA												MÉDIA
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Umidade Higroscópica	%	3,58	4,02	3,63	3,83	4,13	4,64	3,50	3,94	4,59	4,19	4,15	4,29	<b>4,04</b>
Cinza	%	54,57	53,30	53,59	53,73	54,18	54,44	54,77	53,85	54,26	54,39	54,48	53,86	<b>54,12</b>
Mat. Voláteis	%	19,77	20,14	19,72	20,00	19,82	20,22	20,77	19,62	19,92	20,29	18,84	19,60	<b>19,89</b>
Carbono Fixo	%	25,66	26,56	26,69	26,27	26,00	25,34	24,46	26,53	25,82	25,32	26,68	26,54	<b>25,99</b>
Enxofre Total	%	2,04	2,11	1,81	2,17	2,17	2,09	2,17	1,73	2,01	1,83	1,72	1,86	<b>1,98</b>
Enxofre Pirítico	%	1,50	1,74	1,39	1,61	1,58	1,56	1,61	1,43	1,65	1,47	1,27	1,30	<b>1,51</b>
Enxofre Sulfático	%	0,13	0,13	0,13	0,09	0,18	0,14	0,09	0,09	0,13	0,10	0,13	0,13	<b>0,12</b>
Enxofre Orgânico	%	0,41	0,24	0,29	0,47	0,41	0,39	0,47	0,21	0,23	0,26	0,32	0,43	<b>0,34</b>
Carbono	%	32,26	32,10	33,54	32,78	32,47	32,74	32,55	32,68	32,05	32,66	32,42	33,10	<b>32,61</b>
Hidrogênio	%	2,13	2,16	2,29	2,29	2,29	2,37	2,37	2,28	2,26	2,33	2,23	2,32	<b>2,28</b>
Nitrogênio	%	0,67	0,65	0,73	0,61	0,63	0,67	0,68	0,66	0,67	0,67	0,69	0,73	<b>0,67</b>
Oxigênio + Halogênios	%	8,33	9,68	8,04	8,42	8,26	7,69	7,46	8,80	8,65	8,12	8,46	8,13	<b>8,34</b>
Poder Calorífico Superior	kcal/kg	3.105	3.100	3.195	3.130	3.095	3.135	3.125	3.145	3.100	3.140	3.130	3.170	<b>3130,83</b>
Poder Calorífico Superior	J/g	13.000	12.980	13.375	13.105	12.960	13.125	13.085	13.160	12.980	13.145	13.105	13.272	<b>13107,67</b>

Fonte: CGTEE Candiota FASE C



## ANEXO C – ANÁLISE DA CINZA DA QUEIMA DO CARVÃO MINERAL

Quadro 21: Análises de amostras da composta mensal das cinzas de carvão pulverizado, Presidente Médici

PARÂMETROS		AMOSTRA												MÉDIA
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
<b>2.1 Fusibilidade em Atmosfera Oxidante:</b>														
Temp. Inicial de Deformação	°C	1.260	1.300	1.280	1.300	1.300	1.240	1.240	1.280	1.260	1.300			<b>1 276,00</b>
Temperatura Amolecimento	°C	1.340	1.380	1.360	1.420	1.400	1.340	1.320	1.380	1.340	1.340			<b>1 362,00</b>
Temperatura de Hemiesfera	°C	1.480	1.480	1.500	1.500	1.460	1.440	1.400	1.480	1.480	1.460			<b>1 468,00</b>
Temperatura de Fusão	°C	1.500	1.520	1.500	1.540	1.500	1.460	1.440	1.520	1.520	1.520			<b>1 502,00</b>
<b>2.2 Composição Química:</b>														
Óxido de Silício	% SiO <sub>2</sub>	66,00	66,00	68,00	66,00	66,00	66,00	65,00	66,80	68,00	65,30	67,50	65,50	<b>66,34</b>
Óxido de Alumínio	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,40	20,80	19,70	21,10	20,10	20,60	19,40	20,30	18,80	20,40	19,80	19,80	<b>20,10</b>
Óxido de Ferro	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,20	6,50	5,71	7,72	6,07	6,78	5,75	5,77	6,61	5,66	5,46	5,78	<b>6,17</b>
Óxido de Titânio	% TiO <sub>2</sub>	0,60	0,60	0,64	0,68	0,69	0,68	0,67	0,63	0,70	0,65	0,61	0,64	<b>0,65</b>
Pentóxido de Fósforo	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,1	<0,1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	<b>0,08</b>
Óxido de Cálcio	% CaO	2,00	1,80	1,80	1,10	2,20	1,20	3,19	1,31	1,03	2,25	1,20	2,03	<b>1,76</b>
Óxido de Magnésio	% MgO	0,70	0,60	0,65	0,63	0,65	0,62	0,65	0,65	0,56	0,69	0,66	0,67	<b>0,64</b>
Óxido de Sódio	% Na <sub>2</sub> O	0,18	0,16	0,06	0,04	0,08	0,08	0,14	0,10	0,09	0,10	0,10	0,14	<b>0,11</b>
Óxido de Potássio	% K <sub>2</sub> O	1,80	1,80	1,75	1,87	1,80	1,83	1,75	1,88	1,79	1,83	1,76	1,76	<b>1,80</b>
Óxido de Enxofre	% SO <sub>3</sub>	1,00	0,90	0,95	0,50	1,17	0,57	1,84	0,94	0,72	1,72	0,94	1,65	<b>1,08</b>

Fonte: CGTEE Candiota FASE C

## ANEXO D – PROPRIEDADES DO CARVÃO BRUTO

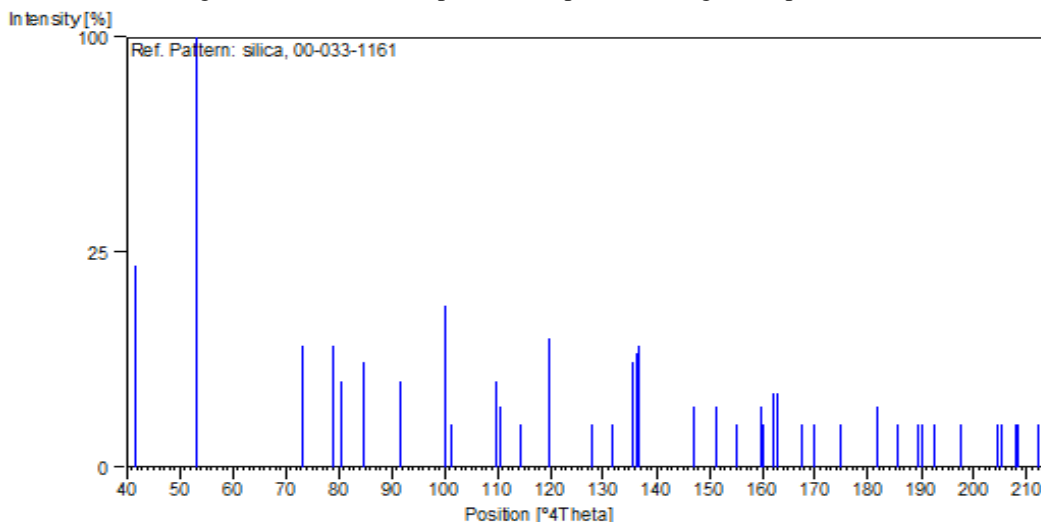
Quadro 22: Propriedades do carvão (da mina) de Candiota realizada pela CIENTEC

Camada	Espessura (m)			Cinzas (w%)			Matéria Volátil (%)			Enxofre (%)			Poder Calorífico (cal/g)		
	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média
<b>S2</b>	1,4	1,5	1,4	39,4	39,4	39,4	21,0	21,0	21,0	4,7	4,7	4,7	3227	3227	3227
<b>S3</b>	0,1	1,1	0,5	29,0	51,0	38,7	16,7	29,5	22,6	0,7	3,0	1,6	2451	2994	2797
<b>S4</b>	0,3	1,0	0,6	39,3	62,3	48,8	14,7	21,1	18,8	0,7	6,5	2,0	1402	3062	2223
<b>S5</b>	0,2	1,5	0,8	40,1	58,4	51,9	16,6	20,5	18,9	0,6	3,4	2,0	1615	2764	2307
<b>S6</b>	0,1	1,5	0,8	36,7	52,7	46,3	19,3	20,9	20,1	0,7	3,1	2,1	2314	2987	2619
<b>S7</b>	0,1	0,5	0,3	43,1	59,0	51,3	16,3	21,5	18,5	0,4	2,1	1,1	1287	2365	1910
<b>S8</b>	0,1	0,8	0,4	33,7	67,0	48,7	15,6	19,4	17,3	0,8	4,3	1,7	2062	2220	2130
<b>S9</b>	0,1	0,6	0,3	41,6	74,2	55,2	13,5	20,6	17,6	0,4	1,8	0,9	841	2467	1844
<b>BL</b>	0,2	0,9	0,7	41,7	49,3	46,0	18,4	21,9	19,9	0,5	3,7	1,3	2451	3456	3051
<b>I1</b>	0,1	1,3	0,7	50,0	57,6	54,2	18,7	22,4	20,4	0,5	8,1	2,6	2043	2669	2370
<b>I2</b>	0,9	1,6	1,2	36,5	71,2	52,7	15,1	21,6	19,9	0,5	7,6	2,2	1098	2913	2390
<b>I3</b>	0,1	1,6	0,6	33,9	51,0	45,1	20,1	25,1	23,4	0,7	1,7	1,1	2672	3727	3158
<b>I4</b>	0,7	1,8	1,1	43,0	52,8	47,2	21,0	25,8	22,8	0,9	2,6	1,6	2304	3312	2951
<b>I5</b>	0,3	0,7	0,5	44,0	58,1	51,0	18,1	24,1	21,1	1,1	2,4	1,7	1821	3277	2549

Fonte: CGTEE Candiota FASE C

## ANEXO E – DIFRATOGRAMAS (REFERÊNCIAS) DA ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DA CPCM

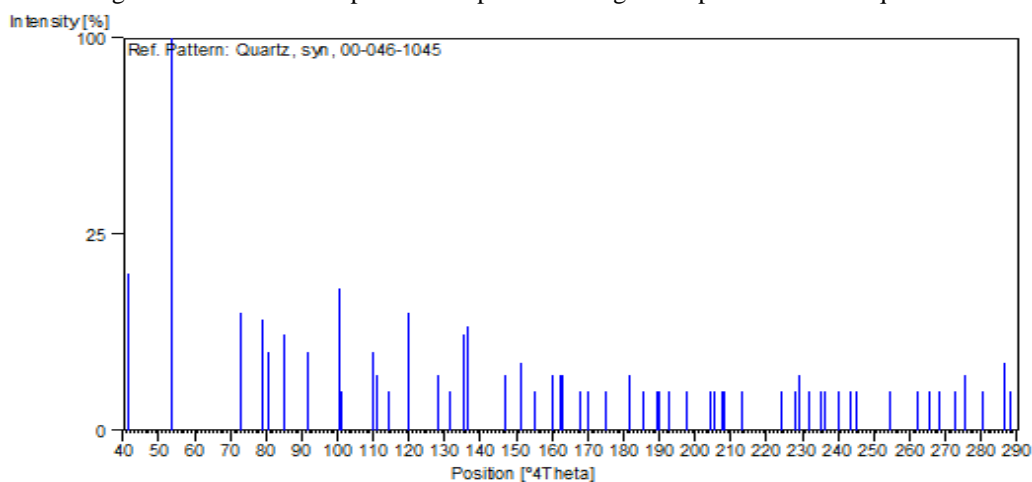
Figura 102: Referência para DRX: pico cristalográfico para sílica



Identificação mineralógica: Quartz, syn  
Identificação popular (Common name): sílica  
Fonte: Natl. Bur. Stand. (1981)<sup>51</sup>

Fórmula química: SiO<sub>2</sub>  
Codigo PDF: Silicon Oxide

Figura 103: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de quartzo



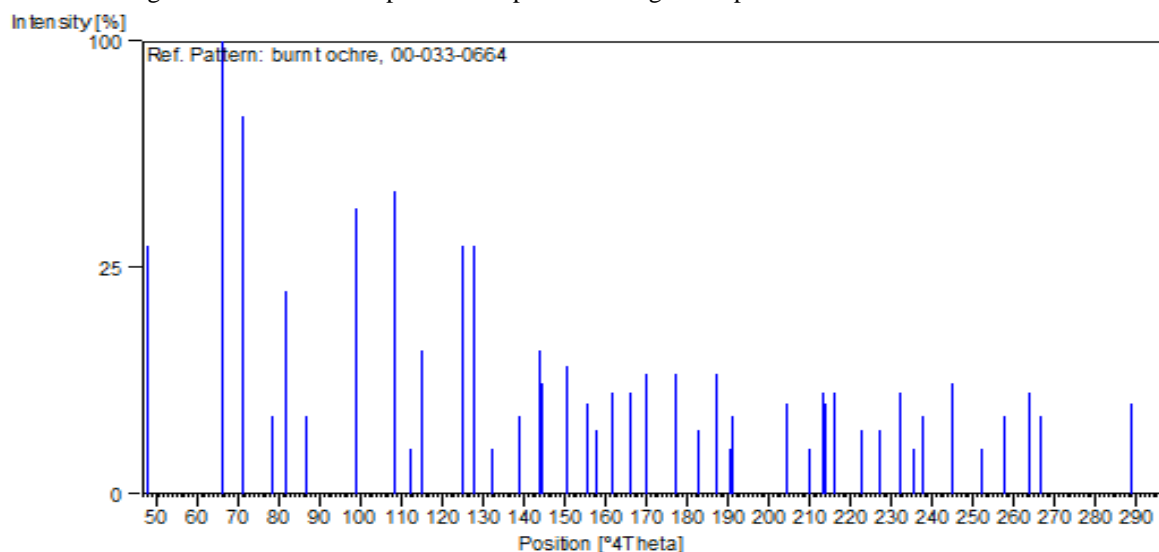
Identificação mineralógica: Quartz, syn  
Identificação popular (Common name): quartzo  
Fonte: Kern, A., Eysel, W. (1993)<sup>52</sup>

Fórmula química: SiO<sub>2</sub>  
Codigo PDF: Silicon Oxide

<sup>51</sup> Fonte obtida a partir do banco de dados X'PertHighScore. Referência Bibliográfica: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 61, (1981).

<sup>52</sup> Fonte obtida a partir do banco de dados X'PertHighScore. Ref. Bibliográfica: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993).

Figura 104: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de óxidos de ferro



Identificação mineralógica: Hematite, syn

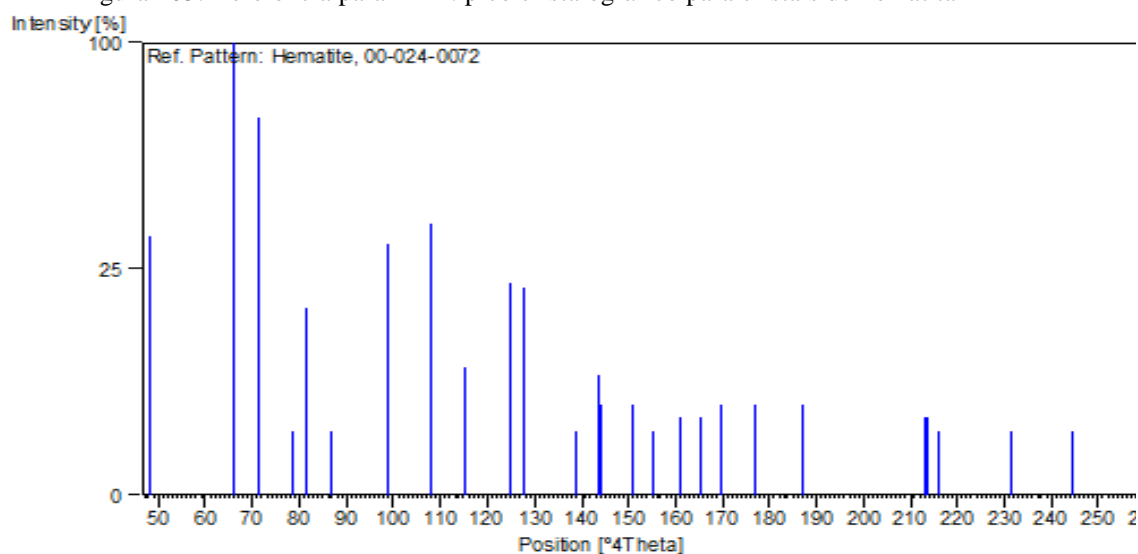
Fórmula química:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Identificação popular (Common name): burnt ochre

Codigo PDF: Iron Oxide

Fonte: Smith *et al.* (1973)<sup>53</sup>

Figura 105: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de hematita



Identificação mineralógica: Hematite

Fórmula química:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Identificação popular (Common name): Hematita

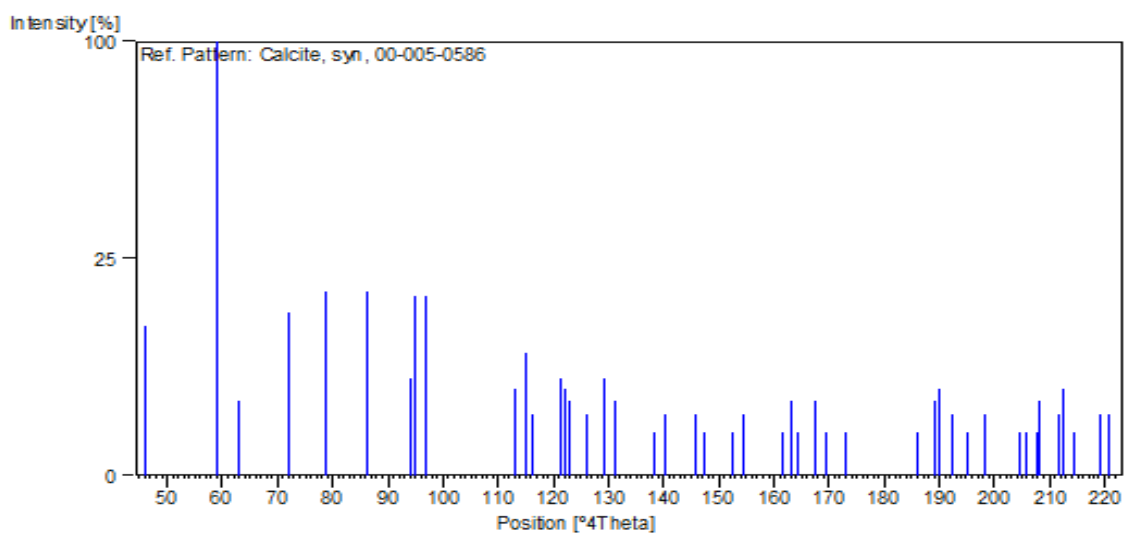
Codigo PDF: Iron Oxide

Fonte: *Natl. Bur.* (1981)<sup>54</sup>

<sup>53</sup> Fonte obtida a partir do banco de dados X'PertHighScore, fornecido pelo LACER/UFRGS. Ref. Bibliográfica: Smith *et al.*, *ICDD Grant-in-Aid*, (1973).

<sup>54</sup> Fonte obtida a partir do banco de dados X'PertHighScore. Ref. Bibliográfica: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 18, 37, (1981).

Figura 106: Referência para DRX: pico cristalográfico para cristais de carbonato de cálcio



Identificação mineralógica: Calcite, syn

Fórmula química:  $\text{CaCO}_3$ 

Identificação popular (Common name): Hematita


Codigo PDF: Calcium Carbonate

Fonte: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur.* (1953)<sup>55</sup>

<sup>55</sup>Fonte obtida a partir do banco de dados X'PertHighScore. Ref. Bibliográfica: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51, (1953)*.<sup>55</sup>

## ANEXO F – ESPECIFICAÇÕES DOS REAGENTES UTILIZADOS - SÍLICA P.A.

Quadro 23: Características da sílica P.A. utilizada.

No. CAS	Número CE	Fórmula de Hill	Fórmula química	Massa molar
7631-86-9	231-545-4	O <sub>2</sub> Si	SiO <sub>2</sub>	60.09 g/mol
<b>Informações sobre o produto</b>				
Número CAS	7631-86-9			
Número CE	231-545-4			
Fórmula de Hill	O <sub>2</sub> Si			
Fórmula química	SiO <sub>2</sub>			
Molar Mass	60.09 g/mol			
Código HS	2811 22 00			
Quality Level	MQ100			
<b>Aplicações</b>				
Sílica gel 60 (0.063-0.200 mm) for column chromatography (70-230 mesh ASTM). CAS No. 7631-86-9, EC Number 231-545-4.				
<b>Informações físico-químicas</b>				
Ponto de ebulição	2.230 °C (1013hPa)			
Densidade	2.56g/cm <sup>3</sup> não aplicável			
Ponto de fusão	1713 °C			
Valor do pH	3.7 - 4.7 (≥40g/L, H <sub>2</sub> O, 25 °C) (pasta)			
Densidade a granel	200 – 1430kg/m <sup>3</sup>			
<b>Informação de segurança de acordo com o GHS</b>				
Classe de armazenagem	13 Sólidos não combustíveis			
WGK	WGK 1 ligeiro contaminante da água			

Quadro 22: Características da sílica P.A. utilizada

(continuação)

Descarte	32 Resíduos de cromatografia: Categoria I; as substâncias explosivas (peróxidos) ou perigosas devem ser eliminadas em camadas ou enchimentos antes da eliminação propriamente dita por métodos apropriados (lavagem ou eluato). Caso contrário devem ser eliminados como substâncias sólidas nocivas. Maiores quantidades de enchimento (por exemplo, das colunas) serão libertas de solventes (sucção ou secagem). Categoria I. Os suportes de TLC e as colunas serão destruídos juntamente com os resíduos relevantes (Alumínio, vidro, plásticos): Categoria K.
<b>Especificações</b>	
pH-value (10 % suspension)	6.5 - 7.5
Fe (Iron)	≤0.02 %
Pore volume (N <sub>2</sub> -isotherm)	0,74 - 0,84 ml/g
Specific surface area (BET)	480 - 540 m <sup>2</sup> /g
Lossondrying (150 °C)	≤ 7.0 %
ParticleSize (d10)	75 – 95 μm
ParticleSize (d50)	125 – 150 μm
ParticleSize (d90)	215 – 245 μm
The specific surface area and the pore volume are related to the raw material.	

Fonte: MERCK KGAA. **Merck**. Disponível em: <[https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Silica-gel,MDA\\_CHEM-107735](https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Silica-gel,MDA_CHEM-107735)>. Acesso em: 04 jan. 2021.

## ANEXO G – ESPECIFICAÇÕES DO APARELHO DE ULTRASSOM UTILIZADO

Quadro 24: Características técnicas do aparelho de banho ultrassônico USC – 2500.

	
Alimentação	110 ou 220 Volts
Frequência	50/60Hz
Frequência Ultrassônica	25, 37 ou 40 KHz
Potência Ultrassônica	155 Watts RMS
Consumo máximo	400 VA
Nível de Ruído em operação	75 dB ± 5%
Capacidade em litros (Vol. Útil)	5,7 Litros
Aquecimento ajustável	30 a 60 °C (± 5 °C)
Temporizador Digital	0 à 60 Minutos
Dimensões da Cuba / Tanque *	300 x 150 x 150 mm
Dreno:	3/8 "
Peso aproximado	15 Kg

\*Medidas em milímetros (mm) Comprimento x Largura x Altura

Fonte: UNIQUE. **Unique**. Disponível em: <<http://www.unique.ind.br/usc2500.html>>. Acesso em 30 dez. 2020.



## ANEXO H – ESPECIFICAÇÕES DO APARELHO DE BANHO DUBNOFF

Quadro 25: Características técnicas do aparelho de Banho Dubnoff Microprocessado Q226M



- Tanque em aço inox 304 sem soldas com cantos arredondados com dim.internas de C-500-x L263-x-A140mm; Capacidade de 16 litros; Potência do motor 240 watts;
- Potência da Resistência 1840 watts;
- Tampa angular de aço inox tipo cumieira com alça e orifício com 8mm de dim.para termômetro;
- Gabinete em chapa de aço revestida em epoxi eletrotático;
- Bandeja de aço inox removível, com alças e molas reguláveis para acomodar os mais variados tipos de recipientes, até 340 tubos de ensaio de 13 mm x 100 mm;
- Motor silencioso com sistema redutor incorporado;
- Regulagem eletrônica da velocidade de agitação entre 30 e 300 ciclos por minutos;
- Faixa de trabalho entre 5,0°C acima da ambiente até 100,0°C;
- Controlador de temperatura micro-controlado com duplo display multi configurável, auto sintonia e PID;
- Sensor de temperatura tipo Pt 100, encapsulado em aço inoxidável;
- Cabo de força com dupla isolação e plugue de três pinos, dois fases e um terra, atendendo a nova norma ABNT NBR 14136;
- Cadastro Finame 2123853.

Fonte: QUIMIS APARELHOS CIENTÍFICOS. **Quimis**. Disponível em: <<http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/banho-dubnoff-microprocessado>>. Acesso em: 20 dez. 2020.

## ANEXO I – ESPECIFICAÇÕES DA MUFLA ADOTADA NO EXPERIMENTO

Quadro 26: Especificações da Mufla Quimis Q318M

					
<p><b>Informações técnicas</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Faixa inicial de trabalho em 300°C;</li> <li>• Temperatura máxima de trabalho: 1200°C;</li> <li>• Construído em chapa de aço tratada, revestida com epóxi eletrostático;</li> <li>• Isolação térmica evitando alto aquecimento da parte exterior;</li> <li>• Painel de comando lateral para melhor visualização;</li> <li>• Resistências fio Kanthal®, embutidas em refratários;</li> <li>• Porta com contrapeso e abertura tipo bandeja para proteger o operador;</li> <li>• Respiros frontais e superior para eventual saída de gases e descompressão;</li> <li>• Controlador de temperatura micro-controlado com duplo display multi configurável, auto sintonia e PID;</li> <li>• Sensor de temperatura tipo K;</li> <li>• Cabo de força com dupla isolamento sem plugue;</li> <li>• Acompanha manual de instruções;</li> <li>• Cadastro FINAME 2124500</li> </ul>					
Modelos	Volts	Watts	Peso Bruto	Dim. Câmara (CxLxA) cm	Dim. Externas (CxLxA) cm
Q318M25T	220	6000	130	40 x 20 x 22	66 x 90 x 68
Q318M35T	380	6000	130	40 x 20 x 22	66 x 90 x 68
Q318M45T	440	6000	130	40 x 20 x 22	66 x 90 x 68

Fonte: QUIMIS APARELHOS CIENTÍFICOS. Quimis. Disponível em: <http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/forno-mufla-microprocessado>. Acesso em: 23 dez. 2020.

## ANEXO J – ESPECIFICAÇÕES ADOTADAS PARA CALCULO GASTO ENERGÉTICO DA ESTUFA

Quadro 27: Características da Estufa Microprocessada de Secagem - Q317M - 52



### Características:

- Estrutura externa com chapa de aço revestida em epóxi eletrostático;
- Porta com fecho a direita e abertura para a esquerda, permitindo fácil colocação e retirada dos materiais no interior da câmara;
- Vedação da porta com perfil de silicone;
- Trinco de pressão para oferecer um bom fechamento da porta;
- Três trilhos na câmara interna para movimentar a bandeja;
- Controlador eletrônico micro controlado de temperatura, indicação digital da temperatura programável com as funções de set point auto sintonia e PID com duplo display;

### Informações técnicas:

- Temperatura mínima de 50°C;
- Temperatura máxima de 200°C;
- Voltagem: 110/220V;
- Watts: 1100;
- Volume: 150 litros;
- Dimensão interna (CxLxA): 50 x 50 x 60;
- Dimensão externa (CxLxA): 74,5 x 66 x 95;
- Homogeneidade na câmara:  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  em um ponto;
- Precisão do sensor tipo J, conforme norma ASTM E230;
- Acompanha cabo de força com dupla isolamento e plugue de três pinos, dois fases e um terra, atendendo a nova norma ABNT NBR 14136.
- Cadastro Finame 2124440;

Fonte: DSYSLAB. **DSYSLAB**. Disponível em: <<https://www.dsyslab.com.br/equipamentos/estufas/estufa-de-secagem/estufa-microprocessada-de-secagem-ate-200c-150-litros-mod.-317m-52-mod-q317m-52-quimis>>. Acesso em: 20 dez. 2020.

## ANEXO K – ESPECIFICAÇÕES DO AGITADOR MAGNÉTICO COM AQUECIMENTO PARA CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA

Quadro 28: Agitador magnético com aquecimento Fisatom 752A



### Características do produto:

- Diâmetro da placa de 14cm.
- Capacidade de até 4 litros. Motor de indução com rolamento e mancal(25W).
- Velocidade controlada por circuito eletrônico proporcionando uma rotação de 120 a 1800 RPM.
- Placa de aquecimento em alumínio injetado com resistência blindada incorporada 650W.
- Temperatura controlada por termostato capilar de 50 a 360°C.
- Corpo metálico com pintura em epóxi eletrostático.
- Baixo custo de manutenção. Acompanha uma barra magnética revestida de 9x25mm.
- Cabo trifilar com fio terra em borracha atendendo a norma IEC 60083 (não derrete quando encostada na placa aquecedora).
- Altura total 10 cm.

Fonte: FISATOM EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS LTDA. **Fisatom**. Disponível em: <[http://www.fisatom.com.br/agitadores\\_magneticos.html](http://www.fisatom.com.br/agitadores_magneticos.html) . Acesso em: 20 dez. 2020

## ANEXO L – ESPECIFICAÇÕES ADOTADA PARA DETERMINAÇÃO DO GASTO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE MOAGEM

Quadro 29: Moinho de bolas – Q298



### Informações Técnicas

- Estrutura maciça com cantoneiras de ferro revestido em epóxi eletrostático;
- Tampas laterais e protetor de correias e polias para fornecer maior segurança;
- Acomoda jarros de até 30.000 mL;
- Rolos giratórios revestidos com borracha e apoiados em mancais reguláveis;
- Comprimento útil do rolo: 48 cm;
- Distância entre eixos: 1ª regulagem 60 mm a 90 mm e na 2ª regulagem de 140 a 170 mm;
- Equipado com rolamentos laterais para evitar a queda do jarro;
- Possui alças para eventual transporte;
- Rotação de 150 rpm no rolo de tração;
- Motor blindado de indução para uso contínuo;
- Cabo de força com dupla isolamento e plugue de três pinos, dois fases e um terra, atendendo a nova norma ABNT NBR 14136;
- Cadastro FINAME 2124605.

Modelo	Volts	Watts	Dim. Externas (CxLxA) cm
Q298-2	220	150	55x65x50

Fonte: QUIMIS APARELHOS CIENTÍFICOS. **Quimis**. Disponível em: <<http://www.quimis.com.br/produtos/detalhes/moinho-de-bolas>>. Acesso em: 23 dez. 2020.

## ANEXO M – CENTRÍFUGA CIENTEC CT 4000

Quadro 30: Características técnicas da centrífuga para Laboratório Cientec CT-4000


<p><b>Especificações:</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Fabricante: Cientec</li><li>• Modelo: CT-4000</li><li>• Refrigerado: sim</li><li>• Tensão: 220 VOLTS</li><li>• Frequência: 60 HERTZ</li><li>• Fase: 1 (monofásico)</li><li>• Corrente: 1500 Watts</li><li>• Dimensões: Total: 450 x 600 x 350 mm - 30 Kg</li></ul>

Fonte: EQUIPNET. **EquipNet**. Disponível em: <<https://www.equipnet.com/pt/centr%C3%ADfuga-para-laborat%C3%B3rio-cientec-ct-4000-listid-601846/>>. Acesso em: 02jan2021.

## ANEXO N – LAUDO DA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DA CPCM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (CPGq)  
Núcleo de Litoquímica e Análises Mineralis  
[www.ufrgs.br/geoquimica](http://www.ufrgs.br/geoquimica)

Av. Bento Gonçalves 9500 prédio 43126 sala 214  
Caixa Postal 15 001  
91501-970 Porto Alegre  
Fone 051 3308 6357; Fax 051 3308-7302  
[cpqg\\_secretaria@ufrgs.br](mailto:cpqg_secretaria@ufrgs.br)  
[labrx@ufrgs.br](mailto:labrx@ufrgs.br)

### RELATÓRIO DE ANÁLISE

**LAUDO 175-12/12/2019**

A Paula Irigon

Técnica de análise: Espectrometria de fluorescência de raios-X

Os resultados listados nas tabelas a seguir foram obtidos a partir de análise quantitativa com curva de calibração a partir de padrões de rocha tabelados da Geostandards. Na tabela 1 os valores apresentados estão em porcentagem de peso da amostra, nd=não detectado, na tabela 2 os valores são apresentados em ppm. Para os elementos maiores o preparo da amostra foi realizado através da técnica em amostra fundida; já os elementos menores, o preparo da amostra se deu pelo método da pastilha prensada. A presença de voláteis foi avaliada através de técnicas gravimétricas e está representada por LOI. O espectrômetro de fluorescência de raios-X (XRF) em funcionamento no laboratório é um WDS e está equipado com tubo de raios-X de Rh, o seu modelo é RIX 2000 da marca Rigaku.

Tabela 1: Resultado em % em peso

Elemento	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total	
Amostra	S <sup>1</sup>	0,17	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,10	0,02			
POR	LAB1089	45,66	17,07	1,74	17,75	0,16	2,75	6,99	0,66	0,15	0,00	7,07	100,00
CZGR	LAB1090	68,08	16,60	0,83	8,32	0,07	0,96	3,25	nd	1,85	0,04	nd	100,00
CZPO	LAB1091	68,01	16,91	0,81	8,16	0,07	0,89	3,22	nd	1,85	0,04	0,04	100,00

S<sup>1</sup> Desvio Padrão da metodologia para o Padrão de Granito AC-E tabelado pelo Geostandards

Tabela 2: Resultado de elementos traço em PPM

Elemento	Y	Pb	Ni	Cu	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba	
Amostra	S <sup>1</sup>	0,70	1,56	1,08	0,00	0,89	0,96	0,98	0,36	0,89	3,07	21,10
POR	LAB1089	158,7	nd	75,9	63,8	325,0	510,2	67,7	16,1	3,1	325,2	579,7
CZGR	LAB1090	73,0	17,4	30,3	49,1	135,1	256,8	57,0	12,0	140,5	102,9	242,8
CZPO	LAB1091	25,9	18,0	32,4	19,0	138,0	277,2	58,1	11,5	145,8	95,1	277,4

S<sup>1</sup> Desvio Padrão da metodologia para o Padrão de Granito JG1A tabelado pelo Geostandards

Porto Alegre, 12 de dezembro de 2019

Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (CPGq)  
Núcleo de Litoquímica e Análises Mineralis





ANEXO P – LAUDO DA SÍLICA OBTIDA PELOS MÉTODOS 01 E 02 (%  $\text{SiO}_2$ )



**CIENTEC**  
FUNDAÇÃO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rua Washington Luiz, 875 - CEP 90010-480 - Porto Alegre/RS/Brasil - CNPJ 92.818.885/0001-87  
Fone +55 (51) 32872000 - e-mail: [feleconosco@cientec.rs.gov.br](mailto:feleconosco@cientec.rs.gov.br) - [www.cientec.rs.gov.br](http://www.cientec.rs.gov.br)

---

Documento: **RELATÓRIO DE ENSAIO** Número: **7463 - 25421**

Os resultados contidos neste documento têm significação restrita e aplicam-se exclusivamente ao item ou itens ensaiados ou calibrados. Este documento somente poderá ser publicado na íntegra.

---

**DETERMINAÇÃO DE SÍLICA**

**Cliente:** PAULA IRIGON DE IRIGON  
Rua Andrade Neves, 2426 – Apto. 204 - Centro  
96020-080 – Pelotas, RS

**Itens ensaiados:** (02) duas amostras entregues à CIENTEC e identificadas pelo Cliente como sílica de cinza pesada de carvão, amostras "CV 16" e "FS 20".

**Data do recebimento dos Itens:** 06 de setembro de 2017.

**Período de realização dos ensaios:** 11 a 22 de setembro de 2017.

**Local de realização dos ensaios:** Laboratório de Análises Inorgânicas – DEQUIM.

**Método:** perda por calcinação e sílica foram determinadas segundo NBR NM 22:2012.

**Resultados:**

Amostras:	CV 16	FS 20
Perda por calcinação (950 ± 50 °C), %	12,92	16,49
Sílica – Dióxido de Silício ( $\text{SiO}_2$ ), %	89,4	82,5

Porto Alegre, 22 de setembro de 2017.

**Eng.º Quím.º Júlio César Trois Endres**  
Gerente do Departamento de Química

**Quím.º Guilherme Alfredo Noschang**  
Responsável Técnico CRQ 05200689 – 5ª Região  
Coordenador do Lab. de Análises Inorgânicas

---

vs: 26952.32395.29496.17385-43909.10070.00312.12212  
 : 32.4102.4770

Verificado em 22/09/2017 15:45:01 Página 1 de 2

Caracterização da sílica obtidas pelo Método 01 (CV16) e Método 02 (FS20) .

**ANEXO Q – LAUDO DA SÍLICA OBTIDA PELOS MÉTODOS 01 E 02 (% ALUMÍNIO).**



**CIENTEC**  
FUNDAÇÃO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rua Washington Luiz, 675 - CEP 90010-480 - Porto Alegre/RS/Brasil - CNPJ 92.818.985/0001-87  
Fone +55 (51) 32872000 - e-mail [teleconosco@cientec.rs.gov.br](mailto:teleconosco@cientec.rs.gov.br) - [www.cientec.rs.gov.br](http://www.cientec.rs.gov.br)

---

**Documento: RELATÓRIO DE ENSAIO** **Número: 7639 - 25788**

Os resultados contidos neste documento têm significação restrita e aplicam-se exclusivamente ao item ou itens ensaiados ou calibrados. Este documento somente poderá ser publicado na íntegra.

---

**DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO**

**Cliente:** PAULA IRIGON DE IRIGON  
Rua Andrade Neves, 2426 – Apto. 204 - Centro  
96020-080 – Pelotas, RS

**Itens ensaiados:** (02) duas amostras entregues à CIENTEC e identificadas pelo Cliente como sílica de cinza pesada de carvão, amostras "CV 16" e "FS 20".

**Data do recebimento dos itens:** 04 de outubro de 2017.

**Período de realização dos ensaios:** 04 a 06 de outubro de 2017.

**Local de realização dos ensaios:** Laboratório de Análises Inorgânicas – DEQUIM.

**Método:** alumínio foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama.

**Resultados:**

Amostras:	CV 16	FS 20
Alumínio (Al), %	2,98	4,80
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %	5,63	9,07

Porto Alegre, 06 de outubro de 2017.

**Eng.º Quím.º Júlio César Trols Endres**  
Gerente do Departamento de Química

**Quím.º Guilherme Alfredo Noschang**  
Responsável Técnico CRQ 05200689 – 5ª Região  
Coordenador do Lab. de Análises Inorgânicas

---



: 01445.33092.46534.18830-32073.58090.33744.09471  
39.5337.8681

Verificado em 09/10/2017 13:48:05

Página 1 de 2

Caracterização da sílica obtidas pelo Método 01 (CV16) e Método 02 (FS20) .

## ANEXO R – RELATÓRIO BET DA SÍLICA GEL OBTIDA PELOS MÉTODOS 01 (CV) E 02 (FS)

	<p align="center"><b>Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul</b> <b>LABELO - Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica Calibração e Ensaio</b> <b>Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio</b></p>	<p align="right">Página 1 de 5</p> 
<p><small>Laboratório de Ensaio acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número CRL 0075 e habilitado na REBLAS, pela ANVISA, sob o código 059 REBLAS.</small></p> <p><b>Relatório de Ensaio</b> <span style="float: right;"><b>Nº LIF 0236/2017</b></span></p>		
<p><b>Período de realização do ensaio: 22/09/2017 a 25/09/2017</b> <b>Data de emissão do relatório: 26/09/2017</b></p>		
<p><b>Parte 1 - Identificação e condições gerais</b></p>		
<p><b>1. Cliente:</b></p> <p>Paula Irigon de Irigon Rua Andrade Neves, 2426 / Apto. 204 Cidade: Pelotas / RS CEP: 96020-080 CPF: 809.231.430-68</p> <p><b>2. Objeto ensaiado (amostra):</b></p> <p>Sílica CV Protocolo LABELO: 44960 Orçamento LABELO: 1183b/2017</p> <p><b>2.1. Documentação que acompanha a amostra:</b></p> <p>Sem documentação.</p> <p><b>2.2 Observações:</b></p> <p>Características da amostra: Grânulos amarelados em frasco de plástico.</p> <p>A análise de Área Superficial Específica foi realizada no Analisador de Área Superficial Micromeritics ASAP 2420 nas seguintes condições:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de Desgaseificação: 60°C</li> <li>• Taxa de aquecimento: 10°C/min</li> <li>• Coleta de dados para equação de BET: 6 pontos equidistantes na faixa de 0,05 a 0,3 (P/P<sub>0</sub>).</li> <li>• Setpoint de pressão (Desgaseificação): 1 Pa.</li> </ul> <p><b>3. Documentos normativos utilizados:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• U.S. Pharmacopela – Capítulo &lt;846&gt; Specific Surface Area</li> </ul> <p><b>3.1 Documentos complementares:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Laboratórios Especializados em Eletroeletrônica – PE 7.01.06 – rev. 02 – Análise de Área Superficial. Porto Alegre, RS, Brasil, 2017.</li> </ul> <p><b>4. Condições ambientais:</b></p> <p align="center">Temperatura: 23 °C ± 5 °C Umidade Relativa: 55 % ± 25 %</p>		
<hr/> <p align="center"><small>Av. Itália nº 6681, Prédio 30 Bloco A, Sala 210 – Partenon – CEP 90619-900 – Porto Alegre – RS – Brasil Telefone: (51) 3320 3861 – Fax: (51) 3320 3863 – E-mail: <a href="mailto:labelo@pucrs.br">labelo@pucrs.br</a> – Website: <a href="http://www.labelo.com.br">www.labelo.com.br</a></small></p>		

Laboratório de Ensaio acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número CRL 0075 e habilitado na REBLAS, pela ANVISA, sob o código 059 REBLAS.

## Relatório de Ensaio

## N° LIF 0236/2017

Paula Irgon – Sílica CV – 44960 – Análise de Área Superficial

Período de realização do ensaio: 23/09/2017 a 25/09/2017

Data de emissão do relatório: 25/09/2017

### 5. Rastreabilidade das medições:

Documento normativo	Item do documento normativo	Padrões Utilizados			Certificado de calibração		
		Equipamento	Fabricante / Modelo	TAG	N°	Validade	Laboratório Emissor
USP	<846> Specific Surface Area	Balança analítica	Shimadzu/ AY220	2075LIF	01017-17	07/03/2018	CAL 0013

Padrões de medição rastreados aos padrões primários nacionais e internacionais.

Documento normativo	Item do documento normativo	Padrão	Fabricante / Lote	Certificado do Material de Referência	Validade do certificado	Laboratório Emissor
USP	<846> Specific Surface Area	Padrão de Nitrato de Silício em Pó	NIST / não aplicável	NIST / SRM 1900	Indefinidamente	NIST
		Padrão de Alfa-Alumina	BAM / não aplicável	BAM / PM-102	18/01/2020	BAM

Materials de referência rastreados aos padrões primários nacionais e internacionais.

### 6. Observações:

A definição de conformidade, ou não, da amostra indicada na Parte 2 deste Relatório é estabelecida de acordo com os parâmetros e critérios estabelecidos nas documentações normativas deste relatório.

Itens dos documentos normativos de referência deste relatório não descritos com resultados não foram solicitados pelo requerente.

ESPAÇO INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Laboratório de Ensaio acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número CRL 0075 e habilitado na REBLAS, pela ANVISA, sob o código 059 REBLAS.

## Relatório de Ensaio

## N° LIF 0236/2017

Paula Ingon – Silica CV – 44960 – Análise de Área Superficial

Período de realização do ensaio: 25/09/2017 a 25/09/2017  
Data de emissão do relatório: 25/09/2017

### Parte 2 – Resultados dos ensaios

#### 2.1 Análise de Área Superficial Específica

A seguir estão apresentados os gráficos da curva de adsorção (Figuras 1 e 2) e os valores numéricos (Tabelas 1 e 2) obtidos da análise da amostra 44960 – Silica CV. Os resultados foram obtidos a partir do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A análise foi feita em duplicata.

Tabela 1 – Valores numéricos da análise de área superficial: Replicata 1.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Incerteza de Medição (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
44960 – Silica CV	153,5	2,1	0,999

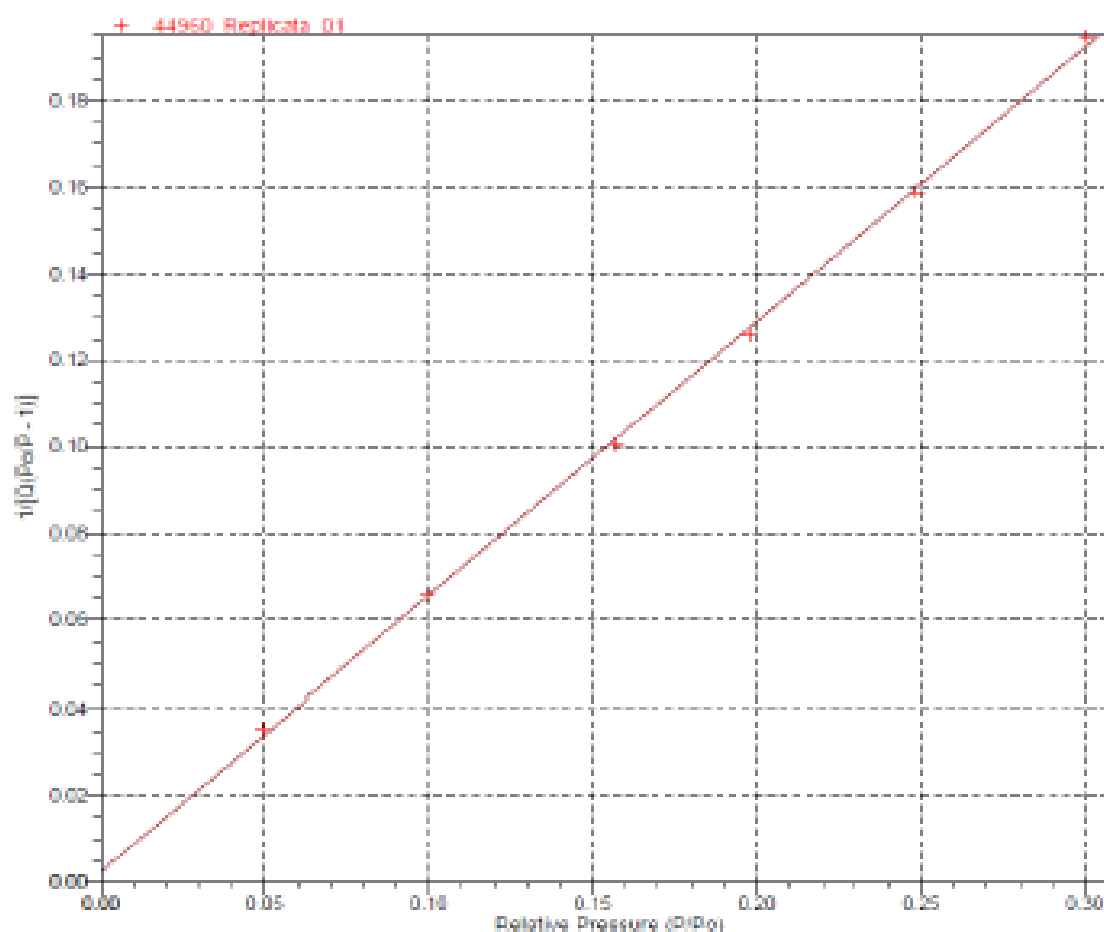


Figura 1 – Gráfico de adsorção da amostra 44960: Replicata 1.

Laboratório de Ensaio acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número CRL 0075 e habilitado na REBLAS, pela ANVISA, sob o código 059 REBLAS.

## Relatório de Ensaio

## Nº LIF 0236/2017

Paula Irgon – Silica CV – 44960 – Análise de Área Superficial

Período de realização do ensaio: 22/09/2017 a 25/09/2017

Data de emissão do relatório: 26/09/2017

Tabela 2 – Valores numéricos da análise de área superficial: Replicata 2.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Incerteza de Medição (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
44960 – Silica CV	151,9	2,0	0,999

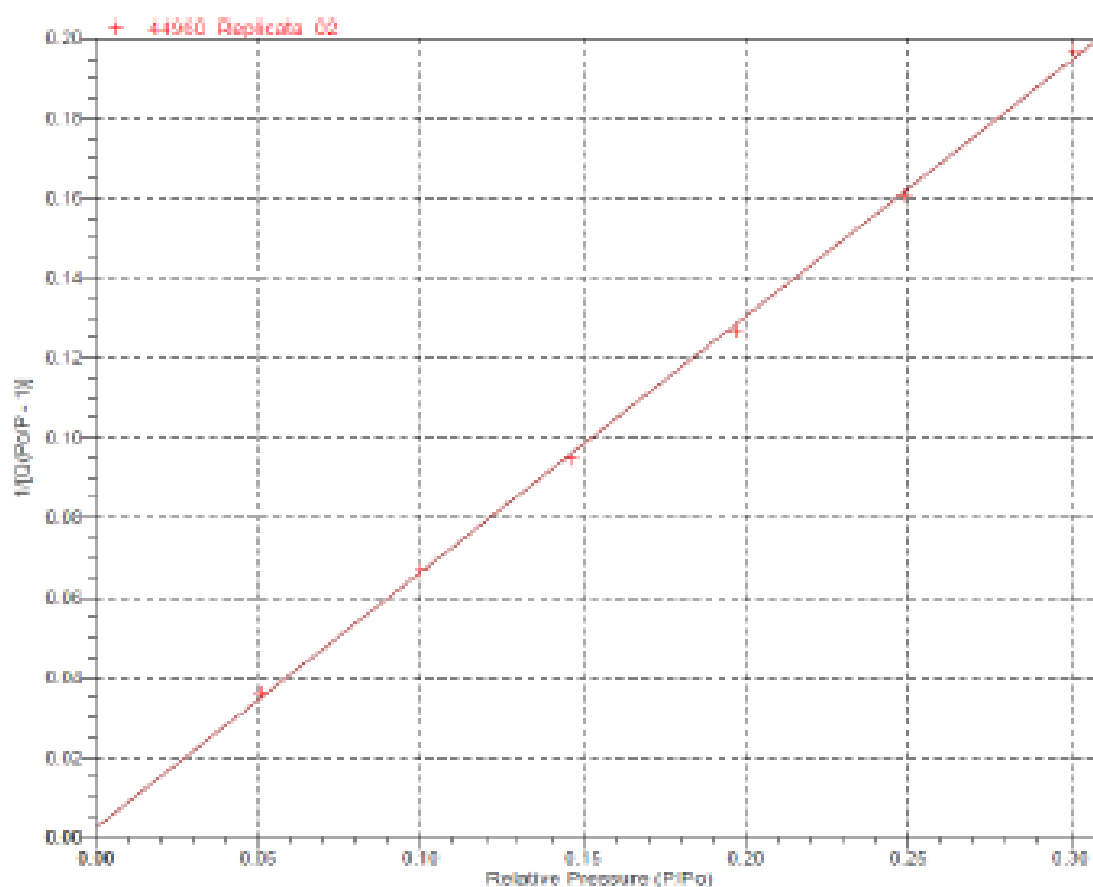


Figura 2 – Gráfico de adsorção da amostra 44960: Replicata 2.

ESPAÇO INTENCIONALMENTE EM BRANCO

Laboratório de Ensaio acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 sob o número CRL 0078 e habilitado na REBLAS, pela ANVISA, sob o código 659 REBLAS.

## Relatório de Ensaio

## N° LIF 0236/2017

Paula Ingon – Sílica CV – 44960 – Análise de Área Superficial

Período de realização do ensaio: 23/09/2017 a 25/09/2017  
Data de emissão do relatório: 25/09/2017

### Parte 3 – Fotos das amostras



Figura 3 – Detalhe da amostra ensaiada.



Figura 4 – Detalhe da amostra ensaiada.

